

# 铵明矾在氯化钠溶液中结晶介稳区和诱导期的测定

黄泽恩<sup>1</sup>, 石文媛<sup>1</sup>, 王车礼<sup>1,2\*</sup>

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164;  
2.常州大学制药与生命科学学院, 江苏常州 213164)

**摘要:**在 293.15~323.15 K 温度范围内,采用激光法测定了铵明矾在氯化钠溶液中的介稳区宽度和诱导期,分别研究了不同饱和温度、搅拌速率和降温速率对铵明矾介稳区的影响以及各温度下过饱和度对铵明矾诱导期的影响。结果显示,铵明矾在氯化钠溶液中的结晶介稳区均随着搅拌速率和饱和温度的增大而变窄,随着降温速率的升高而变宽;根据 Sangwal 的 3D 成核理论方程推算出铵明矾在氯化钠溶液中的成核活化能;此外实验测定铵明矾的诱导期随着过饱和度和饱和温度的增大而缩短,根据诱导期实验数据和经典成核理论,计算出 293.15~303.15 K 温度范围内铵明矾在氯化钠溶液中的界面张力。

**关键词:**铵明矾;溶解度;介稳区宽度;诱导期

中图分类号:X781.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)08-0221-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.08.049

## Determination of metastable zone width and induction period of ammonium alum in sodium chloride solution

HUANG Ze-en<sup>1</sup>, SHI Wen-yuan<sup>1</sup>, WANG Che-li<sup>1,2\*</sup>

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.School of Pharmaceutical Engineering & Life Science, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:**The crystallization metastable zone width and induction period of ammonium alum in sodium chloride solution are measured by laser method at the temperature range from 293.15–323.15 K. The influences of saturation temperature, agitation speed and cooling speed on the metastable zone width are studied, and the effect of supersaturation on the induction period is also explored. Study results show that the crystallization metastable zone width of ammonium alum in sodium chloride solution becomes narrow with rising saturation temperature and agitation speed, but widens with the rising cooling speed. According to Sangwal's 3D nucleation theoretical equations, the nucleation activation energy of ammonium alum in sodium chloride solution is calculated out. Furthermore, the experimentally measured induction period decreases with the increasing supersaturation and saturation temperature. Solid-liquid interfacial tension of ammonium alum in sodium chloride in the temperature range of 293.15–323.15 K are obtained through calculation on the basis of classical nucleation theory and induction period experimental data.

**Key words:** ammonium alum; solubility; metastable zone width; induction period

铵明矾[ammonium alum,  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ]是一种重要的化工原料,是制备氧化铝或者铝的原材料<sup>[1]</sup>,同时也被广泛应用于食品、医药和污水处理等多个行业<sup>[2-3]</sup>。制取铵明矾的传统方法一般以含铝矿物<sup>[4]</sup>或含铝废水<sup>[5]</sup>为原料,经反应、结晶等步骤制得。在铵明矾的结晶过程中,成核对结晶产物有很大影响,如果操作不当,易造成产品粒度分布宽、粒径小、流动性差等问题,影响产品的使用。因此有必要对铵明矾结晶热力学性质进行系统研究。

介稳区宽度和诱导时间是晶体成核过程中 2 个重要的参数,对结晶过程和结晶器的设计有重要作

用。在结晶过程中,目标产物的结晶过程控制在介稳区内发生,才能得到粒度更大、更均匀的结晶产物。

以硫辛酸含铝废水结晶制备铵明矾为例,结晶液中含有高达 1.7 mol/kg 氯化钠。大量氯化钠的存在,对铵明矾的结晶过程有较大影响。黄燕华等<sup>[6]</sup>研究了以该类废水合成铵明矾的工艺条件,并取得较好的结果。You 等<sup>[7]</sup>研究了铵明矾在水中的介稳区和诱导期。但是对于铵明矾在氯化钠中的介稳区和诱导期还没有相关报道。本文中首先采用静态法测定了铵明矾在初始浓度为 1.7 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$

收稿日期:2019-11-19;修回日期:2020-06-04

基金项目:国家自然科学基金项目(51301028);江苏省科技厅省工程技术研究中心项目(BM2012416)

