

分析测试

糖醇螯合钙的分离纯化及检测方法研究

崔玉照,白利勇,孙伟,谭慧婷,张欢洋,曾凡鹤,颜冬云*
(青岛大学环境科学与工程学院,山东青岛266071)

摘要:以糖醇螯合钙为研究对象,建立了分离纯化与螯合率测定方法。研究了振荡、离心、超声等提取手段对丙酮分离提纯糖醇螯合钙效果的影响,比较了电导率法、分光光度法和乙二胺四乙酸(EDTA)配位滴定法测定中心离子螯合率的差异。结果表明,振荡提取效果优于离心和超声提取,最佳条件为振荡频率300 r/min、反应时间30 min,提取率大于99%;电导率法测定螯合率误差范围为0.22%~0.44%,重复性良好;分光光度法误差范围为1.27%~3.11%;EDTA配位滴定法误差为1%左右;3种方法均可用于糖醇螯合钙的螯合率测定,其中电导率法和EDTA配位滴定法为首选方法。

关键词:糖醇螯合钙;分离提纯;螯合率;检测方法

中图分类号: O658.9;S14-33

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)06-0227-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.047

Study on separation, purification and detection of sugar alcohol chelated calcium

CUI Yu-zhao, BAI Li-yong, SUN Wei, TAN Hui-ting, ZHANG Huan-yang,
ZENG Fan-he, YAN Dong-yun*

(College of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: The separation, purification and chelation rate determination methods for sugar alcohol chelated calcium are established. Influences of oscillation, centrifugation and ultrasonic extraction measurements on the separation and purification of sugar alcohol-chelated calcium by acetone are studied. The conductivity method, spectrophotometry, and ethylenediamine tetra acetic acid (EDTA) coordination titration methods are compared in determining the center ion chelating rate. Results show that oscillation extraction presents a better effect than centrifugation extraction and ultrasonic extraction. The extraction rate exceeds 99% after 30 min of reaction under the optimum oscillation frequency of 300 r·min⁻¹. The error of chelating rate determined by conductivity method is less than 1%, and the repeatability is good. The error range by spectrophotometry is 1.27%~3.11%. The error by EDTA coordination titration is around 1%. Three kinds of determination methods all can be used to determine the chelating rate of sugar alcohol chelated calcium.

Key words: sugar alcohol chelated calcium; separation and purification; chelating rate; detection method

螯合肥是通过氨基酸^[1-2]、多肽^[3]、糖醇^[4]、乙二胺四乙酸(EDTA)^[5]和腐植酸^[6]等配体与金属离子形成具有螯合环的配位化合物。农田实验表明,螯合肥的生物利用率是无机盐类微肥的2~5倍,施用螯合肥可显著提高作物产量与品质,降低中微量元素缺乏症,提高肥料利用率与作物抗逆性,减缓土壤质量的下降,改善土壤环境^[7-12]。

糖醇螯合肥由于突出的生态效应,近几年得到迅速发展,市场占有率逐步提高,但其作用机理比较模糊,主要由于糖醇螯合肥属于混合物,缺少成熟的分离纯化技术与检测技术,没有开发出相应的标准样品^[13],限制了其发展及应用^[14]。且当前螯合肥

研究中除了氨基酸螯合肥的检测技术比较成熟外,其他螯合肥的检测较为缺乏,关于糖醇螯合肥料的检测更为稀少。迄今为止,尚未见糖醇螯合肥分离纯化和“糖醇螯合肥螯合率检测”的相关研究。为方便分析检测糖醇螯合肥,推动糖醇螯合肥的推广应用,借鉴氨基酸螯合肥的分析检测方法,探究糖醇螯合肥分离提纯及螯合率检测的方法具有重要现实意义。

1 材料与试剂

DF-1集热式恒温磁力搅拌器,金坛市中大仪器有限公司;SHZ-82A数显气浴恒温振荡器,常州市金坛

收稿日期:2021-07-09;修回日期:2022-03-24

基金项目:国家自然科学基金面上项目(31972516);山东省重点研发项目(2017GNC111116)

