

CSTR 反应器处理白酒酒糟的启动研究*

Study of CSTR Reactor Starting on Distillers Grains Wastewater Treatment

蒋兴荣¹,王双飞^{2**},周敬红²

JIANG Xing-rong¹,WANG Shuang-fei²,ZHOU Jing-hong²

(1. 广西大学环境学院,广西南宁 530004; 2. 广西大学轻工与食品工程学院,广西南宁 530004)

(1. College of the Environment, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. School of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:在中温条件(35℃)下,利用 CSTR 厌氧反应器半分批式启动处理白酒酒糟,对启动过程的工艺参数(如 pH 值, VFA 等)进行研究。结果,CSTR 反应器采用初始物料低容积负荷 1.0kgVS/(m³·d),并以负荷 0.5kg VS/(m³·d)逐增的方式启动,当容积负荷在 1.0~2.5kg VS/(m³·d)范围,厌氧系统单位容积日产气量基本保持在 1.45L/(L·d)以上,甲烷含量稳定在 60%左右,pH 值稳定在 6.9~7.3,VFA 稳定在 1000mg/L 左右,COD 去除率稳定在 78.7%~93.7%。研究提高了糟渣的利用率及沼气产量,降低了反应器启动的成本,具有经济可行性。

关键词:酒糟 半分批式 日产气量

中图法分类号:TQ920.5 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2013)04-0335-06

Abstract: In mesophilic temperature conditions (35℃), full-mix anaerobic digestion reactor CSTR(continuous stirred tank reactor) was used to treat distillers grains by semi-batch start, of which the parameters of start-up processing (such as pH, VFA, etc.) were studied. The results show that the CSTR reactor was started with low initial material volume load of 1.0kg VS/(m³·d) and gradually increased by the rate of 0.5kg VS/(m³·d). When the range of volume load was 1.0 to 2.5kg VS/(m³·d), the daily biogas yield per unit volume kept in more than 1.45L/(L·d), the content of methane stabilized at around 60%, pH value was stable at 6.9 to 7.3, VFA value stably kept in the vicinity of 1000mg/L and COD removal was stable at 78.7% to 93.7%. This study improved the utilization of distillers grains and biogas production, and reduced production costs of start-up processing, which might be feasible in economics.

Key words: distillers grains, semi-batch start, daily biogas yield

在白酒生产的过程中会产生大量的高浓度酒糟废水,该废水属于污染严重、处理难度较大的废水之一。白酒酒糟的水质特点^[1]:悬浮固体含量较高,COD_{cr},BOD₅较高,并且含有丰富的蛋白质、氨基酸、

维生素等。酒糟废水处理工艺主要有半糟处理工艺和全糟处理工艺。半糟处理工艺是指对酒糟先经过固液分离,渣做饲料,剩余滤液进行厌氧处理工艺。但这样带来的问题是:后续处理成本大,而且固液分离后渣的再利用价值低,容易产生二次污染,不适合工业上大规模应用的实际情况;全糟处理工艺,能使糟渣在厌氧过程中转变成可溶性 COD,进一步转化甲烷,可提高沼气产量,节省成本。国内的 UASB, IC, SBR^[2] 等大部分高效厌氧反应器处理该类废水偏向于采用分离渣后处理的方式。相比两个工艺,笔者

收稿日期:2013-07-10

修回日期:2013-08-16

作者简介:蒋兴荣(1980-),男,硕士研究生,主要从事水处理研究。

* 广西科技攻关项目(桂科攻 1211816-2B)资助。

** 通讯作者:王双飞(1963-),男,教授,主要从事轻工过程清洁生产与污染控制研究,E-mail:wangsf@gxu.edu.cn。

更为推荐全槽处理工艺。CSTR 反应器是完全混合连续式反应器,广泛适用于全槽厌氧处理悬浮固体含量高的废水,如污泥的驯化^[3],畜禽废水的处理^[4]等。在实际工程中能顺利的启动反应器是整个废水处理工程的关键环节,因此探索考察 CSTR 反应器全槽处理酒糟废水的启动及相关工艺技术具有重要意义。

