

文章编号: 0254-5357(2010)02-0161-08

水体中挥发酚测定中的流动注射分光光度法研究进展

田芹¹, 江林¹, 王丽平²

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 北京吉天仪器有限公司, 北京 100016)

摘要: 挥发酚是水体中的重要污染物, 对生态环境和人体健康有着严重的危害, 美国环保署已将 11 种酚类化合物列入环境优先污染物之中。文章概括了挥发酚的气相色谱法、蒸馏后溴化容量法、重量法、薄层色谱法、液相色谱法、光度法等检测方法的特点, 重点介绍了流动注射分光光度法在挥发酚测定中的原理及在水质分析中的应用, 讨论了该法的影响因素, 包括缓冲溶液 pH、氧化剂、空气峰以及实际水样的影响, 并对这一领域的发展趋势进行了展望。引用文献 54 篇。

关键词: 流动注射; 分光光度法; 挥发酚; 综述

中图分类号: O657.3; O625.311 **文献标识码:** A

Progresses and Application of Flow Injection Analysis-Spectrophotometric Determination of Volatile Phenols in Water

TIAN Qin¹, JIANG Lin¹, WANG Li-ping²

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Beijing Titan Instruments Co., Ltd, Beijing 100016, China)

Abstract: Volatile phenols are found in a wide range of industrial wastes and natural waters. The US Environmental Protection Agency (USEPA) lists eleven phenols as priority pollutants due to their toxicity and serious hazard on the ecological environment and human health. Some methods for volatile phenol analysis were introduced in this paper, such as gas-chromatography, distillation-Br-volumetry, gravimetry, thin layer chromatography, liquid chromatography, spectrophotometry and so on. The developments in the application of flow injection analysis-spectrophotometric determination of volatile phenols were reviewed in detail. The factors affecting the determination of volatile phenols such as pH, oxidant, air peaks and sample matrix were discussed. The application trend of flow injection analysis-spectrophotometry in this area was prospected and 54 references were cited.

Key words: flow injection analysis; spectrophotometry; volatile phenols; review

酚类是指苯及其稠环的羟基衍生物, 通常认为沸点在 230℃ 以下的酚为挥发酚, 而沸点在 230℃ 以上的酚为不挥发酚。水质标准中的挥发酚是指在蒸馏时能与水蒸气一并挥发的这一类酚。很明显, 水质标准中挥发酚的定义与通常意义上的定义是存在区别的。

水体中酚类的主要来源是炼油、炼焦、造纸和化工等行业的废水, 对生态环境和人体健康产生严重的危害。20 世纪 70 年代中期, 美国就将 11 种酚类化合物列入 129 种环境优先污染物之中^[1]。我国也于 20 世纪 80 年代末研究并提出了中国的环境优先污染物, 其中包括 6 种酚类化合物。在

收稿日期: 2009-07-29; 修订日期: 2009-10-19

基金项目: 国家地质实验测试中心基本科研业务费项目资助(200607CSJ17)

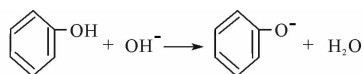
作者简介: 田芹(1981-), 女, 安徽淮北市人, 博士, 主要从事环境分析方面的研究。E-mail: tqname81@163.com。

《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)^[2]和《海水水质标准》(GB 3097—1997)^[3]中,亦将挥发酚作为主要的监测指标之一。因此,对水体中挥发酚类化合物的分析具有重要的意义。

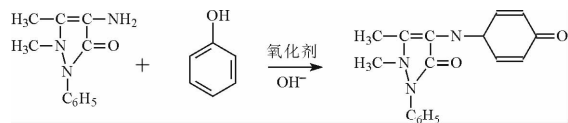
挥发酚分析检测的过程操作复杂,检测限要求很低。目前酚类物质的测定方法主要有气相色谱法^[4-7]、蒸馏后溴化容量法^[8]、重量法、薄层色谱法^[9]、液相色谱法^[10-12]、光度法^[13-15]等。4-氨基安替比林(4-AAP)分光光度法是目前国内外普遍采用的标准方法^[16-19]。气相色谱法测定酚类化合物,为了提高方法的灵敏度和选择性,往往需要进行衍生化反应;由于衍生化试剂合成较困难,毒性大,操作过程手续繁琐,因此其应用受到限制。蒸馏后溴化容量法、重量法和薄层色谱法适用于浓度较高的含酚废水的分析,手续繁杂,速度慢,精度低,样品用量多。液相色谱法准确度高,重现性好,操作简单;但灵敏度不够高。国标法4-AAP分光光度法由于蒸馏、富集过程繁琐,样品量大,试剂用量多且需纯化,因此应用不大方便;流动注射(FIA)分光光度法不需要三氯甲烷萃取,水样的蒸馏、显色和检测都是“在线”完成,充分满足了国家标准和国际标准显色后“在30 min内完成”的要求,方法仍遵循分析方法标准的规定,分析速度快,很多学者都进行了这方面的研究。为此,本文对应用流动注射分光光度法分析检测水体中挥发酚的相关研究工作进行文献综述。