作者简介:黄泽恩(1986-),男,硕士,实验师,研究方向为生物质合成、仿真模拟, hze@cczu.edu.cn;王车礼(1963-),男,博士,教授,研究方向为新型分离技术、生物质绿色转化,通讯联系人, clwang@cczu.edu.cn。

氯化钠溶液的溶解度数据,其次采用激光法根据所测的溶解度数据,考察了饱和温度、降温速率和搅拌速度对介稳区的影响以及过饱和度对诱导期的影响,以期为硫辛酸含铝废水结晶制备铵明矾的过程提供理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂和仪器

试剂:铵明矾,分析纯,阿拉丁试剂网公司;氯化钠,分析纯,国药集团上海试剂有限公司;乙二胺四乙酸二钠,分析纯,上海申博化工有限公司;去离子水,自制。

仪器:玻璃材质的夹套结晶器,泰兴市沪可玻璃制品有限公司;电子天平,梅特勒特里多仪器有限公司;DC-1006 型低温恒温槽,上海恒平科学仪器有限公司;XMTD-701 型恒温磁力搅拌器,丹徒环球机电配件厂;GY-11 型激光功率指示仪和 He-Ne 激光器,天津市拓普仪器有限公司。

### 1.2 溶解度测定

采用静态法<sup>[8]</sup>测定不同温度下铵明矾在氯化钠水溶液中的溶解度。首先,用分析天平( $\pm 0.0001\text{ g}$ )精确称取一定量的  $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}$  置入结晶器中,开启磁力搅拌装置持续搅拌,恒温水浴。待氯化钠水溶液温度稳定在设定值后,缓慢加入稍过量的铵明矾晶体。恒温搅拌 12 h 后(预实验表明已达固液平衡),停止搅拌,恒温静置。待溶液澄清后,用带滤膜的注射器过滤上清液,分析组成。其中铝含量采用 EDTA 反滴定法,具体步骤见 GB 15892—2009;氨氮含量采用蒸馏-中和滴定法,具体步骤见 HJ 537—2009;硫酸根含量按照 GB 11899—89 重量法测定。上述离子浓度测定均重复 3 次,取平均值。铝离子、氨氮及硫酸根离子测定结果的绝对差值分别为  $<0.1\%$ 、 $<0.7\%$ 、 $<1.2\%$ 。因铝离子含量测定偏差最小,本文中以测定的铝离子含量来计算铵明矾的溶解度。为防止样品结晶,取样工具需预热,使其温度高于固液平衡温度  $3\text{ }^\circ\text{C}$  左右。

### 1.3 结晶介稳区测定

采用激光法<sup>[9-10]</sup>测定铵明矾在  $303.15\sim 323.15\text{ K}$  范围、氯化钠初始浓度为  $1.71\text{ mol/kg}$  中的介稳区宽度,具体装置如图 1 所示。首先根据上述所测的溶解度数据配置不同温度下铵明矾的饱和溶液放入结晶器中,开启磁力搅拌装置,并用恒温水浴控制结晶器内溶液温度。然后开启激光系统,使激光穿过结晶器后并能在接收器上清晰被接收,激光记录仪

显示激光示数。当记录仪上的示数保持不变时,表明铵明矾晶体已经溶解,再保温  $30\text{ min}$  保证铵明矾晶体完全溶解。吸取  $2\sim 3\text{ mL}$  的铵明矾饱和溶液,采用 EDTA 反滴定法测定其中的铝离子含量,从而计算铵明矾的实际浓度。保持转速不变,以恒定的降温速率降温,密切关注记录仪上的示数。当示数突然变小时,说明已经有晶核析出,记录下此时的温度,该温度就是超溶解温度。超溶解度和与之对应的饱和温度之差就是该操作条件下的介稳区宽度  $\Delta T_{\text{max}}$ 。所有的介稳区实验都重复 3 次再取平均值。本文中分别考察在氯化钠溶液中不同饱和温度、搅拌速度和降温速率对介稳区宽度的影响。