1 材料与方 法

1.1 试验废水

试验所用的酒糟废水取自广西南宁市某军区酒厂,是由白米为主要原料酿酒发酵后剩下的酒糟废液,水质见表 1。该酒糟属于高浓度悬浮固体含量的有机废水,其 BOD_5/COD_{Cr} 为 0.42,根据工业废水可生化性评定值^[5], $BOD_5/COD_{Cr} > 0.4$ 反映了该酒糟废水具有快速好氧生物降解的能力,属于易生物降解范围; $COD : T_N : T_P$ 约为 $350 : 8.26 : 1.09$,根据厌氧处理中微生物对于营养物的要求比率大约为 $COD : T_N : T_P = (350 \sim 500) : 5 : 1$ ^[6],实验原料的碳源、氮源、磷源是相对充足的。

1.2 接种污泥

接种厌氧颗粒污泥来自利用酒糟过滤液驯化过的厌氧污泥,污泥中含水率 86.6%,VS 75.6%,淀粉 0.275%,脂肪 0.27%,粗纤维 0.786%。

1.3 试验装置与运行

本试验采用的装置是自行设计的 CSTR 反应器,装置示意图见图 1。该反应器为圆柱形钢结构,尺寸为: $H = 385\text{mm}$; $D = 190\text{mm}$,容积约为 $V_{\text{有效}} = 10\text{L}$ 。搅拌轴自反应器顶部中心垂直插入,在搅拌轴上安装折叶式搅拌器进行电动搅拌,采用 $40 \sim 60\text{r}/\text{min}$ 范围内的低转速。在反应器外部配置水浴夹套装置,利用自动控制装置控制反应器内部的温度。为了便于监测反应器内部的 pH 值, VFA 等日常监测指标,在反应器中部设置 2 个取样口,采样口也采用阀门控制。废渣排出口设置在反应器底部。

酒糟原料通过泵从 CSTR 反应器上部进料口进入,搅拌器在中部的搅拌层把活性微生物和酒糟充分混合,形成高效的厌氧接触及传质作用;厌氧反应后,出液由反应器下部旁侧的出料口排出,产生的沼气通过集气口后收集,沼渣通过沉降物出口排出。

1.4 试验方法

本文 CSTR 反应器启动阶段采用半分批式的操作方式^[7]:启动初期将少量的酒糟原料与接种污泥的混合物加入反应器作为底物;当反应器厌氧系统中的污泥微生物浓度稳定、适应一段时间后,然后再采用

逐渐稳定增加的方式让底物降解和微生物增加,按照设计好的低负荷量定期向反应器内加入酒糟原料,重复递加过程,反应器内的厌氧系统逐渐稳定,并让系统内的发酵底物体积得以逐渐增大。

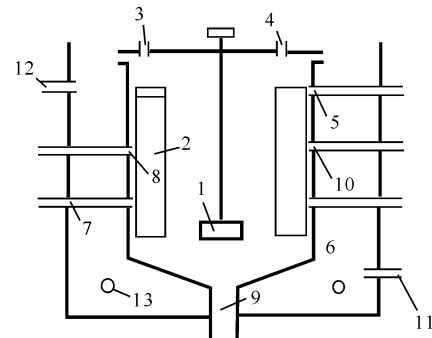


图 1 CSTR 反应器结构

Fig. 1 The schematic diagram of CSTR reactor

1. 搅拌器; 2. 阻流器; 3. 进料口; 4. 集气口; 5. 溢流口; 6. 出料口; 7. 预留口; 8. 污泥进料口; 9. 沉降物出口; 10. 取样口; 11. 夹套进水口; 12. 夹套出水口; 13. 电热丝。

1. Blender; 2. Choke; 3. Feed port; 4. Set port; 5. Overflow port; 6. Outlet port; 7. The reserved port; 8. Sludge feed port; 9. Deposition; 10. Sample point; 11. Jacket water inlet; 12. Jacket water outlet; 13. Heating wire.