1 水体中挥发酚流动注射分光光度法检测原理

在160℃的酸性条件下,水中的挥发酚以气体形态从水中被蒸馏出来。在此过程中,挥发酚与在该条件下的不挥发成分得以分离。在气态的酚类和水蒸气透过膜的过程中,由于膜的憎水性和水分子之间的氢键作用,使水分子不再以单个分子的形式通过聚合物膜,出现成簇迁移现象。由于水分子成簇迁移的结果,水蒸气扩散速度降低;同时膜对于水分子的吸附量随浓度的增加而增大,这两种作用使水蒸气在聚合物膜中的渗透速率明显降低^[20]。为此,挥发酚与水蒸气得到了较好的分离。透过聚合物多孔膜的挥发酚被膜上的碱性缓冲液所吸收,反应式表述如下。



在氧化剂的存在下,酚类化合物可与4-AAP发生缩合显色反应,反应式表述如下。



形成的缩合物在波长510 nm处可以产生比较灵敏的吸收,以分光光度法测定其吸光度进行定量。通过缓冲溶液的停流吸收,可以将透过多孔膜的挥发酚富集到一定的浓度,从而达到所要求的检测限。

2 流动注射分光光度法的影响因素

2.1 缓冲溶液的pH值

在酚类与4-AAP的显色体系中,适当的pH值对于反应的灵敏性及有效地消除干扰都是很重要的。根据研究,苯胺可以作为该体系中的正干扰代表,其干扰效果与缓冲溶液的pH直接相关。实验结果如图1和图2所示^[21-22]。

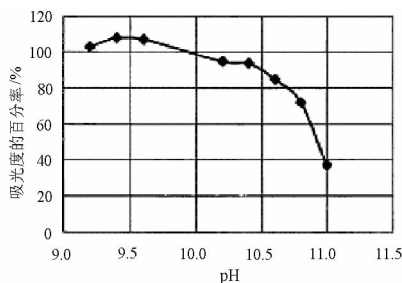


图1 pH对酚显色的影响

Fig. 1 Effect of pH on color formation with phenol
pH = 10.0 时,在波长460 nm处测定苯胺的吸光度。

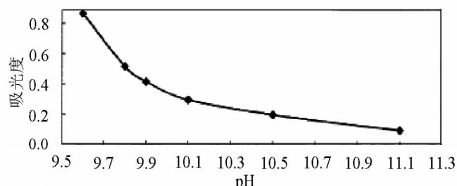


图2 pH对苯胺显色强度的影响

Fig. 2 Effect of pH on chromogenic density of aniline
苯胺含量是100 mg/L,在波长460 nm处测定。

当pH在9.8或以上时,20 mg/L苯胺产生的色泽相当于0.1 mg/L苯酚产生的色泽;而当pH

值较低时,苯胺的干扰程度会增加得比较明显。用缓冲溶液将 pH 控制在 9.8 ~ 10.2,在大多数情况下是合适的;但当 pH > 10.2 时,酸碱度稍稍改变就会引起明显的差异。

在此除了要考虑缓冲溶液的 pH 范围,还应当考虑缓冲溶液的组成和种类。因为该过程中,缓冲溶液用于吸收高温的气体,用常见的氨水-氯化铵缓冲体系会由于温度升高而引起其中氨气的过多逸失,以致在实验过程中引起 pH 的改变或缓冲容量的降低。所以,应该选择热稳定性好且不易挥发的组分来组成缓冲溶液^[22]。

2.2 氧化剂

在利用 4-AAP 作为显色剂测定挥发酚方法中,多数都是采用铁氰化钾($K_3[Fe(CN)_6]$)作为氧化剂,这在多数实验条件下的效果是好的。也有研究显示,用过硫酸盐作为氧化剂所形成的络合物更加稳定,如王建伟等^[22]选择过硫酸钾作为氧化剂;吴士兰等^[23]选择过硫酸铵作为氧化剂。

2.3 空气峰

用 FIA 法分析挥发酚,空气峰是很大的干扰。由于管道内径较细,样品和试剂用量少,即使一个很小的、肉眼不可见的气泡,也会产生尖锐的空气峰,影响对峰高的积分,导致测定结果偏高。因此,在实际工作中采取将配制好的试剂静置过夜使气体自然逸出的方法,或者用超声波清洗器对试剂进行 10 ~ 20 min 超声波脱气处理,这两种方法对减少和消除空气峰干扰有一定的效果^[24]。

