附件 3

《水质　萘酚的测定　高效液相色谱法（征求意见稿）》编制说明

《水质　萘酚的测定　高效液相色谱法》

标准编制组

二〇一八年八月

项目名称：水质　萘酚的测定　高效液相色谱法

项目统一编号：2016-13

承担单位：辽宁北方环境检测技术有限公司

编制组主要成员：王玉平、宋刚、张志强、许闻浩、罗嵩、李欣、王瑾、周新宇、张琪

标准所技术管理负责人：张虞、雷晶、周羽化

环境监测司项目负责人：张宗祥、李江

目　　录

1　项目背景.....1
1.1　任务来源.....1
1.2　工作过程.....1
2　标准制修订的必要性分析.....3
2.1　萘酚的理化性质及环境危害.....3
2.2　相关环保标准和环保工作的需要.....4
3　国内外相关分析方法研究.....5
3.1　国外相关分析方法标准.....5
3.2　国内相关分析方法标准.....8
3.3　国内外相关分析方法研究.....11
3.4　本标准方法与上述分析方法的关系.....14
4　标准制定的基本原则和技术路线.....14
4.1　标准制订的基本原则.....14
4.2　标准制修订的技术路线.....15
5　方法研究报告.....16
5.1　方法研究目标.....16
5.2　方法原理.....17
5.3　试剂和材料.....18
5.4　仪器和设备.....24
5.5　样品的采集和保存.....25
5.6　分析步骤.....29
5.7　校准.....55
5.8　结果计算与表示.....61
5.9　实验室内方法性能指标的确定.....63
6　方法验证.....69
6.1　方法验证方案.....69
6.2　方法验证过程.....72
7　与开题报告的差异性说明.....75
8　标准实施建议.....75
9　参考文献.....75
附件一　方法验证报告.....77

《水质　萘酚的测定　高效液相色谱法》
编制说明

1　项目背景

1.1　任务来源

2016 年 7 月原国家环境保护部办公厅发布了《关于开展 2016 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2016〕633 号），下达了《水质　萘酚类的测定　液相色谱法》标准制定任务，项目统一编号为 2016-13。由辽宁北方环境检测技术有限公司承担该标准的制订工作。

1.2　工作过程

1.2.1　制订工作启动

辽宁北方环境检测技术有限公司在接到《水质　萘酚类的测定　液相色谱法》国家环保标准制订任务后，于 2016 年 7 月，成立标准编制小组，小组成员包括多年从事环境保护监测方法标准制修订工作的有经验的老同志和现正在从事液相色谱分析及现场检测工作的青年技术骨干。

1.2.2　查询国内外相关标准和资料调研

标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（原国家环境保护总局公告 2006 年第 41 号）的有关要求，以及《国家环境保护标准项目任务书》的总体任务要求，查询和收集国内外相关标准和文献资料，确立了建立新标准的基本原则、研究目标和初步的实验方案。

1.2.3　开展方法研究和条件实验

在对国内外相关标准和分析方法进行充分调研的基础上开展方法研究，优化了色谱条件，研究了样品预处理方法，干扰物的分离和去除方法，标准样品和实际样品的保存方法，水中萘酚在水相和固相中的分布等。确立了方法技术路线，编写了开题论证报告和标准草案，提出方法验证方案。

1.2.4　开题论证

2017 年 2 月 16 日原环境保护部环境监测司在北京组织召开了《水质　萘酚类的测定　液相色谱法》的开题论证会，论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准草案内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：

一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；

二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；

三、标准定位基本准确，技术路线合理可行。

论证委员会通过该标准的开题论证。提出的具体修改意见和建议如下：

1、标准名称改为《水质　萘酚的测定　高效液相色谱法》；

2、在方法研究中进一步确认紫外检测方法的可行性；补充完善实际样品的保存条件和时间、净化方法和效果以及悬浮物含量对测定结果影响的实验；

3、方法验证选择有代表性的实际样品（地表水、生活污水、工业废水等）；

4、通过实验室间验证实验结果确定质量控制与质量保证指标；

5、按照《环境监测　分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），《环境保护标准出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

1.2.5　方法验证

根据开题论证会专家意见，编制组修改、完善了标准草案及方法验证方案，采集了有代表性的工业废水样品：萘酚生产废水、以萘酚为生产原料的 2-羟基-3 甲酸基萘（2,3-酸）生产废水和炼焦煤气息焦废水。组织由辽宁省环境监测实验中心、青岛市环境监测中心站等六家实验室参加的方法验证工作。根据方法验证数据，编写了方法验证报告（见附一）、标准征求意见稿及编制说明。

1.2.6　专家函审

邀请有监测分析方法标准编制经验的专家对标准征求意见稿及编制说明的进行了函审。函审意见主要集中在样品保存方式、保存期限、悬浮物中的萘酚是否可以忽略不计及编写格式上。根据专家函审意见，标准编制组补充了萘酚在固相和水相中分布及低浓度样品保存时间的实验数据，对标准文本及标准编制说明征求意见稿进行了修改和完善。

1.2.7　征求意见稿技术审查会

2018 年 3 月 16 日，由原环境保护部环境监测司主持，在北京召开标准征求意见稿技术审查会。审查委员会听取了标准主编单位所作的标准编制说明、标准征求意见稿和方法验证内容介绍，经质询、讨论，形成以下意见：