具体操作如下: ①启动初期,用较高的接种配比^[8]配比酒糟与接种污泥的混合初始物料(按照 80%污泥接种率及混合物料 90%含水率的条件来配比),然后按设计容积负荷 $1.0\text{kg VS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 一次性把混合初始物料加入反应器作为初始底物。②启动初期整个系统不进出料,反应温度控制在 35°C 左右;衡量厌氧系统性能的主要判断依据是,反应器内部 pH 值以及产气量。③当过了 2~3d,如果测出的系统 pH 值处于正常范围(7 ± 0.5)、产气量也基本稳定,开始按照设计好的容积负荷投加酒糟原料;控制较低的容积负荷并逐渐增加,以 $0.5\text{kg VS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 逐级增加,当系统稳定,未出现产气量剧降和 pH 值明显下跌(pH 值不低于 6.5)或 VFA 上升(VFA 不高于 1500),一直加至预设计好的反应容积。④当出现产气量和 pH 值的明显下降时(即厌氧系统出现明显的酸化迹象),马上停止进料,然后观察系统是否恢复正常,必要时加入 NaHCO_3 调节系统内部的 pH 值。⑤每天监测反应器内部的 VFA, pH 值、COD、气体产量的变化情况。

1.5 分析项目与测定方法

本文数据的分析项目与测定方法见表 2。

表 1 废水水质

Table 1 Characteristics of the wastewater

指标 Index	COD _{Cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	pH (mg/L)	T _N (mg/L)	T _P (mg/L)	SS (mg/L)	VS (mg/L)	VFA (mg/L)	含水率 Humidity(%)
数值 Value	28500	11970	3.93	673	89	15700	50.96	780	92.7

表 2 分析项目,方法和仪器

Table 2 Analysis items, methods and apparatus

分析项目 Analyzed item	分析方法 Analytic method	主要仪器 Key instrument
COD _{Cr} (mg/L)	重铬酸钾法 Oxidation of potassium	WMX-III 微波闭式 COD _{Cr} TN TP 消解仪 WMX-III Microwave closed COD _{Cr} TN TP Digestion instrument
BOD ₅ (mg/L)	稀释与接种法 Dilution and Inoculation Method	BOD Trak PYX-150S-C 生化培养箱 BOD Trak PYX-150S-C Biochemical incubator
pH	玻璃电极法 Glass electrode method	PHS-25 数显 pH 计 PHS-25 Digital pH meter
T _N (mg/L)	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 K2S2O8-spectrophotometric method	WMX-III 微波闭式 COD _{Cr} TN TP 消解仪 WMX-III Microwave closed COD _{Cr} TN TP Digestion instrument
T _P (mg/L)	磷钼蓝分光光度法 Phosphatic molybdenum spectrophotometry	WMX-III 微波闭式 COD _{Cr} TN TP 消解仪 WMX-III Microwave closed COD _{Cr} TN TP Digestion instrument
氨氮(mg/L) Ammonia nitrogen	纳氏试剂比色法 Nessler's reagent colorimetry	SP-751 紫外分光光度计 SP-751 Ultraviolet spectrophotometer
SS (mg/L)	重量法 Gravimetric method	FA1104N 电子天平 FA1104N Electronic balance
VFA (mg/L)	分析滴定法 Analytic titration	滴定装置 Titration apparatus
粗纤维素 Crude fibre	国标粗纤维素测定法 Standard method for determination of crude fibre	粗纤维测定系列装置 Apparatus for determination of crude fibre
还原糖(mg/L) Reducing sugar	DNS 比色法 DNS colorimetric method	SP-751 紫外分光光度计 SP-751 Ultraviolet spectrophotometer
含水率(%) Humidity	重量法 Gravimetric method	CS101-3 电热鼓风干燥器 CS101-3 Electric air blowing dryer
VS (g/L)	600℃ 下灼烧减重 600℃ burning weight loss	马弗炉 Muffle furnace
CH ₄ 含量(%)	气相色谱法 Gas chromatography	Agilent7820A 气相色谱仪 Agilent7820A Gas chromatograph

2 结果与分析

2.1 CSTR 反应器启动阶段的产气量

CSTR 反应器以半分批式的方式启动,整个系统内部处于随时变化的非稳定状态,故本文采用反应器单位容积日产气量衡量该阶段反应器的产气能力。启动阶段的单位容积日产气量、所产气体的甲烷含量及与容积负荷的关系见图 2、图 3。