2.4 实际水样

实际水样十分复杂,这对流动注射法测定挥发酚产生许多影响,因此在上机前对实际水样要进行一定的处理:① 由于流动注射仪管路多且细,如果样品中含有颗粒物质,应过滤后再测定,避免阻塞传输管道;② 如有氧化剂存在,可加入 $FeSO_4$ 或 Na_3AsO_3 进行去除;③ 对于含硫化物的样品,酸化样品溶液的酸度至 pH < 2,搅拌曝气实现;④ 油和焦油的干扰,可以在分析前通过氯仿萃取去除;⑤ 对于含有余氯干扰物的样品,采样之后立即加入过量的 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 以去除,如果不去除氯干扰物,酚类物质可能部分被氧化,导致测定结果偏低。

3 流动注射分光光度法的应用

FIA 技术是科研工作者为了应对大批量样品的分析,于 20 世纪中期开发出的一种自动分析技

术,其工作原理是:在封闭的管道中,在流动的载流下,完成样品注入、样品前处理、试剂加入、样品与试剂的混合和反应,并在最后流经检测器时完成检测和记录信号等一系列分析过程。经过多年发展,FIA 已成为一种较成熟的分析技术,具有分析速度快、准确度和精密度高、设备和操作简单、可在线进行样品前处理、样品和试剂消耗量少等特点,在多个分析领域有着广泛的应用。FIA 分光光度法测定挥发酚,整个分析过程都是在封闭的管路中,减少了样品被污染和损耗的机会,从进样、在线加热蒸馏到比色,仪器完全自动化,分析速度快,效率高。国内外学者在这方面做了大量的工作^[25-35]。

对于浓度较高的酚类化合物,可采用直接比色 FIA 分光光度法测定,如 4-AAP 法、3-甲基-2-苯并噻唑脲盐酸盐(MBTH)和重氮化法与 FIA 技术相结合;对于浓度较低的酚类化合物,采用流动注射在线富集与分光光度法相结合的方法测定,主要有两种途径^[36],即流动注射萃取法和流动注射离子交换柱分离富集法。流动注射萃取法主要有流动注射溶剂萃取法^[34,37-38]和流动注射膜萃取法^[35,39-43]。流动注射溶剂萃取法主要是采用各种重力分相器;而流动注射膜萃取法主要是采用各种膜分相器,常见的膜分相器有聚四氟乙烯膜^[39]、Cdgard 2500 微孔材料膜^[40]、硅橡胶膜^[35,41]以及亲水性膜^[42]等。流动注射离子交换柱分离富集法^[43-45]是利用微型离子交换柱的流动注射系统进行痕量和超痕量组分的在线分离和富集,常见的柱材料包括 C_{18} -硅胶、VS-II 型阴离子交换纤维^[43]、Porapark 树脂^[44]、磷酸三丁酯(TBP)萃淋树脂^[45-46]等。

Frenzel 等^[47]用流动注射 4-AAP 和 MBTH 分光光度法测定了水中酚,测样频率达到 40 ~ 60 样/h,相对标准偏差(RSD)小于 3%,4-AAP 和 MBTH 分光光度法的检测限分别为 30 $\mu\text{g/L}$ 和 12 $\mu\text{g/L}$ 。Vieira 等^[34]用马铃薯根粗萃取液作酶催化还原,流动注射分光光度法测定工业废水中的总酚,该方法与传统的手工方法有很好的一致性,测样频率为 26 样/h,RSD 小于 2.7% ($n=6$),检测限 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,回收率 96.4% ~ 102.7%。

赵萍等^[48]用在线蒸馏流动注射分光光度法测定了水中的挥发酚,实验流程图见图 3。用在线蒸馏的方法使挥发性酚类化合物蒸馏,并与干扰物质和固定剂分离,被蒸馏出的酚类化合物在 pH 为

10.0 ± 0.2 的介质中,铁氰化钾的存在下,与4-AAP反应生成橙红色的安替比林染料,在波长510 nm处进行检测。方法检测限为0.58 μg/L,线性范围2~50 μg/L,线性相关系数为0.9994,RSD为4.1%~6.2%,实际水样的加标回收率为94%~104%,样品测定频率为9样/h。

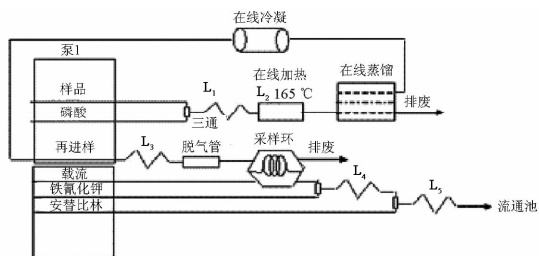


图3 在线蒸馏流动注射分光光度法测定水中挥发酚流程图^[48]
Fig.3 Schematic diagram of online distillation-flow injection spectrophotometric determination of volatile phenols
 $L_1 \sim L_5$ 为不同长度的管线。

李岚等^[49]采用流动注射4-氨基安替比林光度法,在线蒸馏、冷凝和比色等均自动完成,实验流程图见图4。测定水中挥发酚的方法检测限为0.63 μg/L,RSD为2.1%,回收率97.1%,对一样品的多次实验数据做t检验,表明该方法与国标方法无显著性差异。