作者简介:崔玉照(1997-),男,硕士生;颜冬云(1974-),女,博士,教授,研究方向为农业资源高效利用,通讯联系人,yandongyun666@hotmail.com。

新航仪器厂;TG16-WS 台式高速离心机,上海卢湘宜离心机有限公司;SK7210HP 超声清洗器,上海科导超声仪器有限公司;722S 可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;DDS-11A 数显型电导仪,上海仪电科学仪器股份有限公司。

四水硝酸钙、D-山梨醇、乙二胺四乙酸二钠、丙酮、丙三醇、甲醇、乙二醇、聚乙二醇、无水乙醇、三氯甲烷、己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、石油醚、正丁醇、乙腈,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

2 实验方法

2.1 糖醇螯合钙的制备

准确称取蒸馏水、糖醇,一次性加入至 100 mL 锥形瓶内,置于集热式恒温磁力搅拌器中,控制反应温度、转子转速,待糖醇完全溶解后,加入适量四水硝酸钙,控制反应时间,得到澄清透明的螯合母液。

2.2 糖醇螯合钙的分离纯化

采用有机溶剂沉淀法分离螯合态与离子态钙。具体操作为:称取 1 g 糖醇螯合钙螯合母液,加入 10 mL 有机溶剂,封口,置于振荡器或超声器或高速离心机中,分离提纯 10~40 min,得到螯合底物和上清液;重复以上步骤,直至螯合底物呈白色胶体状态,采用水杨酸比色法^[15-16]测定提取上清液中硝酸根含量,当含量不变时,所得白色胶状物即为糖醇螯合钙。利用如下公式测定糖醇螯合钙的提取率:

$$\text{提取率} = (M_a/A_{\text{总}}) \times 100\% \quad (1)$$

式中, M_a 为第 a 次提取上清液中硝酸根质量,mg; $A_{\text{总}}$ 为 a 次提取上清液中硝酸根的总质量,mg。

2.2.1 提取剂的选择

选择丙三醇、甲醇、乙二醇、聚乙二醇、无水乙醇、三氯甲烷、己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、石油醚、丙酮、正丁醇、乙腈为提取剂。分别称取 1 g 螯合母液加入 10 mL 提取剂,300 r/min 频率下振荡 30 min,振荡后观察,静置取上清液,采用水杨酸比色法测硝酸根含量。根据提取效果,确定适宜的有机溶剂。

2.2.2 提取条件的选择

分别采用振荡频率(100、200、250、300 r/min)、振荡时间(10、20、30、40 min)、离心转速(2 000、4 000、6 000、8 000 r/min)、离心时间(10、20、30、40 min)、超声功率(140、175、210、245 W)、超声时间(10、20、30、40 min)等变量参数,比较各处理提纯效果。

2.3 糖醇螯合钙的螯合率测定

2.3.1 电导率法

取 1 g 母液,收集合并 3 次分离提纯后产生的

上清液、底物,分别加水稀释至 100 mL,在相同条件下分别测定溶液电导率 $D_{\text{底物}}$ 、 $D_{\text{螯合母液}}$ 和 $D_{\text{上清液}}$,根据以下公式计算螯合率^[17]:

$$\begin{aligned} \text{螯合率} &= (1 - D_{\text{上清液}}/D_{\text{螯合母液}}) \times 100\% = \\ &= (D_{\text{底物}}/D_{\text{螯合母液}}) \times 100\% = \\ &= [D_{\text{底物}}/(D_{\text{底物}} + D_{\text{上清液}})] \times 100\% \quad (2) \end{aligned}$$

2.3.2 分光光度法

取 0.1 mL 上清液,采用水杨酸显色法测定硝酸根含量 $M_{\text{上清液}}$;将分离提纯的底物加水稀释 50 倍,以水杨酸-硫酸溶液和 NaOH 为显色剂,410 nm 波长下,测定糖醇螯合钙中硝酸根的含量 $M_{\text{底物}}$;取 1 g 螯合母液稀释后直接测定原液中总硝酸根的含量 $M_{\text{螯合母液}}$,公式如下^[18]:

$$\begin{aligned} \text{螯合率} &= (1 - M_{\text{上清液}}/M_{\text{螯合母液}}) \times 100\% = \\ &= (M_{\text{底物}}/M_{\text{螯合母液}}) \times 100\% = \\ &= [M_{\text{底物}}/(M_{\text{底物}} + M_{\text{上清液}})] \times 100\% \quad (3) \end{aligned}$$

