



应用连续流动注射法同时检测地下水中挥发酚和氰化物

杨 柳, 唐 振

中国地质调查局 沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110034

摘 要: 采用 SEAL AA3 连续流动分析仪同时测定地下水中挥发酚和氰化物, 在最佳实验条件下, 挥发酚和氰化物的标准曲线相关系数全部在 99.5% 以上, 检出限分别为 0.221 $\mu\text{g/L}$ (以 -OH 计)、0.868 $\mu\text{g/L}$ (以 -CN 计), 精密度和准确度较好, 相对标准偏差均小于 1.5%。挥发酚和氰化物的样品回收率分别为 94.76%~102.5% 和 92.8%~103.01%, 采用双指标同时测试与单指标分别测试方法无显著差异。采用连续流动分析法同时测定地下水中挥发酚和氰化物, 测试周期短, 自动化程度高, 适合大批量样品同时检测。

关键词: 连续流动注射法; 地下水; 挥发酚; 氰化物

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF VOLATILE PHENOL AND CYANIDE IN GROUNDWATER BY CONTINUOUS FLOW INJECTION METHOD

YANG Liu, TANG Zhen

Shenyang Center of China Geological Survey, Shenyang 110034, China

Abstract: The volatile phenol and cyanide in groundwater are determined simultaneously by SEAL AA3 continuous flow analyzer. Under the optimal experimental conditions, the standard curve correlation coefficients of volatile phenol and cyanide are all above 99.5%, with the detection limits of 0.221 $\mu\text{g/L}$ (measured by -OH) and 0.868 $\mu\text{g/L}$ (measured by -CN), respectively, and good precision and accuracy, the relative standard deviations of both less than 1.5%. The sample recovery rates of volatile phenol and cyanide are 94.76%~102.5% and 92.8%~103.01%, respectively. There is no significant difference between the dual-index simultaneous test and single-index separate test. The continuous flow analysis for simultaneous determination of volatile phenol and cyanide in groundwater is characterized by short test period and high degree of automation, which is suitable for simultaneous testing of large quantities of samples.

Key words: continuous flow injection; groundwater; volatile phenol; cyanide

0 引言

水资源是人类赖以生存和发展的重要自然资源之

一^[1]。由于人类活动和自然原因,我国的水环境污染情况越来越严重^[2-4]。挥发酚和氰化物是水质分析中

收稿日期: 2023-06-01; 修回日期: 2023-08-23. 编辑: 李兰英.

基金项目: 中国地质调查局项目“东北振兴区资源环境承载能力监测评价”(DD20221730); 中国地质调查局沈阳地质调查中心主任基金项目“淋溶作用对黑土中钾元素迁移的影响”(SJ202304).

作者简介: 杨柳(1985—), 女, 硕士, 高级工程师, 从事地质相关分析测试与研究, 通信地址 辽宁省沈阳市皇姑区黄河北大街 280 号, E-mail//282412082@qq.com

通信作者: 唐振(1985—), 男, 硕士, 高级工程师, 从事地质调查与研究, 通信地址 辽宁省沈阳市皇姑区黄河北大街 280 号, E-mail//303094990@qq.com

重要检测指标^[5]。挥发酚是水中的重要污染物,对生态环境和人体健康有着严重的危害^[6],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^[7]。挥发酚和氰化物都属于有毒性物质。在传统的化学分析中挥发酚采用的是 4-氨基安替吡啉分光光度法,氰化物采用的是吡啶-吡唑啉酮分光光度法^[8-11]。挥发酚和氰化物的测定都需要进行蒸馏处理,操作流程复杂。测定挥发酚过程中需要使用氯仿进行萃取,氯仿是世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物;测定氰化物过程中需要的吡啶也属于剧毒物质,易对人体产生危害。传统方法虽然应用广泛,技术成熟,但长时间的蒸馏预处理过程和繁琐的实验步骤导致方法的检测效率很低,每个样品单项测定平均耗时约 60 min。由于挥发酚和氰化物易挥发,《地下水水质分析方法》中要求这两项指标的测试需在采样后 1 天内完成^[12-13],对于较大批量的样品分析任务是非常繁重且紧迫的,并且分析流程长,不可控因素多,偶然误差较大,对检测人员的分析技能有较高的要求。在 DZ/T0064—2021《地下水水质分析方法》中除了保留原有的分光光度法,还在第 85 和 86 部分增加了挥发酚和氰化物的流动注射检测方法^[14-15]。连续流动注射分析法是将经典的化学分析方法应用于机器上,通过计算机控制将测试过程自动化。在测试过程中有害试剂使用量减少,大大降低分析人员的健康风险,而且全部操作都由计算机控制定时定量,也减少了人为因素造成的偶然误差,使得精密度、准确度、重现性有很大提高。

