

分析测试

一种高选择性 Al^{3+} 荧光探针的合成及其性能研究

李中燕, 刘可翔, 杨芊之, 杨雨馨, 袁霖*

(湖南科技学院化学与生物工程学院, 湖南 永州 425199)

摘要:以间苯二甲酰肼和 2-吡啶甲醛为原料合成了一种新型席夫碱荧光探针 L, 对其结构进行了 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 表征。光谱分析实验结果显示, 探针 L 对 Al^{3+} 具有高效的选择性识别和抗离子干扰性。 Al^{3+} 浓度在 0~12 $\mu\text{mol/L}$ 范围内与荧光强度呈现出良好的线性关系, 检出限为 0.202 $\mu\text{mol/L}$, 远低于我国对饮用水中 Al^{3+} 的限量要求(7.41 $\mu\text{mol/L}$)。同时, Job 曲线证实探针 L 与 Al^{3+} 以摩尔比 1:1 络合, 结合常数为 7.33×10^4 。以硫酸奎宁为标准参比物质, 测得 L- Al^{3+} 配合物在最大荧光激发波长 366 nm 处的荧光量子产率为 5.7%。同时探针 L 可以对实际水样中的 Al^{3+} 进行检测, 表明此探针在检测环境中的 Al^{3+} 方面具有潜在的应用价值。

关键词:席夫碱; 荧光探针; 铝离子; 荧光量子产率; 识别检测

中图分类号: O625.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)01-0254-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.045

Synthesis and properties of a highly selective fluorescent probe for Al^{3+}

LI Zhong-yan, LIU Ke-xiang, YANG Qian-zhi, YANG Yu-xin, YUAN Lin*

(School of Chemistry and Biological Engineering, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou 425199, China)

Abstract: A novel Schiff base fluorescent probe L is synthesized from isophthalic hydrazide and 2-pyridinecarboxaldehyde, and characterized by means of ^1H NMR and ^{13}C NMR. The results from spectral analysis show that probe L is efficient selective and sensitive to Al^{3+} . The detection limit of probe L for Al^{3+} is 0.202 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, which is far lower than China's requirement for the limit value of Al^{3+} content in drinking water (7.41 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). There is a good linear relationship between the fluorescence intensity of probe L and the concentration of Al^{3+} in the range of 0 to 12 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Meanwhile, the Job plot reveals that probe L complexes with Al^{3+} in a molar ratio of 1:1. Taking quinine sulfate as standard reference material, it is determined that the fluorescence quantum yield of L- Al^{3+} complex is 5.7% at the maximum fluorescence excitation wavelength of 366 nm. At the same time, probe L can detect Al^{3+} in actual water samples, indicating that this probe has potential application value in the detection of Al^{3+} in the environment.

Key words: Schiff base; fluorescent probe; aluminum ion; fluorescence quantum yield; identification detection

铝制品广泛运用于食品及药品包装行业, 含铝食品添加剂常用于面制品及糕点制作中, 然而铝元素并不是人体必需元素, 当人体中铝含量过多时, 会诱发痴呆、贫血、肌肉萎缩、阿尔茨海默病、帕金森病、骨关节病等疾病^[1-4]。环境中存在过量铝时也会导致水生生物死亡、抑制植物生长^[5-7]。目前测定铝离子的方法有原子吸收光谱法、电化学分析法、电感耦合等离子体法等^[8]。在众多检测方法中, 荧光探针由于具有选择性好、灵敏度高、操作简单和可实时在线检测等优点而备受关注。因此研制出能检

测环境及人体当中 Al^{3+} 的荧光探针具有重要意义。目前用于检测铝离子的荧光探针种类主要区别在于荧光基团的不同, 包括罗丹明类、香豆素类、氟硼二吡咯(BODIPY)类等^[9-11], 但是有着分子质量大、分子结构复杂、合成复杂等问题, 研究能够克服这些问题的铝离子荧光探针依然很有必要。