2.3.3 EDTA 配位滴定法

取 1 g 母液,收集合并 3 次分离提纯后产生的上清液、底物,分别加水稀释至 100 mL。各取稀释放水溶液 10 mL 置于锥形瓶中,加入铬黑 T 固体粉末 80 mg,缓冲溶液 10 mL,混合后用 0.02 mol/L EDTA-2Na 滴定。当溶液颜色由酒红色变为亮蓝色,滴定结束。读取滴定所用的体积 $V_{\text{上清液}}$ 、 $V_{\text{底物}}$ 和 $V_{\text{螯合母液}}$ 。公式如下^[19]:

$$\begin{aligned} \text{螯合率} &= (1 - V_{\text{上清液}}/V_{\text{螯合母液}}) \times 100\% = \\ &= (V_{\text{底物}}/V_{\text{螯合母液}}) \times 100\% = \\ &= [V_{\text{底物}}/(V_{\text{底物}} + V_{\text{上清液}})] \times 100\% \quad (4) \end{aligned}$$

3 结果与分析

3.1 提取剂对提取效果的影响

由表 1 和表 2 可知,丙酮、正丁醇和乙腈 3 种有机溶剂能够分离提纯糖醇螯合钙。原因可能为丙酮、正丁醇和乙腈介电常数较低,分子极性较低,有利于分离极性较强的糖醇螯合钙^[20]。正丁醇和丙酮提取效果基本一致,但正丁醇的气味严重影响操作者安全,乙腈的提取效果较低,仅为丙酮的 30% 左右。因此本研究选择丙酮作为分离提纯螯合态钙与非螯合态钙的有机溶剂。

表 1 13 种有机溶剂与糖醇螯合母液的相溶情况

	混溶	不溶	分层
溶剂	丙三醇、甲醇、乙二醇、聚乙二醇、乙醇、三氯甲烷	乙酸乙酯、二氯甲烷、石油醚、己烷	丙酮、正丁醇、乙腈

表2 分光光度法测定分层上清液中的硝酸根吸光度情况

溶剂	己烷	乙酸 乙酯	二氯 甲烷	石油醚	丙酮	正丁醇	乙腈
吸光度	0	0	0	0	0.320	0.254	0.090

3.2 提取次数对提取效果的影响

根据多次提取利于增加目标物分离完全原则,本研究进行了5次提取实验,结果如图1所示。随着提取次数增加,上清液中 NO_3^- 累计提取率不断上升,在提取3次后,提取效率已达98.58%,第4次和第5次的 NO_3^- 提取率仅0.20%左右。提取次数过多既消耗提取剂,还可能破坏整合物的稳定性,因此选择提取次数为3次。

