

双通道在线连续流动分析法 同时测定水中挥发酚和氰化物

崔 腾^{1,2}, 张宇微^{1,2}, 赵文志^{1,2}, 张锦涛^{1,2}, 秦 超^{1,2}, 卢 兵^{1,2*}

(1. 中国地质调查局哈尔滨自然资源综合调查中心, 黑龙江 哈尔滨 150086;

2. 自然资源部哈尔滨黑土地地球关键带野外科学观测研究站, 黑龙江 哈尔滨 150086)

摘要:为实现水中挥发酚和氰化物的同步检测,建立了基于双通道流路设计的连续流动-分光光度分析方法(以下简称连续流动分析法),通过优化标准曲线稀释溶液,考察纯水、NaOH(0.01 mol/L)、NaOH(0.02 mol/L)3种介质对检验体系的影响,确定最优稀释溶液参数是NaOH(0.01 mol/L),可实现标准曲线与待测试样的基体匹配,有效校正基体效应干扰,同时对移液管选用、进样与冲洗时间、蠕动泵泵速等条件进行考察优化,结果表明,在最佳实验条件下,采用连续流动分析法同时测定水中挥发酚和氰化物的标准曲线线性关系良好,在0~0.1 mg/L质量浓度范围内线性相关系数均在0.999以上;挥发酚和氰化物方法检出限分别为0.000 46 mg/L和0.000 23 mg/L,最低检测质量浓度分别为0.001 84 mg/L和0.000 92 mg/L,加标回收率介于90.17%~107.09%,经有证水质标准样品验证,相对误差 $\leq 0.4\%$,相对标准偏差 $\leq 1.33\%$,验证了方法具有较好的准确度和精密度,与GB/T 5750系列国标方法相比,本方法氰化物检测较国标方法中最低检测质量浓度下降42.5%,灵敏度显著提升,且具备操作简便、自动化程度高的优势,适用于大批量水样同步检测。

关键词:连续流动分析法;双通道;水;挥发酚;氰化物

中图分类号:X832

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0382-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.064

Simultaneous determination of volatile phenols and cyanides in water by continuous flow-spectrophotometry with a dual-channel flow path

CUI Teng^{1,2}, ZHANG Yu-wei^{1,2}, ZHAO Wen-zhi^{1,2}, ZHANG Jin-tao^{1,2}, QIN Chao^{1,2}, LU Bing^{1,2*}

(1. Harbin Natural Resources Comprehensive Survey Center, China Geological Survey, Harbin 150086, China;

2. Harbin Observation and Research Station of Earth Critical Zone in Black Soil, Ministry of Natural Resources, Harbin 150086, China)

Abstract: To achieve simultaneous determination of volatile phenols and cyanides in water, a continuous flow spectrophotometric method (hereinafter referred to as continuous flow analysis, CFA) based on a dual-channel flow path design was established. By optimizing the standard curve dilution solution, the effects of three media—pure water, NaOH (0.01 mol/L), and NaOH (0.02 mol/L)—on the detection system were investigated, and the optimal dilution solution was determined to be NaOH (0.01 mol/L), which achieves matrix matching between the standard curve and test samples, effectively correcting matrix interference. Meanwhile, conditions such as pipette selection, sampling and rinsing time, and peristaltic pump speed were optimized. Under optimal experimental conditions, the CFA method showed good linearity for simultaneous determination of volatile phenols and cyanides in water, with correlation coefficients (R^2) above 0.999 in the mass concentration range of 0–0.1 mg/L. The method detection limits (MDLs) for volatile phenols and cyanides were 0.000 46 mg/L and 0.000 23 mg/L, respectively, and the minimum detectable mass concentrations were 0.001 84 mg/L and 0.000 92 mg/L, respectively. The spiked recoveries ranged from 90.17% to 107.09%. Validation using certified water quality reference materials showed relative errors $\leq 0.4\%$ and relative standard deviations (RSD) $\leq 1.33\%$, confirming the good accuracy and precision of the method. Compared with the GB/T 5750 series of national standard methods, the minimum detectable mass concentration for cyanide was reduced by 42.5%, with significantly improved sensitivity. The proposed method offers the advantages of simple operation and high automation, making it suitable for simultaneous batch analysis of large numbers of water samples.