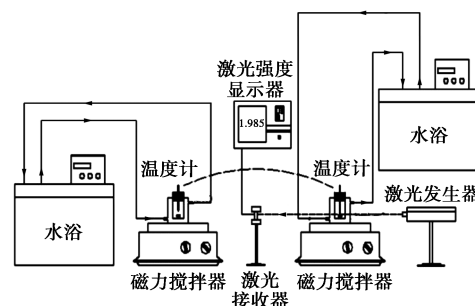


图 1 介稳区和诱导期测定装置

### 1.4 结晶诱导期测定

采用双水浴锅来控制结晶器中温度,通过激光法<sup>[9-10]</sup>分别测定  $293.15$ 、 $298.15$ 、 $303.15\text{ K}$  下铵明矾在初始浓度为  $1.71\text{ mol/kg}$  氯化钠溶液中的诱导期数据,测定装置如图 1 所示。首先根据溶解度数据精确配置各待测温度下不同过饱和度的过饱和溶液,在高于待测温度下充分溶解,恒温  $30\text{ min}$ ,确保溶解完全。然后用已经设定好待测温度的恒温槽来控制结晶器的温度,当结晶器中的温度降为待测温度时,迅速按下秒表记录时间。同时调好激光光路,使激光穿过结晶器后能顺利在接收器上被接收。随着时间推移,当接收器上示数突然变小时,说明溶液有晶核析出,停止计时。记录的时间即为该条件下的诱导时间。所有的诱导期实验都重复 3 次取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铵明矾的溶解度

$283.15\sim 323.15\text{ K}$  范围内,铵明矾在纯水和氯化钠溶液中的溶解度如表 1 所示。由表中数据可知,铵明矾的溶解度均随着溶液温度升高而变大。在相同温度下,铵明矾在氯化钠溶液中的溶解度大

于纯水中溶解度,且增幅明显。此现象可归因于盐溶效应。在铵明矾溶液中加入氯化钠后,溶液中总离子浓度变大,离子间距离缩小,静电作用增加,离子自由程度下降,即有效浓度降低,固液平衡向着溶解方向移动。

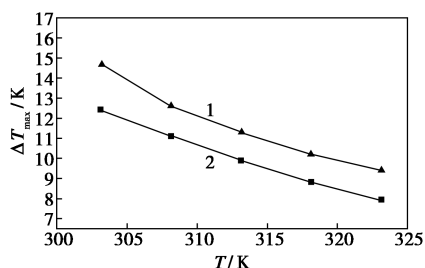
表1 不同温度下铵明矾在纯水和氯化钠溶液中的溶解度

T/K	溶解度/(g·100 g <sup>-1</sup> )		增长率/%
	m <sup>0</sup> =0	m <sub>2</sub> <sup>0</sup> =1.71 mol/kg	
283.15	7.88	11.48	45.69
288.15	8.91	13.22	48.37
293.15	10.33	15.08	45.98
298.15	12.31	16.73	35.91
303.15	14.85	19.01	28.01
308.15	18.21	22.26	22.24
313.15	20.85	25.48	22.21
318.15	25.28	30.33	19.98
323.15	30.32	35.66	17.61

注:m<sup>0</sup>表示纯水;m<sub>2</sub><sup>0</sup>表示氯化钠溶液。

## 2.2 介稳区宽度测定

实验条件为:降温速率为3℃/5 min,搅拌速度为600 r/min,分别测定铵明矾在纯水和初始浓度为1.71 mol/kg氯化钠溶液中的介稳区宽度,实验结果如图2所示。



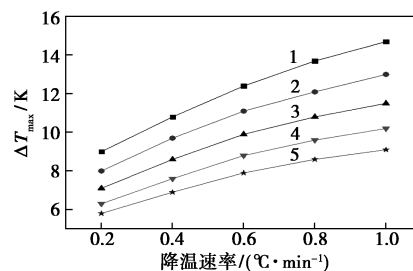
1—纯水;2—1.71 mol/kg 氯化钠溶液

图2 铵明矾在纯水和氯化钠水溶液中介稳区比较

由图2可知,铵明矾在纯水和氯化钠溶液中的介稳区宽度均随着饱和温度的升高而降低。这是因为铵明矾随着饱和温度的升高溶解度变大,导致单位体积溶液中溶质分子的密度变大,使得铵明矾分子碰撞成核的几率也变大。进一步观察可知,在相同的温度下,铵明矾在氯化钠溶液中的介稳区小于在纯水中。原因是在相同温度下铵明矾在氯化钠溶液中的溶解度较大,所以在相同操作条件下,铵明矾在氯化钠溶液相比于纯水中更易成核。