由图 2 观察可知,单位容积日产气量初期前 8d

随着容积负荷的稳步升高而增加,随后出现下降的趋势,第 1~18d 的单位容积日产气量在 1.32~3.16L/(L·d) 之间变化。直到第 19d 容积负荷增加到 3.0kg VS/(m³·d) 时,产气量明显下降,然后测定发现 VFA 上升过高,在 6300mg/L 的高位运行,有明显酸化迹象,容积负荷过高。考虑到本试验的一个重要目的:尽量不投加任何碱性物质,考察其经济可行性。发现厌氧系统出问题后,并未马上用 NaHCO₃ 调节系统内部 pH 值,而是尝试停止进料 2d,即是图中的

负荷变成 0。随后采用容积负荷 $1.0 \sim 1.5 \text{ kg VS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 继续进料,厌氧系统恢复稳定,单位容积日产气量在 $1.15 \sim 1.92 \text{ L}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 之间变化。

由图 3 观察可知,反应启动阶段初期气体中甲烷含量约 23%,然后随着容积负荷的增大其甲烷含量逐步提升到 65%左右。当容积负荷升到 $3.0 \text{ kg VS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的时候,气体甲烷含量开始有着明显下降的趋势,最低降至 28.3%。甲烷含量明显降低的原因:容积负荷率过高,导致厌氧系统内 VFA 的升高,抑制产甲烷菌活性影响了厌氧生化过程。停止进料 2d 后,采用容积负荷 $1.0 \sim 1.5 \text{ kg VS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 继续进料,甲烷的含量恢复稳定在 48%~58.3%。

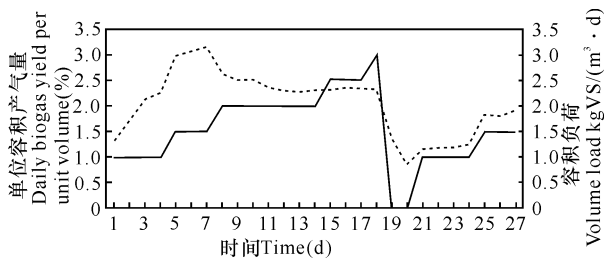


图 2 单位容积日产气量与容积负荷的关系

Fig. 2 Relationship between the daily biogas yield per unit and volume load in the making experiment

.....: 单位容积产气量; ——: 容积负荷。

.....: Daily biogas yield per unit volume; ——: Volume load kg VS.

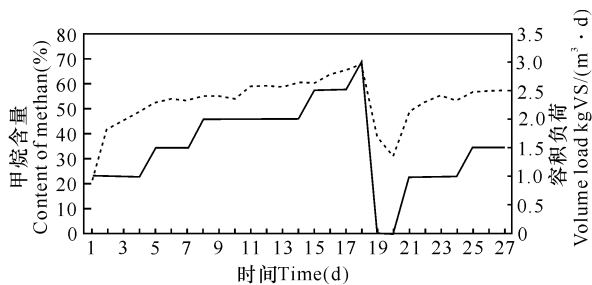


图 3 甲烷含量与容积负荷的关系

Fig. 3 Relationship between the methane content and volume load in the making experiment

.....: 甲烷含量; ——: 容积负荷。

.....: Content of methane; ——: Volume load kg VS.

2.2 CSTR 反应器启动阶段的 pH 值

反应器厌氧处理的 pH 值范围一般指反应器内部反应区的 pH 值,该 CSTR 反应器的 pH 值可以认为是反应器出液的 pH 值。一般厌氧过程,适宜的 pH 值维持在 $6.5 \sim 7.8$ 范围,当 pH 值偏离该范围的话,产甲烷速率会出现急剧下降的现象^[9]。

该 CSTR 反应器启动期间厌氧系统内部的 pH 值与容积负荷变化曲线见图 4。由图 4 观察可知,在厌氧反应器启动开始前,接种污泥与酒糟混合后的 pH 值为 7.35。启动初期由于接种污泥是按高接种