一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；

二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；

三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

1、在编制说明中，补充目标物确定依据，补充海水和生活污水的实验室内验证数据；

2、在标准文本中，适用范围增加海水，优化仪器的参考条件、实验步骤和标准曲线的线性范围，完善干扰和消除的表述；

3、按照《环境监测　分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

标准编制组根据专家审查会意见，在标准标准说明中补充了海水和生活污水的实验室验证数据及目标化合物确定的依据，对标准文本及编制说明中的相关章节进行了补充和完善，提交《水质　萘酚的测定　高效液相色谱法》标准文本及编制说明征求意见稿。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 萘酚的理化性质及环境危害

2.1.1 萘酚的理化性质

萘酚是萘环上的一个氢原子被羟基取代的化合物。分子式：$C_{10}H_8O$，分子量：144.17。萘分子中有两种不同的氢，有两种同分异构体，即α-萘酚（1-萘酚）和β-萘酚（2-萘酚）。

1-萘酚：CAS 号 90-15-3；熔点 94～96℃，沸点 278～280℃，288℃升华；相对密度 1.224 g/ml；闪点 125℃，无色或黄色菱形结晶或粉末。有难闻的苯酚气味，在光照下变成深棕色。溶于乙醇、乙醚、苯、氯仿及碱溶液，微溶于水。可水汽蒸馏。

2-萘酚：CAS 号 135-19-3；熔点 121～123℃；沸点 285～286℃；闪点 161℃；密度 1.28g/cm^3（20℃）。常温下为白色或浅黄色结晶性粉末或薄碎片，微有苯酚气味，久贮或遇光色渐变深，加热升华，能随醇或水蒸气挥发。不溶于水，易溶于乙醇、乙醚、氯仿、甘油及碱溶液。

2.1.2 环境中萘酚的危害及其来源

多环芳烃（PAHs）是环境中常见的持久性有机污染物，具有致癌、致畸、致突变“三致”作用，长期暴露在高 PAHs 环境下，可诱发肺癌、皮肤癌等癌症。萘酚是多环芳烃的一种，由于羟基的位置不同，有两种异构体，分别为 1-萘酚和 2-萘酚，也称α-萘酚和β-萘酚。由于萘酚的分子结构中具有羟基，所以，它们也同时具备酚类化合物的性质。

酚类为原生质毒，属高毒物质，人体摄入一定量时，可出现急性中毒症状，长期饮用被酚污染的水。可引起头昏、出疹、瘙痒、贫血及各种神经系统症状。水中含低浓度的酚类时，就可使鱼肉有异味，浓度高时则造成中毒死亡。使用浓度高的含酚废水灌溉时，可致粮食、水果、蔬菜有异味，水中有微量酚类，在加氯消毒时，也可产生特异的氯酚臭。

2-萘酚毒理和苯酚相似，而且是更强的腐蚀剂。对皮肤有强烈刺激作用。易经皮肤吸收，对血液循环和肾脏有毒害作用。此外，还能引起眼角膜损伤。虽然致死量不明确，但有外用 3～4g 而死亡的病例。β-萘酚在生产环境中主要以粉尘、气溶胶形式存在，它的主要职业病危害为接触性皮炎，亦可经皮肤、呼吸道、消化道吸收引起全身中毒，可致肾损伤、腹痛、循环系统等病变。

1-萘酚具有致癌、致畸、致突变的潜在毒性，对皮肤、眼睛、血液和肾脏都有较强的刺激作用和毒害作用，人体大量吸入可出现肾炎、结膜炎、皮炎、头痛、呕吐、腹泻、肝大、黄疸、蛋白尿、血溶性贫血等症状。

1-萘酚和 2-萘酚都是重要的有机化工原料及染料中间体，主要用于染料、有机颜料、橡胶防老剂以及医药和农药的合成与生产。

2-萘酚下游产品用于感光材料及液晶材料的生产，有着非常广泛的市场前景。近年来，由于环保和产品结构调整的需要，发达国家相继停产 2-萘酚。目前，我国是世界上 2-萘酚的主要生产与出口国。国内众多染料厂、农药厂、制药厂等在生产过程中会产生各类β-萘酚废水，其质量浓度可达数千毫克每升。萘酚的生产多以精萘为原料，用传统的磺化碱熔法生产，其生产过程中排放大量的废水。2-萘酚生产废水色泽深、酸碱缓冲性强，COD 高达 30000～40000 mg/L。其中含有大量的硫酸钠、亚硫酸钠、氯化钠等无机物(含量高达 10%～15%)，

以及分离不完全的萘磺酸等有机中间产物。此外，由于萘环是由 10 个碳原子组成的离域的共轭π键，相当稳定，难以降解。这类废水的 BOD_5/COD 极低，可生化性差，且对微生物有毒性，难以用一般生化方法处理。

萘酚是有机合成原料及染料中间体，用于制造吐氏酸、丁酸、2-萘酚-3-甲酸（2,3-酸）以及偶氮染料。也是橡胶防老剂、选矿剂、杀菌剂、防霉剂、防腐剂、防治寄生虫和驱虫药物等的原料。在香料、皮革鞣剂、纺织印染助剂等方面也有应用。萘酚也是工业生产过程中不经意产生的副产物，在炼焦和炼焦煤气生产过程的熄焦废水（含酚废水）中也可检测到萘酚。近年来，人们还将人尿中的 1-萘酚和 2-萘酚作为人体对多环芳烃代谢产物的指示物。

