

基于百香果壳的荧光碳量子点的制备及对 Fe³⁺ 的检测

丁立, 管 朦, 李家耀, 施扬范, 韩维杰, 刘新梅*

(广西糖资源绿色加工重点实验室, 广西科技大学生物与化学工程学院, 广西 柳州 545006)

摘要:以百香果壳为原材料, 采用水热法合成荧光碳量子点 (CQDs), 考察了碳量子点 (CQDs) 对 Fe³⁺ 的检测效果。利用透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD)、红外光谱仪 (FT-IR)、紫外-可见吸收光谱仪、荧光光谱仪等对碳量子点 (CQDs) 的形貌、结构、基团、光谱特性等进行了表征。结果显示, 合成的碳量子点形貌和分散性良好, 尺寸约为 7 nm。在 435 nm 的激发波长下, 其发射峰位于 512 nm 处。在反应温度为 120°C, 反应时间为 12 h 时, 所得到的碳量子点的性能最好。Fe³⁺ 对 CQDs 荧光有明显的猝灭现象, 而其他金属离子的加入不会改变 CQDs 的荧光强度及发射峰位置, 说明合成的 CQDs 可以实现对 Fe³⁺ 的特异性检测。

关键词:百香果壳; 水热法; 碳量子点; Fe³⁺ 检测

中图分类号: O613.71

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)06-0232-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.048

Preparation of fluorescent carbon quantum dots based on passion fruit shell and application in detection of Fe³⁺

DING Li, GUAN Meng, LI Jia-yao, SHI Yang-fan, HAN Wei-jie, LIU Xin-mei*

(Guangxi Key Laboratory of Green Processing of Sugar Resources, College of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China)

Abstract: Fluorescent carbon quantum dots (CQDs) are synthesized from passion fruit shell by hydrothermal method. The detection effect of carbon quantum dots (CQDS) on Fe³⁺ is evaluated. Transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), FT-IR, UV-Vis absorption spectroscopy and fluorescence spectroscopy are employed to characterize the morphology, structure, groups and spectral characteristics of CQDs. The results show that the synthesized CQDs have good morphology and dispersion, and a size of around 7 nm. Under 435 nm of excitation wavelength, the emission peak is at 512 nm. The synthesized CQDs have the best performance when the reaction temperature is 120°C and the reaction time is 12 h. Fe³⁺ has obvious quenching effect on the fluorescence of CQDS, while the fluorescence intensity and emission peak position of CQDs cannot be changed by the addition of other metal ions, indicating that the synthesized CQDS can achieve the specific detection to Fe³⁺.

Key words: passion fruit shell; hydrothermal method; carbon quantum dots; detection of Fe³⁺

碳量子点 (CQDs) 是指尺寸在 10 nm 以下的碳纳米材料。碳量子点由于具有尺寸小、比表面积大、形貌良好、毒性低、表面易修饰等特点, 在分析检测、药物检测及生物成像等领域展示出十分广阔的应用前景^[1-5]。

2004 年, 科学家通过电弧放电从灰烬中净化单壁碳纳米管首次发现了荧光碳量子点^[6]。碳量子点的制备方法分为自上而下法和自下而上法。自下而上法是指在特定的反应条件下, 把溶液中的小分子前驱体通过物理或化学作用, 生成 CQDs 的方法^[7]。自下而上法主要包括水热法、微波法、超声

合成法等^[8-10]。自上而下法是将较大尺寸的反应前驱体通过物理或化学方法转化为小尺寸纳米颗粒, 包括电化学法、弧光放电法、化学氧化法等^[11-13]。水热法可供选择的原材料丰富, 价格低廉而且所需实验设备简单, 所以成为实验室制备 CQDs 最常用的方法。随着人类社会的进步, 水污染问题日益凸显, 危害最大的一类就是重金属污染。水体中的重金属污染物主要以金属阳离子的形式存在, 而微量的重金属阳离子也会给人带来严重的生理问题^[7]。其中, Fe³⁺ 是生物系统中最常见、最基本的过渡金属离子之一, 在氧气摄取与转运、细胞代谢、酶催化与

收稿日期: 2021-07-05; 修回日期: 2022-04-10

基金项目: 国家级 (广西) 大学生创新创业训练计划资助项目 (202010594046); 广西糖资源绿色加工重点实验室开放基金 (GXTZY202001)