本文以 DZ/T0064—2021 中《挥发性酚的测定:流动注射在线蒸馏法》和《氰化物的测定:流动注射在线蒸馏法》为基础,参考其他学者研究资料^[16-19],为进一步提高分析检测效率,通过仪器参数调整以及分析试剂整合来建立一种挥发酚和氰化物双指标同时测定的方法。

1 实验部分

1.1 实验原理

(1) 仪器原理

连续流动分析仪是使用蠕动泵压缩不同管径的泵管,将样品和试剂等流体按方法要求的比例吸入管路中,同时吸入空气将流体分割成具有一定间隔规律的片段,在密闭的管路中连续流动;每个片段在混合圈中

重复混匀,分离干扰物,保温反应;显色后流动检测吸光度,通过计算机分析处理数据。

(2) 挥发酚测定原理

样品通过流动注射仪被带入连续流动的载液中,与磷酸混合后进行在线蒸馏;含有挥发酚物质的蒸馏液与连续流动的 4-氨基安替吡啉及铁氰化钾混合,挥发酚被铁氰化物氧化生成醌物质,再与 4-氨基安替吡啉反应生成黄色物质,于 510 nm 处进行比色测定。

(3) 氰化物测定原理

在 pH 值为 4 的酸性条件下,用含有乙酸锌的酒石酸作为蒸馏剂,去除铁氰化物或亚铁氰化物的干扰;水中氰化物经流动注射仪进行在线蒸馏,通过分离器分离,然后用连续流动的氢氧化钠溶液吸收,在 pH<8 的条件下与氯胺 T 反应,转化成氯化氰;氯化氢与异烟酸-巴比妥酸试剂反应,形成蓝紫色化合物,于波长 600 nm 处进行比色测定。

1.2 主要仪器

德国 SEAL Analytical 公司 AA3 型流动注射分析仪, SEAL Analytical AS2 自动进样器,蒸馏单元,挥发酚和氰化物分析模块,检测器, AACE 7.11 数据软件处理单元。每个检测单元配备 50 mm 比色池。

1.3 主要试剂

水中挥发酚溶液标准物质 [GBW(E)080241] 1 000 mg/L (中国计量科学院);氰化物溶液标准物质 [SDS 134130] 1 000 mg/L (山东省冶金科学研究院有限公司)。

挥发酚和氰化物具有相似的检测步骤和一部分相同的试剂溶液。对于共需的 50%曲拉通溶液、盐酸溶液、储备缓冲液以及吸收试剂只需配制一份共用,但蒸馏试剂配制有所不同。本实验统一采用 16%磷酸溶液作为蒸馏试剂,其余不同试剂按标准方法分别配制,配制方法如下。

(1) 50%曲拉通溶液: 50 mL 曲拉通溶解于 50 mL 无水乙醇中;

(2) 1 mol/L 盐酸溶液: 将 83 mL 浓盐酸(分析纯)溶解于 1 000 mL 去离子水中;

(3) 16%蒸馏试剂: 将 160 mL 磷酸(分析纯)溶解于 1 000 mL 去离子水中;

(4) 储备缓冲液: 称取硼酸 9 g, 氢氧化钠 5 g, 氯化钾 10 g 溶解于 1 000 mL 去离子水中;

(5)吸收试剂:取 1 mL 50%曲拉通溶液溶解于 100 mL 储备缓冲液中,过滤后使用;

(6)铁氰化钾:取 1 mL 50%曲拉通溶液, 0.3 g 铁氰化钾溶解于 200 mL 储备缓存溶液中, 配制后过滤使用;

(7) 4-氨基安替吡啉:将 1 mL 50%曲拉通溶液, 0.2 g 4-氨基安替吡啉溶解于 200 mL 储备缓冲液中, 过滤后使用;

