

顾华, 单晓锋, 崔君, 等. 应用连续流动分析法测定高盐地下水中的挥发酚[J]. 岩矿测试, 2019, 38(5): 518 - 523.

GU Hua, SHAN Xiao - feng, CUI Jun, et al. Determination of Phenol in Hypersaline Groundwater by Continuous Flow Analysis Method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(5): 518 - 523. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201902210024]

应用连续流动分析法测定高盐地下水中的挥发酚

顾华^{1,2}, 单晓锋^{1,2}, 崔君^{1,2}, 张强^{1,2}, 余肖峰^{1,2}, 朱鸽^{1,2}

(1. 上海市地质调查研究院, 上海 200072;

2. 国土资源部上海资源环境监督检测中心, 上海 200072)

摘要: 应用连续流动分析法测定氯化物或硝酸盐含量高于0.4g/L的地下水样品中的挥发酚, 存在较为严重的基质干扰, 在线蒸馏过程中生成了大量的氯化氢和二氧化氮气体, 导致冷凝后的馏出液酸性强, 造成缓冲溶液失效。另外, 当水中含盐量超过0.15%时, 蒸馏器管路易堵塞, 使该方法无法得到广泛的应用。本文采用3%磷酸二氢钾和3%柠檬酸作为蒸馏试剂, 可消除20g/L氯化物和1g/L硝酸盐的干扰。同时采用50%甘油水溶液作为蒸馏试剂溶剂, 能够缓解蒸馏器系统管路堵塞的问题, 可以测定含盐量低于40g/L的地下水。该方法测定地下水中的挥发酚在0.002~0.100mg/L浓度范围内线性关系良好, 相关系数达到0.9999, 实际样品的加标回收率为95.2%~104.6%, 相对标准偏差(RSD, $n=6$) < 5%, 方法检出限为0.001mg/L, 适用于批量测定地下水样中的挥发酚。

关键词: 地下水; 挥发酚; 连续流动分析法; 含盐量; 硝酸盐; 酸度

要点:

- (1) 揭示了水中高含量氯化物和硝酸盐对检测挥发酚的影响。
- (2) 通过优化实验条件, 消除了检测干扰和蒸馏器系统管路堵塞问题。
- (3) 本方法可以测定含盐量低于40g/L的地下水中的挥发酚。

中图分类号: P641; O625.311 **文献标识码:** A

挥发酚及酚类化合物属于高毒性物质, 伴随着工业生产过程被排入环境中, 对生物和人体健康构成了威胁。国内外均有关于地下水遭受挥发酚污染的相关报道, 美国环保署将苯酚等6种挥发酚列入“环境优先控制黑名单”, 我国环保局也筛选出苯酚、3-甲基酚和2,4-二氯酚3种挥发酚作为环境优先控制污染物, 《地下水质量标准》将挥发酚明确列为重要的监测指标之一。快速、准确测定地下水中挥发酚对地下水监测及保护具有重要意义。

目前, 实际运用于测定地下水样中挥发酚的主要方法为分光光度法、色谱法和流动注射分光光度法^[1-5]。分光光度法作为经典测试方法具有适用范围广、选择性高、稳定性好、精密度高等特点, 叶玲^[6]、王昌远^[7]和陈固魁^[8]通过纯化4-氨基安替

比林, 并采用离心法消除乳化, 用分光光度法测定挥发酚, 消除了检测干扰, 提高了回收率; 戴博森等^[9]使用N,N-二乙基对苯二胺硫酸盐为显色剂, 乙酸丁酯为萃取剂测试水中挥发酚, 检出限为0.001mg/L; 李嘉菲^[10]用两种标准方法测试海水中的挥发酚, 检出限为0.0003mg/L。但分光光度法操作繁琐, 不适合批量样品分析^[11-12]。气相色谱法和液相色谱法具有分离度好、灵敏度高等特点, 能够实现单体挥发酚的检测, 王红云等^[13]采用萃取-反萃取-气相色谱法测定水样中的6种单体酚, 回收率为90.2%~100.5%; 俞涛等^[14]采用高效液相色谱法测定水样中4种单体酚, 回收率为86.0%~102.6%。但由于挥发酚种类复杂, 应用气相色谱法和液相色谱法测定水中挥发酚总量适用性不高。流动注射分光光