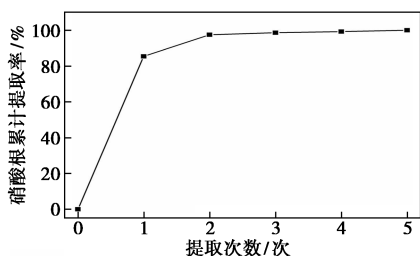


图1 提取次数对提取效果的影响

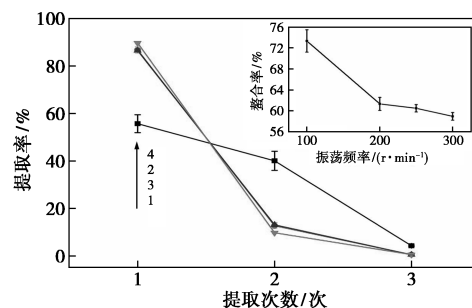
3.3 提取方式对提取效果的影响

3.3.1 振荡频率、时间对提取效果的影响

振荡频率对糖醇整合钙的分离提取效果产生重要影响。由图2(a)可知,第1次提取率表现为:100 r/min < 250 r/min < 200 r/min < 300 r/min, 200 r/min和250 r/min提取效果基本一致,但200 r/min以内随着振荡频率的提高,提取效率也随之升高。此外,200 r/min以上的第1次提取率高达86.78%~89.71%。可能因为,在振荡过程中促进了丙酮与溶液的充分接触,利于丙酮中羟基氧和溶液中氢原子结合形成更稳定的氢键^[21],整合母液中的游离态水被丙酮吸收,与丙酮不混溶的糖醇整合钙形成乳状胶体物质逐渐沉淀在容器底部。另外,不同振荡频率下整合率不同,200~300 r/min条件下整合率相差2.38%,且随着振荡频率的增加整合率缓慢降低。综上,为保证游离态金属离子的提取效果,选择大于200 r/min的振荡频率进行振荡分离。

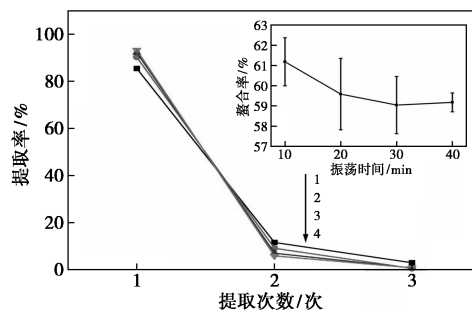
振荡时间影响糖醇整合钙的分离提取效果,如图2(b)所示。4种不同振荡时间的误差均小于1%,说明实验具有较好重复性和准确性。第1次提取率具体表现为10 min < 20 min < 30 min < 40 min,除10 min最小值为85.45%外,其他处理提取率均超

过90%,说明第1次提取效果明显。第2次提取率符合和第1次提取率大小相反的规律,3次提取后硝酸根提取率除振荡10 min处理的提取率在2.95%外,其他振荡时间处理的提取率均在1%以内,说明10 min提取时间不能完全使丙酮与整合母液混合,导致第3次的提取率依然大于1%,此时应该继续增加提取次数,但增加提取次数相应会增加丙酮用量和增大操作难度。结合不同振荡时间下的整合率发现,振荡10 min时整合率最高,说明游离态钙提取不完全。随着振荡时间的增加,振荡30 min和40 min时整合率分别为59.04%和59.17%,误差在0.10%左右。综上,振荡30 min后的提取状态较为稳定,提取效果最佳。



1—100 r/min; 2—200 r/min; 3—250 r/min; 4—300 r/min

(a) 振荡频率对提取效果的影响



1—10 min; 2—20 min; 3—30 min; 4—40 min

(b) 振荡时间对提取效果的影响

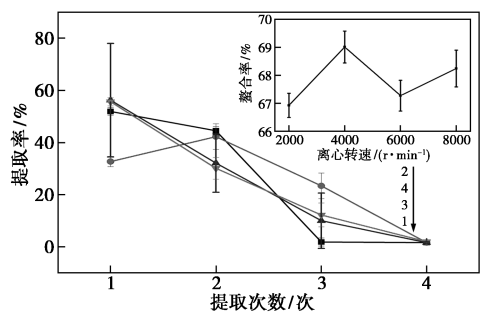
图2 振荡对糖醇整合钙提取效果的影响

3.3.2 离心转速、时间对提取效果的影响

不同提取次数下离心转速对糖醇整合钙的提取率影响较大,且重复性较差。由图3(a)可知,除离心转速4000 r/min外,其他转速下第1次提取效率均能达50%以上。第2次提取6000 r/min和8000 r/min 2种转速下相对提取效果较好,但与第1次提取效果相反,说明低转速离心条件下丙酮提取剂与整合母液中的水溶液不能充分接触,游离态钙不能被丙酮提取剂充分吸收。第3次提取实