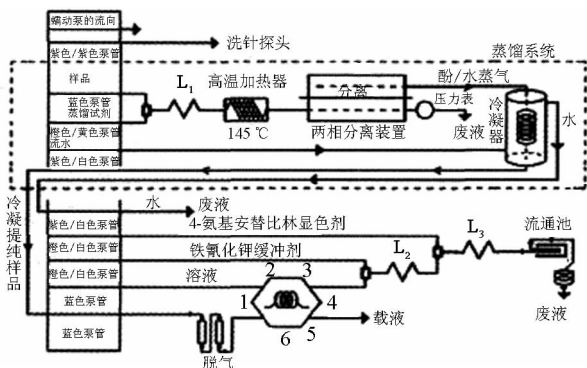


图4 流动注射4-氨基安替比林光度法测定水中挥发酚的流路^[49]
Fig.4 Schematic diagram of flow injection analysis-spectrophotometric determination of volatile phenols
1~6为六通阀接口; $L_1 \sim L_3$ 为不同长度的管线。

徐华华等^[43]将硅橡胶膜用于流动注射在线分离测定水样中的苯酚,FIA分析流程简图见图5。恒

温后启动蠕动泵;待基线稳定后注入试样;当酸性含酚水样与硅橡胶膜接触时,酚溶入膜中并扩散透过膜壁,膜的另一界面为NaOH溶液,透过膜壁的酚与NaOH反应生成酚钠而进入溶液,在波长290 nm处光度测定。酚的扩散透过量与原酚溶液浓度呈良好的线性关系。当样品进入分离池后采用停流技术,可提高测定的灵敏度。当停留2 min,温度为30°C时,方法检测限为10 μL/mL;苯酚浓度在10~500 μg/mL内与吸光度呈良好的线性关系,线性回归方程为 $A = 0.00032\rho + 0.0011$,相关系数为0.9957;对200 μg/mL苯酚溶液进行10次测定,RSD为2.4%。这种以硅橡胶膜在线萃取分离流动注射测定水中酚的方法,为进一步尝试在线分离提供了很好的思路;但是硅橡胶膜是一种非孔膜,分子的透过过程遵循溶解-扩散机理,所以一次测定需要的时间比较长,且不能达到理想的检测限,不符合实际的要求。

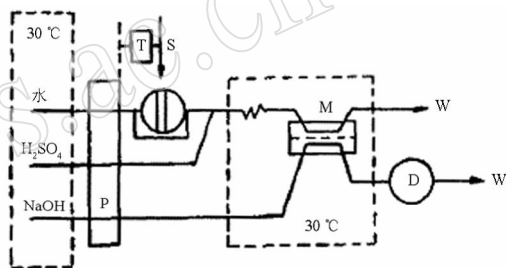


图5 测定苯酚的硅橡胶膜流动注射分析流程^[43]
Fig.5 Schematic diagram of silicone rubber membrane-flow injection analysis
T—时间继电器; S—样品溶液; P—蠕动泵; M—膜萃取分离池; D—检测器; W—废液。

李俊峰等^[46]基于VS-II阴离子交换纤维对苯酚的吸附,建立了以VS-II阴离子交换纤维柱在线预浓集、流动注射4-AAP分光光度测定苯酚的方法,流程图见图6。开启电源,在铁氰化钾浓度为40 g/L,4-AAP浓度为7.0 g/L及测定波长为510 nm的条件下,调节试样酸度pH=8.0及富集时间。在苯酚含量为0.01~1.40 mg/L,测定范围内标准曲线为 $A = 0.057 + 0.239\rho$,相关系数为0.9994,进样频率可达90样/h。将该方法应用于实际水样的测定,获得了比较理想的结果;但自制的交换纤维柱有一定的使用寿命,不利于推广。

柳仁民等^[50]利用无毒性的磷酸三丁酯为流动载体、煤油为膜溶剂的液膜萃取体系,建立了液膜在线萃取富集流动注射分光光度法测定水中挥发酚的

方法,萃取装置见图7,流路图见图8。用内径为1.0 mm的聚四氟乙烯(PTFE)管按图中所示连接流路,并按图中参数调节各通道流速。当八通道阀处于富集状态时,进行样品的萃取与反萃过程。阀门调到检测状态,进行反萃取液待测物品的检测。在波长236 nm处测定酚钠的吸光度,以相对峰高进行挥发酚的定量。在最优的实验条件下,方法检测限为0.0007 mg/L,线性范围为0.001~0.01 mg/L。方法应用于自来水及河水中挥发酚的检测,结果满意。