收稿日期: 2019-02-21; 修回日期: 2019-05-10; 接受日期: 2019-07-16

基金项目: “上海市地面沉降及地质环境长期监测(2018)”项目

作者简介: 顾华, 工程师, 主要从事地下水测试及研究。E-mail: 454935619@qq.com。

度法能自动完成样品蒸馏、样品和试剂的混合反应及检测等一系列操作,分析速度快,适合批量样品操作。张连群等^[15]采用EDTA和抗坏血酸预处理,流动注射法测定水样中挥发酚,检出限为0.001mg/L;李文等^[16]指出水中总硬度对检测挥发酚有干扰;刘茂青^[17]通过实验验证了10mg/L的 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对检测没有影响。但流动注射法在测定不同浓度样品时由于相互扩散会产生交叉污染。

连续流动分光光度法是一种建立在平衡体系基础上的分析技术,该方法采用气泡隔断片段,防止样品之间相互扩散而造成干扰,能够更加快速、准确地完成样品测定。现我国已经将该技术应用于测定环境水质样品中的挥发酚^[18-20]。该方法将样品与蒸馏试剂混合,155℃在线蒸馏,馏出液与铁氰化钾缓冲溶液混合后,与4-氨基安替比林反应,生成橙红色吡啶酚安替比林染料,于波长505nm处进行测定。但利用该方法测定高盐基质水样中的挥发酚并未取得很好的效果。王耀等^[21]通过实验观察到测定高盐度水样时蒸馏器管路被堵塞的现象,建议所分析水样的盐度不超过0.15%;杨锡丹^[22]发现了海水中氯化钠对测定挥发酚有干扰。另外,经实验证实,高含量硝酸盐也会对测定产生干扰。上海属于沿海城市,地下水受海水影响较为明显^[23],统计上海市地下水历年的监测数据发现,地下水样中 Cl^- 含量最高可达14.8g/L, NO_3^- 含量0.462g/L,含盐量超过0.15%的情况比较普遍,尚未见到相关文献或报道能够给出相应的解决方案。本文采用3%磷酸二氢钾和3%柠檬酸作为蒸馏试剂,消除了氯化物和硝酸盐的干扰;采用50%甘油水溶液作为系统润滑剂,降低了蒸馏器管路堵塞的概率。通过方法优化后,实现了采用连续流动分析法测定批量地下水样中的挥发酚。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

U-3010型紫外可见分光光度计(日本日立公司)。UPH-III-20T型超纯水机(成都超纯科技有限公司)。SCQ-8201型超声波仪(上海声彦超声波仪器有限公司)。

QuAAtro 39 Dist型连续流动分析仪(德国Seal公司),主要工作条件见表1。

1.2 标准溶液和主要试剂

1.2.1 标准溶液及配制方法

1000mg/L水中酚标准溶液(苯酚计,购自中国

表1 连续流动分析仪工作参数

Table 1 Parameters of continuous flow analyzer

工作参数	设定值	工作参数	设定值
测量波长	505nm	分析速率	30样/h
在线蒸馏器温度	155℃	清洗时间	30s
取样时间	90s	寻峰时段	45~90s
样品进样速度	1.73mL/min	蒸馏试剂进样速度	0.29mL/min
反应剂进样速度	0.21mL/min	显色剂进样速度	0.21mL/min
空气间隔时间	2s	流通池	5cm

计量科学研究院),该标准溶液临用时稀释成1.0mg/L。

使用1.0mg/L水中挥发酚工作标准溶液,分别取2.0、5.0、10.0mL于1000mL容量瓶中,用纯水定容;分别取2.0、5.0、10.0mL于100mL容量瓶中,用纯水定容。配成的标准系列浓度为:0.002、0.005、0.010、0.020、0.050、0.100mg/L。