## 2.2.1 降温速率对铵明矾在氯化钠溶液中介稳区宽度的影响

实验条件为:搅拌速度为600 r/min,降温速率分别为1.0、2.0、3.0、4.5℃/5 min时不同饱和温度下铵明矾在初始浓度为1.71 mol/kg氯化钠溶液中的介稳区宽度。测定结果如图3所示。



1—303.15 K;2—308.15 K;3—313.15 K;4—318.15 K;  
5—323.15 K

图3 氯化钠溶液中降温速率对铵明矾介稳区宽度的影响

由图3可知,在一定的饱和温度下,铵明矾在氯化钠溶液中的介稳区宽度随着降温速率的增大而增大。这是因为随着降温速率不断增加,使得铵明矾过饱和的溶液没有及时析出晶体,所以介稳区变宽,这与经典成核理论及Nyvlt<sup>[11]</sup>的冷却结晶实验结果一致。

Sangwal<sup>[12-13]</sup>模型表明,结晶介稳区宽度( $\Delta T_{\max}$ )与降温速率( $R^*$ )存在如下关系:

$$(T/\Delta T_{\max})^2 = F - F_1 \ln R^* = F(1 - Z \ln R^*) \quad (1)$$

其中:

$$Z = F_1/F = \ln[f/(A'T) \Delta H_d/(RT_{\text{lim}})] \quad (2)$$

$$F = [1/(ZB')] [\Delta H_d/(RT_{\text{lim}})]^2 \quad (3)$$

$$F_1 = \{ (3/16\pi) [(kT_{\text{lim}})/(\gamma v^{2/3})]^3 [\Delta H_d/(RT_{\text{lim}})]^2 \} \quad (4)$$

由式(1)可知,  $(T/\Delta T_{\max})^2$  与  $\ln R^*$  之间呈线性关系,方程直线斜率为 $-F_1$ ,截距为 $F$ 。

对于式(2)和式(3)中的参数 $A'$ 和 $B'$ 与经典的3D成核速率有关,具体表达关系式如下:

$$J = A' \exp[-B'/(\ln S_{\max})^2] \quad (5)$$

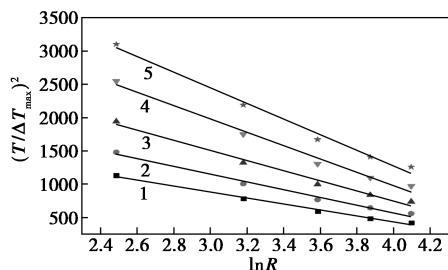
而且

$$B' = - (16\pi/3) [(\gamma v^{2/3})/(kT_{\text{lim}})] \quad (6)$$

在上述方程式中, $\Delta H_d$ 为溶解焓,J/mol; $T_{\text{lim}}$ 为出现晶核的温度,K; $\gamma$ 为界面张力,J/m<sup>2</sup>;k为Boltzmann常数,1.380 650 5×10<sup>-23</sup> J/K; $v$ 为分子体积; $\Delta T_{\max}$ 为最大过冷度,K; $f$ 为单位体积中的微粒数。

图4是在氯化钠溶液中按上述方法以 $\ln R^*$ 为横坐标,  $(T/\Delta T_{\max})^2$ 为纵坐标得到的关联图。可以看出,在各温度下,降温速率与介稳区之间可较好拟