席夫碱是一类含有碳氮双键($\text{C}=\text{N}$)的有机物, 合成简便、易修饰、配位能力好, 通过引入 N、O、S 等给电子原子可以增强与金属离子的配位能力, 在引入荧光基团后便可对金属离子进行检测。席夫

收稿日期: 2022-01-27; 修回日期: 2022-11-08

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2021JJ30291); 湖南省教育厅科研项目(21A0518, 21C0691); 永州市指导性科技计划项目(2021); 湖南省大学生创新创业训练计划项目(湘教通[2021]197号-3585); 湖南科技学院大学生创新创业训练计划项目(2021); 湖南科技学院化学工程与技术应用特色学科(2019)

作者简介: 李中燕(1987-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为有机合成反应及分子设计; 袁霖(1984-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为有机合成反应及分子设计, 通讯联系人, tcy1431102@163.com。

碱与金属离子结合形成配合物后会增强或淬灭荧光,从而可作为荧光探针选择性识别金属离子,当荧光强度与金属离子浓度呈现一定线性关系后,便可对金属离子进行定量检测。目前席夫碱已经实现了对 Ag⁺、Hg²⁺、Mg²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 等离子的检测^[12-14],在医学、环境方面检测金属离子具有较大的应用价值。而在铝离子检测方面,虽然有一些文献报道^[16-17],但存在探针分子结构及合成复杂等问题。

本研究通过缩合反应在间苯二甲酰肼两端对称地连接上 2 个 2-吡啶甲醛基团,得到选择性识别 Al³⁺ 的探针 L。通过荧光光谱实验研究了探针识别 Al³⁺ 的抗干扰性、线性关系,通过等摩尔连续变化法实验确定了探针与 Al³⁺ 的配位比。

1 实验部分

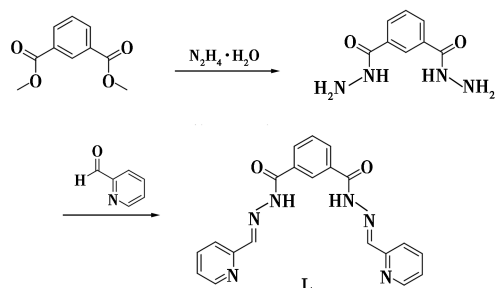
1.1 试剂与仪器

间苯二甲酸二甲酯、体积分数为 80% 的水合肼、2-吡啶甲醛、无水乙醇、氯化钠、氯化钾、氯化钙、氯化锌、氯化铝、二水合氯化铜、六水合氯化钴、二水合氯化锡、六水合氯化铬、硝酸银、硝酸钡、硝酸铅、九水合硝酸铁,均为分析纯,上海泰坦科技股份有限公司。

AVANCE III HD400 核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;RF-6000 荧光分光光度计,日本 SHIMADZU 公司。

1.2 方法

探针 L 合成路线如下所示:



取 0.79 g (4.0 mmol) 间苯二甲酸二甲酯溶于 20 mL 无水乙醇当中,加入过量的 80% 水合肼,在 80℃ 下反应 24 h,反应完成后,静置至室温,浓缩、抽滤、烘干,得到白色固体 0.74 g,即中间产物间苯二甲酰肼,产率为 93.7%。¹HNMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 9.82 (s, 2H, NH), 8.26 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, ArH), 7.92 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 2H, ArH), 7.53 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, ArH), 4.54 (s, 4H, NH₂)。 ¹³CNMR (101 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 165.90, 134.01, 129.75,

128.88, 126.51。ESI-MS, *m/z*: 195.21 [M+H]⁺。

取 0.58 g (3.0 mmol) 间苯二甲酰肼溶解于 20 mL 无水乙醇中,移取 590 μL (6.2 mmol) 2-吡啶甲醛,在 80℃ 下反应 6 h,反应完成后,静置至室温,浓缩、抽滤、烘干,得到白色固体 1.05 g,即探针 L,产率为 94.1%。¹HNMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 12.25 (s, 2H, NH), 8.64 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, CH), 8.52 (d, *J* = 8.3 Hz, 3H, ArH, PyH), 8.24~8.11 (m, 2H, PyH), 8.02 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, PyH), 7.97~7.86 (m, 2H, ArH), 7.75 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, ArH), 7.45 (dd, *J* = 7.2, 5.3 Hz, 2H, PyH)。 ¹³CNMR (101 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 163.23, 153.64, 150.05, 148.96, 137.41, 134.03, 131.63, 129.44, 127.56, 125.00, 120.50。ESI-MS, *m/z*: 373.42 [M+H]⁺。