作者简介: 丁立 (1998-), 男, 硕士生; 刘新梅 (1969-), 女, 博士, 研究员, 研究方向为低维纳米材料合成及光电性能研究, 通讯联系人, xinmeiliu628@163.com。

电子传递等生理病理过程中起着重要作用。但是, Fe^{3+} 离子在人体内的异常变化可引起贫血、智力低下、心衰、糖尿病等严重疾病。因此,寻找一种快速选择性检测 Fe^{3+} 的方法就显得尤其重要。CQDs具有粒径小、荧光高、低毒性等特点而且具有良好的发光性能,不会对环境及检测物质造成污染。因此,以生物质为原料制备CQDs,并应用于荧光探针中,用于高选择性地检测 Fe^{3+} 具有重要意义。

本文中以百香果壳为碳源,采用水热合成法制备水溶性CQDs。采用高分辨透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等技术对合成的CQDs进行了表征,用紫外-可见(UV-Vis)、荧光光谱技术检测了合成CQDs的光学性质。结果表明,合成的CQDs荧光稳定持久,在 Fe^{3+} 的选择性和灵敏检测方面显示出良好的潜力。

1 实验

1.1 试剂及仪器

原料与试剂:市售百香果、氢氧化钠(NaOH)、碳酸锰(MnCO_3)、硼酸(H_3BO_3)、氯化钠(NaCl)、九水合硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、六水合硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 等购自西陇科学股份有限公司;氯化钾(KCl)购自广东光华科技有限公司;氯化锌(ZnCl_2)购自天津市永大化学试剂有限公司;硝酸钡($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)购自广州化学试剂厂;硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)购自国药集团化学试剂有限公司;氯化铬(CdCl_2)购自山东西亚化学试剂有限公司。

主要仪器:台式高速离心机、恒温鼓风干燥箱、多功能光纤光谱仪、移液枪、电子天平、循环水真空泵、高分辨率透射电子显微镜(JEM-2100Plus)、X射线衍射(D8ADVANCE03030502型)、聚四氟乙烯反应釜、豆浆机。

1.2 CQDs的制备

以百香果壳为原材料,采用水热法制备CQDs。

(1)洗净的百香果壳与蒸馏水以1:5比例放入豆浆机中磨成汁。取40 mL百香果壳汁放入反应釜,置于烘箱中,保持反应温度 120°C ,反应时间12 h。反应结束后,取出反应釜自然冷却至室温,对反应溶液进行抽滤并以8 000 r/min的转速离心20 min,得到含CQDs的上清液,保存在 4°C 的冰箱中备用。

(2)取5份40 mL百香果壳汁,分别放入反应

釜中。在 120°C 下,改变反应时间分别为6、9、12、15、18 h制备碳量子点。反应结束后,取出反应釜自然冷却至室温,对反应溶液进行抽滤并以8 000 r/min的转速离心20 min,得到含CQDs的上清液,保存在 4°C 的冰箱中备用。

(3)在步骤(2)中,保持反应时间为12 h,改变反应温度分别为80、100、120、140、 160°C 制备碳量子点。反应结束后,取出反应釜自然冷却至室温,对反应溶液进行抽滤并以8 000 r/min的转速离心20 min,得到含CQDs的上清液,保存在 4°C 的冰箱中备用。

1.3 CQDs的荧光性能测试

将不同反应条件制备的CQDs溶液配制为浓度相等的水溶液,取3 mL加入比色皿中,采用紫外-可见漫反射光谱仪和荧光光谱分析仪测量CQDs的荧光性能。

(1)荧光观察:将装有CQDs溶液的比色皿置于紫外-可见漫反射光谱仪中,改变激发波长,观察溶液的荧光强度,确定最佳激发波长。

(2)荧光测试:将装有CQDs溶液的比色皿置于荧光光谱分析仪中,设定激发波长为405 nm,测量不同CQDs溶液的荧光光谱,确定制备CQDs的最佳反应条件。

1.4 Fe^{3+} 的特异性检测

(1) Fe^{3+} 的荧光检测:配制浓度为0、5、10、30、50、80、100、150、200、250、300、400、500、600、800、1 000、1 500、2 000、3 000、4 000 $\mu\text{mol/L}$ 的 Fe^{3+} 溶液。