Key words: continuous flow analysis; dual-channel; water; volatile phenol; cyanide

挥发酚与氰化物是水体中典型的有毒污染物,具有强生物毒性,即使低浓度也会危害水生生态系

统与人体健康^[1-3]。挥发酚是环境领域典型的高毒性有机污染物^[4],可通过抑制水生生物的呼吸作

收稿日期:2026-03-18;修回日期:2026-06-08

基金项目:中国地质调查局地质调查项目(DD20250209110)

作者简介:崔腾(1989-),男,本科,助理工程师,研究方向为地球化学与水资源分析, cuiteng15245113712@163.com;卢兵(1977-),男,本科,正高级工程师,研究方向为自然资源样品检验检测,通讯联系人 lubing_007@163.com。

用、酶活性及细胞代谢过程,引发藻类、无脊椎动物及鱼类的急性或慢性中毒,造成水域生物多样性的不可逆破坏,人体长期接触含酚水体或食用受污染的水生生物,会引发肝肾功能损伤、血液系统病变,部分衍生物(如氯酚类)还被证实具有致癌、致畸、致突变的“三致”效应^[5-10]。氰化物是一种剧毒物质^[11-12],对人体的毒性很强,急性中毒可在短时间内引发心律失常、昏迷甚至危及生命,其致死量为 50 mg,若摄入高浓度水平或大剂量氰化物^[13-14],可在几分钟内死亡,氰化物在水体中存在复杂的形态转化效应,部分低毒性配合物在酸性条件或微生物作用下,可分解释放剧毒游离氢根离子,进一步放大生态风险,同时,挥发性和迁移性还可能导致污染从地表水向地下水扩散,形成跨介质污染链条^[15-16]。这 2 种污染物自然来源极少,主要以工业废水污染为主,我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)列为优先控制指标,明确规定 I 类、II 类水域挥发酚限值 ≤ 0.002 mg/L, I 类水域氰化物限值 ≤ 0.005 mg/L、II 类水域氰化物限值 ≤ 0.05 mg/L,对检测方法的灵敏度与准确性提出了严苛要求。

目前,针对水中挥发酚和氰化物的检测方法主要依据《生活饮用水标准检验方法 第 4 部分:感官性状和物理指标》(GB/T 5750.4—2023)、《生活饮用水标准检验方法 第 5 部分:无机非金属指标》(GB/T 5750.5—2023),包括 4-氨基安替比林三氯甲烷萃取分光光度法、异烟酸-吡唑啉酮分光光度法、异烟酸-巴比妥酸分光光度法、流动注射法及连续流动法等^[17-18]。其中分光光度法前处理及显色步骤烦琐,耗时较长,依赖人工操作,难以实现自动化,影响分析效率;流动注射法及连续流动法虽自动化程度高,但通常设计为一套流路,只对单一指标进行检测。

本研究对比已有分析方法的基础上,基于双通道流路设计,结合在线蒸馏与显色反应,实现样品前处理与反应检测一体化,构建水中挥发酚和氰化物同步检测的方法,旨在缩短检测周期、提高分析效率,具有自动化程度高、同时检测 2 种指标等优势,为水质应急监测与日常批量检测提供重要技术支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器

SAN⁺⁺型连续流动分析仪(荷兰 SKALAR 公司);SA1074 型 XYZ 极坐标自动取样器(荷兰 SKALAR 公司);DC-0506 型低温恒温槽(上海衡平

仪器仪表厂)。

1.2 试剂

实验中若未做特别说明,均使用分析纯试剂,配制试剂所用的水必须为去离子水或者蒸馏水,储存容器未做特别说明,可储存于塑料瓶或者玻璃瓶。

水中挥发酚标准物质:1 000 mg/L, 20 mL/瓶,编号 BW20018-1000-W-20,批号 A24070428,购自坛墨质检科技股份有限公司。

水中氰标准物质:1 000 mg/L, 50 mL/瓶,编号 XFE3021-50 mL,批号 X25050032,购自坛墨质检科技股份有限公司。

聚氧乙烯月桂醚(Brij, 30%):250 mL/瓶,编号 SLCC9725-A11-21,批号 SC13900,来源于荷兰 SKALAR 公司。

4-氨基安替比林盐酸盐:购自上海麦克林生化科技有限公司;氢氧化钠:购自天津市大陆化学试剂厂;邻苯二甲酸氢钾:购自国药集团化学试剂有限公司;氯胺 T:购自天津百伦斯生物技术有限公司;1,3-二甲基巴比妥酸:购自上海阿拉丁生物技术有限公司;异烟酸:购自天津市光复精细化工研究所;磷酸、硼酸、盐酸、铁氰化钾、氯化钾、柠檬酸均购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.3 试剂配制