合。方程拟合值列于表 2。



1—303.15 K; 2—308.15 K; 3—313.15 K; 4—318.15 K; 5—323.15 K

图 4 氯化钠溶液中不同温度下  $(T/\Delta T_{\max})^2$  对  $\ln R^*$  的线性拟合

表 2 氯化钠溶液中不同温度下  $F$ 、 $F_1$ 、 $Z$  和  $R^2$  的拟合值

$T/K$	$F$	$F_1$	$Z$	$R^2$
303.15	2227.78±75.13	447.58±21.71	0.2010	0.991
308.15	2885.59±127.48	578.31±36.54	0.2004	0.984
313.15	3787.56±178.30	760.15±51.10	0.2007	0.982
318.15	4978.51±230.60	999.97±66.14	0.2009	0.983
323.15	5952.79±237.62	1168.96±68.11	0.1964	0.987

由表 2 数据可知,  $F$  和  $F_1$  随着温度升高而增大。由参考文献[9,14]可知,  $F_1$  取决于  $\gamma$  和  $\Delta H_d$ ,  $F$  取决于  $\gamma$ 、 $\Delta H_d$  和动力学常数  $A'$ , 这些参数均与温度有关, 所以  $F_1$  和  $F$  随着温度变化而变化。然而对于  $Z$ , 温度影响不大。这是因为对于某种化合物,  $Z$  是一个物性常数, 即  $Z$  由溶质的性质决定与温度无关。

另外, 根据阿伦尼乌斯方程可关联参数  $F$  和温度  $T$  之间的关系<sup>[13,15]</sup>, 方程如下:

$$F^{1/2} = y_0 e^{-E_{\text{sat}}/RT} \quad (7)$$

对方程两边取对数可得:

$$\ln(F^{1/2}) = \ln y_0 - E_{\text{sat}}/RT \quad (8)$$

式中,  $E_{\text{sat}}$  为成核所需的活化能, kJ/mol, 可由上述方程的斜率获得;  $\ln y_0$  为方程的斜率。

图 5 是根据表 2 各温度下的  $F$  值, 按照式(8)

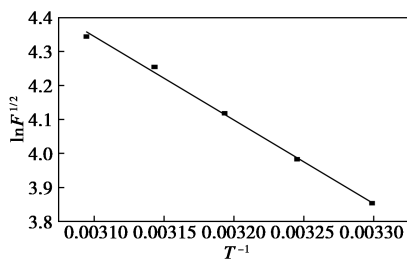


图 5 铵明矾在氯化钠和氯化镁溶液中  $\ln F^{1/2}$  与  $T^{-1}$  的关系图

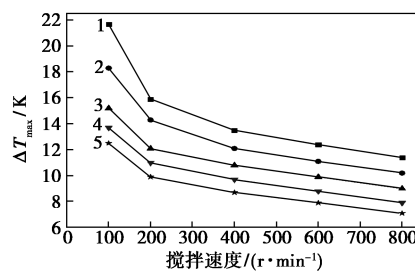
以  $T^{-1}$  为横坐标,  $\ln F^{1/2}$  为纵坐标得到的关联直线图。然后由直线的斜率求得铵明矾在氯化钠溶液中的成核活化能, 计算值列于表 3。由表中数据可知, 铵明矾在氯化钠溶液中成核活化能为 20.46 kJ/mol。

表 3 铵明矾在氯化钠和氯化镁溶液中的成核活化能

溶液	截距	斜率	活化能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	$R^2$
氯化钠溶液	11.9778	-2461.90	20.46	0.9957

### 2.2.2 搅拌速度对铵明矾在氯化钠溶液中的介稳区宽度影响

实验条件为: 降温速率为 3℃/5 min, 在初始浓度为 1.71 mol/kg 氯化钠和 0.855 mol/kg 氯化镁溶液中, 考察不同搅拌速度对介稳区宽度的影响。测定结果见图 6 所示。



1—303.15 K; 2—308.15 K; 3—313.15 K; 4—318.15 K; 5—323.15 K

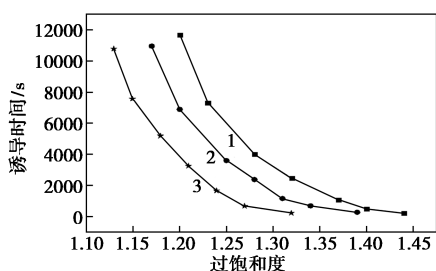
图 6 氯化钠溶液中搅拌速度对介稳区宽度的影响

由图 6 可知,  $T$  一定时, 随着搅拌速度的增大, 铵明矾在氯化钠溶液中的介稳区宽度均随之减小。搅拌速度从 100 r/min 增加到 400 r/min 的过程中, 介稳区减小明显。这是因为随着体系搅拌速度的不断增大, 传质速度也随之变大, 使得溶液中离子碰撞成核的几率变大, 最终导致介稳区变窄。