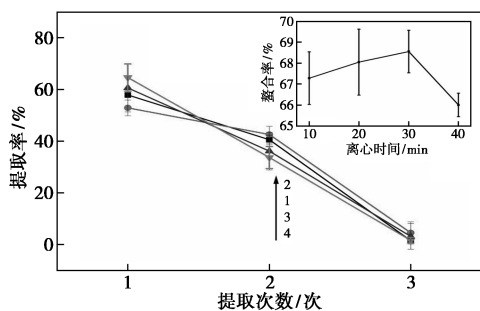
实验中 4 000 r/min 处理仍然表现出较高的硝酸根提取率,说明 4 000 r/min 转速下利于丙酮与水的充分混溶;2 000 r/min 转速下第 3 次硝酸根提取率为 1.86%,但螯合率相对偏低,说明在 2 000 r/min 转速下游离态钙提取不彻底。此外,在第 4 次加入丙酮提取剂后螯合物的提取率均趋于 0,表明 4 次离心提取实验使螯合母液中的游离态水被丙酮提取剂提取完全,水溶液中游离态钙也随水进入丙酮提取剂中。

离心时间影响丙酮提取糖醇螯合钙效果,如图 3(b)所示。离心时间对于第 1 次提取效果表现出明显的差异:20 min<10 min<30 min<40 min,总体上游离态钙与丙酮提取剂和螯合母液的接触时间呈正比。第 2 次提取率表现为:40 min<30 min<10 min<20 min,此顺序与第 1 次提取的趋势相反。根据有机溶剂析出法原理^[22],丙酮与水互溶后带走大部分携带游离态钙的水溶液,使糖醇螯合钙析出,导致 2 次提取效果表现相反差异。除此之外,离心时间相比离心转速对螯合物分离提纯的影响较小,但从螯合率变化图中发现离心 30 min 螯合率最大,10~30 min 的螯合率相差在 1.27% 以内,说明离心 30 min 以内对糖醇螯合钙分离提纯效果最优;而离心 40 min 螯合率较之前降低 1.28%~2.54%,因此螯合率受离心时间的影响较大。



1—2 000 r/min;2—4 000 r/min;3—6 000 r/min;4—8 000 r/min

(a) 离心转速对提取效果的影响



1—10 min;2—20 min;3—30 min;4—40 min

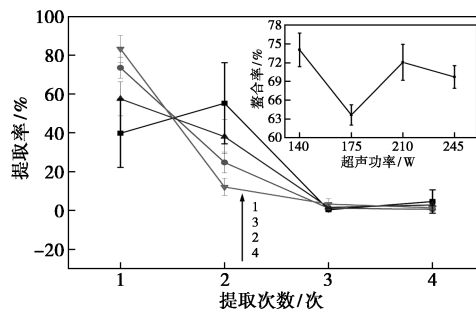
(b) 离心时间对提取效果的影响

图 3 离心对糖醇螯合钙提取效果的影响

3.3.3 超声功率、时间对提取效果的影响

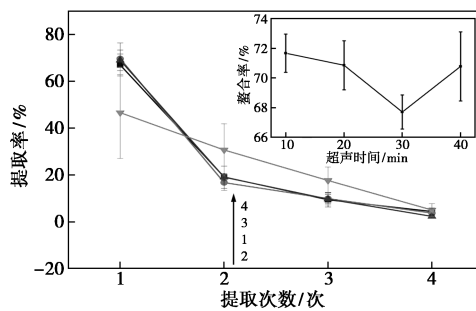
根据不同超声功率条件下功率密度越高,空化效果越强、效率越高原则,本研究考察了 4 种超声功率对糖醇螯合钙提取效果的影响。由图 4(a)可知,在第 1 次提取过程,超声功率的提取效果表现为:140 W<210 W<175 W<245 W,说明不同超声功率对提取效果影响显著;第 2 次提取效果同离心和振荡一致,且提取 4 次后才基本提取完全。此外,超声提取过程中提取率误差大,重现性差,由此说明在整个超声提取过程中,不能完全使游离态金属离子被丙酮吸收,导致螯合率偏高。