1.2.2 主要试剂及配制方法

硼酸、磷酸二氢钾、4-氨基安替比林、无水乙醇、氯化钾、磷酸、铁氰化钾、氢氧化钠、硝酸钾、曲拉通X-100,均为分析纯;柠檬酸、盐酸、甘油、Brij-35(月桂醇聚氧乙烯醚)均为优级纯,实验用水为超纯水。

配制润滑剂:量取50mL曲拉通X-100与50mL无水乙醇混合;蒸馏试剂:量取100mL磷酸加入800mL去离子水中,用水稀释至1000mL;反应试剂:称取0.4g铁氰化钾、3.6g硼酸、2g氢氧化钠、4.0g氯化钾,加水溶解并定容至200mL,加入1mL润滑剂;显色试剂:称取0.2g的4-氨基安替比林,加水溶解并定容至200mL,加入1mL润滑剂。所有试剂现用现配,上机测试前均超声15min。

1.3 实验方法

本次实验所用地下水样品,来源于2018年上海市地面沉降及地质环境长期监测项目,涵盖上海市域浅部、微承压和承压含水层样品,其中含盐量大于0.15%的样品占20.1%,氯化物含量超过0.4g/L的样品占比为23.1%。所有现场采集的水质样品均用氢氧化钠调节pH>12,摇匀后放置稳定,送实验室进行分析。

取8~10mL上层清液于样品管中(若样品浑浊,需过滤),按照仪器操作规程开机连接管路,将标准样品和待测样品放置在样品架上,所有试剂泵管放入相应的试剂瓶中。打开操作软件,激活挥发酚测试模块,基线稳定后进行测试。

2 结果与讨论

2.1 蒸馏试剂的选择

用氯化钾和硝酸钾配制不同浓度的水溶液进行干扰试验,参照 HJ 825—2017《水质 挥发酚的测定 流动注射-4-氨基安替比林分光光度法》,采用 10% 磷酸作为蒸馏试剂进行实验,结果显示,当水样中氯化物或硝酸盐含量达到 400mg/L 时,对测定水样中挥发酚产生干扰,且随着 Cl^- 或 NO_3^- 浓度的升高,干扰越大。如图 1 所示,假阳性检出量随水样中氯化物含量升高而升高,但两者并非线性关系,与杨锡丹^[22]的研究结果一致。当水样中氯化物含量为 10g/L 时,挥发酚检出量 0.054mg/L;当氯化物含量达到 20g/L 时,挥发酚检出量超过标准曲线上限的三倍之多,无法准确定量。这是由于在当前酸度条件下, Cl^- 或 NO_3^- 含量越高,产生的 HCl 或 NO_2 气体越多,冷凝后的馏出液酸性越强,从而造成缓冲溶液失效。在酸性条件下,铁氰化钾溶液呈红褐色,对检测造成干扰。

