流动注射法测定生活饮用水中挥发酚脱氯剂的研究

杜作灵,王永鑫,张晓丽

(1. 贵州省地质矿产中心实验室,贵州 贵阳 550018;2. 贵州省水质检验检测中心,贵州 贵阳 550018)

[摘 要]:根据《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022),出厂水中游离氯需控制在 0.3 ~ 2 mg/L 之间。游离氯的存在使生活饮用水具有较强氧化性,测定生活饮用水中的挥发酚时,会使挥发酚的测定结果偏低。方法《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.4-2023)中以硫酸亚铁铵消除余氯的影响。但硫酸亚铁铵作脱氯剂会有少量沉淀产生,给挥发酚检测带来困难。为解决这一困难,本文以硫代硫酸钠作脱氯剂,既消除了余氯对挥发酚测定的影响也无其他影响测定的干扰产生。实验结果表明,以硫代硫酸钠作脱氯剂,测定挥发酚的加标回收率,经 7 次平行测定,挥发酚回收率在 102.6%~108.1%之间,相对标准偏差(RSD, n = 7)< 5%。对硫代硫酸钠作脱氯剂的实用性作探究,以硫代硫酸钠为脱氯剂的溶液于(0 ~ 4)℃下保存 48 h,测定挥发酚的回收率在 97.5%~104%之间。由实验结果可知,硫代硫酸钠作脱氯剂,效果良好,在实际生产中,降低了时间成本和经济成本,提高生产效率。

[关键词]流动注射;硫代硫酸钠;挥发酚测定;脱氯剂

[中图分类号]O659.21 [文献标识码]A [文章编号]1000-5943(2025)03-409-05

挥发酚通常指沸点在 230℃以下的酚类化合物(叶敏强等,2021)。挥发酚的来源有炼焦、造纸、木材防腐即化工行业的工业废水(陈维等,2023;侯博等,2019)。人体摄入一定量挥发酚时,可引起急性中毒症状;长期饮用被酚污染的水,会引起不同程度的头痛、出疹、瘙痒、贫血等(冯奋栋等,2021)。在中国,它是《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)和《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)、《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中规定的必测项目。美国环境保护署(EPA)和国际癌症研究机构(IARC)都对挥发酚的致癌性进行了评估,将挥发酚被归类为“可能对人类致癌”的物质。欧盟对挥发酚的监管非常严格,根据欧盟的化学品注册、评估、授权和限制法规(REACH),挥发酚被列为“高度关注物质”(SVHC)。因此,准确测定挥发酚具有重要意义。

目前挥发酚的检测方法主要有分光光度法(Zhang X X et al,2012)和色谱法(甘永志等,2020;侯博等,2019)。这些方法存在样品前处理复杂,分析样品效率低,自动化程度低等缺陷,不适用于大批量样品。流动注射法是在 4-氨基安替比林分光光度法的基础上,完成样品的注射、蒸馏、显色、比色的连续进行,实现了挥发酚测定的自动化(Qin G F et al,2023;潘燕辉,2025),利于水中挥发性酚大批量、快速的测定。流动注射法灵敏度高、检出限低、试剂用量小、对环境友好、自动化程度高等优点,是一种绿色检测方法(李小辉等,2024)。因此,成为了水质挥发酚测定的主流方法(金瑶,2024)。但在检测过程中,氧化性物质(张志英等;2002)、还原性物质(赵俊梅等,2014;李文等,2018)、油类(尚国庆;2016)、高盐、硬度、腐殖酸等物质都会对检测造成干扰(顾华等,

[收稿日期]2025-04-22 [修回日期]2025-08-14
[基金项目]贵州省地质矿产勘查开发局地质科研项目(编号:黔地矿科合〔2022〕19 号)
[作者简介]杜作灵,硕士,工程师,主要从事水质检验检测工作。E-mail:294295158@qq.com。
[通讯作者]王永鑫,高级工程师,主要从事岩石矿物分析技术等工作。E-mail:674990383@qq.com。