1-萘酚作为中间体广泛用于染料、香料、油脂、药物和农药的合成和生产过程中。

萘酚常被用于氧化型染发剂中，氧化型染发剂也称永久性染发剂，约占目前染发剂市场的 70%，其主要由氧化型染料和氧化剂二者组成，萘酚在氧化型染发剂中主要作为染料中间体和偶合剂，渗透进入头发的皮质中，发生氧化、偶合和缩合反应，形成较大的染料分子，被封闭在头发纤维内。研究表明，长期接触该类物质，易导致皮肤过敏、白血病等疾病。因此，我国《化妆品卫生标准》（GB 7916-1987）对染发剂中萘酚的使用做了严格规定，其中 2-萘酚为禁用物质，1-萘酚为限量物质，用于染发着色剂最大允许量为 0.5%。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

编制组检索了世界卫生组织（WHO）《饮用水水质准则》第三版（2004）和第四版（2011）、美国饮用水水质标准（2006）、欧盟饮用水水质指令（1998）、澳大利亚饮用水指南（2004）、日本饮用水水质标准（2004）、韩国水质标准（2009）和俄罗斯饮用水水质标准（2002），其中只有俄罗斯饮用水水质标准中有关于β-萘酚的标准限值。

WHO《饮用水水质准则》第三版（2004）包括病原体指标 27 项，具有健康意义的化学指标 148 项，放射性指标 3 项，感官性推荐阈值 28 项。我国现行的《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）制订时，主要参考文献就是 WHO《饮用水水质准则》第三版。WHO《饮用水水质准则》第四版（2011）与我国现行标准比较，限值不同的有 21 项，同时，第四版对 36 项我国标准中没有的指标设定了准则值。

美国饮用水水质标准（2006）中规定了强制性的一级标准限值 98 项，包括有机物指标 63 项，无机物指标 22 项，微生物指标 8 项，放射性指标 5 项。还有非强制性的二级指标 15 项。

欧盟饮用水水质指令（1998）控制指标为 45 项（包括感官指标和化学指标 15 项，无机指标 15 项，有机物指标 7 项，农药指标 2 项，放射性指标 2 项，消毒剂及副产物指标 2 项，微生物指标 2 项）。欧盟饮用水水质指令的特点是指标少，但严格，例如农药指标虽然只有 2 项，但指的却是单一指标（0.1μg/L）和总量指标(0.5 μg/L)。

澳大利亚饮用水指南（2004）包括控制指标 111 项。其中细菌性指标 13 项，原生动物指标 2 项，有毒藻类 4 项，化学指标 85 项。

日本饮用水水质标准（2004）包括控制指标 46 项。其中 29 项是与健康有关联的，17 项是自来水基本状项目。还设了 13 项快适项目和 35 项新化学物质污染状况监视项目。

2009 年韩国发布的水质标准中包括两部分内容，一部分是保护人体健康的，针对所有水

域（河流和湖泊），规定了重金属、有机磷农药、多氯联苯等共 17 项指标。另一部分是保护环境生态的，包括 pH、BOD、SS、溶解氧、总大肠、粪大肠菌群等 6 项参数。

俄罗斯饮用水水质标准（2002）的特点是内容丰富，除常规指标外还包含一个有 343 项指标限值的附录，并规定附录中的项目也必须遵守，其中，包括无机阳离子 17 项、阴离子 12 项、有机物 314 项，其中包含β-萘酚，限值为 0.4 mg/L。

目前，我国《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）和《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）均未规定α-萘酚和β-萘酚的限值。

《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）中规定了废水中β-萘酚的排放限值为 1 mg/L。

《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）附录 A “生活饮用水水质参考指标及限值”中规定，β-萘酚的限值为 0.4 mg/L。该标准限值的资料来源是俄罗斯饮用水水质标准（2002 年）。

《化妆品卫生标准》（GB 7916-1987）中规定，β-萘酚为禁用物质，α-萘酚为限量物质，用于染发着色剂最大允许量为 0.5%。

α-萘酚的毒性是β-萘酚的 3 倍，α-萘酚和β-萘酚常常共存于同一工业产品或水体中，因此建立同时测定水中α-萘酚和β-萘酚的分析方法对环境污染控制有十分重要的意义。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国外相关分析方法标准

3.1.1 国外相关分析方法标准概要

水中酚类化合物的测定方法，国际标准化组织有 ISO 8165-1-1992 和 ISO 8165-2-1999，美国有 EPA 8270C、EPA 8041A、EPA 604、EPA 528 和 EPA 625 方法。国外相关标准分析方法概要见表 1。

（1）ISO 方法（国际标准化组织）

① ISO 8165-1-1992 方法：

ISO 8165-1-1992 是用气相色谱法测定饮用水、地下水及地表水中的一元酚类化合物，涉及包括 1-萘酚（α-萘酚）和 2-萘酚（β-萘酚）在内的 35 种酚类化合物。该方法采用乙醚提取水中的酚类化合物、重氮甲烷衍生化、用两根不同极性的毛细管色谱柱分离、ECD 或 FID 检测，内标法定量。