水溶液,分别取1.5 mL的 Fe^{3+} 溶液加入2 mL CQDs溶液中,将混合溶液放入比色皿,并在405 nm的激发波长下,测定不同浓度 Fe^{3+} 溶液中CQDs的荧光光谱。

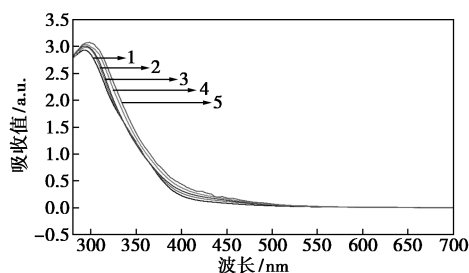
(2)其他金属离子的荧光检测:配制浓度为500 $\mu\text{mol/L}$ 的 Fe^{3+} 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Na^+ 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sn^{2+} 的溶液,分别取1.5 mL金属离子溶液与2 mL CQDs溶液混合,在激发波长为40 nm时,测混合溶液的荧光强度 I 与等比例稀释后CQDs原液的荧光强度 I_0 ,并绘制荧光强度变化(I/I_0)的柱状图。

2 结果与讨论

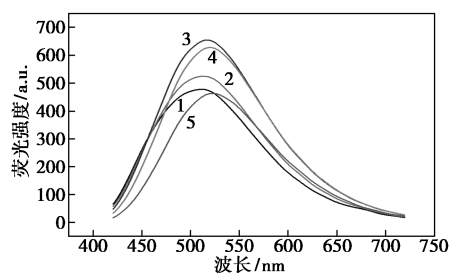
2.1 CQDs的合成条件优化

以百香果壳为原料,采用水热法合成了CQDs。在激发波长为405 nm时,研究了不同反应条件对

CQDs 的发光性能。在固定反应温度为 120℃, 改变反应时间为 6、9、12、15、18 h 后, 合成的 CQDs 的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱如图 1 所示。由图 1 可以发现, 随着反应时间增加, 碳化程度趋于完全, CQDs 的产量逐渐增多, 尺寸也有所增大, 导致紫外-可见吸收光谱最大吸收峰不断增强, 吸收带略微红移。图 2 说明, 随着反应时间的增加, CQDs 的荧光强度逐渐增加, 当反应时间为 12 h 时, CQDs 的荧光强度最强, 继续增加反应时间, 荧光强度逐渐减弱。



(a) 紫外-可见吸收光谱

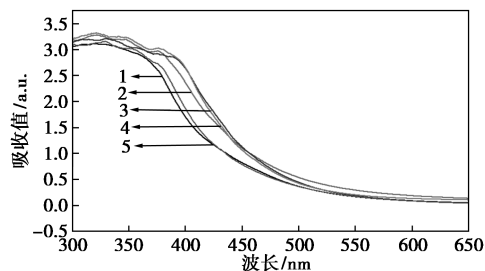


(b) 荧光光谱

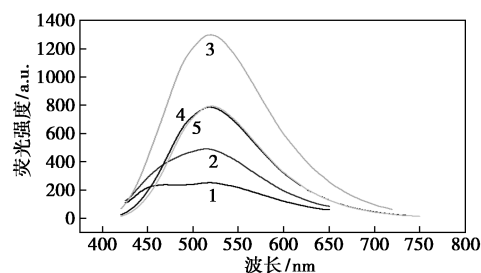
反应时间: 1—6 h; 2—9 h; 3—12 h; 4—15 h; 5—18 h

图 1 不同反应时间制备的 CQDs 的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱

在固定时间为 12 h 时, 改变反应温度为 80、100、120、140、160℃, 合成的 CQDs 的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱如图 2 所示。图中在 300~500 nm 处有个宽的吸收带, 随着温度逐渐升高, CQDs 产量逐渐增加, 吸收带略微红移, 当温度进一步升高时, CQDs 可能发生碳化, 吸收带略微蓝移。图 2 中, 随着反应温度升高, 在 120℃ 时 CQDs 的荧光强度最强, 继续升高反应温度, 荧光强度降低。