1.3.1 挥发酚试剂

(1)蒸馏试剂:量取 20 mL 磷酸注入 150 mL 水中,用水定容至 200 mL,混匀。

(2)4-氨基安替比林盐酸盐:溶解 0.13 g 4-氨基安替比林盐酸盐至 180 mL 水中,用水定容至 200 mL,加入 1 mL 聚氧乙烯月桂醚(Brij, 30%),混匀,用棕色瓶装。

(3)铁氰化钾:称 0.4 g 铁氰化钾,0.6 g 硼酸,1 g 氯化钾,溶于 180 mL 水中,加入 10 mL NaOH (1 mol/L),用水定容至 200 mL,混匀,用氢氧化钠或盐酸调整 pH 到 10.3,用棕色瓶装。

(4)NaOH (1 mol/L):溶解 4 g 氢氧化钠到 80 mL 水中,用水定容至 100 mL,混匀,储存于塑料瓶中。

(5)NaOH (0.01 mol/L):溶解 0.4 g 氢氧化钠到 800 mL 水中,用水定容至 1 000 mL,混匀,储存于塑料瓶中。

(6)挥发酚标准使用液(1 mg/L):取适量水中挥发酚标准物质,用 NaOH (0.01 mol/L)稀释并定容,即得,现用现配。

1.3.2 氰化物试剂

(1)蒸馏试剂:称25 g柠檬酸,6 g氢氧化钠,溶于300 mL水中,用水定容至500 mL,混匀,基本上pH=3.8,否则用盐酸或者氢氧化钠调整,在1~5℃低温环境中储存,可以保存3个月。

(2)缓冲溶液:称1.2 g氢氧化钠,10.2 g邻苯二甲酸氢钾,溶于300 mL水中,用水定容至500 mL,加入1 mL聚氧乙烯月桂醚(Brij,30%),混匀,基本上pH=5.2,否则用盐酸或者氢氧化钠调整,在1~5℃低温环境中储存,可以保存3个月。

(3)氯胺T:溶解1 g氯胺T到300 mL水中,用水定容至500 mL,混匀,用棕色瓶装,在1~5℃低温环境中储存,可以保存3个月。

(4)显色剂:称3.5 g氢氧化钠,8.4 g 1,3-二甲基巴比妥酸,6.8 g异烟酸,溶于300 mL水中,在超声波里搅拌溶解,然后用水定容至500 mL,用棕色瓶装,使用前需要过滤,基本上pH=5.2,否则用盐酸或者氢氧化钠调整,在1~5℃低温环境中储存,可以保存3个月。

(5)NaOH(0.1 mol/L):溶解2 g氢氧化钠到300 mL水中,用水定容至500 mL,混匀,储存于塑料瓶中。

(6)NaOH(0.01 mol/L):溶解0.4 g氢氧化钠到800 mL水中,用水定容至1 000 mL,混匀,储存于塑料瓶中。

(7)氰化物标准使用液(1 mg/L):取适量水中氰化物标准物质,用NaOH(0.01 mol/L)稀释并定

容,即得,现用现配。

1.4 方法原理

连续流动分析法是通过蠕动泵压缩各个不同内径的弹性泵管,将样品、试剂和空气按顺序和比例吸入到密闭管路流路中,在连续流动的状态下利用液体剪切力与湍流效应进行充分混匀,再经加热蒸馏、紫外消解、分离干扰物,待反应平衡后进入比色池进行光度检测,根据朗伯-比尔定律计算机处理分析结果,分析过程中引入空气作为样品间隔及管路清洗,消除了测试过程中可能出现拖尾峰的现象,同时又能让每个液段浓度均匀一致,使测试数据结果更加准确。

1.5 化学反应原理

挥发酚:通过蠕动泵将样品、试剂和空气泵入到分析模块中,在酸化条件下,样品通过加热蒸馏释放出的酚在pH(10.3)碱性溶液中,以铁氰化钾为氧化剂,与4-氨基安替比林同步实现酚羟基氧化与分子间缩合协同反应,生成橙红色的吡啶安替比林化合物,然后进入50 mm比色池中在波长为505 nm下进行比色测定,如图1所示。

氰化物:通过蠕动泵将样品、试剂和空气泵入到分析模块中,样品经过加热蒸馏和紫外消解前处理后,与氯胺T发生氧化反应生成氯化氰,然后与异烟酸反应生成戊烯二醛,戊烯二醛随即与巴比妥酸发生缩合反应生成蓝紫色化合物,然后进入50 mm比色池中在波长为600 nm下进行比色测定,如图1所示。