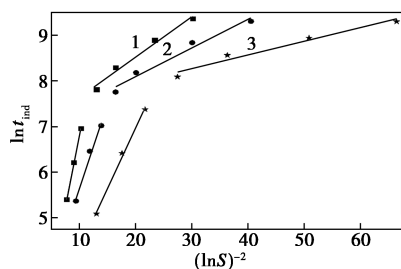
### 2.3 诱导期的测定

实验中控制搅拌速度为 600 r/min, 分别测定不同饱和温度和过饱和度 ( $S$ ) 下, 铵明矾在初始浓度为 1.71 mol/kg 氯化钠溶液和 0.855 mol/kg 氯化镁溶液中的成核诱导时间, 实验结果见图 7 和图 8 所示。

由图 7 可知, 在氯化钠溶液中, 温度和过饱和度对铵明矾的诱导期影响都很大。在一定的温度下, 随着溶液的过饱和度  $S$  不断增加, 铵明矾的成核速率也随之变大, 导致结晶诱导期变短。在相同的过饱和度下, 铵明矾的诱导期随着饱和温度的升高而



1—293. 15 K; 2—298. 15 K; 3—303. 15 K

图7 氯化钠溶液中不同温度下诱导时间( $t_{ind}$ )与过饱和度( $S$ )的关系图

1—293. 15 K; 2—298. 15 K; 3—303. 15 K

图8 氯化钠溶液中不同温度下  $\ln t_{ind}$  对  $\ln^2 S$  的关系图

减少,即晶核出现所需的时间变短。总之,在温度较高和过饱和度较高的情况下,将更易于铵明矾成核,诱导时间变短。

根据经典的均相成核理论,球状成核速率可表示为:

$$J = A' \exp\left\{-\frac{(16\pi\gamma^3 v^2)}{[3k_B^3 T^3 (\ln S)^2]}\right\} \quad (9)$$

式中, $J$ 为成核速率; $A'$ 为指前因子; $S$ 为过饱和度( $S=C/C_0$ , $C$ 为溶质的浓度, $C_0$ 为溶质的溶解度); $v$ 为分子的体积; $T$ 为绝对温度; $\gamma$ 为固液界面张力, $J/m^2$ ;  $k$ 为 Boltzmann 常数。

根据 Mullin<sup>[16]</sup>报道,对于均相成核过程,成核诱导期与成核速率呈反比:

$$t_{ind} \propto J^{-1} \quad (10)$$

联立式(9)和(10),可得诱导时间和过饱和度之间的关系:

$$\ln t_{ind} = k + \frac{(16\pi\gamma^3 v^2)}{(3k_B^3 T^3 \ln^2 S)} = \beta + \alpha (\ln S)^{-2} \quad (11)$$

式(11)表明,恒定温度下, $\ln t_{ind}$ 和 $\ln^2 S$ 呈线性关系。斜率 $\alpha$ 为:

$$\alpha = \frac{(16\pi\gamma^3 v^2)}{(3k_B^3 T^3)} \quad (12)$$

因此,在均相成核中给定温度及溶剂组成下,可求得体系固液界面张力 $\gamma$ :

$$\gamma = \left[\frac{(3\alpha k_B^3 T^3)}{(16\pi v^2)}\right]^{1/3} \quad (13)$$

图8为铵明矾在氯化钠溶液中,根据方程(11)

以 $\ln^2 S$ 为横坐标,以 $\ln t_{ind}$ 为纵坐标拟合的直线图。由图可知,在同一温度下,不同过饱和度( $\ln^2 S$ )和诱导时间( $\ln t_{ind}$ )之间可拟合成2条斜率不同的直线,分别代表均相成核和非均相成核。在高过饱和度区域内(直线斜率较大),初级成核的速率很快,成核过程主要以均相成核为主,相反,在低过饱和度区域内(直线斜率较小),成核过程主要以非均相成核为主<sup>[17-19]</sup>。