1.3 光谱性质测试

探针 L 以 DMSO 为溶剂配制成 2 mmol/L 的探针储备液。以乙醇为溶剂,配制 Al³⁺、Cr³⁺、Fe³⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Sn²⁺、Ba²⁺、Pb²⁺、Ca²⁺、Ag⁺、Na⁺、K⁺ 的储备液 (2 mmol/L)。缓冲溶液以超纯水为溶剂配制 0.1 g/L 的 HEPES 溶液,并用 1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节至 pH 7.23。检测体系为 EtOH-H₂O (9:1, V/V, pH = 7.23)。

在光谱测量前,移取 20 μL 探针储备液 (2 mmol/L),加入适量的金属离子缓冲溶液,然后加入乙醇定容至 2 mL。荧光光谱与紫外-可见吸收光谱均在室温下测定;荧光光谱激发波长 λ_{ex} = 366 nm,发射波长 λ_{em} = 375~600 nm,激发/发射狭缝宽度为 3 nm/3 nm。

2 结果与讨论

2.1 探针 L 与 L+Al³⁺ 的紫外-可见吸收光谱

探针 L 中的 C=N 键与吡啶环中的 N 均易与 Al³⁺ 配位络合,增强了分子的刚性,导致探针 L 光谱性质发生变化。紫外-可见吸收光谱 (图 1) 显示,在

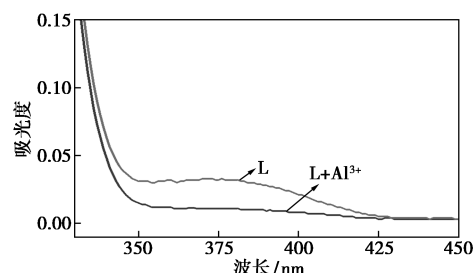


图 1 探针 L 与 L+Al³⁺ 的紫外-可见吸收光谱

EtOH-H₂O(9:1, V/V, pH=7.23) 环境下, 探针 L 在 371 nm 处没有吸收带, 随着 Al³⁺ 的加入, 371 nm 处出现了新的吸收带, 表明探针 L 与 Al³⁺ 发生了络合, 原因可能是探针 L 与 Al³⁺ 络合后, 阻止 L 中的 C=N 键发生异构化, 使得分子的刚性和体系的共轭程度增加。

2.2 探针 L 与 L+Al³⁺ 的荧光光谱

在 EtOH-H₂O(9:1, V/V, pH=7.23) 环境下, 测试了不同金属离子对探针 L 荧光光谱的影响。由图 2 可知, 探针 L 本身几乎没有荧光, 只有加入 Al³⁺ 时, 446 nm 处的荧光强度大幅增强, 原因可能是探针 L 与 Al³⁺ 络合, 阻碍了探针 L 的异构化, 使得分子刚性增强, 形成螯合型荧光增强。在相同条件下, 向探针 L 溶液中加入其他金属离子时, 探针 L 没有明显变化, 说明能够对 Al³⁺ 进行识别检测。