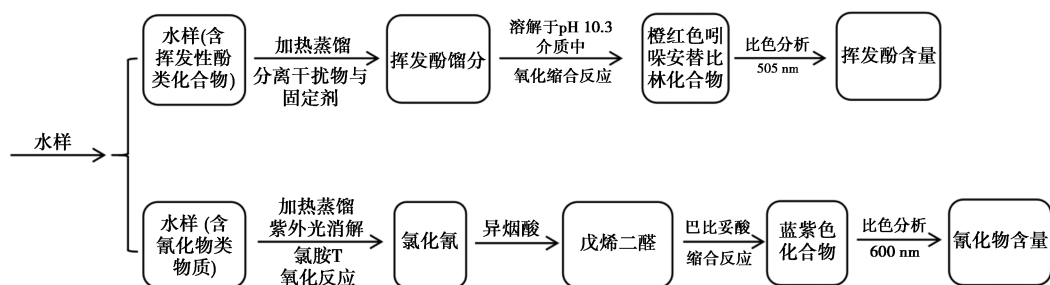


图1 挥发酚和氰化物测定流程

1.6 仪器工作条件

比色波长:挥发酚505 nm,氰化物600 nm;加热温度:挥发酚135℃,氰化物125℃/37℃;进样时间:80 s;冲洗时间:120 s;蠕动泵泵速:6 r/min;计算方法:峰高法。

1.7 实验方法

按照顺序依次打开自动进样器、化学反应池主机、数据转换器、循环冷却水等电源开关,合上蠕动

泵泵盖,将进样针及所有的试剂管路、清洗液管路放入去离子水中,电脑界面选择进入程序软件,设定挥发酚和氰化物对应的仪器条件,移取待测试样约10 mL倒入样品管中(若待测试样浑浊,需过滤),置于进样器固定托盘上,软件操作界面选择基线,点击开始,进入峰形图程序,大约20 min基线就可以平稳,此时系统已经稳定,即可开始实验,在此等待过程中可以进行表格编辑,将需要的标准曲线及待测

试样点位分别编辑到相应位置,根据流程文件顺序,依次测定标准曲线和待测试样,利用好等待基线平稳的时间段,可以节省和缩短实验时间。

分析结束后,关闭加热器,用去离子水冲洗管路 20 min,然后将所有弹性泵管置放在空气中,直至管路中所有的液体都排空,按照与开机相反的顺序依次关闭各个部件电源。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的制备

挥发酚和氰化物标准曲线共同用 NaOH (0.01 mol/L) 稀释溶液定容配制,配制标准曲线时,使用同一根移液管会最大可能地消除累计误差,测得曲线线性相关系数结果较好,比如统一使用一根 10 mL 移液管,遇有吸取量较少的情况,可先稀释标准使用液浓度,再依次配制标准溶液系列。

挥发酚标准溶液系列:取适量的挥发酚标准使用液,用 NaOH (0.01 mol/L) 逐级稀释,配制成浓度为 0、0.002、0.005、0.010、0.020、0.050、0.100 mg/L 挥发酚标准溶液系列。

氰化物标准溶液系列浓度及方法同上。

2.2 稀释溶液的优化

考察纯水、NaOH (0.01 mol/L)、NaOH (0.02 mol/L) 3 种介质对检验体系的影响。以挥发酚和氰化物的质量浓度为横坐标、峰高为纵坐标绘制标准曲线,在质量浓度为 0~0.1 mg/L 内测得线性回归方程和相关系数,结果见表 1。

由表 1 可知,用 NaOH (0.01 mol/L) 稀释溶液定容配制标准曲线相关系数结果较好,为 0.999 9,

表 1 不同稀释溶液对标准曲线线性关系的影响

稀释溶液类型	挥发酚		氰化物	
	线性回归方程	相关系数	线性回归方程	相关系数
纯水	$y=3.383\times10^{-1}x+4.183\times10^{-4}$	0.9995	$y=60.337x+1.630\times10^{-1}$	0.9850
NaOH (0.01 mol·L ⁻¹)	$y=3.302\times10^{-1}x-1.059\times10^{-4}$	0.9999	$y=1.059x+8.552\times10^{-4}$	0.9999
NaOH (0.02 mol·L ⁻¹)	$y=3.759\times10^{-1}x-2.372\times10^{-4}$	0.9985	$y=3.622x+2.591\times10^{-3}$	0.9998