表4列出了不同温度下,铵明矾在氯化钠中结晶诱导期的拟合参数。在参考文献的基础上得知,在高过饱和度下,结晶成核的方式主要以均相成核为主,均相成核可根据式(13)计算各温度下的固液界面张力。由表可知,在氯化钠溶液中,铵明矾的固液界面张力均随着温度升高逐渐减小。固液界面张力的大小很大程度上决定了成核的难易程度<sup>[20]</sup>。高温中的固液界面张力低于低温中的固液界面张力,表明在高温中更易成核,所以在高温中的诱导期更短。

表4 铵明矾在氯化钠结晶诱导期的参数拟合

$T/K$	$\alpha$	$R^2$	$\gamma/(mJ \cdot m^{-2})$
293.15	0.60513	0.9997	2.2511
298.15	0.37012	0.9663	1.9108
303.15	0.26549	0.99167	

### 3 结论

(1)在283.15~323.15 K温度范围内,铵明矾在氯化钠溶液中的溶解度随着温度升高而增大。在相同温度下,铵明矾在氯化钠溶液中的溶解度大于在纯水中的溶解度,盐溶效应显著。

(2)测定了铵明矾在氯化钠溶液中的介稳区,分别考察饱和温度、降温速率和搅拌速度对介稳区宽度的影响。结果表明,铵明矾介稳区宽度随着饱和温度和搅拌速度的增大而变小,随着降温速率的增大而变大。此外,根据 Sangwal 提出的3D成核理论方程算出了铵明矾在氯化钠溶液中成核的活化能为20.46 kJ/mol。

(3)测定了铵明矾在氯化钠溶液中的结晶诱导期,结果表明,饱和温度 $T$ 和过饱和度 $S$ 越大,诱导期越短;将 $\ln t_{ind}$ 对 $\ln^2 S$ 线性拟合,其关系可用2条直线来关联,分别代表均相成核和非均相成核。基于经典的成核理论,计算了293.15~303.15 K范围内铵明矾在氯化钠溶液中的固液界面张力。