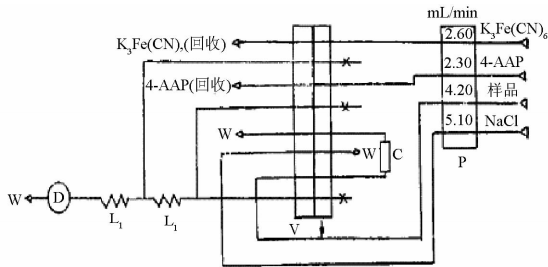


图6 离子交换纤维柱在线预浓缩、流动注射分光光度法测定苯酚的流路图^[46]

Fig. 6 Schematic diagram of ion exchange-flow injection analysis system

W—废液; D—分光光度计; L_1 —反应盘管; V—多功能阀; C—阴离子交换柱; P—蠕动泵。

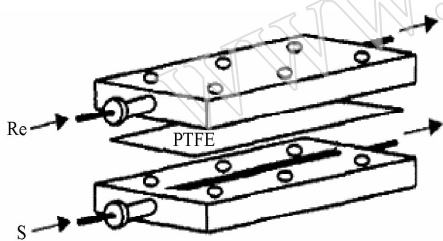


图7 支撑液膜萃取装置图^[50]

Fig. 7 Scheme of supported liquid membrane extraction
Re—反萃取液; S—料液; PTFE—聚四氟乙烯膜。

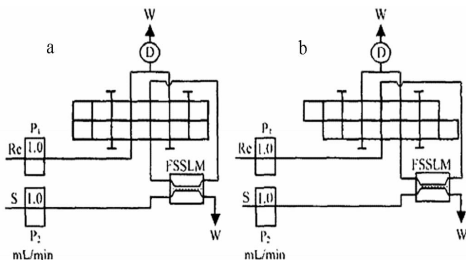


图8 平板型支撑液膜流动注射分析流路图^[50]

Fig. 8 Schematic diagram of flat sheet supported liquid membrane-flow injection analysis system

a—富集状态; b—测定状态; P_1 、 P_2 —蠕动泵; S—料液; Re—反萃取液; FSSLM—平板型支撑液膜; D—检测器; W—废液。

肖新峰等^[51]以磷酸三丁酯(TBP)为流动载体、煤油为膜溶剂的液膜萃取体系,优化了萃取条件;并对流动注射系统和4-氨基安替比林显色体系进行了优化,建立了支撑液膜在线萃取富集流动注射分光光度法测定水中挥发酚的方法。实验所用流路见图9。将PTFE微孔膜在TBP的煤油溶液中浸泡18~24 h,取出,用滤纸吸干表面的煤油,并固定于PLM装置上。用内径为0.5 mm的PTFE管连接流路,适当调节各通道流速。当六通阀处于富集状态时,进行试样的萃取与反萃过程,萃取和富集的时间为20 min。阀门调到检测状态,进行反萃取液待测挥发酚的检测。在波长510 nm处测定反应生成染料的吸光度,以相对峰高进行挥发酚的定量。苯酚浓度在1~100 $\mu\text{g/L}$ 与相对峰高呈良好的线性关系,线性回归方程为 $H = 1.071\rho + 12.126$,相关系数为0.9993,方法检测限(3倍噪声)为0.5 $\mu\text{g/L}$ 。对50 $\mu\text{g/L}$ 苯酚标准溶液进行11次平行测定,其RSD为3.6%。该方法不需要预蒸馏,可以直接进行试样测定;应用于自来水、河水及工业废水中挥发酚的检测,结果满意。

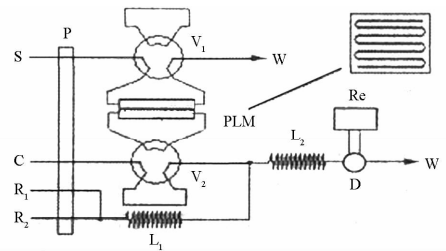


图9 支撑液膜在线萃取富集酚流动注射流路示意图^[51]

Fig. 9 Schematic diagram of supported liquid membrane-flow injection analysis system

S—试样; P—蠕动泵; C—反萃取液; SLM—支撑液膜; R_1 —20 g/L的4-AAP溶液; R_2 —80 g/L过二硫酸铵溶液与 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液按体积比1:1混合而成; V_1 、 V_2 —六通阀; D—检测器; L_1 、 L_2 —反应圈; Re—信号处理器; W—废液。

利用在线支撑液膜萃取技术^[52-53],可以实现待测物质的在线分离、富集和自动检测,且具有灵敏度高、选择性好、操作简便等优点,具有一定的意义;但是液膜的制备比较麻烦,且寿命很短。

Frenzel等^[35]利用溶剂萃取或 C_{18} 吸附萃取进行浓缩,再通过流动注射分光光度法测定水中的酚,实验流路图见图10。酚类化合物在pH为 10.2 ± 0.2 的介质中,铁氰化钾的存在下,与4-氨基安替比