挥发酚用纯水配制与氰化物用 NaOH (0.02 mol/L) 配制标准曲线相关系数结果也好,分别为 0.999 5 和 0.999 8,均在 0.999 以上,但是挥发酚用 NaOH (0.02 mol/L) 配制与氰化物用纯水配制标准曲线相关系数结果较差,均没有达到 0.999 以上。

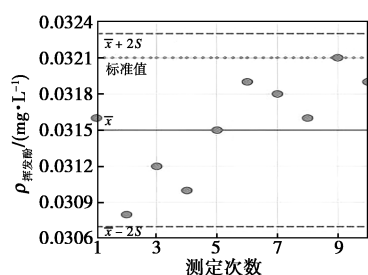
选择线性回归方程相关系数较好的实验方法,选取 GSB 07-3180—2014 (编号 200367) 水质挥发酚标准样品和 BY400126 (编号 B23090273) 水质氰化物标准样品为研究对象,分别将标准样品平行测定 10 次,以平行测定 10 次的平均值为测定结果,与标准样品认定值进行对比,计算准确度与精密度,准确度是反映测量结果与真实值的吻合程度,用绝对误差或相对误差表示,绝对误差或相对误差越小,准确度越高,精密度是体现多次重复测量结果的一致性,反映方法的稳定性与重现性,用相对标准偏差 *RSD*% 表示,相对标准偏差 *RSD*% 越小,精密度越好,结果见表 2 和图 2。

表 2 不同稀释溶液对标准样品检测的准确度与精密度

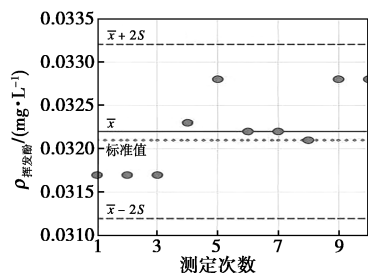
检测项目	稀释溶液类型	样品编号	标准值/ (mg·L ⁻¹)	测定值/(mg·L ⁻¹)	平均值/ (mg·L ⁻¹)	相对误差/ %	<i>RSD</i> / %
挥发酚	纯水	200367	0.0321	0.0316、0.0308、0.0312、0.0310、0.0315、0.0319、0.0318、0.0316、0.0321、0.0319	0.0315	-1.74	1.27
挥发酚	NaOH (0.01 mol/L)	200367	0.0321	0.0317、0.0317、0.0317、0.0323、0.0328、0.0322、0.0322、0.0321、0.0328、0.0328	0.0322	0.40	1.33
氰化物	NaOH (0.01 mol/L)	B23090273	0.0508	0.0511、0.0508、0.0508、0.0510、0.0509、0.0509、0.0512、0.0513、0.0511、0.0509	0.0510	0.40	0.37
氰化物	NaOH (0.02 mol/L)	B23090273	0.0508	0.0573、0.0567、0.0569、0.0568、0.0572、0.0570、0.0569、0.0568、0.0568、0.0568	0.0569	12.00	0.34

由表 2 和图 2 可知,NaOH (0.01 mol/L) 是兼顾挥发酚和氰化物检测准确度与精密度的最优稀释溶

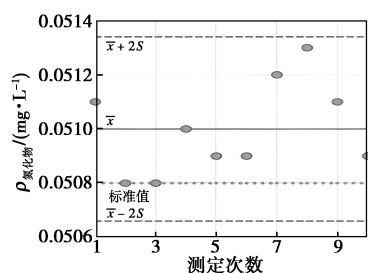
液,2 项检测的相对误差均为 0.40%,表明准确度较高,相对标准偏差 *RSD*% 分别为 1.33% 和 0.37%,表



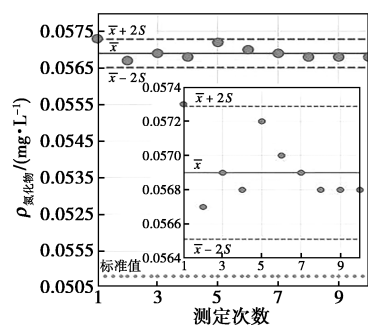
(a) 纯水



(b) NaOH 溶液 (0.01 mol·L⁻¹)



(c) NaOH 溶液 (0.01 mol·L⁻¹)



(d) NaOH 溶液 (0.02 mol·L⁻¹)

图2 不同稀释溶液测定结果散点

明具有较好的精密度;纯水稀释溶液使挥发酚检测的准确度低于 NaOH (0.01 mol/L) 稀释溶液, NaOH (0.02 mol/L) 稀释溶液虽保证了氰化物较好的精密度,却会导致准确度严重下降;氰化物 2 组的相对标准偏差 $RSD\% < 0.4\%$ 低于挥发酚 2 组 $RSD\% < 1.5\%$,表明本方法对氰化物的检测精密度更优。