## 参考文献

- [1] Park H C, Park Y J, Stevens R. Synthesis of alumina from high purity alum derived from coal fly ash[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 367(1): 166-170.
- [2] Helmboldt O, Keith H L, Misra C, *et al.* Aluminum compounds, Inorganic[M]. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007.
- [3] Chueasupparobon N, Rawangbon W, Tangjaturonrasme N. Treatment of Frey's syndrome with topical ammonium alum: First report with twenty-two cases[J]. *Clinical Otolaryngology*, 2016, 41(5): 593-596.
- [4] 赵剑宇, 田凯. 微波酸化法从高岭土制取铵明矾的研究[J]. *无机盐工业*, 2006, 38(9): 32-34.
- [5] Hostomská V, Hostomský J. Recovery of ammonium alum from waste solutions with a varying ratio of  $\text{NH}_4$  to Al in groundwater remediation after underground uranium leaching[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(1): 342-349.
- [6] 黄燕华, 王建浩, 姚志远, 等. 结晶法由硫辛酸厂含铝废水制备铵明矾[J]. *过程工程学报*, 2013, 13(3): 60-65.
- [7] You Shaowei, Zhang Yifei, Zhang Yi. Nucleation of ammonium aluminum sulfate dodecahydrate from unseeded aqueous solution[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2015, 411: 24-29.
- [8] Pires R F, Franco M R. Solubility of salicylic acid in water + salt ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) at 293.5-313.3 K[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, 330: 48-51.
- [9] 冷一欣, 谭倩, 黄春香, 等. *L*-酒石酸水溶液结晶介稳区和诱导期的测定[J]. *化工学报*, 2016, 67(6): 2433-2439.
- [10] 李阳, 王保伟, 许根慧, 等. 激光散射法测定草酸结晶介稳区[J]. *化工学报*, 2000, 51(2): 274-277.
- [11] Nývlt J. Kinetics of nucleation in solutions[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1968, 3: 377-383.
- [12] Sangwal K. Novel approach to analyze metastable zone width determined by the polythermal method: Physical interpretation of various parameters[J]. *Crystal Growth and Design*, 2009, 9(2): 942-950.
- [13] Sangwal K. Some features of metastable zone width of various systems determined by polythermal method[J]. *Cryst Eng Comm*, 2011, 13(2): 489-501.
- [14] Lyczko N, Espitalier F, Louisnard O, *et al.* Effect of ultrasound on the induction time and the metastable zone widths of potassium sulphate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2002, 86(3): 233-241.
- [15] Sangwal K. Recent developments in understanding of the metastable zone width of different solute-solvent systems[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 318(1): 103-109.
- [16] Mullin J W. *Crystallization* [M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001.
- [17] Kuldipkumar A, Kwon G S, Zhang G G Z. Determining the growth mechanism of tolamide by induction time measurement [J]. *Crystal Growth & Design*, 2007, 7(2): 234-242.
- [18] Cao Shaotao, Zhang Yifei, Zhang Yi. Nucleation and morphology of monosodium aluminate hydrate from concentrated sodium aluminate solutions[J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(4): 1605-1610.
- [19] Bernardo A, Calmanovici C E, Miranda E A. Induction time as an instrument to enhance comprehension of protein crystallization[J]. *Crystal Growth & Design*, 2004, 4(4): 799-805.
- [20] Ushasree P M, Muralidharan R, Jayavel R, *et al.* Metastable zone-width, induction period and interfacial energy of zinc tris(thiourea) sulfate[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 210(4): 741-745. ■
- [10] Tang Y R, Song H J, Su Y Y, *et al.* Turn-on persistent luminescence probe based on graphitic carbon nitride for imaging detection of biothiols in biological fluids[J]. *Anal Chem*, 2013, 85(24): 11876-11884.
- [11] Wang Q, Liu X, Zhang L C, *et al.* Microwave-assisted synthesis of carbon nanodots through an eggshell membrane and their fluorescent application[J]. *Analyst*, 2012, 137(22): 5392-5397.
- [12] Qin J, Zhang L M, Yang R. Powder carbonization to synthesize novel carbon dots derived from uric acid for the detection of Ag(I) and glutathione[J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2019, 207: 54-60.
- [13] 徐琴, 魏焕平, 胡效亚. 基于 ZnS 量子点荧光淬灭-恢复方法测定还原型谷胱甘肽[J]. *分析化学*, 2013, 41(7): 1102-1106.
- [14] 王媛, 陈潇潇, 刘学良, 等. 选择性检测谷胱甘肽的荧光探针[J]. *影像科学与光化学*, 2018, 35(4): 536-545.
- [15] Yuan Y, Zhang J, Wang M J, *et al.* Detection of glutathione in vitro and in cells by the controlled self-assembly of nanorings[J]. *Anal Chem*, 2013, 85(3): 1280-1284.
- [16] 景蓓蓓, 杨晓红, 张胜海, 等. 基于钙黄绿素的荧光分光光度法测定谷胱甘肽[J]. *现代生物医学进展*, 2011, 11(7): 1359-1362.
- [17] 郑希帆, 沈江涛, 段超, 等. 分光光度法结合抗干扰补偿检测谷胱甘肽[J]. *分析测试学报*, 2015, 34(6): 670-675.
- [18] Liu X, Wang Q, Zhao H, *et al.* BSA-templated  $\text{MnO}_2$  nanoparticles as both peroxidase and oxidase mimics [J]. *Analyst*, 2012, 137(19): 4552-4558.
- [19] Wang Q, Zhang Y, Wang X, *et al.* Dual role of BSA for synthesis of  $\text{MnO}_2$  nanoparticles and their mediated fluorescent turn-on probe for glutathione determination and cancer cell recognition [J]. *Analyst*, 2019, 144(6): 1988-1994.
- [20] Deng R, Xie X, Vendrell M, *et al.* Intracellular glutathione detection using  $\text{MnO}_2$ -nanosheet-modified upconversion nanoparticles [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(50): 20168-20171. ■

(上接第 220 页)