

固相萃取-高效液相色谱-质谱联用法检测 环境水样中五种持久性有机污染物

罗黄世,覃国飞,王 献

(中南民族大学化学与材料科学学院分析化学国家民委重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:持久性有机污染物(POPs)是指能通过环境降解,持久存在于各种大气、残留物、土壤、水及生物体内,通过生物食物链累积,并对人类健康造成有害影响的化学物质。本文建立了固相萃取(SPE)和高效液相色谱-质谱联用分析方法(HPLC-MS),同时定量测定环境水样中全氟辛酸(PFOA)、全氟辛磺酞酸(PFOS)、全氟己酸(PFHA)、双酚 A(BPA)、3-羟基-四溴联苯醚(3-OH-BDE-47)5 种持久性有机污染物。该方法在 1~1 000 ng·mL⁻¹ 的范围内具有良好的线性关系,检测限在 1~8 ng·L⁻¹,水样加标回收率为 93.2%~110.1%,相对标准偏差(RSD)为 2.7~9.1%,可以满足复杂水样中相关 POPs 的分析检测。

关键词:固相萃取;液相色谱-质谱联用;环境水样;全氟辛酸;全氟辛磺酞酸;全氟己酸;双酚 A;3-羟基-四溴联苯醚

中图分类号:U268.5+2

文献标识码:B

文章编号:1006-8759(2016)02-0042-04

DETERMINATION OF 5 PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS IN ENVIRONMENTAL WATER SAMPLES USING SOLID-PHASE EXTRACTION AND HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

LUO Huang-shi, QIN Guo-fei, WANG Xian

(College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities,
Wuhan 430074, China)

Abstract: POPs are organic compounds that are resistant to environmental degradation, having long half-lives in airs, sediments, soils, water or biota, and imposing potential significant impacts on human health through bioaccumulation. An analytical method was developed for the detections of 5 persistent organic pollutants (POPs), namely, perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), perfluorohexanoic (PFHA), bisphenol A (BPA), 3-hydroxy polybrominated diphenyl ether (3-OH-BDE-47) by solid-phase extraction (SPE) and high performance liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS). The samples were extracted in PS-DVB SPE columns, using methanol and acetonitrile as the eluent, and then concentrated

prior to the injection into HPLC-MS. The limits of detection (LODs) for the five compounds ranged from 1–8 ng·mL⁻¹ and the results showed good linear relationships from 1~1 000 ng·mL⁻¹. Recoveries of real water samples were obtained from 93.2 %~110.1 % and the relative standard deviations were in the range of 2.7~9.1 %. Hence, this developed method can satisfy the detection of these POPs in water samples with complex matrices.

Key words: SPE; HPLC-MS; Environmental water sample; PFOA; PFOS, PFHA; BPA; 3-OH-BDE-47

全氟化合物广泛应用于厨具、纺织、包装、皮革和灭火泡沫等工业领域^[1],大量研究表明在粉尘、空气、土壤等环境介质中均能检测到全氟类化合物的存在,且C-F共价键化合键能极高,不易降解,其免疫毒性、发育毒性、内分泌干扰毒性等潜在危害引起了人们的关注^[2-4]。其中全氟辛磺酞酸(PFOS)、全氟辛酸(PFOA)应用最为广泛,已于2009年作为需严格控制的新型持久性有机污染物(POPs)而被列入斯德哥尔摩公约^[5]。双酚A(BPA)主要用于生产聚碳酸酯、环氧树脂等高分子材料,是一种具有弱雌激素活性的内分泌干扰物^[6]。多溴联苯醚(PBDEs)是广泛使用的溴代阻燃剂,常作为添加型阻燃剂应用到复合材料中^[7]。这些持久性有机污染可以随着工业产品的广泛使用而迁移到环境介质及水体生物中,并逐步通过食物链富集最终到达人体^[8],因此对环境水样中持久性有机污染物的监控非常重要^[9]。