2019;王慧,2022;S.A. Dolenko et al,2015),导致检测结果失真,为准确测定挥发酚带来困难。

城市自来水厂在水质处理过程中使用含氯类消毒剂,导致生活饮用水中通常含有余氯,而余氯的存在会使生活饮用水中挥发酚测定结果偏低。《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.4-2023)中用过量硫酸亚铁铵除掉游离氯类干扰,硫酸亚铁铵能有效除去余氯。《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2022)明确规定,饮用水的酸碱度范围(pH 值)应为 6.5-8.5 之间。硫酸亚铁铵中的亚铁离子在 pH 值≥7.5 的水溶液中开始生成 $Fe(OH)_2$ 沉淀。当水生活饮用水中的 pH 值≥7.5 时,用硫酸亚铁铵作脱氯剂,会有 $Fe(OH)_2$ 沉淀。直接上机测定易造成仪器管路堵塞,影响样品测定结果,需过滤后再上机测试,增加了样品测定的时间成本和经济成本及仪器维护保养成本。在测定生活饮用水中氨氮时,证实用硫代硫酸钠能很好的除掉水样中的余氯(吴强,2019)。硫代硫酸钠作脱氯剂的原理是利用硫代硫酸钠的还原性与余氯发生氧化还原反应,硫代硫酸钠作为还原剂将水中余氯还原成氯离子,余氯将硫代硫酸钠氧化成硫酸根。本文尝试在应用流动注射法测定水中挥发酚时,也采用硫代硫酸钠来除掉水中余氯。本文对硫代硫酸钠的脱氯能力和经过氧化还原反应后生成的硫酸根和氯离子对应用流动注射仪测定挥发酚有无干扰进行了探究。为水质挥发酚的检测在消除氧化剂类干扰提供了更多的选择,也为硫代硫酸钠作为脱氯剂应用于其他类别检测提供借鉴。

1　实验部分

1.1　主要试剂和标准物质

实验中所用的氯化钾、氢氧化钠为分析纯,硫酸亚铁铵、硫代硫酸钠、硼酸、铁氰化钾、4-氨基安替比林、磷酸等均为优级纯。1 mol/L 的氢氧化钠溶液、磷酸溶液(体积比 3:10)。过程中使用新鲜制备的去离子水。除标准溶液外,所有溶液和去离子水均经过超声波清洗器超声脱气。

挥发酚标准物质:标准号 GBW(E)085172,浓度 100 mg/L,扩展不确定度 1%(k=2);余氯标准物质:标准号 GBW(E)082216,浓度 49.5 mg/L,扩展不确定度 1%(k=2)。

1.2　主要仪器

电子天平(精确度:0.0001g,生产厂家:ME104E)、KQ-800DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)、thermo scientific 系列手持移液器(最大量程:1 mL)BDFIA-8000 全自动流动注射分析仪(生产厂家:北京宝德仪器有限公司),其主要工作条件见表 1。

表 1　流动注射分析仪工作条件

Table 1　Working condition of flow injection analyzer

洗针时间(s)	19	出锋时间(S)	10	进样时间(s)	140
峰宽(s)	30	进载流时间(S)	60	积分开始时间(s)	0
到达阀时间(s)	280	积分时长(S)	30	注射时间(s)	80
样品周期时间(s)	200	蠕动泵转速	35	温度 1(℃)	165

1.3　实验方法

1.3.1　试剂及标准使用液的配制

磷酸溶液(体积比 3:10):取浓磷酸 30 mL 倒入装有约 50 mL 纯水的量筒中,加纯水至 100 mL。

4-氨基安替比林溶液(0.64 g/L):称取 0.64 g 4-氨基安替比林完全溶解于纯水中,定容至 1 000 mL。

铁氰化钾缓冲溶液:称取 2 g 铁氰化钾、3.1 g 硼酸、3.75 g 氯化钾溶于适量纯水中,溶解后移至 1 000 mL 容量瓶中,加入 47 mL 浓度为 1 mol/L 的氢氧化钠溶液,定容至标线,混匀待用。

挥发酚标准工作液(1 mg/L):用干燥移液管吸取 10 mL 水质挥发酚标准储备液(100 mg/L)于 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀,得到标准中间液 10 mg/L。再取标准中间液 10 mL 至 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀,得到标准工作液。

挥发酚标准工作曲线:用干燥移液管分别移取 2 mL、10 mL 的标准工作液(1 mg/L)于 100 mL 容量瓶中,配制成 0.02 mg/L 和 0.1 mg/L 的标准使用液,用 BDFIA-8000 全自动流动注射分析仪的自动稀释装置,在仪器软件工作站设置稀释倍数后,最后得到浓度为 0.00 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.04 mg/L、0.06 mg/L、0.08 mg/L、0.1 mg/L 的标准工作液。