(8) CN 工作缓冲液:将 2 mL 50%曲拉通溶液, 3 g 磷酸二氢钾, 15 g 磷酸氢二钠, 3 g 二水柠檬酸三钠溶解于 1 000 mL 去离子水中;

(9)氯胺 T:将 0.2 g 氯胺 T 完全溶解于 200 mL 去离子水中;

(10)异烟酸, pH=7.0:完全溶解 1.5 g 吡唑啉酮到 20 mL N, N-二甲基甲酰胺中,同上述分开,溶解 3.5 g 异烟酸和 6 mL 的 5 mol/L NaOH 在 100 mL 去离子水中. 将上述两种溶液混合,用 5 mol/L NaOH 或 HCl 调节至 pH=7,然后用去离子水稀释至 200 mL.

1.4 分析流程与仪器参数

在挥发酚和氰化物双指标同时检测的过程中需要创建一个共同的检测程序文件和一个共同的任务序列表. 测试准备阶段要先将测定挥发酚和氰化物所需的化学试剂泵管、清洗水泵管、空气泵管和废液泵管依次安装到蠕动泵上,将所有试剂泵管先放入去离子水中,打开冷却循环水泵,开启各部分仪器电源,仪器运行 5~10 min 后打开蒸馏器开关,把试剂泵管放入相应试剂瓶中,打开工作站软件,运行挥发酚和氰化物测试程序,等待基线运行平稳. 在等待过程中,编制任务序列表,并按任务序列表的顺序将标准曲线试剂与样品摆放在自动进样器指定位置,待基线稳定后(大约 30 min),启动任务列表进行样品检测.

选定的仪器参数如下.

进样速率: 30 个/h;进样清洗比: 3:1;蒸馏器温度: 140 ℃;冷却循环水温度: 8 ℃;增益:挥发酚 265, 氰化物 86;基线:挥发酚-23350, 氰化物-7329.

2 结果与讨论

2.1 校准曲线

准确移取挥发酚和氰化物的国家标准物质,用 0.1 mmol 的 NaOH 溶液配制混合标准工作曲线,待仪

器稳定后对混合标准溶液进行测定. 以质量浓度为横坐标,以相对峰高 AU 为纵坐标,由软件自动绘制出各元素的标准曲线(图 1、2),并给出相关系数(表 1).