挥发酚:以纯水为稀释溶液容易使挥发酚挥发损失,采用 NaOH (0.01 mol/L) 可有效抑制挥发酚的挥发损失,而当 NaOH 浓度提升至 0.02 mol/L 时,会使显色反应偏离,导致标准曲线线性结果

较差。

氰化物:以纯水为稀释溶液时,氰化物易与水中或空气中 CO_2 反应生成 HCN,导致标准曲线线性结果较差;以 NaOH (0.01 mol/L) 为稀释溶液时,氰化物以 CN^- 形式稳定存在,所以标准曲线线性结果较好;以 NaOH (0.02 mol/L) 为稀释溶液时,虽然线性尚可,但会增加后续显色反应的试剂消耗,且通过测试标准样品可以看出,测得结果会明显偏高。

基于上述分析,检测挥发酚和氰化物时应优先选用 NaOH (0.01 mol/L) 作为稀释溶液,既可抑制挥发酚的挥发损失,又避免了氰化物生成 HCN,同时还具有较好的准确度与精密度。

2.3 校正基体效应干扰

根据《生活饮用水标准检验方法 第2部分:水样的采集与保存》(GB/T 5750.2—2023)规定,水样的采集应根据测定指标选择适宜的保存方法,主要有冷藏、避光和加入保存剂^[19],挥发酚和氰化物的保存方法和保存剂是一样的,样品采集后,应立即加入氢氧化钠 (NaOH),调至 $\text{pH} \geq 12$ 。在实验过程中,以纯水配制所得 NaOH (0.01 mol/L) 稀释溶液的 pH 为 12,标准曲线的制备选用 NaOH (0.01 mol/L) 稀释溶液定容配制,使标准曲线与待测试样尽可能有相似一致的基体,相当于对所有溶液进行了基体匹配,通过基体匹配法校正基体效应干扰问题,确保标准曲线与每一个待测试样以相同的化学形态和相同的条件下发生显色反应,保证测试数据结果的可靠性和准确性。

2.4 进样与冲洗时间

参考相关研究的优化结果及仪器适配性^[20-22],设定挥发酚和氰化物的进样时间为 70~90 s,本实验选择 80 s,该时长既能保证样品在蒸馏模块中充分转化,又能使目标物与显色体系完全反应,形成信号强度稳定的检测峰。当进样时间短于 70 s 时,样品量不足导致目标物蒸出不完全,使检测峰高偏低;若延长进样时间至 90 s 以上,过多的样品量容易引发目标物冷凝回流,管路中样品出现扩散叠加情况,且会延长分析周期,降低了大批量样品检测效率。设定挥发酚和氰化物的冲洗时间为 100~140 s,本实验选择 120 s,该时长可保障对样品、试剂管路和比色池进行充分清洗,避免样品中酚类物质或氰化物吸附残留,确保相邻样品检测峰基线分离,防止出现连峰现象。

2.5 蠕动泵泵速

在实际样品分析中,往往需要连续分析标准溶

液系列以及多个样品,蠕动泵作为连续流动分析法分析体系中的主要动力来源,其泵速直接决定体系进样速率、反应液混合均匀性及反应时间,进而影响检测结果的准确性、精密度与分析效率,低泵速下反应液接触时间充足,反应更充分,但分析周期延长,增加试剂的消耗,且易出现管路残留;高泵速可提升分析效率,减少残留干扰,却可能因反应时间不充足造成目标物转化不完全,降低检测灵敏度与结果准确性。实验表明,选择泵速为 6 r/min 时,测试效果较好。

2.6 方法检出限和最低检测质量浓度

在选定的最佳仪器和实验条件下,对样品空白溶液连续测定 11 次,根据 USEPA 法 $MDL=t(n-1,0.99)\times S$ 计算检出限,其中 $t(n-1,0.99)$ 为置信度 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值, n 为重复测定的样品数,在 99% 的置信区间 $t(10,0.99)=2.764$, S 为重复测定 11 次的标准偏差,结果见表 3。