1.3.2　标准曲线的建立

按表 1 中仪器参数条件设置仪器参数,将 1.3.1 中所述试剂放置在相应位置,建立挥发酚标准曲线。得到浓度为 0.00 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.04 mg/L、0.06 mg/L、0.08 mg/L、0.1 mg/L 的曲线。曲线方程为 y = 262.85 x + 0.0857,且 R^2 值为 0.999 9,线性关系良好。

2　结果与讨论

2.1　脱氯剂用量理论值计算

硫酸亚铁铵、硫代硫酸钠用量的确定:根据氧化还原有关理论,两者的反应式为:$2Fe^{2+} + Cl_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + 2Cl^-$,理论上加入硫酸亚铁铵的量 C[$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$] 与水样中余氯 C(Cl)$_2$的关系为:C($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) / 2M($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) = C(Cl)$_2$/ M(Cl)$_2$。已知 M(Cl)$_2$ = 71 g/mol,M[$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$] = 392.14 g/mol。

得 C[$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$] :C(Cl)$_2$ = 11:1 …… ①(张志英等,2002)。

硫代硫酸钠与余氯的反应:$S_2O_3^{2-} + 4Cl_2 + 5H_2O \rightarrow 2SO_{42-} + 8Cl^- + 10H^+$,已知 M($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) = 248.17 g/mol,同理得 C($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) :C(Cl)$_2$ = 0.874 :1 …… ②。

当水中余氯浓度为 0.5 mg/L 时,根据上式①②可得,向每升水中加入 5.50 mg 的硫酸亚铁铵固体,0.437 mg 的硫代硫酸钠固体,理论上即可与水中的余氯完全反应。

2.2　两种脱氯剂对比

2.2.1　硫代硫酸钠与硫酸亚铁铵脱氯用量对比

根据生活饮用水卫生标准(GB/T 5749 - 2022)中表 2 出厂水游离氯要求 ≥ 0.3 mg/L,本文模拟出厂水游离氯的浓度。取 4 个 1L 容量瓶,分别向 4 个容量瓶中加入 10.1 mL 余氯标准溶液 GBW(E)082216 国家标准物质溶液(浓度为 49.5 mg/L),再分别向 4 个容量瓶中加入 10 mL 浓度为 1.00 mg/L 挥发酚标准溶液,用自来水定容至刻度。得到 4 份体积为 1L,余氯浓度≥0.5 mg/L,挥发酚浓度为 0.01 mg/L 的混合溶液。由 2.1 计算,加入不同质量的硫酸亚铁铵与硫代硫酸钠固体。向 4 份混合溶液中分别加入 5.5 mg 硫酸亚铁铵(浓度为:1.40×10^{-5} mol/L)得到试液 a、11.0 mg硫酸亚铁铵(浓度为:2.81×10^{-5}mol/L)得到试液 b、0.437 mg 硫代硫酸钠(浓度为:1.76×10^{-6}mol/L)得到试液 c、0.874 mg 硫代硫酸钠(浓度为:3.52×10^{-6}mol/L)得到试液 d,摇匀后,立即上机测定溶液挥发酚浓度。通过计算挥发酚的回收率来判定硫酸亚铁铵和硫代硫酸钠的脱氯效果。由表 2 可知硫酸亚铁铵作脱氯剂时挥发酚回收率在 98.1% ～103.6%之间,硫代硫酸钠作脱氯剂时,挥发酚加标回收率在 102.4%～105.6%之间。当余氯浓度相同时,硫代硫酸钠的用量更少。

表 2　两种脱氯剂脱氯效果

Table 2　Dechlorination effect of two dechlorinating agents

脱氯剂加入量(mg)	挥发酚本底值(mg/L)	挥发酚加标量(mg/L)	挥发酚测量值(mg/L)	回收率(%)
试液 a(硫酸亚铁铵 5.5 0 mg)	<0.002	0.01	0.009 81	98.10
试液 c(硫代硫酸钠 0.437 mg)	<0.002	0.01	0.010 24	102.4
试液 b(硫酸亚铁铵 11.0 mg)	<0.002	0.01	0.010 36	103.6
试液 d(硫代硫酸钠 0.874 mg)	<0.002	0.01	0.010 56	105.6