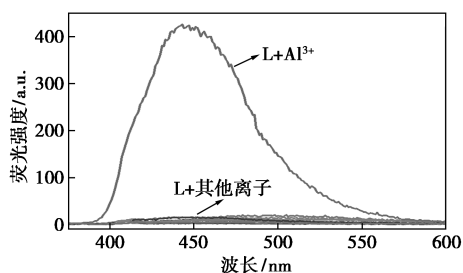


图 2 不同金属离子对探针 L 荧光光谱的影响

探针的灵敏度是一项重要的评价指标, 为此进行了荧光滴定实验(图 3)。结果表明, 在 0~20 μmol/L 范围内, 体系的荧光强度随着加入的 Al³⁺ 浓度的升高不断增强, 在 Al³⁺ 浓度超过 16 μmol/L 后, 446 nm 处的荧光强度没有明显变化。另外, 从图 4 可以得知, 在 0~12 μmol/L 范围内, Al³⁺ 浓度与荧光强度呈现良好的线性关系 ($R^2 = 0.9828$), 同时求出最低检出限为 0.202 μmol/L, 远低于世界卫生组织以及我国对饮用水中 Al³⁺ 的限量要求(7.41 μmol/L)^[16], 表明探针 L 对 Al³⁺ 具有较高的灵敏度。

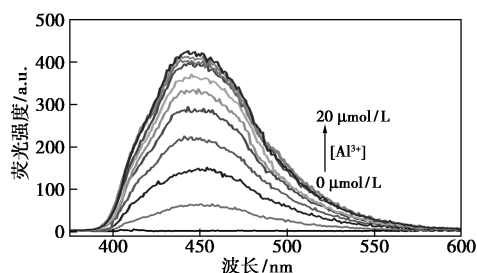


图 3 加入不同浓度 Al³⁺ 后探针 L 的荧光光谱

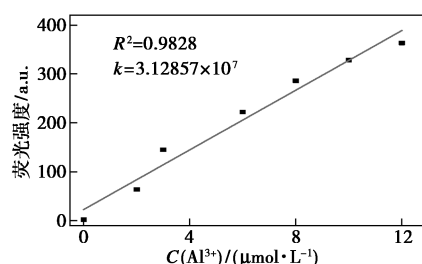


图 4 探针 L 在 446 nm 处荧光强度与 Al³⁺ 浓度的线性关系

2.3 离子选择性和抗干扰性

考察了采用探针 L 检测 Al³⁺ 的选择性(图 5)。在探针 L 体系中分别加入 Al³⁺、Cr³⁺、Fe³⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Sn²⁺、Ba²⁺、Pb²⁺、Ca²⁺、Ag⁺、Na⁺ 和 K⁺, 结果显示, 除了 Al³⁺, 其他离子均不能使探针 L 的荧光强度显著增强, 这说明探针 L 对 Al³⁺ 有特异性响应。另外, 还进行了离子共存干扰实验(图 5), 结果表明, 除了 Cu²⁺ 和 Co²⁺, 在其他离子存在下, 荧光强度变化不明显。即使 Cu²⁺ 和 Co²⁺ 会降低体系的荧光强度, 但依然具有较强的荧光强度, 分别是探针 L 荧光强度的 78 和 123 倍, 说明其他离子的存在并未产生明显干扰, 探针 L 依然能有效地选择性识别检测 Al³⁺。

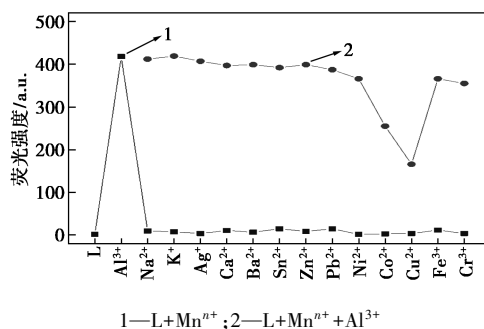


图 5 探针 L 对金属离子的选择性以及 Al³⁺ 与其他金属离子共存时, L 在 446 nm 处的荧光强度

2.4 pH 对荧光强度的影响

环境的酸碱性能影响探针的识别能力, 为此测试了不同 pH 对探针 L 识别 Al³⁺ 性能的影响(图 6), 缓冲体系为 HEPES 缓冲液。从图 6 中可以看出, pH 的改变对 L 的荧光强度几乎没有影响。在 pH=7.23 时, L+Al³⁺ 体系的荧光强度最强, 当 pH=7.0~8.0 时 L+Al³⁺ 体系荧光强度变化不大。当 pH<7.0 或 pH>8.0 时, 体系的荧光强度明显降低。原因可能是在强酸性环境下, 探针 L 的 C=N 基团会分解, 失去配位能力, 而在碱性环境下 Al³⁺ 会形成 Al(OH)₃, 两者都不利于探针 L 与 Al³⁺ 的络合, 因此