表 3 方法检出限和最低检测质量浓度

项目	挥发酚/(mg·L ⁻¹)	氰化物/(mg·L ⁻¹)
测定值	0.0006、0.0010、0.0009、0.0009、0.0008、0.0008、0.0007、0.0006、0.0008、0.0008、0.0008、0.0005、0.0008、0.0007、0.0008、0.0009、0.0008、0.0005、0.0009	0.0007、0.0006
平均值	0.0007	0.0008
标准偏差	0.000168	0.0000837
方法检出限	0.00046	0.00023
最低检测质量浓度	0.00184	0.00092

由表 3 可知,方法检出限结果为挥发酚 0.000 46 mg/L,氰化物 0.000 23 mg/L,以 4 倍方法检出限计算最低检测质量浓度,结果为挥发酚 0.001 84 mg/L,氰化物 0.000 92 mg/L。

2.7 加标回收率

加标回收率分为空白加标回收和样品加标回收 2 种方式,本实验选择样品加标回收,选取 5 份不同浓度的水样各 50 mL,编号为 A1、A2、A3、A4 和 A5,浓度顺序为由低到高,分别加入 1 mL 浓度为 1 mg/L 的标准使用液,结果见表 4。

由表 4 可知,挥发酚的加标回收率为 90.17%~107.09%,氰化物的加标回收率为 99.65%~105.56%,符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》第 6 部分 水样分析的加标回收率允许限。

表 4 加标回收试验结果

样品 编号	挥发酚/(mg·L ⁻¹)		加标回 收率/%	氰化物/(mg·L ⁻¹)		加标回 收率/%
	本底值	测定值		本底值	测定值	
A1	0.002	0.0222	103.22	0.002	0.0215	99.65
A2	0.005	0.0259	107.09	0.005	0.0256	105.56
A3	0.010	0.0298	101.98	0.010	0.0299	102.49
A4	0.020	0.0388	97.88	0.020	0.0395	101.45
A5	0.050	0.0667	90.17	0.050	0.0687	100.37

2.8 方法对比

将本方法与文献报道的方法及关键参数进行对比,结果见表 5。

表 5 关键参数对比结果

检测 项目	检测方法	最低检测 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	线性 范围/ (mg·L ⁻¹)	参考文献
挥发酚	4-氨基安替比林 三氯甲烷萃取分光 光度法	0.002	0~0.04	GB/T 5750.4—2023
	流动注射法	0.002	0~0.05	GB/T 5750.4—2023
	连续流动法	0.0018	0~0.2	GB/T 5750.4—2023
	本方法	0.00184	0~0.1	本方法
氰化物	异烟酸-吡唑啉 酮分光光度法	0.002	0~0.08	GB/T 5750.5—2023
	异烟酸-巴比妥 酸分光光度法	0.002	0~0.08	GB/T 5750.5—2023
	流动注射法	0.002	0~0.05	GB/T 5750.5—2023
	连续流动法	0.0016	0~0.15	GB/T 5750.5—2023
	本方法	0.00092	0~0.1	本方法

由表 5 可知,对于挥发酚检测,本方法最低检测质量浓度为 0.001 84 mg/L,与 GB/T 5750.4—2023 报道中最低检测质量浓度 0.0018 mg/L 基本持平;氰化物检测,本方法将最低检测质量浓度降至 0.000 92 mg/L,相较于 GB/T 5750.4—2023 报道中最低检测质量浓度 0.001 6 mg/L,下降了 42.5%,灵敏度显著提升。本方法线性范围,挥发酚低于 0.2 mg/L 大于其他方法,氰化物低于 0.15 mg/L 大于其他方法,虽然不是最宽的线性范围,但也能满足常规水样的检测需求。

3 结论

本研究在保证检测性能的前提下,未增加复杂

的操作步骤,实现了水中挥发酚和氰化物的同步检测,通过优化确定 NaOH (0.01 mol/L) 为最优稀释溶液,有效抑制目标物损失与形态转化,校正基体效应干扰,结合 80 s 进样时间、120 s 冲洗时间及 6 r/min 泵速的操作参数,方法展现出较好的检测性能,加标回收率介于 90.17%~107.09% 之间,准确度相对误差 $\leq 0.4\%$,精密度相对标准偏差 $\leq 1.33\%$,与国标方法相比,本方法氰化物最低检测质量浓度下降了 42.5%,检测灵敏度显著提升,挥发酚最低检测质量浓度与国标方法基本持平,且具备自动化程度高的优势,适用于大批量水样同步检测。