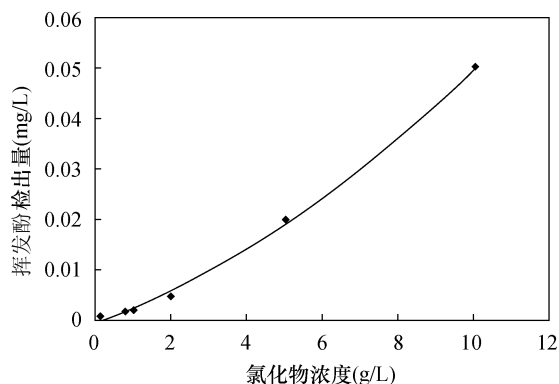


图 1 溶液中氯化物的浓度对检测结果的影响

Fig. 1 Effect of chloride concentration in solution

针对水样中氯化物和硝酸盐对测定挥发酚的干扰,并未发现相关文献报道给出相应的解决方案。分析干扰产生的原因和机理,应选择一种合适的蒸馏试剂,在保证挥发酚蒸馏完全的基础上能抑制蒸馏过程中 HCl 和 NO_2 气体的产生。借鉴张连群等^[15]测定水中氰化物所使用的蒸馏试剂(3g/L 磷酸二氢钾、15g/L 磷酸氢二钠和 3g/L 柠檬酸三钠)并进行改进,最终确定 3% 磷酸二氢钾和 3% 柠檬酸混合溶液作为蒸馏试剂。应用该蒸馏试剂分别测定含有氯离子浓度 20g/L 和硝酸盐浓度 1g/L 的水溶液,未产生假阳性检出。对这两种溶液进行加标试验,分别加入低、中、高浓度挥发酚标准溶液

(0.005mg/L、0.020mg/L、0.050mg/L),加标回收率为 92.0% ~ 112.0%。此结果表明了该蒸馏试剂可以有效消除水中的高含量氯化物或硝酸盐的干扰。

2.2 蒸馏系统润滑剂的选择

针对仪器管路堵塞的问题,现有三种润滑剂被应用于该方法中:曲拉通 X-100、Brij-35 和丙三醇^[24-27]。这些润滑剂的使用浓度(0.5% 以下)普遍较低,故测定高盐含量水样防堵效果不佳,这是由于润滑剂在常温下黏度大、浓度过高会导致流动性变差。本文尝试将高浓度润滑剂加入蒸馏试剂中,获得了很好的效果,原因在于高温条件下,润滑剂的黏度降低,流动性增强,可以带走蒸馏过程中析出的盐分。用 40g/L 氯化钾溶液作为待测样品连续进样,分别考察了曲拉通 X-100、Brij-35 和丙三醇的实际效果。采用 25% Brij-35 和 25% 曲拉通 X-100 作为蒸馏试剂溶剂,进样次数分别达到 20 次和 60 次左右,蒸馏器管路开始堵塞,基线不稳;采用 25% 丙三醇水溶液作为蒸馏试剂溶剂,进样次数达到 80 次左右,蒸馏器管路中出现了少量结晶,基线仍旧稳定,最终确定丙三醇作为蒸馏系统润滑剂。进一步实验发现,采用 50% 的丙三醇水溶液效果更好。

2.3 方法技术指标

2.3.1 线性和方法检出限

对挥发酚标准工作溶液进行测定。以质量浓度为横坐标,光谱强度为纵坐标绘制标准工作曲线。在同一条件下测定样品空白溶液 10 次,以 3 倍的标准偏差所对应的浓度作为检出限。结果显示,挥发酚的质量浓度在 0.002 ~ 0.100mg/L 范围内与光谱强度呈良好的线性关系,线性方程为 $y = 2.429 \times 10^{-6}x - 0.0013$,相关系数为 0.9999,方法检出限为 0.001mg/L,明显优于 HJ 825—2017 要求的检出限 0.002mg/L,也优于郑素琴^[18]获得的检出限 0.002mg/L,且本方法适用于分析高盐分的地下水样品。

2.3.2 方法精密度和准确度

选取现采地下水样品 W_1 、 W_2 和 W_3 ,三个样品中的氯离子含量分别为 253mg/L、1014mg/L 和 12248mg/L,每个样品各取 8 份溶液,其中 2 份进行原样测定,另外 6 份都加入挥发酚标准溶液,按照本实验方法进行分析。测定结果(表 2)的相对标准偏差(RSD)为 1.76% ~ 4.88%,样品加标回收率为 95.2% ~ 104.6%,满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》测定要求。

表2 方法精密度及加标回收实验结果

Table 2 Precision and spiked recovery tests of the method

样品 编号	氯离子含量 (mg/L)	挥发酚含量(mg/L)				RSD (%)	回收率 (%)
		本底值	加标量	6次测定值			
W ₁	253	0.003	0.010	0.013	0.012	4.88	95.2~104.6
				0.014	0.013		
				0.013	0.013		
W ₂	1014	0.006	0.020	0.026	0.027	1.76	100.8~102.7
				0.027	0.026		
				0.027	0.027		
W ₃	12248	<0.002	0.020	0.021	0.019	3.59	97.0~101.5
				0.020	0.021		
				0.021	0.020		