由于持久性有机污染物在环境水样中的含量很少,且环境水体中水质情况复杂,容易产生干扰,为了提高检测灵敏度排除干扰,需要对水样进行富集萃取等预处理。相对于传统的样品前处理技术,固相萃取(SPE)具有效率高、溶剂用量少等优点,且可同时完成样品富集与净化^[10,11]。本次实验使用的SampliQ PS-DVB是一种高度交联的聚苯乙烯-二乙烯基苯(PS-DVB)共聚物,具有大表面积(600 m²·g⁻¹)和高容量,尤其适用于提取那些在C18或C8吸附剂上保留不够的极性分析物。高效液相色谱-质谱联用法(HPLC-MS)是近年来发展起来的对有机物检测很有效的方法。高效液相色谱能够有效的将待测样品中的有机物成分分离开,而质谱能够对分离的有机物逐个分析,得到有机物分子量和浓度的信息。HPLC-MS可用于混合物分析,且谱图十分简洁,具有灵敏度高,信号强度高,分辨率高等特点。高效液相色谱-质谱联用法越来越多地用于环境中有机污染物的检测。

Cuirong Sun^[12]利用衍生化法结合液相色谱-质谱法(LC-MS)建立了检测水和土壤中全氟辛磺酞酸(PFOSF);Wendy Young^[13]用LC-MS法检测了牛奶中10种不同的全氟化合物的含量;Tollback J^[14]用LC-MS法对空气中溴代阻燃剂的含量进行了检测分析。

武汉市青山区是武汉的重工业区,有钢铁烧结厂、炼铁厂、炼钢厂、轧板厂等众多工厂,以武钢为例,它每年要排出冶炼废渣200多万吨,生产废液废气的大量排放加重了周围空气、土壤、水体环境的污染。工业区的水质样本复杂,有很多的干扰组分,适合使用固相萃取技术进行分离与富集。本文采用固相萃取法和高效液相与电喷雾-高分辨质谱联用(HPLC-ESI-Q TOF)技术,建立了一种简单、高效、便捷的分析方法,选取青山工业区河水水样作为检测样本,分离检测了环境水样中全氟辛酸、全氟辛磺酞酸、全氟己酸、双酚A、3-羟基-四溴联苯醚5种有机污染物(结构式见图1)的含量。

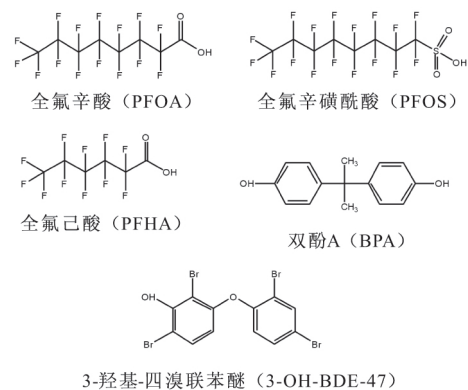


图1 五种持久性有机污染物的结构式

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

高效液相色谱仪(Agilent 1 200,美国安捷伦科技有限公司),四极杆飞行时间质谱仪(Agilent

6 520 Q-TOF MS, 美国安捷伦科技有限公司), Molelement 1 815 a 摩尔元素型超纯水机(上海摩勒科学仪器有限公司), 高速冷冻离心机(GL-20 M, 上海卢湘仪离心机仪器有限公司), 色谱柱(ZORBAX Eclipse XDB-C18, 美国安捷伦科技有限公司), 固相萃取小柱(Agilent SampliQPS-DVB 6 mL-500 mg, 美国安捷伦科技有限公司), 水浴氮吹仪(CM-12, 北京成萌伟业科技有限公司), 电子天平(FA1 004, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司)。