参考文献

- [1] 金瑶.连续流动分析法测定水中挥发酚和总氰化物的实验探究[J].上海国土资源,2024,45(1):135-142.
- [2] Qin G, Zou K, He F, et al. Simultaneous determination of volatile phenol, cyanide, anionic surfactant, and ammonia nitrogen in drinking water by a continuous flow analyzer[J]. Scientific Reports, 2023, 13(1):1829.
- [3] 陈伟胜,叶林安,金余娣,等.流动注射分析法测定地表水中硫化物、挥发酚和氰化物的实验研究[J].绿色科技,2022,24(24):167-171.
- [4] 李小辉,胡家楨,孙慧莹,等.全自动流动注射-分光光度法快速测定土壤中挥发酚的含量[J].理化检验:化学分册,2025,61(12):1428-1432.
- [5] 陈芳,柯鹏振,陈思远,等.挥发酚全自动测定仪、自动液液萃取仪与手工萃取法测定水中挥发酚比较研究[J].广东化工,2025,52(18):156-158.
- [6] 李小辉,王娟,冯兰慧,等.全自动流动注射分析仪测定水体中挥发酚的方法研究[J].化学工程师,2025,39(9):23-26.
- [7] 陈亚杰,李小辉,韩瑞,等.全自动流动注射分析仪快速测定水样中挥发酚[J].化学分析计量,2025,34(7):42-46.
- [8] 陈泽炫,胡丹心,石燕丽,等.全自动流动注射分析仪测定固体废物中挥发酚[J].理化检验:化学分册,2020,56(4):480-481.
- [9] 杨伟明,石燕丽,刘仁杰,等.全自动流动注射分析仪测定土壤中挥发酚[J].山东化工,2024,53(24):125-127.
- [10] 郭伟楠,孟祥鹏,王微微,等.流动注射分析法测定土壤中挥发酚[J].中国资源综合利用,2024,42(11):26-28.
- [11] Tembo P M, Dhabarde N, Subramanian V. TiO₂ Nanotube-based sensor for the detection of cyanide in water[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(5):057527.
- [12] 李方方,邓金花,黄报亮,等.试剂盒法现场快速测定水中氰化物的研究[J].现代化工,2016,36(1):180-182.
- [13] 刘春霞,袁润蕾,张芳,等.水汽蒸馏-流动注射分光光度法测定固废样品中氰化物[J].现代化工,2025,45(2):255-259.
- [14] 姜军委,王平东.连续流动注射分光光度法测定水中总氰化物实验条件研究[J].新疆环境保护,2025,47(2):49-56.
- [15] 李小辉,孙慧莹,王娟,等.流动注射分析法测定垃圾填埋场地下水中的氰化物[J].化学研究与应用,2025,37(11):3530-3535.
- [16] 孙培杰,王林平,徐乐瑾.焦化废水中氰化物的处理技术研究进展[J].化工进展,2021,40(S1):386-396.
- [17] 中华人民共和国国家卫生健康委员会.GB/T 5750.4—2023 生活饮用水标准检验方法 第4部分:感官性状和物理指标[S].北京:中国标准出版社,2023.
- [18] 中华人民共和国国家卫生健康委员会.GB/T 5750.5—2023 生活饮用水标准检验方法 第5部分:无机非金属指标[S].北京:中国标准出版社,2023.
- [19] 中华人民共和国国家卫生健康委员会.GB/T 5750.2—2023 生活饮用水标准检验方法 第2部分:水样的采集与保存[S].北京:中国标准出版社,2023.
- [20] 何俊,杜艳丽,邹静,等.连续流动分析法同时测定水中挥发酚、氰化物等6项指标[J].环境卫生学杂志,2023,13(6):465-468.
- [21] 邹柯婷,巩胜利,赵桂鹏,等.连续流动分析仪同时测定生活饮用水中挥发酚、氰化物、阴离子合成洗涤剂和硫化物含量[J].职业与健康,2023,39(6):760-763,768.
- [22] 杜艳丽,何俊,蒋芳,等.Skalar 连续流动分析仪同时测定饮用水中挥发酚、阴离子合成洗涤剂、氰化物及氨氮四种指标[J].预防医学情报杂志,2022,38(5):708-712.■

南通星辰与中集良才签署长期合作协议

近日,南通星辰与苏州中集良才科技有限公司(以下简称“中集良才”)在江苏南通签署长期合作协议。

根据协议,中国中化化工事业部工程塑料事业部将提供全系列高性能工程塑料材料与配套技术服务,中集良才作为中集集团旗下中集载具板块核心企业,将发挥

其在载具结构设计、规模化制造、循环运营、数字化平台建设方面的优势,双方共同推进联合研发、市场协同,加速新能源轻量化产品创新落地,帮助终端客户实现提质增效。

(南通星辰)