2.4 实际样品分析

应用连续流动分析法对2018年上海市地面沉降及地质环境长期监测项目中77个批次共计895件样品进行检测。在整个检测周期中,共计检测挥发酚标准工作溶液62次,线性相关系数为0.9997~1.0000;地下水样品加标92次,加标回收率为91.4%~112.7%;平行双样测试167次,相对标准偏差为0.93%~10.8%,满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》要求。其中有34个样品检出了挥发酚,检出样品通过分光光度法进行复测,连续流动分析法的结果与复测结果一致。

3 结论

本方法将3%磷酸二氢钾和3%柠檬酸混合溶液作为蒸馏试剂,有效去除了地下水样品中的高含量氯化物和硝酸盐的干扰;将50%丙三醇水溶液作为蒸馏试剂溶剂,降低了仪器管路堵塞的概率,提高了检测效率和测试数据质量。该方法已经应用于分析上海市域近千件地下水样品,取得良好的效果,证明了可实现批量测定。

4 参考文献

- [1] 刘红霞,李琼. 环境介质中挥发酚的监测技术现状与展望[J]. 环境科学与管理,2012,37(6):132-137.
Liu H X, Li Q. Present status and prospects on monitoring technology of volatile phenols in environmental medium [J]. Environmental Science and Management,2012,37(6):132-137.
- [2] 刘娇,吴淑琪,贾静,等. 地质环境样品中挥发酚分析现状与进展[J]. 分析测试学报,2015,34(3):367-374.
Liu J, Wu S Q, Jia J, et al. Review on analytical methods

- of volatile phenols in geoenvironmental samples [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2015, 34 (3): 367-374.
- [3] 王琳,韦锋,曾健华,等. 水中挥发酚的测定方法比较[J]. 化学与生物工程,2019,36(2):65-68.
Wang L, Wei F, Zeng J H, et al. Comparison of determination method of volatile phenol in water [J]. Chemistry & Bioengineering,2019,36(2):65-68.
- [4] 秦樊鑫,张明时,陈文生,等. 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.
Qin F X, Zhang M S, Chen W S, et al. GC determination of volatile phenols in industrial waste water [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2008,44(7):608-610.
- [5] 田芹,江林,王丽平. 水体中挥发酚测定中的流动注射分光光度法研究进展[J]. 岩矿测试,2010,29(2):161-168.
Tian Q, Jiang L, Wang L P. Progresses and application of flow injection analysis spectrophotometric determination of volatile phenols in water [J]. Rock and Mineral Analysis,2010,29(2):161-168.
- [6] 叶玲. 4-氨基安替比林分光光度法测定水中挥发酚主要问题的探讨[J]. 污染防治技术,2017,30(2):63-65.
Ye L. Discussion on the main problems in determining volatile phenolic compounds in water by using 4-aminoantipyrine spectrophotometric method [J]. Pollution Control Technology,2017,30(2):63-65.
- [7] 王昌远. 氨基安替比林分光光度法测定水中挥发酚主要问题的探讨[J]. 农家参谋,2018,36(17):244,253.
Wang C Y. Discussion on the main problems in determining volatile phenolic compounds in water by using aminoantipyrine spectrophotometric method [J]. The Farmers Consultant,2018,36(17):244,253.
- [8] 陈固魁. 浅谈水中挥发酚测定应注意的影响因素[J]. 广州化工,2018,46(9):76-77.
Chen G K. Discussion on influence factors in determination of volatile phenol in water [J]. Guangzhou Chemical Industry,2018,46(9):76-77.
- [9] 戴博森,石新政,陈欣娟. 新型显色剂在挥发酚测定中的应用[J]. 工业水处理,2018,38(4):87-90.
Dai B S, Shi X Z, Chen X J. Application of the new-type chromogenic agent to the determination of volatile phenol [J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38 (4): 87-90.
- [10] 李嘉菲. 海水中挥发性酚的分析方法优化研究[J]. 环境保护与循环经济,2019,23(1):77-80.