② ISO 8165-2-1999 方法：

ISO 8165-2-1999 是用气相色谱法测定饮用水、地下水及被污染的地表水中的酚类化合物，涉及酚类化合物种类 33 种，除不包括α-萘酚和β-萘酚外，其他目标物与 ISO 8165-1-1992 相同。该方法采用酸碱分配净化，五氟苄基溴加正己烷衍生萃取、ECD 检测，内标法定量。

③ ISO 17495-2001 方法：

ISO 17495-2001 方法是用气相色谱-质谱法测定饮用水、地下水及地表水中的硝基酚类化合物，涉及 14 类硝基酚类化合物。该方法采用固相萃取法提取水中的酚类化合物、重氮甲烷衍生化、气相色谱质谱法测定。

（2）EPA 方法（美国环境保护局）

① EPA 8270C 方法：

EPA 8270C 涉及的酚类化合物 20 种（不包括萘酚）。该方法采用液液萃取（EPA 3510）或者连续液液萃取（EPA 3520）提取水中的酚类化合物，气相色谱/质谱法进行测定。

② EPA 8041A 方法：

EPA8041A 允许采用多种提取方法来萃取水样或固体样品中的酚类化合物（如液液萃取、连续液液萃取、索氏提取、超声波萃取、废液稀释等），气相色谱法（GC-FID 或 GC-ECD）进行测定。涉及的酚类化合物主要有 16 种（不包括萘酚）。该方法对水样中的酚类化合物，采用液-液萃取（EPA 3510c）或者连续液-液萃取（EPA 3520c）提取水中的酚类化合物。未衍生的酚类化合物采用气相色谱法（GC-FID）进行测定；重氮甲烷或五氟苄基溴衍生化后的酚类化合物采用气相色谱法（GC-FID 或 GC-ECD）进行测定。其中，五氟苄基溴衍生化过程对 2,4-二硝基酚、2-甲基-4,6-二硝基酚、地乐酚三种酚类的衍生化效果不好，如果要分析上述三种化合物，需用重氮甲烷衍生化或者非衍生化直接分析。但在 EPA 8041 方法中，未给出所涉及分析的 13 种酚类化合物的具体方法检出限。

③ EPA 604 方法：

EPA 604 方法是对市政和工业废水中苯酚和某些取代酚类，涉及酚类化合物 10 种（不包括萘酚）。该方法采用液液萃取法（EPA 3510c）提取水中的酚类化合物，允许直接非衍生化气相色谱法（GC-FID）进行测定，或五氟苄基溴衍生化后用气相色谱法测定（GC-ECD）。

④ EPA 528 方法：

EPA 528 为对饮用水酚类化合物的固相萃取-毛细管柱气相色谱/质谱法测定方法，涉及的酚类化合物主要有 12 种（不包括萘酚）。采用聚（苯乙烯-二乙烯苯）固相萃取柱提取 1L 水中的酚类化合物、气相色谱/质谱法测定。

⑤ EPA 625 方法：

EPA 625 方法是用碱（中性）/酸性萃取-GC/MS 法测定工业废水水中的部分有机化合物，其中酸性萃取包含了酚类化合物主要有 11 种（不包括萘酚），提取后非衍生化直接进行 GC/MS 定性定量分析。

（3）JIS K0400-28-20-1999 方法

JIS K0400-28-20-1999 方法是日本标准化组织测定水中酚类化合物的方法，其主要技术内容同 ISO 8165-1-1992 方法。

表 1　国外相关分析方法标准概要

标准编号和名称	目标物	方法概要	方法检出限
ISO 8165-1-1992 气相色谱法测定饮用水、地下水及地表水中的一元酚化合物	苯酚、一氯酚、二氯酚、三氯酚、四氯酚、五氯酚、甲酚、4-氯-3-甲酚、1-萘酚、2-萘酚等35种一元酚。	乙醚提取水中的35种酚类化合物，硅胶柱净化，用两根不同极性的毛细管色谱柱分离，用FID或ECD检测器检测。 样品保存：加硫酸使水样pH＜2，充满瓶，在约4℃下冷藏。如怀疑水中存在氧化性物质，于每升	0.1 μg/L～1 mg/L