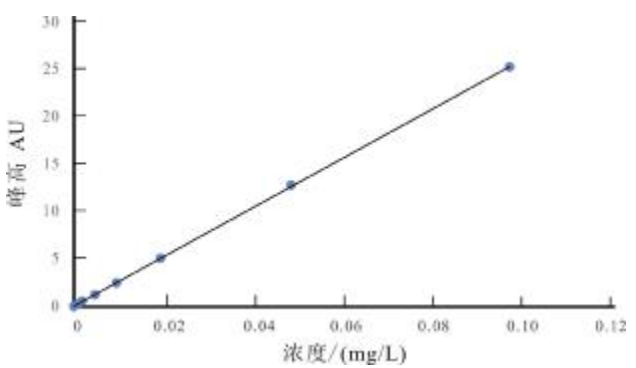


图 1 挥发酚标准曲线图

Fig. 1 Standard curve of volatile phenol

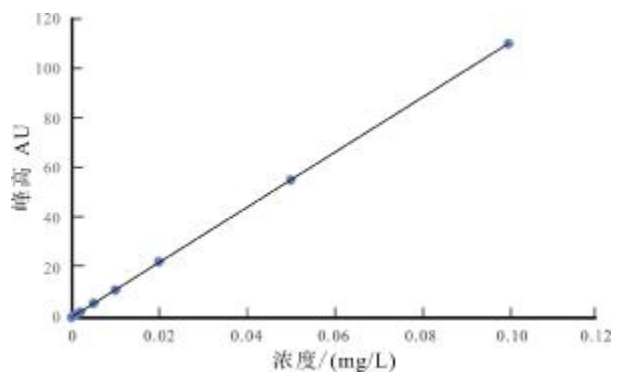


图 2 氰化物标准曲线图

Fig. 2 Standard curve of cyanide

表 1 酚氰标准曲线

Table 1 Parameters for standard curve of volatile phenol and cyanide

标准系列	挥发酚		氰化物	
	浓度/(mg/L)	相对峰高 AU	浓度/(mg/L)	相对峰高 AU
1	0	0	0	0
2	0.001	0.22	0.001	1.19
3	0.002	0.49	0.002	2.3
4	0.005	1.23	0.005	5.64
5	0.01	2.55	0.01	11.08
6	0.02	5.29	0.02	22.39
7	0.05	13.2	0.05	54.96
8	0.1	26.19	0.1	110.05
相关系数	1.00		1.00	
线性方程	y=262.67x-0.0266		y=1099.3x+0.1188	

表 2 方法检出限计算

Table 2 Calculation results of method detection limits

测定项目	测定值/(mg/L)							平均值	标准偏差	检出限
	1	2	3	4	5	6	7			
挥发酚	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0014	0.0014	0.0014	0.001457	5.35E-05	0.000221
氰化物	0.0017	0.0014	0.0012	0.0011	0.001	0.0017	0.0014	0.001357	0.000276	0.000868

2.2 方法检出限

依据 HJ168—2020《环境监测分析方法标准制定技术导则》，检出限计算是按照样品分析的全部步骤，重复 7 次空白试验，计算 7 次平行测定结果的标准偏差，按照公式 $MDL=t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 进行计算(表 2)。

式中：MDL—方法检出限； n —样品的平行测定次数； t —检出限系数， $t_{(n-1, 0.99)}$ 是自由度为 $n-1$ ，置信度为 99%时的 t 分布（单侧）； S — n 次平行测定的标准偏差。其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99%时的 t 值可参考表 3 取值。

表 3 方法检出限计算 t 值取值表

Table 3 Table of t values in the calculation of method detection limits

平行测定次数(n)	自由度($n-1$)	$t_{(n-1, 0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821

按照表 3，本方法 t 取值 3.143。通过计算，测定挥发酚和氰化物的检出限分别为 0.221 $\mu\text{g/L}$ （以—OH 计）和 0.868 $\mu\text{g/L}$ （以—CN 计），均低于地质矿产行业标准地下水水质分析方法中流动注射在线蒸馏法挥发酚和氰化物的测定检出限，满足实验要求。

2.3 精密度与准确度

精密度和准确度的计算是对浓度为 0.01 mg/L 的样品进行 6 次平行测定，分别计算测试数值的相对标准偏差和相对误差。由表 4 可以看出，挥发酚和氰化物测定值的相对标准偏差小于 1.5%，相对误差绝对值小于 3%，说明在设定的参数下，此方法测定地下水中挥发酚和氰化物有很好的重现性和稳定性，满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》^[20]第 6 部分水样分析的质量管理控制要求。

2.4 加标回收率的测定

在上述实验条件下，取 3 个不同浓度地下水样品各 50 mL，分别加入 1 mL 浓度为 1 mg/L 的标准样品，同时测定原样品浓度和加标后样品浓度，进行挥发酚和氰化物的加标回收率测定(表 5)。

通过计算可以看出，挥发酚的加标回收率在 94.76%~102.5%，氰化物的加标回收率在 92.8%~103.01%，方法回收率符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》^[20]第 6 部分水样分析的质量管理控制要求中关于加标回收的质量控制^[5]。

2.5 分析方法比较

为进一步验证挥发酚和氰化物双指标同时检测方法的适用性，进行了两种指标单独测试与同时测试方法比较。测试结果如表 6。

从表 6 中可以看出，采用双指标同时测定挥发酚和氰化物与单指标分别测定方法相比结果差异不大，

表 4 精密度和准确度测定结果表

Table 4 Test results of precision and accuracy

测定项目	测定值/(mg/L)						平均值	相对标准偏差/%	相对误差/%
	1	2	3	4	5	6			
挥发酚	0.0103	0.0103	0.0105	0.0103	0.0102	0.01006	0.010277	1.41%	2.77%
氰化物	0.0099	0.0098	0.0099	0.0096	0.0097	0.00975	0.009775	1.20%	-2.25%