超纯水(18.25 M Ω)(Molelement 1 815 a 摩尔元素型超纯水机提供), 全氟辛酸(阿拉丁试剂, 分析纯), 全氟己酸(阿拉丁试剂, 纯度 $\geq 98\%$), 全氟辛磺酞酸(Sigma 公司, 溶解于甲醇, 分析纯, 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 双酚 A(阿拉丁试剂, 分析纯), 3-OH-BDE-47(美国 Accustandard 公司, 溶解于乙腈, 纯度 $\geq 98\%$, 50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 甲醇、乙腈(色谱纯, 美国 Waltman)。

1.2 色谱-质谱条件

待测水样由自动进样器直接进样, 进样量为 1 μL , 流动相为甲醇(C)与超纯水(A), 流速为 0.2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 梯度洗脱条件为: 0-30 min 10% ~ 90% C, 30 ~ 40 min 90% C, 40 ~ 60 min 90% ~ 10% C; 质谱的参数条件设置如下: 负离子模式, 干燥气温度为 300 $^{\circ}\text{C}$; 干燥气流速为 10 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 喷雾器压力为 30 psi, 裂解电压为 125 V, 毛细管电压为 3 500 V, 质谱扫描范围为 100~1 000 m/z 。

1.3 标准溶液配制

由于 PFOA、PFHA、BPA、3-OH-BDE-47 和 PFOS 都不溶于水, 且都能溶解于乙腈中, 故选取乙腈作为溶剂。准确称取 PFOA、PFHA、BPA 标准品各 0.0010 g, 配制成 1 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的母液备用。由于所用的 PFOS 和 3-OH-BDE-47 为给定浓度的药品, 所以取 PFOS(100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)40 μL , 3-OH-BDE-47 (50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)80 μL , 取 PFOA、BPA、PFHA(1 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)各 4 μL , 加乙腈定容为 4 mL 配制成 1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准母液。最终配得 1、2、4、6、8、10、20、40、60、80、100、200、400、600、800、1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 等一系列不同浓度的混合标准溶液, 依次进样检测。

1.4 环境水样的提取

取武汉市青山区某小河河水若干, 过滤去除

悬浮杂质备用。因混合液进行洗脱有更好的效果, 能提高萃取率, 萃取效果更好, 故选取乙腈与甲醇的混合溶液作为洗脱溶剂。先用 2 mL 乙腈, 2 mL 甲醇活化柱子, 再加入 5 mL 蒸馏水淋洗。待水流干后通空气 1 min, 加入 5 mL 过滤好的水样。待水样流净后取 1 mL 乙腈与 1 mL 甲醇混合作为洗脱剂, 分 2 次加入柱子中淋洗, 得到淋洗液, 用氮吹仪浓缩至 0.5 mL 以下, 加乙腈定容至 1 mL。将样品置于离心机 5 000 g 离心 10 分钟, 取上层清液进 HPLC-ESI-MS 检测。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线绘制

在上述实验条件下, 对 1~1 000 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 十六个浓度梯度的混合标准溶液进行 HPLC-MS 检测, 得到的色谱图如图 2 所示, 由图可看出 PFHA、PFOA、PFOS 有峰型较宽且有裂分, 这是因为它们的标准品有直链和直链同分异构体所致^[5], 本实验采用两个峰面积之和作为定量计算。根据峰面积对质量浓度进行线性拟合, 5 种化合物标准曲线方程及相关系数见表 1。信噪比不低于 10 时所对应各组分的定量检出限分别为: BPA1 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, PFOS2 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, PFOA4 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, PFHA 6 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 3-OH-BDE-478 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。从妍斌等^[16]采用金纳米粒子比色法检测 PFOS 检出限为 40 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 刘华良等^[17]采用高效液相色谱-荧光检测法测定饮用水中双酚 A 检出限为 2 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 与文献比较本方法有较高的灵敏度, 可以满足实验检测的需要。平行测试 4 次, 5 种持久性有机污染物峰面积的相对标准偏差在 0.4~4.1% 之间, 仪器精密度良好。线性范围较宽, 5 种待测物的浓度与峰面积有良好的线性关系, 四种化合物均达到了 0.99 以上, 仅 PFHA 为 0.97, 这可能是因为基线漂移较大、色谱峰较宽(图 2 peak 1)引起较大误差。