(a) 紫外-可见吸收光谱



(b) 荧光光谱

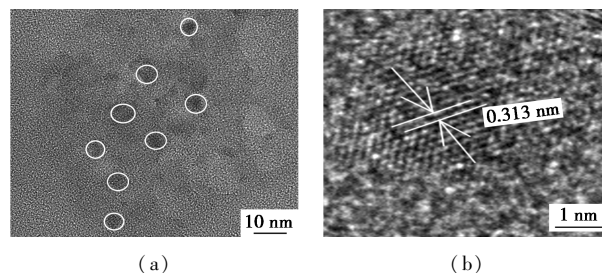
温度: 1—80℃; 2—100℃; 3—120℃; 4—140℃; 5—160℃

图 2 不同反应温度制备的 CQDs 的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱

因此, 当反应温度为 120℃, 反应时间为 12 h 时, 采用水热法制备的 CQDs 具有最佳的荧光性能。

2.2 CQDs 的结构和形貌表征

采用 TEM 对 CQDs 的形貌和微观结构进行表征。得到 TEM 图如图 3, 发现 CQDs 分散均匀, 尺寸约为 7 nm。观察到多数 CQDs 为晶态, 晶格条纹清晰, 晶面间距为 0.313 nm, 这与石墨烯的(002)面晶格条纹相对应^[14]。



(a) (b) 图 3 CQDs 的 TEM 图像

采用红外光谱仪对合成的 CQDs 进行分析, 图 4 为样品的 FT-IR 谱图, 可以在 3 400 cm^{-1} 处观察到较宽的 O—H 伸缩振动峰, 在 2 931 cm^{-1} 处观察到 C—H, 1 731 cm^{-1} 和 1 629 cm^{-1} 处的信号峰分别为羰基和乙烯基(C=O, C=C)的伸缩振动, 1 400 cm^{-1} 处的伸缩振动峰为 COO—, 1 103 cm^{-1} 处的信号峰为 C—O。CQDs 的红外光谱图表明碳量子点表面含有羟基、羧基等亲水基团, 使 CQDs 具有良好的水溶性^[15]。

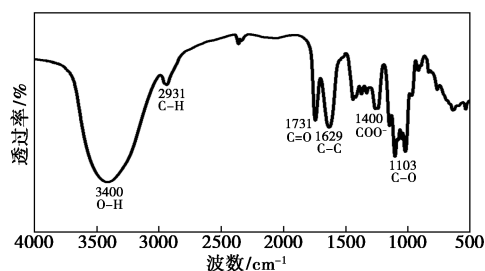


图 4 CQDs 样品的傅里叶变换红外光谱图

将 CQDs 溶液进行冷冻干燥后研磨,对研磨后的样品进行 XRD 分析,图 5 为样品的 XRD 谱图。XRD 谱图显示,样品在 $2\theta = 22^\circ$ 处出现较宽的衍射峰,与 CQDs 的(002)晶面相对应,也表明 CQDs 为高度无序的碳原子,与已报道的石墨具有相似的结构^[16]。

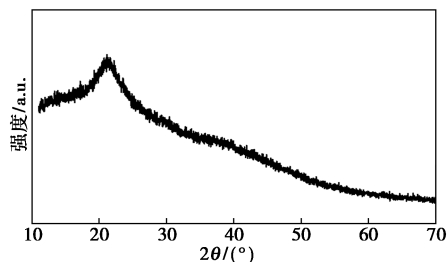
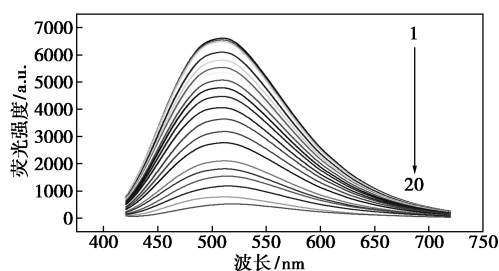