超声时间 30 min 内对提取率影响较小,如图 4(b)所示。10~30 min 第 1 次提取率在 66.98%~69.63%,但超声 40 min 时提取率明显降低,且误差范围较大,经过多次重复实验均不能稳定提取糖醇螯合物。第 3 次提取率均大于 9%,第 4 次提取率仍在 2% 以上,延长超声时间不仅不会促进水与丙酮的融合,还导致更低的提取率,说明丙酮与水的混溶有一定的时间选择,过长和过短的时间均不利于螯合母液中的水进入到丙酮提取剂中。结合螯合率可以明显看出,除超声 30 min 处理外,其他 3 个超声时间条件下糖醇螯合钙的螯合率均在 70% 以上,因此超声 30 min 提取效果最佳。



1—140 W;2—175 W;3—210 W;4—245 W

(a) 超声功率对提取效果的影响



1—10 min;2—20 min;3—30 min;4—40 min

(b) 超声时间对提取效果的影响

图 4 超声对糖醇螯合钙提取效果的影响

3.4 糖醇螯合钙螯合率测定方法的适用性比较

由表3所示,利用电导率法测得提纯后上清液和底物的电导率之和与螯合母液的电导率相差30~59 $\mu\text{s}/\text{cm}$,占螯合母液电导率的0.44%~0.87%。

表3 不同螯合率测定方法的比较

测定方法	计算方法	单位	上清液	底物	螯合母液	上清液+底物	螯合率/%	标准差 SD/%	精密度 RSD/%
电导率法	①	$\mu\text{s}/\text{cm}$	1118	5663	6751	6781	83.61	0.24	0.28
	②		1094	5713	6748	6807	83.88	0.47	0.56
	③		1111	5722	6791	6832	83.77	0.33	0.39
分光光度法	①	mg/g	24.69	172.27	199.51	196.97	82.93	0.98	1.19
	②		24.45	170.61	200.06	195.06	87.53	0.12	0.14
	③		24.03	170.89	201.17	194.92	88.19	0.21	0.24
EDTA 滴定法	①	mL	1.32	6.51	7.79	7.83	83.52	0.17	0.20
	②		1.31	6.50	7.80	7.81	83.31	0.22	0.26
	③		1.29	6.55	7.83	7.84	83.26	0.23	0.28

注:①底物/螯合母液;②底物/(上清液+底物);③1-上清液/螯合母液。

利用分光光度法测定糖醇螯合钙中螯合态钙含量,结果显示,1 g 螯合母液提纯后游离态硝酸根含量和螯合态硝酸根含量之和与1 g 螯合母液中硝酸根含量基本一致,相差2.54~6.25 mg,分离提纯后硝酸根的含量变化占原螯合母液的1.27%~3.11%,说明分离提纯后测定的硝酸根含量相对减少,这可能是操作带来的误差。而利用底物与螯合母液所计算的螯合率偏差相对偏大,其他2种方法表现出极佳的相似性,底物/(上清液+底物)的误差较小,选择此计算方法更为准确。

利用EDTA 配位滴定法滴定上清液、底物和螯合母液中的钙离子,所消耗EDTA 的体积表现为上清液和底物用量之和近似等于螯合母液所消耗EDTA 的用量,3种计算方法所测的螯合率也近似相等。3个平行之间的螯合率相差在1%以内,因此,在实际操作过程中3种计算方法均可使用。

4 结论

有机溶剂沉淀法能有效分离提纯糖醇螯合钙,丙酮作为提取剂提取效果最佳。3种提取方式30 min 内的提取效果表现为:离心<超声<振荡,最佳提取方式为:振荡频率300 r/min 条件下振荡30 min。

电导率法、分光光度法和EDTA 配位滴定法均可用来定量测定糖醇螯合钙的螯合率。其中,电导率法重现性最好,3个平行实验误差在0.26%~0.53%;分光光度法测得的3个平行实验结果误差

代入“公式(2)”中计算螯合率,3种计算方法的误差范围在0.22%~0.44%,相对标准偏差(RSD)在0.26%~0.53%,重现性良好,说明电导率法适用于糖醇螯合钙螯合率的测定。