- Li J F. Study on optimization of analytical methods for volatile phenols in seawater [J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2019, 23(1): 77-80.
- [11] 阮佳斐, 顾海欣, 杨玉萍, 等. 浅谈水体中挥发酚两种常用的监测方法[J]. 广州化工, 2019, 47(3): 107-108.
- Ruan J F, Gu H X, Yang Y P, et al. Discussion on two widely used test methods of volatile phenol in water[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(3): 107-108.
- [12] 车淑红, 秦伟. 水中挥发酚测定方法比对实验[J]. 水利技术监督, 2016, 24(1): 4-6.
- Che S H, Qin W. Comparison of determination methods of volatile phenols in water[J]. Technical Supervision in Water Resources, 2016, 24(1): 4-6.
- [13] 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): 58-60.
- Wang H Y, Wang A Q, Zhou M. Research on the gas chromatograph of volatile phenol [J]. Environmental Protection Science, 2008, 34(4): 58-60.
- [14] 俞涛, 张瑞云, 蒋雪凤, 等. 超高效液相色谱法同时测定饮用水中4种挥发酚[J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(13): 1554-1556.
- Yu T, Zhang R Y, Jiang X F, et al. Determination of 4 volatile phenols in drinking water by ultra high performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2018, 28(13): 1554-1556.
- [15] 张连群, 张文珠, 何纯定. 流动注射法同时检测水中挥发酚和氰化物[J]. 中国食品卫生杂志, 2018, 30(1): 49-53.
- Zhang L Q, Zhang W Z, He C D. Study on the simultaneous determination of volatile phenol and cyanide in the tap water by flow injection analysis[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2018, 30(1): 49-53.
- [16] 李文, 刘昆善, 鲁松, 等. 流动注射分析仪检测水中挥发酚时假阳性的去除[J]. 中国给水排水, 2018, 34(14): 113-114.
- Li W, Liu K S, Lu S, et al. Removal of false positives by flow injection analysis of volatile phenols in water[J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(14): 113-114.
- [17] 刘茂青. 连续流动注射法测定水中挥发酚的含量[J]. 广州化工, 2011, 39(14): 124-125.
- Liu M Q. Determination volatile phenol in water by continuous flow injection analysis [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(14): 124-125.
- [18] 郑素琴. SKALAR San++型连续流动分析仪测定水中挥发酚的方法研究[J]. 水利科技与经济, 2011, 17(7): 26-29.
- Zheng S Q. SKALAR San++ continuous flow analysis on the measurement of volatile phenol in water [J]. Water Conservancy Science and Technology and Economy, 2011, 17(7): 26-29.
- [19] 黄丽芬. SKALAR San++连续流动分析仪测定水中挥发酚[J]. 福建分析测试, 2018, 27(2): 58-62.
- Huang L F. SKALAR San++ continuous flow analysis on the measurement of volatile phenol in water [J]. Fujian Analysis & Testing, 2018, 27(2): 58-62.
- [20] 顾丽芬. SAN++型连续流动分析仪分析水样中挥发酚的方案优化[J]. 污染防治技术, 2019, 27(2): 42-46.
- Gu L F. Optimization scheme for analyzing volatile phenol in water samples by SAN++ continuous flow analyzer[J]. Pollution Control Technology, 2019, 27(2): 42-46.
- [21] 王耀, 邹潍力, 黄健生, 等. 连续流动分析法快速测定环境水样中的挥发酚[J]. 分析实验室, 2009, 28(5): 85-87.
- Wang Y, Zou W L, Huang J S, et al. Continuous flow analysis on the measurement of volatile phenol in environmental water [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28(5): 85-87.
- [22] 杨锡丹. 论海水中氯化钠浓度对挥发酚的影响[J]. 绿色科技, 2016, 20(14): 40-41.
- Yang X D. Effect of NaCl concentration in seawater on the measurement of volatile phenol [J]. Journal of Green Science Technology, 2016, 20(14): 40-41.
- [23] 周慧芳, 谭红兵, 高将, 等. 南通地区地下水咸化机理分析及改良措施[J]. 水资源保护, 2015, 31(4): 70-76.
- Zhou H F, Tan H B, Gao J, et al. Analysis of salinization mechanism of groundwater in Nantong area and its improvement measures [J]. Water Resources Protection, 2015, 31(4): 70-76.
- [24] 靳莎. 连续流动分析法同时测定饮用水中的挥发酚和阴离子合成洗涤剂[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(19): 2769-2770.
- Jin S. Simultaneous determination of volatile phenol and anionic synthetic detergent in drinking water by continual flow analysis [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2017, 27(19): 2769-2770.
- [25] 薛慧, 李银贺, 官博, 等. 连续流动-分光光度法测定地表水中挥发酚和总氰化物[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(5): 9-13.
- Xue H, Li Y H, Gong B, et al. Determination of volatile phenols and total cyanide in surface water by continuous flow analysis (CFA) and spectrophotometric method