率来配比的,污泥在物料中有很高比率,而整个物料的水解酸化反应刚开始,厌氧系统的 pH 值在前 2~4d 先升高是正常的,反应 4d 后 pH 值回落逐渐平稳,第 1~18d 的 pH 值在 $6.58 \sim 7.32$ 之间变化,处于厌氧消化的最适宜 pH 值范围($6.5 \sim 7.8$)。直到第 19d 容积负荷增加到 $3.0 \text{ kg VS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,pH 值明显下跌到 6.4。分析其原因:当容积负荷过大的时候,厌氧系统内有机酸明显累积,出现酸化的迹象,导致 pH 值迅速下降。停止进料 2d 后,采用容积负荷 $1.0 \sim 1.5 \text{ kg VS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 继续进料,pH 值开始回升,第 21~27d pH 值在 $6.83 \sim 7.16$ 变化。总体上来说,当容积负荷在 $1.0 \sim 2.5 \text{ kg VS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 范围,随着容积负荷较快增长,厌氧系统的 pH 值并没有出现明显的下降趋势,整个启动过程中系统具备了较好的缓冲性能,能为产甲烷菌群的生长和活性创造有利条件。

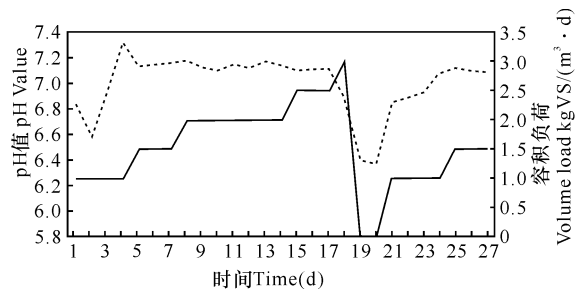


图 4 pH 值与容积负荷的关系

Fig. 4 Relationship between the pH and volume load in the making experiment

.....: pH 值; ——: 容积负荷。

.....: pH value; ——: Volume load kg VS.

2.3 CSTR 反应器启动阶段的 VFA 值

该 CSTR 反应器启动期间厌氧系统内部的 VFA 值与容积负荷变化曲线见图 5。由图 5 观察可知,在厌氧反应器启动前,接种污泥与酒糟混合后的 VFA 值为 $915 \text{ mg}/\text{L}$ 。反应器启动初期由于接种污泥是按高接种率来配比的,即污泥占物料的大部分,整个物料的水解酸化反应刚开始,VFA 值在第 2~4d 先降低。从启动进料到暂停进料为止,VFA 值在 $760 \sim 1078 \text{ mg}/\text{L}$ 之间变化,处于厌氧消化的最适宜 VFA 值范围($600 \sim 1200 \text{ mg}/\text{L}$)。直到第 19d 容积负荷增加到 $3.0 \text{ kg VS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,VFA 值明显的增加到 $6300 \text{ mg}/\text{L}$ 。分析其原因:当容积负荷过大的时候,厌氧系统内有机酸明显累积,导致 VFA 迅速上升。停止进料 2d 后,采用容积负荷 $1.0 \sim 1.5 \text{ kg VS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 继续进料,VFA 值随之降下来,第 21~27d VFA 值稳定维持在 $1021 \sim 1078 \text{ mg}/\text{L}$ 。

2.4 CSTR 反应器启动阶段的出液 COD

CSTR 反应器属于全混合反应器,假设其处于完

全混合状态,近似认为 $COD_{出液} = COD_{反应器内部混合液}$ 。因出液的悬浮物含量过高,导致其 COD 值难以测出,所以把出液离心后的上清液 COD 来表示反应器内部处理废水有机物质的变化情况。

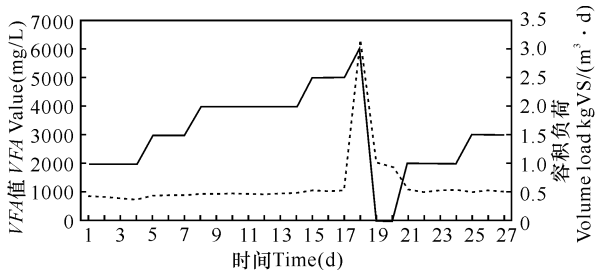


图5 VFA 值与容积负荷的关系

Fig. 5 Relationship between the VFA and volume load in the making experiment

.....: VFA; ——: 容积负荷。

.....: VFA; ——: Volume load kgVS.