标准编号和名称	目标物	方法概要	方法检出限
		水中加入0.1g亚硫酸钠。尽量在48h内完成萃取。	
ISO 8165-2-1999 气相色谱法测定饮用水、地下水及地表水中的一元酚类化合物	苯酚、一氯酚、二氯酚、三氯酚、四氯酚、五氯酚、甲酚、4-氯-3-甲酚等33种一元酚。	碱性条件下（pH 11）用正己烷萃取，弃去有机相，保留水相。在正己烷层加五氟苄基溴衍生化，用两根不同极性的毛细管色谱柱分离，ECD检测器检测。酸碱分配净化，正己烷加 样品保存：加硫酸使pH＜2。	0.1 μg/L
ISO 17495-2001 气相色谱-质谱法测定测定饮用水、地下水及地表水中的硝基酚类化合物	2-硝基酚、3-硝基酚、4-硝基酚、2,4-二硝基酚、2,5-二硝基酚、2,6-二硝基酚、4-甲基-2-硝基酚、3-甲基-4-硝基酚、5-甲基-2-硝基酚、3-甲基-2-硝基酚、2,4-二硝基-6-甲酚、2,6-二甲基-4-硝基酚、2,4-二氯硝基酚、2,6-二氯硝基酚。 共14种硝基酚	采用固相萃取法提取水中的酚类化合物、重氮甲烷衍生化、气相色谱-质谱法测定。 吸附剂：苯乙烯/二乙烯基苯共聚物（EN）或羟基化的苯乙烯二乙烯基苯共聚物（ENV）或 N-乙烯基吡咯烷酮/二乙烯基苯共聚物（HLB）。	0.5 μg/L
EPA 8270C方法	4-氯-3-甲酚、2-氯苯酚、2-环己基-4,6-二硝基苯酚、2,4-二氯苯酚、2,6-二氯苯酚、2,4-二甲基苯酚、2,4-硝基苯酚、2-甲酚、3-甲酚、4-甲酚、2-硝基苯酚、4-硝基苯酚、五氯酚、苯酚、2,3,4,6-四氯苯酚、硫酚、2,4,5-三氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚共19种酚	采用液-液萃取（EPA3510）或者连续液-液萃取（EPA3520）提取水中的酚类化合物，气相色谱/质谱法进行测定。	10～100 μg/L
EPA 8041A方法	4-氯-3-甲酚、2-氯苯酚、2,4-二氯苯酚、2,6-二氯苯酚、2,4-二甲基苯酚、2-甲酚、3-甲酚、4-甲酚、4-硝基苯酚、五氯酚、苯酚、2,3,4,6-四氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、2-异丁基-4,6-二硝基苯酚共16种酚。	允许采用多种提取方法来萃取水样或固体样品中的酚类化合物（如液液萃取、连续液液萃取、索氏提取、超声波萃取、废液稀释等），未衍生的酚类化合物采用气相色谱法(GC-FID)进行测定；重氮甲烷或五氟苄基溴衍生化后的酚类化合物采用气相色谱法(GC-FID或GC-ECD)进行测定。	未给出检出限
EPA 604方法 市政排水和工业废水中苯酚和某些取代酚类的测定	4-氯-3-甲酚、2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4-二甲酚、4,6-二硝基-2-甲酚、2-硝基苯酚、4-硝基苯酚、五氯酚、苯酚、	采用液-液萃取法（EPA3510c）提取水中的酚类化合物，允许用非衍生化气相色谱法(GCFID)或五氟苄基溴衍生化后用气相色	0.14～16 μg/L

标准编号和名称	目标物	方法概要	方法检出限
	2,4-二硝基苯酚、2,4,6-三氯苯酚共10种酚	谱法测定(GCECD)。	
EPA 528方法 固相萃取-毛细管柱气相色谱/质谱法测定饮用水中的酚类化合物	苯酚、2-氯酚、2-甲基酚、2-硝基酚、2,4-二甲基酚、2,4-二氯酚、4-氯-3-甲酚、2,4,6-三氯酚、2,4-二硝基酚、4-硝基酚、五氯酚和4,6-二硝基-2-甲基酚共12种酚。	采用聚苯乙烯-二乙烯苯固相萃取柱提取1L水中的酚类化合物，气相色谱/质谱法测定。	0.02～0.58 μg/L
EPA 625方法 碱（中性）/酸性条件下，液液萃取-GC/MS法测定水中的半挥发性有机物	苯酚、2-氯酚、2-硝基酚、2,4-二甲基酚、2,4-二氯酚、4-氯-3-甲酚、2,4,6-三氯酚、2,4-二硝基酚、4-硝基酚、4,6-二硝基-2-甲基酚、五氯酚共11种酚	其中酸性条件的萃取物包含11种酚类化合物。提取液（非衍生化）用气相色谱/质谱法定性定量分析。	1.5～24 μg/L

3.1.2 国外分析方法标准发展趋势

综上所述，国外测定水中酚类化合物的标准分析方法以气相色谱法和气相色谱-质谱法为主，样品提取方法主要有液液萃取法和固相萃取法，样品净化方法主要有酸碱分配法、柱前衍生化法等。其中，ISO 8165-1-1992 和 ISO 8165-2-1999 两个方法均为测定饮用水、地下水和地表水中一元酚化合物的气相色谱法，区别在于，前者用乙醚提取，硅胶柱净化；后者用正己烷提取，五氟苄基溴衍生。上述国外分析方法标准中，只有 ISO 8165-1-1992 中的目标物中包含了α-萘酚（1-萘酚）和β-萘酚（2-萘酚）。

3.2 国内相关分析方法标准

我国测定酚类化合物的分析方法标准主要有容量法、紫外法或可见分光光度法、荧光光谱法、气相色谱法和液相色谱法和液相色谱-质谱法。

容量法适用于测定含酚量高的废水，分光光度法灵敏度高，可以测定酚含量低的水，但容量法和光度法测定的均为部分酚类化合物的总量。气相色谱法可对酚类化合物进行分离测定，但一般需要对其进行衍生化处理。液相色谱法是目前分离检测酚类化合物常用的方法，液相色谱最常用的检测器为紫外检测器和荧光检测器。目前，我国已有环境空气、工作场所、化妆品中α-萘酚和β-萘酚的分析方法标准，多使用液相色谱法或液相色谱-质谱法，液相色谱法多使用紫外检测器，但尚无测定水中萘酚的分析方法标准。目前我国测定酚类化合物的分析方法标准主要有：