选择测试条件为 pH=7.23。

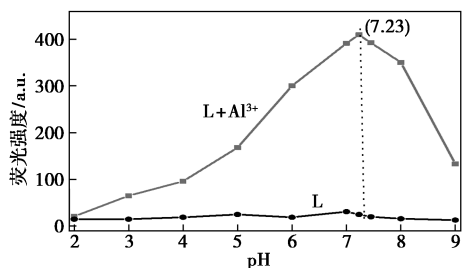


图6 pH对探针L和L+Al³⁺体系荧光强度的影响

2.5 探针L与Al³⁺的结合模式

利用等摩尔连续变换法测定探针L与Al³⁺的Job's plot曲线(图7),结果表明探针L与Al³⁺的结合比为1:1。

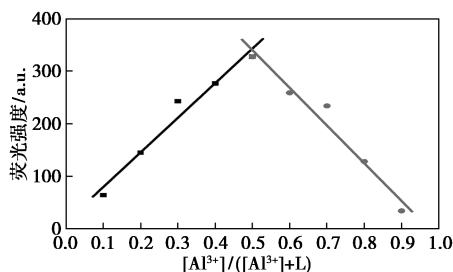


图7 探针L与Al³⁺结合比测定曲线
([L]+[Al³⁺]=20 μmol/L)

Benesi-Hildebrand方程(图8)显示,1/(F-F₀)与1/[Al³⁺]具有良好的线性关系(R²=0.99165),说明探针L与Al³⁺以1:1的方式络合,同时可求出L与Al³⁺的结合常数为7.33×10⁴ L/mol,与文献值范围(10³~10⁹ L/mol)相吻合^[18]。

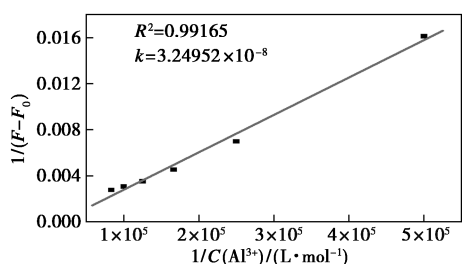


图8 Benesi-Hildebrand方程测L-Al³⁺结合常数

2.6 L-Al³⁺配合物荧光量子产率的测量

荧光量子产率(QY):荧光物质吸光后发射的光子数与所吸收的激发光的光子数之比。荧光物质的荧光量子产率的计算公式如下所示:

$$QY_x = QY_{ref} (I_x/I_{ref}) (A_{ref}/A_x) (n_x^2/n_{ref}^2)$$

其中,x代表待测荧光物质;ref代表参比物质;I代表待测物质和参比物质的积分荧光强度;A代表待

测物质和参比物质对该波长激发光的吸光强度;n代表待测物质和参比物质所在溶液的折光率。

同时注意,配制适当浓度的待测液和参比物质溶液,使得两者的吸光度相近且不大于0.05,以消除自吸收的影响。

待测物L-Al³⁺配合物的最大激发波长和发射波长范围分别为366 nm和375~600 nm,与硫酸奎宁的最大激发波长(350 nm)和发射波长范围(400~600 nm)非常接近,所以选择硫酸奎宁作为标准参比物质。硫酸奎宁在0.1 mol/L H₂SO₄中的量子产率为54%^[19]。硫酸奎宁和L-Al³⁺配合物荧光量子产率如表1所示。