表 3　硫代硫酸钠作脱氯剂样加标回收统计

Table 3　Statistics results of sample standard recovery rate when Sodium thiosulfate were used as dechlorinating agents

硫代硫酸钠加入量(mg)	试液 c(0.437 mg)		试液 d(0.874 mg)	
测定次数	测试值(mg/L)	回收率%	测试值(mg/L)	回收率%
1	0.010 36	103.6	0.010 56	105.6
2	0.010 81	108.1	0.010 07	100.7
3	0.010 68	106.8	0.010 70	107.0
4	0.010 51	105.1	0.010 37	103.7
5	0.010 43	104.3	0.010 68	106.8
6	0.010 24	102.4	0.010 43	104.3
7	0.010 26	102.6	0.010 46	104.6
平均值	0.0104 7	104.7	0.010 47	104.7
标准偏差	0.000 2	2.13	0.000 2	2.15
RSD %	2.03	2.03	2.05	2.05

2.2.2　硫代硫酸钠作脱氯剂精密度实验

用 2.2.1 中所配制的试液 c、试液 d 两份溶液

分别作 7 次平行测定,测定结果见表 3。结果表明挥发酚回收率在 100.7%～108.1%之间。RDS 都小于 5%,精密度良好。

图 1 两种脱氯剂对比图

Fig. 1 Comparison chart of two dechlorinating agents

2.2.3 两种脱氯剂加入后样品状态对比

从表 2 可知,硫酸亚铁铵和硫代硫酸钠都能很好脱氯。当余氯浓度一致时,用更少量的硫代硫酸钠就能完全消除余氯。根据硫酸亚铁铵和硫代硫酸钠与余氯的反应可知,$2Fe^{2+}+Cl_2 \rightarrow 2Fe^{3+}+2Cl^-$;$S_2O_3^{2-}+4Cl_2+5H_2O \rightarrow 2SO_{42-}+8Cl^-+10H^+$。硫酸亚铁铵做脱氯剂时会有三价铁离子生成,三价铁离子在水中为黄棕色且多以$(FeOH)_3$胶体或沉淀的形式存在。如图 1 中 1 号样品管所示,加入硫酸亚铁铵后的样品颜色加深且变浑浊,需过滤后才能上机测试,否则仪器管路易堵塞,造成样品进样不完全,导致检测结果不准确。而硫代硫酸钠做脱氯剂时,如图 1 中 2 号管所示,样品澄清透明,可直接上机测定样品。

2.2.4 硫代硫酸钠作脱氯剂的适用性实验

为验证硫代硫酸钠作脱氯剂在应用流动注射测定挥发酚中是否适用,经过氧化还原反应后生成的硫酸根及氯离子等产物对挥发酚的测定是否有影响。将 2.2.1 中所配制的试液 d,用氢氧化钠固体调节试液 d pH 值,使其 pH ≥12。将溶液存放于 0℃～4℃下。在 0 h、12 h、24 h、36 h、48 h 后进行测定,通过挥发酚的回收率来判断硫代硫酸钠是否适用于作脱氯剂。试验结果见表 4,由表 4 可知,以硫代硫酸钠作脱氯剂,48 小时内测定挥发酚回收率在 97.5%～99.6%之间,说明经过氧化还原反应后生成的产物对挥发酚的测定没有影响,硫代硫酸钠适用于作流动注射法测定生活饮用水中挥发酚的脱氯剂。

2.2.5 样品实验

用硫代硫酸钠作脱氯剂,向经检测含有余氯的水中加入挥发酚,测定水样挥发酚的回收率。向体积为 1L 余氯浓度为 0.03 mg/L(样品编号:W1)和 0.05 mg/L(样品编号:W2)的两份水样中加入 0.01 mg 的挥发酚,混匀后,立即加入 0.0437 mg 的硫代硫酸钠。对两份水样进行原样测定和加标测定,测定结果见表 4。由试验结果可知,硫代硫酸钠能有效除氯。挥发酚回收率为 92%～98%,满足现行标准方法挥发酚的检测要求。

表 4 以硫代硫酸钠作脱氯剂 48h 内挥发酚回收率统计图

Table 4 Statistics results of volatile phenolstandard recovery rate when Sodium thiosulfate were used as dechlorinating agents in 48 hours