《水质　挥发酚类的测定　溴化容量法》（HJ 502-2009）；

《水质　挥发酚类的测定　4-氨基安替吡啉分光光度法》（HJ 502-2009）；

《水质　酚类化合物的测定　液液萃取/气相色谱》（HJ 676-2013）；

《气相色谱法测定水中酚类化合物》（SL 463-2009）；

《水质　酚类化合物的测定　液液萃取-气相色谱/质谱法》（HJ 744-2015）；

《生活饮用水标准检验方法》（GB/T 5750.10-200）（12） 氯酚类的测定 气相色谱法；

《环境空气　酚类化合物的测定　高效液相色谱法》（HJ 638-2012）；

《土壤和沉积物　酚类化合物的测定　气相色谱法》（HJ 703-2014）；

《固体废物　酚类化合物的测定　气相色谱法》（HJ 711-2014）；

《进出口化妆品中萘酚的测定　液相色谱-质谱/质谱法》（SN/T 4034-2014）；

《工作场所空气有毒物质测定　酚类化合物》（GBZ/T 160.51-2004）（6）β-萘酚和三硝基苯酚的测定。

《作业场所空气中β-萘酚的高效液相色谱测定方法》（WS/T 145-1999）。

《水质　酚类化合物的测定　液液萃取/气相色谱法》（HJ 676-2013）在酸性条件下（pH≤1），用二氯甲烷-乙酸乙酯（1+1）混合溶剂萃取，酸碱分配净化，气相色谱分离，氢火焰检测器检测。

《气相色谱法测定水中酚类化合物》（SL 463-2009）用固相萃取或液液萃取，酸碱分配净化，气相色谱毛细柱分离，电子捕获检测器检测。

《水质　酚类化合物的测定　液液萃取-气相色谱/质谱法》（HJ 744-2015）在酸性条件下（pH≤1），用液液萃取或固相萃取法提取水中的酚类化合物，经五氟苄基溴衍生化后，气相色谱/质谱法分离检测。目标化合物中包括苯酚、甲酚、氯酚、硝基酚等 14 种酚类化合物。

《生活饮用水标准检验方法》（GB/T 5750.10-2006）（12）在酸性条件下（pH＜2）用环己烷-乙酸乙酯混合溶剂提取、在碱性溶液中用乙酸酐衍生化，气相色谱毛细柱分离，电子捕获检测器检测水中的四种氯酚。

《环境空气　酚类化合物的测定　高效液相色谱法》（HJ 638-2012）用 XAD-7 树脂采样，甲醇洗脱，液相色谱分离，紫外检测器检测（223 nm、274 nm）环境空气中包括α-萘酚和β-萘酚的 12 种酚类化合物。

《土壤和沉积物　酚类化合物的测定　气相色谱法》（HJ 703-2014）样品用正己烷-二氯甲烷混合溶剂（1+2）提取，提取液经酸碱分配法净化，在酸性条件下（pH＜2），用乙酸乙酯-正己烷混合溶剂（1+4）萃取，萃取液经浓缩后用气相色谱分离，氢离子化检测器检测。目标物包括苯酚、甲酚、氯酚、硝基酚、五氯酚、地乐酚等 21 种酚类化合物。

《固体废物　酚类化合物的测定　气相色谱法》（HJ 711-2014）固体废物浸出液样品用酸碱分配法净化，即在碱性条件下（pH＞12）用正己烷-二氯甲烷混合溶剂（1+2）萃取，弃去有机相，保留水相。在酸性条件下（pH＜2）用乙酸乙酯-正己烷混合溶剂（1+4）萃取水相，萃取液浓缩后用气相色谱分离，氢离子化检测器检测。目标物包括苯酚、甲酚、氯酚、硝基酚、五氯酚、地乐酚等 21 种酚类化合物。

《工作场所空气有毒物质测定　酚类化合物》（GBZ/T 160.51-2004）（6）用微孔滤膜（0.8 μm）采样，甲醇洗脱，高效液相色谱分离，紫外检测器检测（254 nm）β-萘酚和三硝基酚。

《进出口化妆品中萘酚的测定　液相色谱-质谱/质谱法》（SN/T 4034-2014）则用甲醇提取，固相萃取柱净化，液相色谱-质谱法测定染发剂、烫发水、底粉、指甲油等化妆品中