表1 硫酸奎宁和L-Al³⁺配合物的荧光量子产率

硫酸奎宁					L-Al ³⁺			
λ _{ex} / nm	I ^①	A	QY	QY/ QY ₃₅₀	λ _{ex} / nm	I	A	QY
330	456262	0.042	51%	0.94	355	28212	0.030	4.6%
335	506016	0.047	50%	0.93	360	34238	0.032	5.3%
340	557379	0.051	51%	0.94	366	36855	0.032	5.7%
345	591640	0.052	53%	0.98	370	35273	0.033	5.3%
350	603201	0.052	54%	1.99	375	34215	0.032	5.3%
355	572285	0.048	56%	1.04	380	34066	0.032	5.2%
360	517514	0.042	57%	1.06	385	33210	0.030	5.4%

注:①硫酸奎宁和L-Al³⁺配合物的积分范围均为385~600 nm。

由表1可知,在激发波长330~360 nm范围内,硫酸奎宁的荧光量子产率均在50%左右,大致相同。L-Al³⁺配合物在激发波长355~385 nm范围内的荧光量子产率基本一致,均在5%左右,在最大激发波长366 nm处,荧光量子产率为5.7%,这表明L-Al³⁺配合物是一种较强的荧光化合物,探针L具有检测Al³⁺的潜在应用价值。

2.7 试剂水样中Al³⁺的检测

采用探针L对自来水和潇水河水中的Al³⁺进行了测定,结果见表2。其中,自来水的加标回收率为

表2 自来水和潇水河水中Al³⁺的检测

水样	加入量/ (μmol·L ⁻¹)	测得量/ (μmol·L ⁻¹)	回收率/ %	相对标准偏差 (n=5)/%
自来水	0	—	—	—
	4.00	4.08	102.0	1.36
	8.00	7.91	98.7	1.12
	12.00	12.14	101.2	1.95

续表

水样	加入量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	测得量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %	相对标准偏差 ($n=5$)/%
潇水河水	0	—	—	—
	4.00	4.19	104.9	1.57
	8.00	8.05	100.2	1.23
	12.00	12.25	103.1	2.15

98.7%~102.0%,潇水河的加标回收率为 100.2%~104.9%,相对标准偏差(RSD)均小于 5%,说明该探针可用于实际水样中 Al^{3+} 的检测。