林反应生成染料,被氯仿萃取或 C₁₈ 柱吸附,然后在波长 465 nm 处进行检测。溶剂萃取后再进样,相比直接进样的灵敏度提高 10 倍,检测限为 8 μg/L。C₁₈ 吸附萃取后有两种检测方法,一种是将吸附柱上的染料用甲醇洗脱再进行分光光度法测定,检测限为 11 μg/L;另一种方法就是在柱上直接光敏测定,检测限为 0.4 μg/L,实验流路见图 11。

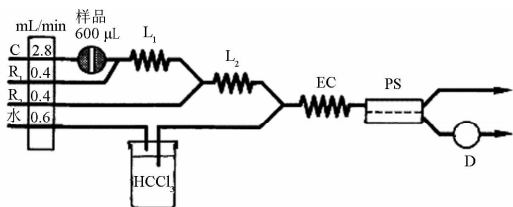


图 10 溶剂萃取流动注射 4 - AAP 分光光度法测定酚的流路图^[35]

Fig. 10 Optimized flow injection solvent extraction manifold for sensitive determination of phenol using 4-AAP method

C—载流; R₁—4-氨基安替比林溶液; R₂—铁氰化钾溶液; EC—溶剂萃取管路; PS—膜交换相; D—检测器。

L₁—内径为 0.5 mm、长 100 cm 的管线;
L₂—内径为 0.5 mm、长 60 cm 的管线。

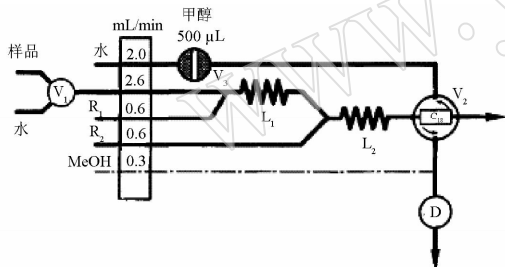


图 11 在线吸附剂吸附萃取流动注射测定酚的流路图^[35]

Fig. 11 Flow injection manifold used for on-line sorptive extraction flow injection analysis of phenol

R₁—4-氨基安替比林溶液; R₂—铁氰化钾溶液; D—检测器; V₁、V₂、V₃—功能阀; L₁—内径为 0.5 mm、长 150 cm 的管线; L₂—内径为 0.5 mm、长 100 cm 的管线。

虚线是为了减少甲醇萃取流出液检测时的光折射率作用而安装的一种流路通道。

Quaresma 等^[54] 利用微波辅助样品制备,流动注射分光光度法测定石油精炼厂流出液中的总酚。25 mL 酚样品置于微波炉内,在 210 W 的功率下,15 min 内被蒸馏出,在波长 510 nm 处分光光度法测定,回收率达到 95%,检测限 10 μg/L,定量限 33 μg/L,结果令人满意。样品制备装置和测定流路图见图 12 和图 13。

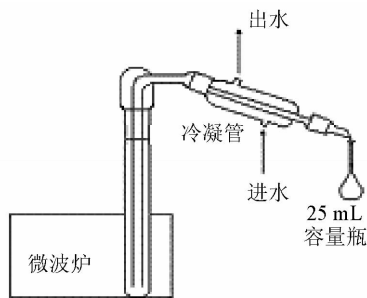


图 12 总酚测定的微波辅助蒸馏样品制备装置^[54]

Fig. 12 Microwave-assisted distillation apparatus for total phenol determination

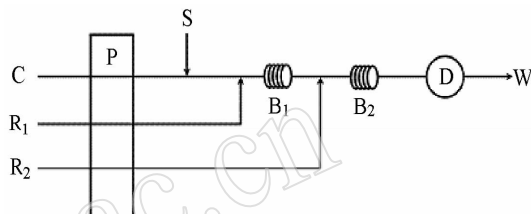


图 13 微波蒸馏流动注射分光光度法测定样品中酚的流路图^[54]

Fig. 13 Flow manifold for flow injection spectrophotometric determination of phenol with sample preparation by microwave-assisted distillation

S—样品(500 μL); C—载流水; R₁—2 g/L 4-氨基安替比林溶液; R₂—8 g/L 铁氰化物溶液; B₁、B₂—反应圈; P—蠕动泵; D—检测器; W—废液。

4 展望

综上所述,经过几十年的发展,挥发酚的测定已经达到一个很高的水平。对于单种酚类化合物的测定,色谱法具有一定的优势;但相对来说,色谱仪的价格比较昂贵,仪器正常运行的费用也比较高。流动注射作为一种连续的自动化溶液处理技术和定量分析方法,自创建以来得到迅猛的发展。在流动注射分析发展的过程中,光度法一直是主要的检测手段之一。对于浓度较高的酚类化合物,可采用直接比色流动注射分光光度法测定;对于浓度较低的酚类化合物,采用流动注射在线富集与分光光度法相结合的方法测定,通过与富集技术相结合,方法检出限可以达到 μg/L 级甚至更低的水平,完全可以满足一般分析测定的要求。同时,流动注射分光光度法具有结构简单、使用方便、造价低廉等许多优点,得到了广泛的应用。目前,研究