时间(h)	硫代硫酸钠加入量(mg)	挥发酚含量(mg/L)				回收率(%)
		本底值	加标量	2 次测定值		
0	0.847	<0.002	0.01	0.009 95	0.009 97	99.6
12		<0.002	0.01	0.009 94	0.00 994	99.4
24		<0.002	0.01	0.009 90	0.009 88	98.9
36		<0.002	0.01	0.009 84	0.009 90	98.7
48		<0.002	0.01	0.009 70	0.009 80	97.5

表 5 以硫代硫酸钠作脱氯剂实际样品挥发酚加标回收率

Table 5 Sodium thiosulfate was used as an oxidant eliminator to achieve the recovery rate of volatile phenol

样品编号	余氯含量(mg/L)	硫代硫酸钠含量(mg)	挥发酚含量(mg/L)				回收率(%)
			本底值	加标量	6 次测定值		
W1	0.03	0.043 7	<0.002	0.01	0.009 7 0.009 5 0.009 7	0.009 6 0.009 4 0.0098	94～98
W2	0.05	0.043 7	<0.002	0.01	0.009 4 0.009 7 0.009 3	0.009 3 0.009 2 0.009 6	92～97

3　结 论

本文用硫代硫酸钠替代硫酸亚铁铵作为生活饮用水中挥发酚检测的脱氯剂,能有效去除生活饮用水中的余氯,消除余氯对挥发酚测定的影响。在 48 小时内,挥发酚的加标回收率稳定,且没有影响样品测定的沉淀或絮状物等生成。在应用流动注射测定大批量样品时,以硫代硫酸钠作脱氯剂的样品可直接上机测试,节省了人力和时间,提高了效率。硫代硫酸钠作脱氯剂适用性强且用量少,对环境更友好。该研究为生活饮用水中挥发酚的测定脱氯剂的选择提供了经验和依据。

[参考文献]

陈维,鲍仲涛,唐君,等 . 2023. SKALAR San++连续流动注射分析仪测定水中挥发酚的方法验证[J]. 中国资源综合利用,41(08):7-9.

冯奋栋,赖少阳,叶小莉 . 2021. 抗坏血酸保存连续流动注射法用于生活饮用水中挥发酚和氰化物的测定[J]. 环境卫生学杂志,11(1):93-97.

顾华,单晓锋,崔君,等 . 2019. 应用连续流动分析测定高盐地下水中的挥发酚[J]. 岩矿测试,38(05):518-523.

甘志永,李艳荣,徐蕾,等 . 2020. 顶空固相微萃取-气相色谱-三重四极杆质谱法测定水中 14 酚类污染物[J]. 环境科技,33(2):54-58.

侯博,张万智,韩永辉,等 . 2019. 水体中酚类化合物测定方法的研究进展[J]. 化学试剂,41(8):802-806.

金瑶 . 2024. 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,45(1):135-141.

李小辉,胡新颖,高志军,等 . 2024. 碱溶液提取-流动注射分析仪测定底泥中挥发酚[J]. 冶金分析,44(12):21-26.

李文,刘昆善,鲁松,等 . 2018. 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,34(14):113-114.

潘燕辉 . 2025. 基于流动注射分析法的水中阴离子表面活性剂检测优化研究[J]. 中国资源综合利用,43(03):16-18.

尚庆国,王琳 . 2016. 水质分析挥发酚检测过程中干扰因素消除分析[J]. 水资源开发与管理,6(6):18-20.

吴强,李铖 . 2019. 消除游离余氯对纳氏试剂分光光度法测定生活饮用水中氨氮影响的方法研究[J]. 城镇供水,6(1):32-35.

王慧,朱兆中 . 2022. 全自动流动注射法测定生活饮用水中挥发酚的方法探讨[J]. 分析检测 ,01(041):120-123.

叶敏强,母晓松,张丽,等 . 2021. 高浓度氯离子和硝酸根离子对连续流动注射分析法测定水中挥发酚的干扰机理研究及消除[J]. 环境科技,34(04):64-68.

张志英,田大勇,王建安 . 2002. 水中余氯对检测挥发酚类化合物的影响[J]. 城镇供水,2(10):20-21.

赵俊梅,李义,赵萍,等 . 2014. 流动注射分析法测定地热水中挥发酚及其干扰物质的去除方法[J]. 精细石油化工,31(2):58-60.