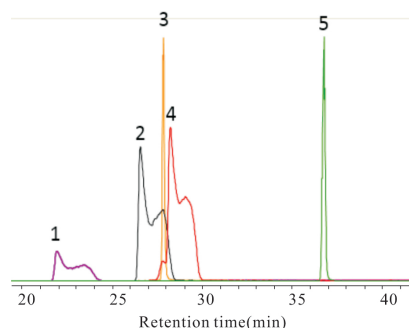


图2 五种有机污染物标准品的提取离子流

表1 5种 POPs 的保留时间,线性方程,相关系数,检出限

化合物	线性范围($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	保留时间(min)	线性方程	相关系数 R	检出限($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	RSD(%)N=4
BPA	1-1000	27.8	$y=2868x-164774$	0.997	1	2.5
PFOS	2-1000	28.2	$y=7314x-534067$	0.997	2	0.8
PFHA	6-1000	21.9	$y=2045x-19866$	0.979	6	4.1
PFOA	4-1000	26.5	$y=10507x-645369$	0.995	4	1.2
3-OH-BDE	8-1000	36.7	$y=9260x-270092$	0.995	8	0.4

2.2 环境水样的检测

将处理好后的水样送入 HPLC-MS 检测,结果表明在水样中均未检测出 5 种有机污染物。在环境水样中加入 $500 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 BPA, PFOA, PFHA 及 $200 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 PFOS, 3-OH-BDE-47 后,按 1.4 的分析方法进行净化、萃取、富集、浓缩并平行检测 3 次,加标的水样色谱图如图 3 所示,由图可看出五种有机污染物的保留时间与标准品的保留时间基本一致。根据检测得到的峰面积按标准曲线方程得到五种污染物的浓度,并计算加标回收率及相对标准偏差,由实验结果可知五种有机污染物的回收率在 93.2%~110.1% 之间,相对标准偏差为 2.7~9.1%(表 2)。其中 BPA 与 3-OH-BDE-47 的加标回收率略低于其他 3 种物质,可能是由于 PS-DVB 材料的固相萃取柱更适用于极性分析物,而全氟类化合物由于含有强电负性的氟原子,极性大于 BPA 与 3-OH-BDE-47,

因此更容易被吸附。此外联苯类的物质挥发性更强,在氮吹浓缩的过程中可能会有少量损失。其他三种物质的高回收率也证实了固相微萃取技术的优势,在检测水样中的微量物质时能够萃取富集更多的有效组分,对工业区复杂水质进行萃取时也能有效的排除干扰组分。

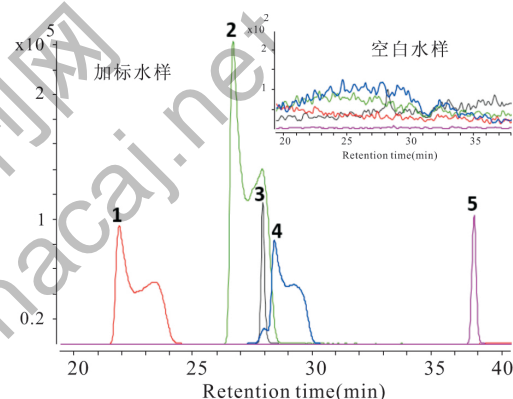


图3 $500 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 BPA, PFOA, PFHA 和 $200 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 PFOS, 3-OH-BDE-47 标准品混合溶液中目标五种化合物的提取离子流图和空白水样的提取离子流