该 CSTR 反应器启动期间的出液 COD 与容积负荷变化曲线如图 6。由图 6 观察可知,启动初期作为初始底物的混合物料 COD 浓度为 4870mg/L。因为启动初期接种污泥的比率高,混合物料中的液体 COD 迅速消耗,前 2d 的出液 COD 值迅速下降,反应到第 2d 的时候出液 COD 值降至 1809mg/L。随着容积负荷的不断增加,出料 COD 值逐渐升高,直到第 19d 容积负荷增加到 3.0kg VS/(m³·d)时,出液 COD 值迅速增到 16098mg/L。停止进料 2d 后,采用容积负荷 1.0~1.5kg VS/(m³·d)继续进料,出液 COD 值随之降下来,稳定维持在 6000mg/L 左右。

该 CSTR 反应器启动期间的出液 COD 去除率与容积负荷变化曲线如图 7。由图 7 观察可知,启动初期接种污泥的比率高,混合物料中的液体 COD 迅速消耗,COD 去除率比较高,前 2 天的 COD 去除率上升,反应到第 2d 的时候 COD 去除率升至 93.7%。随着容积负荷的不断增加,COD 去除率逐渐降低,直到第 19d 容积负荷增加到 3.0kgVS/(m³·d)时,COD 去除率迅速降到 43.5%。停止进料 2d 后,采用容积负荷 1.0~1.5kg VS/(m³·d)继续进料,COD 去除率随之上升,稳定维持在 80%左右。

由图 6、图 7 可见一个重要变化规律:启动阶段由于进料有机容积负荷是较快速递增的,出液 COD 在启动初期 2~3d 有短暂的下降后一直稳步递增,而 COD 去除率在启动初期 2~3d 有短暂的上升后一直稳步递减。即出液 COD 的总趋势是随着容积负荷增大而增大,COD 去除率的总趋势随着容积负荷增大而降低。分析其原因有 2 个:①CSTR 反应器采用半分批式启动,进料容积负荷一直比较快速递增的,而

污泥相对的比率一直在下降,系统中有机物的累积速度超过了微生物的降解速度,导致反应器内发酵液 COD 浓度增加、COD 去除率降低。②酒糟的厌氧消化反应包括液体消化和固体消化,液体的厌氧消化速度快于固体。固体有机物中经过厌氧后,不溶性的大分子有机物分解成可溶性的有机物,即颗粒状可见物转化成溶液的均质,如各种挥发性脂肪酸 VFA 等,导致反应器内发酵液 COD 浓度增加、COD 去除率降低。

至于 CSTR 反应器的最终出液 COD 值为 6000mg/L 左右,COD 去除率为 80%左右。考虑到采用半分批式启动方案,即容积负荷是一直递增的,在容积负荷 1.0~3.0kg VS/(m³·d)每天投加酒糟原料,一直加至预设计好的反应容积,而且投加的酒糟原料是全糟类型,不是过滤清液。因此,CSTR 反应器每天投加酒糟物料(COD 浓度为 28500mg/L),厌氧反应后的最终出液 COD 值稳定维持在 6000mg/L 左右,COD 去除率 80%左右,系统并未出现明显的抑制现象,处理效果是可以的。

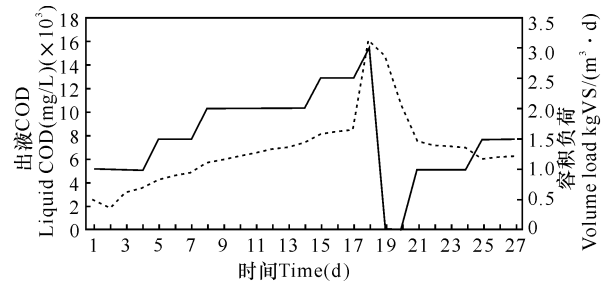


图6 COD 与容积负荷的关系

Fig. 6 Relationship between the COD and volume load in the making experiment

.....: 出液 COD; ——: 容积负荷。

.....: Liquid COD; ——: Volume load kgVS.

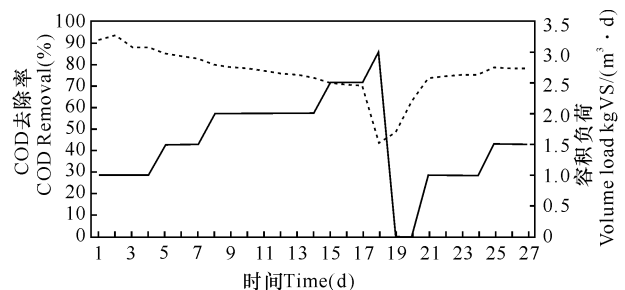


图7 COD 去除率与容积负荷的关系

Fig. 7 Relationship between the COD removal and volume load in the making experiment

.....: 出液 COD; ——: 容积负荷。

.....: Liquid COD; ——: Volume load kgVS.