的α-萘酚和β-萘酚。

国内相关分析方法标准概要见表 2。

表 2　国内相关分析方法标准概要

标准编号及名称	目标物	方法概要	方法检出限
《水质　挥发酚类的测定　溴化容量法》（HJ 502-2009）	沸点在 230℃以下能随水蒸汽一起蒸馏的酚类。以苯酚计。	在过量的溴酸钾和溴化钾溶液中，酚与溴生成三溴酚，剩余的溴与碘化钾作用释放出游离碘，用硫代硫酸钠溶液滴定。	0.1 mg/L
《水质　挥发酚类的测定　4-氨基安替吡啉分光光度法》（HJ 503-2009）	沸点在 230℃以下能随水蒸汽一起蒸馏出来并能与 4-氨基安替吡啉反应生成有色化合物的酚类。以苯酚计。	在 pH 10.0±0.2 介质中，铁氰化钾存在下，与 4-氨基安替吡啉反应生成橙红色染料，直接比色或用三氯甲烷萃取后比色测定。当对位被烷基、芳基、酯、硝基、苯酰基、亚硝基或醛基取代，而邻位未被取代时，不显色。	0.3 μg/L
《水质　酚类化合物的测定　液液萃取/气相色谱》（HJ 676-2013）	苯酚、氯酚、甲酚、硝基酚等 13 种酚类化合物。不包括α-萘酚和β-萘酚。	在酸性条件下（pH≤1），用二氯甲烷-乙酸乙酯（1+1）混合溶剂萃取，酸碱分配净化，气相色谱分离，氢火焰检测器检测。	0.5～14 μg/L
《水质　酚类化合物的测定　气相色谱/质谱法》（HJ 744-2015）	苯酚、氯酚、甲酚、硝基酚等 14 种酚类化合物。 不包括α-萘酚和β-萘酚。	在酸性条件下（pH≤1），用液液萃取或固相萃取法提取水中的酚类化合物，将萃取液或洗脱液更换溶剂为丙酮，加五氟苄基溴衍生化，用气相色谱/质谱法分离检测。 液液萃取：在酸性条件下（pH≤1）用二氯甲烷-乙酸乙酯（1+1）混合溶剂萃取。 固相萃取方法：HLB 小柱富集，8～10 ml 二氯甲烷-乙酸乙酯（1+1）混合溶剂洗脱。 样品保存：加硫酸使水样 pH＜2，充满瓶，在约 4℃下冷藏。7d 内完成萃取，20d 内完成分析。	0.1～0.2 μg/L
《气相色谱法测定水中酚类化合物》（SL 463-2009）	苯酚、氯酚、甲酚、硝基酚等 14 种酚类化合物。 不包括α-萘酚和β-萘酚。	固相萃取或液液萃取，酸碱分配净化（先在碱性条件下（pH＞12）用二氯甲烷洗涤净化，再在酸性条件下（pH＜2）用二氯甲烷洗涤萃取），干燥、浓缩后用气相色谱毛细柱分离，电子捕获检测器检测。如仍有干扰用五氟苄基溴进行衍生化处理。 固相萃取方法：SDVB 或 HLB 小柱富集，150 ml 二氯甲烷洗脱。	0.2～4μg/L
《生活饮用水标准检验方法》（GB/T 5750.10-2006）（12）氯酚类的测定	氯酚、2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚 不包括α-萘酚和β-萘酚。	在酸性条件下（pH＜2）用环己烷-乙酸乙酯混合溶剂提取、在碱性溶液中用乙酸酐衍生化，气相色谱毛细柱分离，电子捕获检测器检测。	0.03～3.2μg/L

标准编号及名称	目标物	方法概要	方法检出限
《环境空气　酚类化合物的测定　高效液相色谱法》（HJ 638-2012）	苯酚、2,4-二硝基酚、2,6-二甲基酚、2-甲基酚、3-甲基酚、4-甲基酚、4-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三硝基酚、1,3-苯二酚、α-萘酚、β-萘酚。	用 XAD-7 树脂采样，甲醇洗脱，液相色谱分离，紫外检测器检测（223 nm、274 nm）	6～39μg/m^3（25 L） β-萘酚：0.08 mg/L α-萘酚：0.3 mg/L
《土壤和沉积物酚类化合物的测定气相色谱法》（HJ 703-2014）	苯酚、2-氯酚、2-甲基酚、3-甲基酚、4-甲基酚、2-硝基酚、4-硝基酚、2,4-二甲酚、2,4-二氯酚、2,6-二氯酚、2,4-二硝基酚、4-氯-3-甲酚、2,4,6-三氯酚、2,4,5-三氯酚、2,3,4,6-四氯酚、2,3,4,5-四氯酚、2,3,5,6-四氯酚、五氯酚、4-环己基-4,6-二硝基酚、2-甲基-4,6-二硝基酚、地乐酚共 21 种酚。 不包括α-萘酚和β-萘酚。	样品用正己烷-二氯甲烷混合溶剂（1+2）提取，提取液经酸碱分配法净化，在酸性条件下（pH＜2），用乙酸乙酯-正己烷混合溶剂（1+4）萃取，萃取液经浓缩后用气相色谱分离，氢离子化检测器检测。	当取样量为 10 g 时，21 种酚的方法检出限为 0.02～0.08mg/kg
《固体废物　酚类化合物的测定　气相色谱法》（HJ 711-2014）		固体废物浸出液样品用酸碱分配法净化，即在碱性条件下（pH＞12）用正己烷-二氯甲烷混合溶剂（1+2）萃取，弃去有机相，保留水相，在酸性条件下（pH＜2），用乙酸乙酯-正己烷混合溶剂（1+4）萃取，将萃取液浓缩后用气相色谱分离，氢离子化检测器检测。	固废浸出液取样体积为 100 ml，试样浓缩体积为 1.0 ml 时，21 种酚的方法检出限为 2～6 μg/L
《进出口化妆品中萘酚的测定　液相色谱-质谱法》（SN/T 4034-2014）	α-萘酚和β-萘酚。	称取 0.5 g 样品，以 50%甲醇为溶剂，超声波提取 5 min，离心 10 min，固相萃取柱（聚苯乙烯-二乙烯基苯-吡咯烷酮，150 mg/6 ml）净化，3 ml 甲醇洗脱，氮吹浓缩至 1.0 ml，用液相色谱-质谱分离检测定性，外标法定量。	0.2 mg/kg
《作业场所空气中β-萘酚的高效液相色谱测定方法》（WS/T 145-1999）	β-萘酚。	玻璃纤维滤膜采样（采气流量不超过 10L/min），甲醇洗脱，液相色谱分离，紫外检测器检测（245 nm）。	β-萘酚 0.03 mg/L 3 μg/m^3 （50 L）
《工作场所空气有毒物质测定　酚类化合物》（GBZ/T 160.51-2004）（6）	β-萘酚和三硝基苯酚。	微孔滤膜（0.8 μm）采样，甲醇洗脱，高效液相色谱分离，紫外检测器检测（254 nm）。	β-萘酚 0.03 mg/L 1 μg/m^3 （75 L）