图 5 CQDs 样品的 XRD 谱图

2.3 CQDs 对 Fe³⁺ 的特异性检测

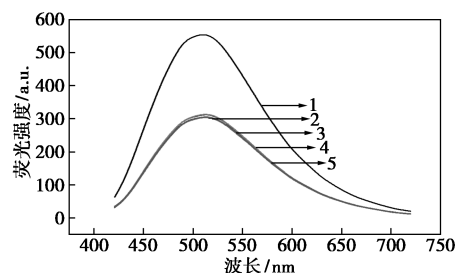
向 CQDs 溶液(反应温度 120℃、反应时间 12 h 制备)中加入不同浓度的 Fe³⁺ 溶液,并测量荧光强度变化。图 6 为加入不同浓度 Fe³⁺ 溶液后 CQDs 的荧光光谱。随着 Fe³⁺ 浓度的增加,CQDs 的荧光强度逐渐降低,发射峰位置不发生改变。当加入 Fe³⁺ 浓度为 4 000 μmol/L 时,CQDs 荧光基本完全猝灭。说明加入 Fe³⁺ 能够有效猝灭 CQDs 荧光。图 7 考察了 Fe³⁺ 对 CQDs 的猝灭响应时间及稳定性。可以发现,当 Fe³⁺ 与 CQDs 溶液混合后 0.5 min 就能检测到荧光强度降低,随着时间延长,荧光强度不再继续下降,说明 Fe³⁺ 与 CQDs 之间的猝灭效应在 0.5 min 内完成并达到稳定。



1—0 μmol/L;2—5 μmol/L;3—10 μmol/L;4—30 μmol/L;
5—50 μmol/L;6—80 μmol/L;7—100 μmol/L;8—150 μmol/L;
9—200 μmol/L;10—250 μmol/L;11—300 μmol/L;
12—400 μmol/L;13—500 μmol/L;14—600 μmol/L;
15—800 μmol/L;16—1 000 μmol/L;17—1 500 μmol/L;
18—2 000 μmol/L;19—3 000 μmol/L;20—4 000 mol/L

图 6 不同 Fe³⁺ 浓度对 CQDs 荧光强度的影响

为了检验 CQDs 溶液对 Fe³⁺ 检测的特异性,将相同浓度、不同种类金属离子加入 CQDs 溶液(反应温度 120℃、反应时间 12 h 制备)中,并测量其对



1—空白;2—0.5 min;3—1.0 min;4—2.0 min;5—5.0 min

图 7 500 μmol/L Fe³⁺ 在加入 CQDs 不同时间后的发射光谱

不同金属离子的荧光响应。表 1 为 CQDs 对不同金属离子的荧光响应,其中 I/I_0 为荧光强度降低率。由表 1 可知,只有加入 Fe³⁺ 后 CQDs 荧光强度明显降低,加入其他金属离子后 CQDs 的荧光强度均无显著变化。在 CQDs 溶液中加入 500 μmol/L Fe³⁺,CQDs 荧光降低率 I/I_0 约为 55%,再向其中加入 500 μmol/L 其他金属离子, I/I_0 不再发生显著变化,如表 2。由此可见 CQDs 对 Fe³⁺ 的检测受其他金属离子的干扰较小。

表 1 CQDs 对不同金属离子的荧光响应

	空白	Al ³⁺	Ba ²⁺	Co ³⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺
I/I_0	1.000	1.072	1.025	0.971	0.395	1.034
	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	K ⁺	Na ⁺
I/I_0	0.979	1.032	1.039	1.019	1.035	1.041

表 2 干扰离子对 CQDs 检测 Fe³⁺ 的影响

	空白	Fe ³⁺	Fe ³⁺ +Al ³⁺	Fe ³⁺ +Ba ²⁺
I/I_0	1.000	0.554	0.686	0.580
	Fe ³⁺ +Co ³⁺	Fe ³⁺ +Mg ²⁺	Fe ³⁺ +Pb ²⁺	Fe ³⁺ +Sn ²⁺
I/I_0	0.554	0.581	0.586	0.586
	Fe ³⁺ +Zn ²⁺	Fe ³⁺ +Cd ²⁺	Fe ³⁺ +K ⁺	Fe ³⁺ +Na ⁺
I/I_0	0.593	0.580	0.571	0.577

表 1 可以看出 CQDs 在 Fe³⁺ 加入后发生了明显的荧光猝灭,这是由于 Fe³⁺ 与 CQDs 表面的羟基配位形成 Fe(OH)₃ 导致 CQDs 发生团聚,CQDs 之间的距离减小降低了发生辐射跃迁的几率,其他金属离子与羟基形成的氢氧化物溶度积常数(K_{sp})远高于 Fe(OH)₃^[17-18]。以上结果说明,CQDs 可以实现对 Fe³⁺ 的特异性检测。

3 结论

采用水热法,以百香果壳为碳源合成了水溶性

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.