3 结论

本实验 CSTR 反应器以较高接种比率的接种污

泥,在中温(35℃下)条件下采用逐步递加的低负荷半分批式启动,初始容积负荷为 1.0kg VS/(m³·d),且保持容积负荷的增幅为 0.5kg VS/(m³·d)。当容积负荷在 1.0~2.5kg VS/(m³·d),反应器内厌氧系统的 pH 值、VFA、产气量、COD_{出液} 等参数稳定处于合理的变化范围,整个厌氧系统并未出现明显的抑制现象。说明采用低负荷半分批式启动方式进行 CSTR 反应器启动是可行的。国内大部分高效厌氧反应器处理白酒酒糟废水一般偏向于采用分离渣后处理的方式,后续处理成本大。而我们应用 CSTR 反应器的半分批式启动采用全糟处理,提高了糟渣的利用率及沼气产量,降低了反应器启动的成本。

实验中还发现,CSTR 反应器采用半分批式启动,只要严格控制预定的低负荷进料,不需要对启动过程中所投加酒糟原料的 pH、碱度等进行调节,也无需向启动过程中的 CSTR 反应器中投加任何碱性物质,即可顺利实现该 CSTR 的平稳启动。常规厌氧处理白酒酒糟废水时一般需要大量投加碱性物质,以维持反应器内适宜的 pH 值。而投加碱性物质的运行费用昂贵,直接影响到厌氧处理的经济可行性。而本文 CSTR 反应器的半分批式启动,很大程度上降低了反应器启动的成本,探索了处理酒糟废水的经济可行性。

参考文献:

- [1] 竹鸠直树(日),黄玉莲. 烧酒糟的功能性和糟的处理[J]. 食品与发酵科技,2009,45(1):69-74.
- [2] 赵永生,洗萍. 屠宰废水预处理后的 SBR 工艺处理工程[J]. 广西科学院学报,2008(4):267.
- [3] 李建政,叶菁菁,王卫娜,等. 制糖废水 CSTR 甲烷发酵系统的污泥驯化与运行特征[J]. 科技导报,2008,26(10):55-59.
- [4] 林伟华,蔡昌达. CSTR-SBR 工艺在畜禽废水处理中的应用[J]. 环境科学,2003,27(7):13.
- [5] 冯旭东,戴猷元. 取代苯胺的生物降解性研究[J]. 水处理技术,2002,28(5):266-268.
- [6] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999:54.
- [7] 戚以政,汪叔雄. 生物反应动力学与反应器[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [8] VDI 4630: Fermentation of organic materials-characterization of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests[S]. Germany:2006.
- [9] Dague R R. Anaerobic activated sludge[J]. Water Pollution Controlled,1996,38(2):220-226.

(责任编辑:尹 闯)

(上接第 334 页 Continue from page 334)

- [23] Hu M, Yu H L, Wei F D, et al. Citrate-capped Mn-moidified CdSe/CdS quantum dots as luminescent probes for levodopa detection in aqueous solution[J]. Spectrochimica Acta Part A,2012(91):130-135.
- [24] 陈波,曾娴,戴燕,等. 镉化碲纳米晶荧光猝灭法测定痕量铜[J]. 分析化学学报,2005,21(6):633-635.
- [25] 赖艳,钟萍,俞英. 新型量子点的合成及荧光法测定痕量铜[J]. 化学试剂,2006,28:135-138.
- [26] Emril M A, Zheng Y G. Ultrasensitive Pb²⁺ diction by glutathione capped quantum dots[J]. Anal Chem,2007,79(24):9452-9458.
- [27] Zhao Q, Rong X L, Ma H B, et al. Dithizone functionalized CdSe/CdS quantum dots as turn-on fluorescent probe for ultrasensitive detection of lead ion[J]. Journal of Hazardous Materials,2013,250-251:45-52.
- [28] 侯明,沈坤,熊玲. CdTe/CdS 量子点荧光探针测定痕量汞[J]. 广西科学院学报,2010;6(3):319-322.

(责任编辑:尹 闯)