范围在1.27%~3.11%;EDTA 滴定法测得的3个平行实验结果误差范围在0~1%。从准确性与简便性方面考虑,电导率法或EDTA 配位滴定法为首选。

参考文献

- [1] 邵建华.氨基酸微肥的生产和应用研究进展[J].现代化工,2000,20(4):18-21.
- [2] Souri M K, Hatamian M. Aminochelates in plant nutrition: A review [J]. Journal of Plant Nutrition, 2019, 42(1): 67-78.
- [3] 陈紫红, 花朋朋, 周文斌, 等. 多肽-矿质元素螯合物的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2017, 38(8): 350-355.
- [4] Niu J H, Liu C, Huang M L, et al. Effects of foliar fertilization: A review of current status and future perspectives [J]. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 2020, 21(1): 104-118.
- [5] Blaylock M J, Salt D E, Dushenkov S, et al. Enhanced accumulation of Pb in indian mustard by soil-applied chelating agents [J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(3): 860-865.
- [6] Zanin L, Tomasi N, Cesco S, et al. Humic substances contribute to plant iron nutrition acting as chelators and biostimulants [J]. Frontiers in Plant Science, 2019, 10: 1-10.
- [7] 李在均, 许亮, 章锦安, 等. 氨基酸铜螯合率测定光度新方法的研究 [J]. 分析试验室, 2005, 24(6): 69-71.
- [8] Amarpreet Singh, Yashbir Singh Shivay. Zinc application and green manuring enhances growth and yield in basmati rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Plant Physiology Reports, 2015, 20(3): 289-296.
- [9] 龚信田. 螯合态多元复合微肥 [J]. 植物营养与肥料学报, 2002, 8(1): 127.
- [10] 韩晓日, 蒋海英, 郭春雷, 等. 施用新型多元螯合肥对玉米产量、养分吸收与利用的影响 [J]. 沈阳农业大学学报, 2016, 47(2): 159-165.

(下转第236页)

高荧光 CQDs, 并利用 CQDs 的荧光猝灭性质实现了对 Fe^{3+} 的特异性检测。结果表明, 合成的 CQDs 尺寸约为 7 nm, 最佳制备条件为反应温度 120°C , 反应时间 12 h; Fe^{3+} 的加入能够有效猝灭 CQDs 的荧光, 检测下限可达 $0.147 \mu\text{mol/L}$; 其他金属离子的加入不会影响 CQDs 的荧光强度。以上结果说明, 以百香果壳为碳源制备的 CQDs 实现了对 Fe^{3+} 的特异性检测。