表 5 加标回收率测定
Table 5 Determination of spiked recovery rate

样品	挥发酚/(mg/L)		加标 回收率/%	氰化物/(mg/L)		加标 回收率/%
	本底值	测定值		本底值	测定值	
水样 1	0.005	0.025	102.5	0.005	0.0251	103.01
水样 2	0.01	0.0286	95.86	0.01	0.028	92.80
水样 3	0.05	0.0676	94.76	0.05	0.0682	97.82

表 6 分析方法比较
Table 6 Comparison of analysis methods

样品	挥发酚/(mg/L)			氰化物/(mg/L)		
	单指标 测定	双指标 测定	相对偏差/ %	单指标 测定	双指标 测定	相对偏差/ %
水样 1	0.0014	0.0015	6.89	0.0011	0.0012	8.69
水样 2	0.0013	0.0014	7.41	0.0008	0.00085	6.06
水样 3	0.0021	0.0020	-4.88	0.0007	0.0007	0

相对偏差在-4.9%~+8.7%。

3 结论

实验结果表明,AA3 连续流动分析仪同时测定挥发酚和氰化物具有低检出限、高准确度、高精密度等优点。测试结果与酚氰单模块测量差异不大,并且能够实现自动进样、自动蒸馏,分析速度快,能较好地适用于大批量常规水样的分析,值得进一步推广。

参考文献(References):

[1] 邸志强, 苗英, 贾伟光, 等. 东北地区水资源现状及可持续利用对策[J]. 地质与资源, 2004, 13(2): 112-115.
Di Z Q, Miao Y, Jia W G, et al. The present situation and measures of sustainable utilization for water resources in northeast China[J]. Geology and Resources, 2004, 13(2): 112-115.

[2] 黎华, 李方林, 鲍征宇. 巴东北部地区地表水的环境化学特征及水质评价[J]. 地质与资源, 2002, 11(3): 168-172.
Li H, Li F L, Bao Z Y. The environmental chemistry and quality evaluation of the surface water in the north of Badong region[J]. Geology and Resources, 2002, 11(3): 168-172.

[3] 孟瑞芳, 杨会峰, 包锡麟, 等. 京津冀平原非常规水资源利用前景分析及其生态环境效应[J]. 中国地质, 2024, 51(1): 221-233.
Meng R F, Yang H F, Bao X L, et al. Prospect analysis of unconventional water resources utilization and eco-environmental

effects in Beijing-Tianjin-Hebei Plain[J]. Geology in China, 2024, 51(1): 221-233.

[4] 于慧明, 郭晓东, 王晓光, 等. 松辽流域地下水资源评价区划分研究[J]. 中国地质, 2023, 50(4): 1016-1031.
Yu H M, Guo X D, Wang X G, et al. A division study of the groundwater resources evaluation area in the Songliao River Basin[J]. Geology in China, 2023, 50(4): 1016-1031.

[5] 中华人民共和国国土资源部. DZ/T 0290—2015 地下水水质标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. DZ/T 0290—2015 Standard for groundwater quality [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.

[6] 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.

[7] 中国环境优先监测研究课题组. 环境优先污染物[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 15.
China Environmental Priority Monitoring Research Group. Environmental priority pollutants[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1989: 15. (in Chinese)

[8] 康春莉, 王英, 杜尧国, 等. 水体中挥发酚测定方法的改进[J]. 分析化学, 2000, 28(7): 872-875.
Kang C L, Wang Y, Du Y G, et al. Improvement on the determination of volatile phenols in water [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2000, 28(7): 872-875.

[9] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会, 魏复盛. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 460-462.
Editorial Committee of the Monitoring and Analysis Methods for Water and Wastewater of the State Environmental Protection Administration, Wei F S. Water and wastewater monitoring and analysis methods[M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 460-462. (in Chinese)

[10] 环境保护部. HJ 503—2009 水质:挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
Ministry of Environmental Protection. HJ 503-2009 Water quality: Determination of volatile phenolic compounds: 4-AAP spectrophotometric method[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2009.

[11] 邸玉敏, 朱军, 常靖, 等. 氰化物检测方法研究进展[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(12): 1491-1494.
Di Y M, Zhu J, Chang J, et al. Recent advance of detection method of cyanide [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2011, 47(12): 1491-1494.