Qin G F,Zou K T,He F G,et al. 2023. Simultaneous Determination of Volatile Phenol, Cyanide, Anionic Surfactant, and Ammonia Nitrogen in Drinking Water by a Continuous Flow Analyzer [J]. Scientific Reports,13:1829-.

S. A. Dolenko,H. M. Kravchenko,G. N. Pshinko. 2015. Features of Influence of Humic Acias on Determination of Volatile Phenol in Natural Water [J]. Methods and Objects of Chemical Analysis,10(4):178-182.

Zhang X X,Zhao Y,Wang Y L,et al. 2012. Spectrophotometric Determination of Trace Volatile Phenol in Water Samples [J]. Asian Journal of Chemistry,24(11):5395-5396.

Research on the Determination of Volatile Phenol Dechlorinating Agents in Domestic Drinking Water by Flow Injection Method

DU Zuo-ling, WANG Yong-xin, ZHANG Xiao-li

(*Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources*, *Guizhou Guiyang* 550018, *Guizhou*, *China*; *Guizhou Inspection and Test Center for Water Quality*, *Guizhou Guiyang* 550018, *Guizhou*, *China*)

[**Abstract**] According to 'Sanitary Standards for Drinking Water' (GB 5749-2022), the free chlorine should be controlled beween 0.3 to 2 mg/L in the treated water. The exist of free chlorine will cause the drinking water has strong oxidability. When determining volatile phenols in domestic drinking water, residual chlorine can cause the determination results of volatile phenols to be lower. Method: Ammonium ferrous sulfate is used to eliminate the influence of residual chlorine in 'Standard Test Methods for Drinking Water' (GB/T 5750.4-2023). However, when ammonium ferrous sulfate is used as a dechlorinating agent, a little precipitation will be produced, which will brings difficulties to the detection of volatile phenols. In order to solve this dif-

(下转第 422 页)

Drilling Core Sampling Technologies for Complex Deep Strata in Karst Areas of Guizhou Province

SONG Ji-wei[1], CAI Ji-hua[4], ZHU Dou-sheng[1], BAN Jin-peng[2], HAO Hai-yang[3]

(1. *No.* 112 *Geological Party, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources Development, Anshun* 561000, *Guizhou, China*; 2. *No.* 115 *Geological Party, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources Development, Qingzhen* 551400, *Guizhou, China*; 3. *College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou Province*, 550025, *China*; 4. *Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan* 430074, *Hubei Province, China*)

[**Abstract**] Deep coring drilling is one of the important challenge in the field of drilling engineering. Implementing deep coring drilling in the complex strata in the karst area of Guizhou province is more and more difficult. In this paper, it summarizes the on-site working experience of deep coring drilling in complex strata in karst areas of Guizhou province, and forms a relatively mature and complete technical process system for deep coring drilling, with the selection of deep coring drilling rigs, the design rules of borehole configuration, the matching of drill pipes and drill bits, the drilling fluid system and the typical accident handling tools as the core contents. This technical system can effectively ensure the construction safety of deep coring drilling holes at depths of 1000m to 3000m in complex strata of karst areas in Guizhou province, it also can provide reference for deep coring drilling work in karst areas for both domestic and overseas.

[**Key Words**] Karst areas; Complex strata; Deep coring drilling; Technical process system

---

(上接第 413 页)

ficulty, sodium thiosulfate is used as the dechlorinating agent in this paper. That is, the influence of residual chlorine on the determination of volatile phenols was eliminated and no other interference was generated. The experimental results show that when sodium thiosulfate is used as the dechlorinating agent to determine the spiked recovery rate of volatile phenols, after 7 parallel determinations, the spiked recovery rate of volatile phenols is between 102.6% and 108.1%, and the relative standard deviation (RSD, n = 7) is <5%. The practicality of using sodium thiosulfate as a dechlorinating agent was explored. The solution with sodium thiosulfate as the dechlorinating agent was stored at 0℃～4℃ for 48 hours, and the recovery rate of volatile phenols was determined to be greater than 97.5%～104%. It can be known from the experimental results that sodium thiosulfate has a good effect as a dechlorinating agent. In the actual production, it can improve production efficiency, save time cost and economic cost.

[**Key Words**] Flow injection method; Sodium thiosulfate; Volatile phenol; Dechlorinating agent