者在利用流动注射的优势,致力于降低实验操作的复杂程度,并利用膜、离子交换、萃取、微波辅助等手段来获得较低的检测限,且都获得了具有参考价值的结果,同时方法向着少用有机溶剂乃至不用有机溶剂、绿色环保的方向发展,以减少对环境和人体的危害;但目前仍然需要做进一步的改善,以提高方法灵敏度,同时适应快速、准确而且实用的批量检测单酚或总酚的需要。

5 参考文献

- [1] 周文敏. 环境优先污染物[M]. 北京:中国环境科学出版社,1989:15.
- [2] GB 3838—2002,地表水环境质量标准[S].
- [3] GB 3097—1997,海水水质标准[S].
- [4] 美国公共卫生协会. 水和废水标准检验法(15版)[M]//宗仁元. 北京:中国建筑工业出版社,1985:472-479.
- [5] 秦樊鑫,张明时,陈文生,吴迪. 气相色谱法测定工业废水中挥发酚[J]. 理化检验:化学分册,2008,44(7):608-610.
- [6] 王红云,王安群,周敏. 挥发酚的气相色谱分析法研究[J]. 环境保护科学,2008,34(4):85-86.
- [7] 姚建国. 气相色谱法测定生活饮用水中的挥发酚[J]. 化学工程师,2003,96(3):31-32.
- [8] 中国标准出版社第二编辑室. 水质分析方法国家标准汇编[M]. 北京:中国标准出版社,1997:161,165.
- [9] 卢里耶[苏]. 工业污水的化学分析[M]//雷世寰,汪晶,闫雷生. 北京:化学工业出版社,1989:397-402.
- [10] 李忠,王岚,杨光宇,刘巍,施红林,蒋次清. 固相萃取和高效液相色谱法测定烟草中的苯酚和儿茶酚[J]. 分析化学,2001,29(12):1409-1411.
- [11] 尹建四,吴新平,王瑞红,王剑. 高效液相色谱法测定水体中的酚类化合物[J]. 河南化工,2006,23:43-44.
- [12] 靖凤梅. 高效液相色谱法测定辽河水中挥发性酚类的试验[J]. 辽宁农业职业技术学院学报,2006,8(1):27-28.
- [13] GB 5750—85,生活饮用水检验规范[S].
- [14] 樊静,吕辉雄,冯素玲,叶存玲. 流动注射在线分离分光光度法测定痕量总酚[J]. 分析化学,2003,31(10):1199-1201.
- [15] 谭赞华,刘莺. 流动注射测定挥发酚应注意问题的探讨[J]. 广州化工,2008,36(2):57-59.
- [16] 康春莉,王英,杜尧国,李润博,李军,梁玲珊. 水体中挥发酚测定方法的改进[J]. 分析化学,2000,28(7):872-875.
- [17] 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社,2006:460-462.
- [18] GB/T 7490—1987,水质挥发酚的测定;蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法[S].
- [19] ISO 6439—1990,Water quality—Determination of phenol index—4-aminoantipyrine spectrometric methods after distillation[S].
- [20] 陈勇,王从厚,吴鸣. 气体膜分离技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004:39-40.
- [21] 水和废水监测分析方法指南编委会. 水和废水监测分析方法指南(上册)[M]. 北京:中国环境科学出版社,1990:248-249.
- [22] 王健伟. 膜分离富集-流动注射联用技术在环境监测中的应用[D]. 南京:河海大学,2006:43-44.
- [23] 吴士兰,孙云霞,乔艳红. 废水中挥发酚测定方法的改进[J]. 分析化学,1995,23(3):362.
- [24] 黄小蕾. 流动注射仪日常维护及故障排除[J]. 江苏环境科技,2006,19(1):79-80.
- [25] 杨晓雪. 流动注射分光光度法分析环境样品中的挥发酚[J]. 云南环境科学,2006,25(Z1):175-177.
- [26] 王春来. 流动注射测定饮用水中挥发性酚和氰化物方法的研究[J]. 微量元素与健康研究,2008,25(3):39-41.
- [27] 李勇,陈斌生,魏建荣. 流动注射测定饮用水中挥发性酚类化合物方法的研究[J]. 中国卫生检验杂志,2004,14(3):300-301.
- [28] 赵培琦,奚晔. 流动注射仪测定水中挥发酚的应用[J]. 上海预防医学杂志,2004,16(1):31.
- [29] 陈素兰,章勇,盛冬梅. 流动注射分光光度法同时测定水中挥发酚及氰化物[J]. 江苏地质,2005,29(3):162-164.
- [30] 张桃英,赵连佳. 流动注射分析测定饮用水中痕量挥发酚[J]. 环境科学与技术,2005,38(Z1):16-17.
- [31] 张会娟,潘春丽,杨占鸿,邵峰. 流动注射分析仪测定高硬度饮用水中的挥发酚[J]. 中国给水排水,2006,22(20):87-88.
- [32] 罗宏德,葛振平,尹杰,潘双叶. 流动注射-光度法测定地表水中挥发酚[J]. 理化检验:化学分册,2007,43(10):841-843.
- [33] 郑兴宝. 流动注射法测定水和废水中挥发酚[J]. 环境监测管理与技术,2006,18(4):23-24.
- [34] Vieira I C, Fatibello-Filho O. Flow injection spectrophotometric determination of total phenols using a crude extract of sweet potato root (*Ipomoea batatas* (L.) Lam.) as enzymatic source [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998,366(1-3):111-118.
- [35] Frenzel W, Krekler S. Spectrophotometric determina-