[12] 中华人民共和国自然资源部. DZ/T 0064.2—2021 地下水水质分析方法 第 2 部分: 水样的采集和保存[S]. 北京: 地质出版社, 2021.

- Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. DZ/T 0064.2—2021 Methods for analysis of groundwater quality, Part 2: Collection and preservation of water samples[S]. Beijing: Geological Publishing House, 2021.
- [13]李苗,王敏.环境水体样品中挥发酚的稳定性探究[J].云南化工,2022,49(8):95-96,122.
- Li M, Wang M. Study on stability of volatile phenol in environmental water samples[J]. Yunnan Chemical Technology, 2022, 49(8): 95-96, 122.
- [14]中华人民共和国自然资源部. DZ/T 0064.85—2021 地下水水质分析方法 第 85 部分:挥发性酚的测定流动注射在线蒸馏法[S].北京:地质出版社,2021.
- Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. DZ/T 0064.85—2021 Methods for analysis of groundwater quality, Part 85: Determination of volatile phenol compounds: Flow injection online distillation[S]. Beijing: Geological Publishing House, 2021.
- [15]中华人民共和国自然资源部. DZ/T 0064.86—2021 地下水水质分析方法 第 86 部分:氰化物的测定流动注射在线蒸馏法[S].北京:地质出版社,2021.
- Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. DZ/T 0064.85—2021 Methods for analysis of groundwater quality, Part 86: Determination of cyanide: Flow injection online distillation [S]. Beijing: Geological Publishing House, 2021.
- [16]罗淦元. SAN++连续流动分析仪同时测定水体中挥发酚和总磷的方法探究[J].广西水利水电,2023(1)142-145.
- Luo S Y. Study of method for simultaneous determination of volatile phenol and total phosphorus in water with SAN++ continuous flow analyzer[J]. Guangxi Water Resources & Hydropower Engineering, 2023(1)142-145.
- [17]王琬. Seal-AA3 流动注射测定饮用水中阴离子合成洗涤剂[J]. 中国卫生检验杂志,2014,24(14):1994-1995,1999.
- Wang W. Determination of anion synthetic detergent in drinking water by Seal-AA3 flow injection analysis[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2014, 24(14): 1994-1995, 1999.
- [18]俞佳铭,沙贤亮,朱炳祺,等.连续流动注射分光光度法测定杏仁中氰化物和挥发酚的含量[J].理化检验-化学分册,2023,59(6):678-682.
- Yu J M, Sha X L, Zhu B Q, et al. Determination of cyanide and volatile phenol in almond by continuous flow injection spectrophotometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2023, 59(6): 678-682.
- [19]张敏,甘瑛琳,吴恩宁,等.连续流动注射分析法同时测定水中挥发酚、氰化物及阴离子合成洗涤剂[J].医学动物防制,2020,36(4):404-407.
- Zhang M, Gan Y L, Wu E N, et al. Simultaneous determination of volatile phenol, cyanide and anion synthetic detergents in water by continuous flow injection analysis [J]. Journal of Medical Pest Control, 2020, 36(4): 404-407.
- [20]中华人民共和国国土资源部. DZ/T 0130—2006 地质矿产实验室测试质量管理规范[S].北京:中国标准出版社,2006.
- Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. DZ/T 0130—2006 The specification of testing quality management for geological laboratories[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.

(上接第 854 页/Continued from Page 854)

- [22]Yang Q C, Li Z J, Ma H Y, et al. Identification of the hydrogeochemical processes and assessment of groundwater quality using classic integrated geochemical methods in the southeastern part of Ordos Basin, China[J]. Environmental Pollution, 2016, 218: 879-888.
- [23]Reddy A G S, Kumar K N. Identification of the hydrogeochemical processes in groundwater using major ion chemistry: A case study of Penna-Chitravathi river basins in southern India[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 170(1/4): 365-382.
- [24]Abdelkader R, Larbi D, Rihab H, et al. Geochemical characterization of groundwater from shallow aquifer surrounding Fetzara Lake N. E. Algeria[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2012, 5(1): 1-13.
- [25]Jankowski J, Acworth R I. Impact of debris-flow deposits on hydrogeochemical processes and the development of dryland salinity in the Yass river catchment, New South Wales, Australia [J]. Hydrogeology Journal, 1997, 5(4): 71-88.