表2 目标有机污染物的特征负离子、加标回收率及其相对标准偏差

样品	[M ⁻ H] ⁻	加标量($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	检测量($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	回收率(%)	RSD(%)N=3
BPA	227.1036	500.00	465.84	93.2	6.4
PFOS	498.9260	200.00	209.94	104.9	7.9
PFHA	312.9696	500.00	550.43	110.1	7.3
PFOA	412.9613	500.00	540.26	108.0	2.7
3-OH-BDE-47	500.6921	200.00	194.04	97.0	9.1

3 结论

研究利用固相萃取柱进行萃取,高效液相色谱-质谱联用法进行分离检测,建立了同时检测环境水样中全氟辛酸、全氟辛磺酸、全氟己酸、双酚 A、3-羟基-四溴联苯醚 5 种有机污染物的分析方法。通过研究发现 PS-DVB 固相微萃取柱对全氟

类化合物有很好的萃取效果,对 BPA 与 3-OH-BDE-47 的萃取效果稍差,但也达到 93% 以上。HPLC-MS 检测灵敏度较高,检出限达到了 $1\sim 8 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$,且标准物质在浓度为 $1\sim 1000 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时线性关系良好,4 种化合物的线性关系达到了

(下转第 21 页)

x-1.4 412。

直线的斜率为 1/n, 截距为 lnk_r, 求出 n、k_r 为 1.1、4.226。则 Freundlich 等温吸附方程为 :q=4.226C^{1.1}

由图 6、7 可知, 经拟合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线, 其中 Langmuir 线性相关系数很高, 达到 0.95 以上, 说明硅藻土对铜离子的吸附属于 Langmuir 吸附类型, 可推测硅藻土吸附铜离子为单层吸附

3 结论

pH 值越大, 硅藻土对铜离子的去除率越高。当 pH>7 后, 铜离子的去除主要由于 Cu²⁺的水解。考虑到成本问题, 在污水处理时, pH 值应控制在 pH 为 5 左右, Cu²⁺的去除率可达 55 %。

在铜离子废水浓度为 60 mg/L, 硅藻土用量为 5 g/L、吸附时间为 30 min、pH 值为 5、温度为 25~35 °C 时, 铜离子去除率可达 62 %。

硅藻土对铜离子的吸附属于 Langmuir 吸附类型, 相关系数可达 0.95 以上。在 30 °C 及 pH 等于 5, 最大吸附量为 13.831 mg/g。

参考文献

[1] Cotman M, Slovenia Zagorc ·Koncan J, Drolc A. Study of impacts

(上接第 45 页)

0.99 以上, 相对标准偏差为 2.7~9.1 %, 因此该方法适用于复杂环境基质中微量或痕量环境污染物的检测。

参考文献

[1]Tomy, G.T., et al. Fluorinated organic compounds in an eastern Arctic marine food web[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(24): 6475-81

[2]Olsen, G.W., et al. Human donor liver and serum concentrations of perfluorooctanesulfonate and other perfluorochemicals [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(5): 888-91

[3]Marchetti, N., et al. Fluorous affinity chromatography for enrichment and determination of perfluoroalkyl substances [J]. Anal Chem, 2012, 84(16): 7138-45

[4]Calafat, A.M., et al. Serum concentrations of 11 polyfluoroalkyl compounds in the u.s. population: data from the national health and nutrition examination survey (NHANES)[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(7): 2237-42

[5]Benskin, J.P., M. Bataineh, and J.W. Martin. Simultaneous characterization of perfluoroalkyl carboxylate, sulfonate, and sulfonamide isomers by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2007, 79(17): 6455-64

[6]Guo, Q., et al. Simultaneous determination of bisphenol A, tetra-

of treated wastewater to the Krka river [J]. Water Science and Technology, 2001, 44(6): 47-54.

[2] 王绍文. 重金属废水的危害及防治[J]. 金属世界, 1997(5): 12-13.

[3] 张景来, 王剑波, 常冠钦, 等. 冶金工业污水处理技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 22-40, 244-260.