3 结论

以间苯二甲酰肼和 2-吡啶甲醛为原料合成了一种新型席夫碱 Al^{3+} 荧光探针 L。光谱分析实验结果表明,在 0~12 $\mu\text{mol/L}$ 范围内, Al^{3+} 浓度与荧光强度具有良好的线性关系,检出限为 0.202 $\mu\text{mol/L}$ 。同时,Job 曲线证实探针 L 与 Al^{3+} 以摩尔比 1:1 络合,结合常数为 7.33×10^4 。以硫酸奎宁为标准参比物质,L- Al^{3+} 配合物在最大荧光激发波长 366 nm 处的荧光量子产率为 5.7%。将此探针用于水样中 Al^{3+} 的识别检测具有高效的选择性识别和离子抗干扰性,在检测环境中的 Al^{3+} 方面具有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] Exley C. The toxicity of aluminium in humans [J]. *Morphologie*, 2016, 100(329): 51-55.
- [2] Altschuler E. Aluminum-containing antacids as a cause of idiopathic Parkinson's disease [J]. *Medical hypotheses*, 1999, 53(1): 22-23.
- [3] Kepp K P. Bioinorganic chemistry of Alzheimer's disease [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(10): 5193-5239.
- [4] 杨春芳,伍慧方. 铝的毒性和来源研究进展 [J]. *轻工科技*, 2019, 35(1): 104-107.
- [5] Exley C, Chappell J S, Birchall J D. A mechanism for acute aluminium toxicity in fish [J]. *Journal of theoretical Biology*, 1991, 151(3): 417-428.
- [6] Rout G, Samantaray S, Das P. Aluminium toxicity in plants: A review [J]. *Agronomie*, 2001, 21(1): 3-21.
- [7] Yi M, Yi H, Li H, et al. Aluminum induces chromosome aberrations, micronuclei, and cell cycle dysfunction in root cells of *Vicia faba* [J]. *Environmental Toxicology*, 2010, 25(2): 124-129.
- [8] 肖乐勤. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中的铝 [J]. *光谱实验室*, 2006, 23(1): 66-68.
- [9] 侯淑华,曲忠国,钟克利,等. 一种苯并噻唑-罗丹明衍生物的合成及其对 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} 的识别 [J]. *有机化学*, 2016, 36(4): 768-773.
- [10] Zhou Z, Niu W, Lin Z, et al. A novel "turn-off" fluorescent sensor for Al^{3+} detection based on quinolinecarboxamide-coumarin [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020: 108168.
- [11] Shyap K S, Kumar A, Hira S K, et al. Recognition of Al^{3+} through the off-on mechanism as a proficient driving force for the hydrolysis of BODIPY conjugated Schiff base and its application in bio-imaging [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2019, 498: 119157.
- [12] 吴红梅,郭宇,曹建芳,等. 高灵敏度席夫碱镁离子荧光探针的合成及识别性能研究 [J]. *分析化学*, 2018, 46(3): 379-385.
- [13] 陈邦,王少静,宋战科,等. 一种用于活细胞中检测 Zn^{2+} 的蔡酚席夫碱类荧光探针 [J]. *无机化学学报*, 2017, 33(10): 1722-1730.
- [14] 董振明,王佳娜,张强,等. 新型双功能席夫碱荧光探针分别识别检测 Zn^{2+} 和 CN^- [J]. *分析化学*, 2018, 46(3): 354-367.
- [15] Kumar J, Sarma M J, Phukan P, et al. A new simple Schiff base fluorescence "on" sensor for Al^{3+} and its living cell imaging [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(10): 4576-4581.
- [16] 王宇斌,侯玲杰,葛金印,等. 检测 Al^{3+} 的席夫碱荧光探针的合成和性能研究 [J]. *分析化学*, 2018, 46(12): 1937-1944.
- [17] 喻艳超,冯俊凯,刘波,等. 一种 turn-on 型 Al^{3+} 光探针及其活体生物检测 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(12): 5422-5427.
- [18] Lee J, Kim H, Kim S, et al. Fluorescent dye containing phenolpyridyl for selective detection of aluminum ions [J]. 2013, 96(2): 590-594.
- [19] Feng T, Ai X, An G, et al. Charge-convertible carbon dots for imaging-guided drug delivery with enhanced in vivo cancer therapeutic efficiency [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(4): 4410-4443. ■
- [14] Mauret M, Paul E, Peutch-Costes E, et al. Application of experimental research methodology to the study of nitrification in mixed culture [J]. *Water Sci Technol*, 1996, 34(1/2): 245-252.
- [15] Randall C W, Buth D. Nitrite build-up in activated sludge resulting from temperature effects [J]. *Water Pollut Control Federation*, 1984, 56(9): 1039-1044.
- [16] 吴华财,李拓,蒋任飞,等. 冬季低温条件下城区河道水质净化处理现场工程试验研究 [J]. *珠江现代建设*, 2020, (1): 22-25.
- [17] 郑建国,李林宝. 低温 A/O-MBR 工艺启动试验研究 [J]. *环境工程*, 2011, (S1): 434-437.
- [18] 张晨,高凤,王俊. A²/O 工艺脱氮除磷影响因素分析 [J]. *生物技术世界*, 2014, (3): 22-22.
- [19] Zhong J, Fan C, Liu G, et al. Seasonal variation of potential denitrification rates of surface sediment from Meiliang Bay, Taihu Lake, China [J]. *环境科学学报: 英文版*, 2010, (7): 961-967.
- [20] 侯红娟,王洪洋,周琪. 进水 COD 浓度及 C/N 值对脱氮效果的影响 [J]. *中国给水排水*, 2005, (12): 19-23.
- [21] 薛涛,车淑娟,张朋川,等. 提高 MBR 工艺反硝化碳源利用率的研究 [J]. *中国给水排水*, 2017, 33(7): 97-99, 104. ■

(上接第 253 页)