参考文献

- [1] Sun Y P, Zhou B, Lin Y, *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(24): 7756–7757.
- [2] Yang, Wuli, Tian, *et al.* Carbon-dot-based nanosensors for the detection of intracellular redox state [J]. *Advanced Materials*, 2015.
- [3] Zheng M, Ruan S, Liu S, *et al.* Self-targeting fluorescent carbon dots for diagnosis of brain cancer cells [J]. *ACS Nano*, 2015, 9, (11): 11455–11461.
- [4] Zhu S, Meng Q, Wang L, *et al.* Highly Photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 125(14): 4045–4049.
- [5] Lim S Y, Shen W, Gao Z. Carbon quantum dots and their applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(1): 362–81.
- [6] Tonda S, Kumar S, Anjaneyulu, *et al.* Synthesis of Cr and La-codoped SrTiO₃ nanoparticles for enhanced photocatalytic performance under sunlight irradiation [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(43): 23819–23828.
- [7] 徐思凡. 碳量子点的制备及其传感应用研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2020.
- [8] Zhou J, Ym L, Li H, *et al.* Heterojunction of SrTiO₃/TiO₂ nanotubes with dominant (001) facets: Synthesis, formation mechanism and photoelectrochemical properties [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 40: 107–116.
- [9] Di J, Xia J, Ge Y, *et al.* Facile fabrication and enhanced visible light photocatalytic activity of few-layer MoS₂ coupled BiOBr microspheres [J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(41): 15429–15438.
- [10] Lei Y, Yang C, Hou J, *et al.* Strongly coupled CdS/graphene quantum dots nanohybrids for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution: Unraveling the essential roles of graphene quantum dots [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 216: 59–69.
- [11] Zhao C, Li W, Liang Y, *et al.* Synthesis of BiOBr/carbon quantum dots microspheres with enhanced photoactivity and photostability under visible light irradiation [J]. *Applied Catalysis A General*, 2016, 527: 127–136.
- [12] Tan D, Zhou S, Qiu J. Comment on “Upconversion and Downconversion fluorescent graphene quantum dots: Ultrasonic preparation and photocatalysis” [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 1059–1064.
- [13] Li Y, Hu Y, Zhao Y, *et al.* An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(6): 776–780.
- [14] Nie H, Li M, Li Q, *et al.* Carbon dots with continuously tunable full-color emission and their application in ratiometric pH sensing [J]. *Chem Mater*, 2015, 26(10): 3104–3112.
- [15] 詹俊. 生物质碳量子点的制备及其应用研究 [D]. 武汉: 江汉大学, 2020.
- [16] Chen B B, Liu Z X, Deng W C, *et al.* A large-scale synthesis of photoluminescent carbon quantum dots: Self-exothermic reaction driving-formed nanocrystalline core at room temperature [J]. *Green Chem*, 2016, 18: 5127–5132.
- [17] Feng X, Li Y, He X, *et al.* A substitution-dependent light-up fluorescence probe for selectively detecting Fe^{3+} ions and its cell imaging application [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(35): 1802833.
- [18] Zhu X, Zhang Z, Xue Z, *et al.* Understanding the selective detection of Fe^{3+} based on graphene quantum dots as fluorescent probes: The Ksp of a metal hydroxide-assisted mechanism [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(22): 12054–12058. ■
- [16] 赵倩, 石晓勇, 陈月红, 等. 水杨酸浓硫酸比色法测定浒苔中硝酸盐含量 [J]. *海洋学报*, 2017, 39(2): 112–119.
- [17] 颜冬云, 白利勇, 孙文轩, 等. 基于电导率法测定糖醇螯合钙肥螯合率的方法: CN109142450B [P]. 2019–07–05.
- [18] 颜冬云, 孙文轩, 白利勇, 等. 采用分光光度法测定糖醇螯合钙肥螯合率的方法: CN109100312B [P]. 2019–10–11.
- [19] 易凯, 张妮娅, 齐德生. 微量元素氨基酸螯合物螯合率测定方法研究 [J]. *饲料工业*, 2007, 28(14): 47–49.
- [20] 何江龙, 张凤魁, 陆彦平, 等. 糖醇螯合钙肥的反应条件及其对螯合率的影响 [J]. *环境工程*, 2019, 37(6): 160–164.
- [21] 邓波, 庞小峰. 丙酮-水分子相互作用的傅里叶变换红外光谱研究 [J]. *激光与红外*, 2008, 38(5): 451–453.
- [22] 马建, 朱义福, 周新荣, 等. 有机溶剂沉淀法初步提纯谷胱甘肽抽提液的研究 [J]. *现代化工*, 2013, 33(9): 52–55. ■

(上接第 231 页)

- [11] 任春梅, 胡续丽, 谢家义, 等. 腐殖酸螯合肥在水稻生产上的效应分析 [J]. *垦殖与稻作*, 2006, (3): 64–65.
- [12] Zaier H, Ghnaya T, Rejeb K B, *et al.* Effects of EDTA on phytoextraction of heavy metals (Zn, Mn and Pb) from sludge-amended soil with *Brassica napus* [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(11): 3978–3983.
- [13] 何键, 袁兆广, 李玲玉, 等. 螯合肥料在农业上的应用效果研究 [J]. *土壤通报*, 2017, 48(2): 507–512.
- [14] He J L, Huang M L, Li L Y, *et al.* Stability and structural characterization of chelated fertilizers [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(9): 2966–2973.
- [15] 吕兴. 水杨酸分光光度法测定水溶液中硝酸根浓度的研究 [J]. *福建分析测试*, 2017, 26(1): 52–54.