[4] 宋春丽, 陈兆文, 范海明, 等. 含铜废水处理技术综述[J]. 舰船防化. 2008(2): 22-25.

[5] 刘洁, 赵东风. 硅藻土的研究现状及进展[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(5): 104-106, 161

[6] 肖力光, 赵壮, 于万增. 硅藻土国内外发展现状及展望[J]. 吉林建筑工程学院学报, 2010, 27(2): 26-20.

[7] 任华峰, 苗英霞, 张雨山, 王静. 硅藻土在水处理领域的应用研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32: 213-216.

[8] 环境监测方法标准汇编. 水环境编写组. 环境监测方法标准汇编水环境[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 46-48.

[9] 沈岩柏, 朱一民, 魏德洲. 硅藻土对铜离子的吸附研究[J]. 有色矿冶, 2004(20), 11: 144-146

[10] 朱健. 应用硅藻土处理含重金属离子废水相关理论基础及关键技术研究[D]. 中南林业科技大学, 2013.

[11] 毛世春, 林舒佳, 李军. 改性硅藻土处理铜离子污染水试验研究[J]. 水工业市场, 2011, 4: 69-72.

[12] 郭子成, 孙淑巧, 李建军, 等. 钙矾石吸附水的模型及等温式[J]. 物理化学学报, 2000, 16(17): 667-671.

[13] 张森. Langmuir 吸附模式及其应用[J]. 西北水资源与水工程. 1995, 6(1): 51-54.

[14] 赵正国. Langmuir 方程在稀释溶液中的应用 [J]. 大学化学. 1999, 14(5): 7-11.

[15] 黄华存, 张小平. 离子交换树脂纤维吸附低浓度甲苯废气吸附等温方程的研究[J]. 石油炼制与化工. 2005, 36(7): 46-49.

[16] 王晓蓉. 环境化学. 南京: 南京大学出版社, 1993. 6(5): 125-130.

bromobisphenol A, and perfluorooctanoic acid in small household electronics appliances of "Prohibition on Certain Hazardous Substances in Consumer Products" instruction using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with accelerated solvent extraction[J]. J Sep Sci, 2013, 36(4): 677-83

[7] Schechter, A., et al. Polybrominated diphenyl ethers contamination of United States food[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(20): 5306-11

[8] Wolkers, H., et al. Congener-specific accumulation and food chain transfer of polybrominated diphenyl ethers in two arctic food chains [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(6): 1667-74

[9] Zhang, X., et al. Chitosan-coated octadecyl-functionalized magnetite nanoparticles: preparation and application in extraction of trace pollutants from environmental water samples [J]. Anal Chem, 2010, 82(6): 2363-71

[10] Zhao, S., et al. [Simultaneous determination of melamine and cyanuric acid in foodstuffs by solid phase extraction-hydrophilic interaction chromatography-tandem mass spectrometry] [J]. Se Pu, 2012, 30(7): 677-83

[11] Liu, Y., S. Pereira Ados, and J.W. Martin. Discovery of C5-C17 poly- and perfluoroalkyl substances in water by in-line SPE-HPLC-Orbitrap with in-source fragmentation flagging[J]. Anal Chem, 2015, 87(8): 4260-8

[12] Sun, C., et al. Liquid chromatography/mass spectrometry method

(下转第 27 页)

4 工程调试运行与运行结果

4.1 工程调试

该工程于 2013 年 7 月安装完成进入调试阶段,根据分质分流要求,电镀有机废水出水通过专用管道流入废水处理站有机废水调节池,用泵送至混合反应池,原水 pH 约 5~6 左右,通过自动加药控制系统略调节 pH 至 3~6,经调节过 pH 的废水进入放置有专用微电解填料的接触池中,经过微电解池的水 pH 明显升高至 6~7,水变更浑浊同时夹带大量反应气泡,微电解出水经混凝沉淀后进入 ABFT 生化处理系统。ABFT 池中投加专用菌种,该菌种利用专用填料载体,形成外部好氧、内部厌氧或缺氧等微环境,通过驯化、富集,适应性