[J]. Chinese Journal of Inorganic Analysis Chemistry, 2018, 8(5): 9-13.

[26] 仓书华, 杨胜琴, 李琰. 连续流动分析法测定矿泉水中挥发酚[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(9): 2337, 2339.

Cang S H, Yang S Q, Li Y. Continuous flow analysis on the measurement of volatile phenol in mineral water[J].

Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2011, 21(9): 2337, 2339.

[27] 应忠真, 王姮, 李子孟, 等. 连续注射分析海水中挥发酚[J]. 山东化工, 2018, 47(22): 77, 83.

Ying Z Z, Wang H, Li Z M, et al. Flow injection analysis on the measurement of volatile phenol in sea water[J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(22): 77, 83.

Determination of Phenol in Hypersaline Groundwater by Continuous Flow Analysis Method

GU Hua^{1,2}, SHAN Xiao-feng^{1,2}, CUI Jun^{1,2}, ZHANG Qiang^{1,2}, YU Xiao-feng^{1,2}, ZHU Ge^{1,2}

(1. Shanghai Institute of Geological Survey, Shanghai 200072, China;

2. Shanghai Resources Environment Supervision and Inspection Center, Ministry of Land and Resources, Shanghai 200072, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The influence of high-content chlorides or nitrates in groundwater on the detection of phenols was demonstrated.
- (2) The problems of detection interference and distiller blockage were eliminated by optimizing the experimental conditions.
- (3) This method could be used to determine volatile phenols in groundwater with salt content of less than 40g/L.

ABSTRACT

BACKGROUND: Determination of phenol by the continuous flow analysis method is seriously compromised if the contents of chlorides or nitrates are greater than 0.4g/L in groundwater. Large amounts of HCl and NO₂ during in situ distillation increase the acidity of product after condensation and cause the failure of buffer solution. In addition, distiller pipes can be easily blocked when the salt content is greater than 0.15% in groundwater. Current methods cannot be widely used because of these limitations.

OBJECTIVES: To establish an easy and convenient way to detect phenol, especially in groundwater samples with high salt content.

METHODS: Using 3% KH₂PO₄ and 3% citric acid solution as distillation solvents eliminated the interferences caused by chlorides ($\leq 20\text{g/L}$) and nitrates ($\leq 1\text{g/L}$). 50% glycerol used as the solvent of distillation reagent alleviated the pipeline blockage in the distiller. This method can be applied to determine groundwater samples with a salinity content of less than 40g/L.

RESULTS: The calibration curve showed good linearity with the correlation coefficient higher than 0.9999 in the range of 0.002-0.100mg/L. The recoveries obtained by adding phenol standards to samples ranged from 95.2% to 104.6%. The relative standard deviation ($n=6$) was less than 5%. The method detection limit was 0.001 mg/L.

CONCLUSIONS: The method is suitable for the determination of phenol in high salt groundwater samples.

KEY WORDS: groundwater; phenol; continuous flow analysis; salinity; nitrate; acidity