- tion of total phenolics by solvent extraction and sorbent extraction optosensing using flow injection methodology [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1995, 310: 437 - 446.
- [36] 康春莉, 郭平, 李军, 王英, 杜尧国. 水体中酚类化合物分光光度分析方法的研究 [J]. 中国环境监测, 2002, 18(5): 59 - 63.
- [37] Friestad H O, Ott D E, Günther F A. Automated colorimetric microdetermination of phenols by oxidative coupling with 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone [J]. *Analytical Chemistry*, 1969, 41(13): 1750 - 1754.
- [38] Karim D Khalaf, Berween A Hasan, Morales-Rubio A, de la Guardia M. Spectrophotometric determination of phenol and resorcinol by reaction with *p*-aminophenol [J]. *Talanta*, 1994, 41(4): 547 - 556.
- [39] Goulden P D, Brooksbank P, Day M B. Determination of submicrogram levels of phenol in water [J]. *Analytical Chemistry*, 1973, 45(14): 2430 - 2433.
- [40] 王英, 康春莉, 李润博, 杜尧国, 李军. 流动注射在线液-液萃取分光光度法测定水中的痕量酚 [J]. 吉林大学自然科学学报, 2000, 2: 97 - 100.
- [41] Roeraade J. Automated monitoring of organic trace components in water: I. Continuous flow extraction-together with on-line capillary gas chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 1985, 330: 263 - 274.
- [42] Pavon J L P, Gonzalo E R, Christian G D, Ruzicka J. Universal sandwich membrane cell and detector for optical flow injection analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1992, 64(8): 923 - 929.
- [43] 徐华华, 陈剑宏. 水中酚的膜萃取分离流动注射技术测定的研究 [J]. 分析化学, 1994, 22(1): 38 - 40.
- [44] Gonzalo E R, Pavón J L P, Ruzicka J, Christian G D, Olson D C. Flow-injection analysis determination of phenols in kerosene and naphtha by membrane extraction-preconcentration [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1992, 259(1): 37 - 44.
- [45] Van Staden J F, Britz H E. In-line flow injection extraction-preconcentration through a passive hydrophilic membrane. Determination of total phenols in oil by flow-injection analysis [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1997, 357(8): 1066 - 1071.
- [46] 李俊峰, 张凤君. 在线预浓集流动注射测定苯酚 [J]. 分析化学, 1996, 24(3): 312 - 314.
- [47] Frenzel W, Frenzel J O, Mörlen J. Spectrophotometric determination of phenolic compounds by flow-injection analysis [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1992, 261(1 - 2): 253 - 259.
- [48] 赵萍, 肖靖泽, 陈金辉. 在线蒸馏流动注射分析法测定水中挥发性酚的研究 [J]. 现代仪器, 2007(3): 69 - 71, 73.
- [49] 李岚, 石金辉, 冯佳和, 黄云峰. 水中挥发酚的流动注射分析 [J]. 仪器分析, 2008(3): 29 - 32.
- [50] 柳仁民, 李蛟. 在线液膜萃取富集流动注射分光光度法测定水中挥发酚 [J]. 分析化学, 2003, 31(5): 594 - 597.
- [51] 肖新峰, 张新申, 罗娅君, 陈国和, 龚正君. 支撑液膜在线萃取流动注射光度法测定水中挥发酚 [J]. 化学研究与应用, 2006, 18(4): 445 - 448.
- [52] Liu J F, Liang X, Chi Y G. High performance liquid chromatography determination of chlorophenols in water samples after preconcentration by continuous flow liquid membrane extraction on-line coupled with a precolumn [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 487(5): 129 - 135.
- [53] Lazarova Z, Boyadzhieva S. Treatment of phenol-containing aqueous solutions by membrane-based solvent extraction in coupled ultrafiltration modules [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 100(12): 129 - 138.
- [54] Quaresma M C B, Cassella R J, Carvalho M F B, Santelli R E. Focussed microwave-assisted sample preparation: Total phenol determination in petroleum refinery effluents by flow injection spectrophotometry [J]. *Microchemical Journal*, 2004, 78(1): 35 - 40.