能力更强,可适应生化性较差的水环境;投菌初始驯化采取连续闷曝 3~5 d,并在显微镜下间隙观察微生物生长状况,按 C:N:P=100:5:1 的比例每天分批投加营养物;曝气 5 天后开始少量进水驯化,在第 13 天时,显微镜下优势菌种的性状情况都比较好,开始按 5%~10% 的递增比例增加废水进水量,使微生物逐步适应新的生活条件,ABFT 正常启动可在 30~45 d 内完成。

调试期间,应每天监测初沉池进出水 pH、COD_{Cr} 等水质波动性,防止对生化过大冲击,在菌种驯化、培养过程中,应经常测定曝气池溶解氧、污泥沉降性能、生物相等指标。根据观察结果对菌种培养状态进行评估,并动态调控培菌过程。

4.2 工艺运行结果

图 2 达标验收监测结果

编号	监测站位	样品外观	pH 值	石油类(mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)	铁(mg/L)
A131001	废水调节池	乳白	5.0	260	780	920
A131001	沉淀池出口	无色	7.5	0.50	65	0.15
A131002	废水调节池	乳白	4.6	190	720	1050
A131002	沉淀池出口	无色	7.6	0.43	63	0.20

系统经过一段时间的运行及现场检测结果表明,整个处理工艺运行稳定,出水水质良好。经本工艺处理后,COD_{Cr} 有机物污染物的去除率在 90% 以上,处理后出水 COD_{Cr} 全部达到《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)中《表二:新建企业水污染物排放限值》规定的标准,结果表明,处理出水优于设计要求。见表 2。该污水处理工程于同期通过了有关环保主管部门组织的达标验收。

6 讨论

清污分流,由于该类废水为电镀废水中的一类,分流不彻底容易导致重金属含量高,生物金属中毒;

废水反应条件控制要求较高,主要表现在仪表的稳定性可靠性要求高,确保进 ABFT 废水 pH

值稳定;

7 结论

采用微电解组合 ABFT 生化工艺处理电镀类有机废水,出水水质达到《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)表二排放要求标准,并且部分能回用生产。该工艺处理系统具有处理效率高、流程简单等优点,运行稳定、具备较强的抗负荷冲击能力。同时,该工艺系统通过增加深度处理设施可以达到(GB21900-2008)表三排放要求标准。

参考文献

- [1]陆华,范伟峰,吴锰文等.电镀污水中有机污染物去除工艺初探[J].电镀与涂饰,2005,25(6):38-41.
- [2]崔兵,郝朝晖,曝气生物流化床工艺深度处理电路板废水的应用[J].能源环境保护,2014,28(4):50-51

(上接第 21 页)

for determination of perfluorooctane sulfonyl fluoride upon derivatization with benzylamine[J]. Anal Chem, 2011, 83(15): 5822-6

[13]Young, W.M., et al. Determination of perfluorochemicals in cow's milk using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2012, 60(7): 1652-8

[14]Tollback, J., C. Crescenzi, and E. Dyremark. Determination of the flame retardant tetrabromobisphenol A in air samples by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2006, 1104 (1-2):

106-12

- [15]Kuklenyik, Z., et al. Automated solid-phase extraction and measurement of perfluorinated organic acids and amides in human serum and milk[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(13): 3698-704
- [16]从妍斌,郑永红,郑莉,吴飞,谭克俊.基于金纳米粒子比色法检测全氟辛酸磺酸[J].光谱学与光谱分析,2015, 35(1): 189-192
- [17]刘华良,王联红,马永建.高效液相色谱-荧光检测法测定饮用水中双酚 A[J].环境卫生学杂志, 2013, 3(1): 56-59