3.3　国内外相关分析方法研究

近年来，国内外文献报道的测定萘酚的方法主要有光谱法、毛细管区带电泳紫外光度法和液相色谱法。

紫外光谱法：萘酚在紫外区有吸收，但因两种异构体结构相似，在紫外区有干扰，报道

较少。刘美君等以 20%乙醇为溶剂，分别在 295 nm，335.3 nm 和 273 nm，309.8 nm 处进行双波长检测，利用解联立方程的方法实现了对α-萘酚和β-萘酚的同时测定。

荧光光谱法：α-萘酚和β-萘酚结构相似，激发光谱与发射光谱有重叠，难以用常规的荧光法实现二者的同时测定，胡敬田等用荧光同步扫描双波长标准加入法同时测定α-萘酚和β-萘酚，记录混合体系的荧光同步扫描光谱，以解联立方程的方式计算α-萘酚和β-萘酚的浓度。刘波涛等利用红外光谱在不同的吸收峰处,分别讨论了在 743 cm^{-1} 和 1085 cm^{-1} 处β-萘酚和α-萘酚的定量分析条件。

毛细管区带电泳法：王炎等在 70 cm×50μmID 毛细管中，用浓度为 20 mmol/L 的硼砂缓冲溶液（pH =10.0）分离α-萘酚和β-萘酚两异构体，在紫外检测波长为 214 nm 处测定。

荧光免疫分析方法：高珊珊以抗体对抗原的高度特异性识别的免疫学原理为基础，建立荧光免疫分析方法来检测环境中的α-萘酚和β-萘酚。

液相色谱紫外检测器法：王英等用高效液相色谱-紫外检测器法测定尿中的α-萘酚、β-萘酚和 1-羟基芘，20 ml 尿样在碱性条件下沸水浴中水解 3.5 h 后，在酸性条件下（pH 3～4）用正己烷萃取，浓缩定容后，以甲醇: 0.02 mol/L 乙酸铵（pH = 4.8）= 70:30 为流动相，液相色谱分离，于 280 nm 波长处检测。杨彤用高效液相色谱法同时测定水中的α-萘酚和β-萘酚，在酸性条件下（pH= 3～3.5）用固相萃取法提取，甲醇洗脱，以甲醇:水（1%乙酸）= 55:45 为流动相，在 280 nm 波长处检测。

液相色谱荧光检测器法：与紫外检测器相比，荧光检测器具有较高的灵敏度和较好的选择性。萘酚分子结构本身具有荧光特性，可以对其进行直接荧光检测，不需要对其柱前衍生，可以简化操作步骤。也可以大大地提高方法的灵敏度和专属性。

李磊在酸性条件下（pH=3），用 D101 树脂提取水中的酚类化合物，甲醇洗脱，液相色谱分离，荧光检测器检测水中的 12 种酚类化合物，其中包括α-萘酚和β-萘酚。激发波长为 230 nm，发射波长为 320 nm、360 nm 和 440 nm。

国内外相关分析方法研究概要见表 3。

表 3　国内外相关分析方法研究

文献	目标物	方法概要	方法检出限
李磊.水中酚类化合物的高效液相色谱-直接荧光检测方法研究.四川大学硕士论文 2007.05.01	苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、双酚 A、4-壬基酚、4-叔丁基酚、α-萘酚和β-萘酚。	在酸性条件下（pH=3），用 D101 树脂提取水中的酚类化合物，甲醇洗脱，液相色谱分离，荧光检测器检测。 激发波长：230 nm 发射波长：320 nm、360 nm、440 nm	0.1 mg/L
杨彤.高效液相色谱法同时测定水中的α-萘酚和β-萘酚.广州化工 .2012.40（7）	α-萘酚 β-萘酚	1000 ml 水样在酸性条件下（pH 3～3.5），固相萃取，甲醇洗脱、定容至 10 ml，进样 10 μl，液相色谱分离、紫外检测器检测（280nm）。甲醇/水（1%乙酸）= 55/45	0.01 mg/L 回收率：98.6%～100%

文献	目标物	方法概要	方法检出限
于成峰.高效液相色谱法测定染发剂中的α-萘酚.化学世界.2000 年第 2 期.101-103.	α-萘酚	以甲醇/水(58:42)为流动相，高效液相色谱，于紫外检测器波长 285 nm 处测定染发剂中的α-萘酚。	0.045mg/L
王英等 高效液相色谱-紫外检测器法测定尿中的α-萘酚、β-萘酚和 1-羟基芘 中国卫生检验杂志 2009,19（3）	α-萘酚 β-萘酚 1-羟基芘	20 ml 尿样在碱性条件下沸水浴中水解 3.5 h 后，在酸性条件下（pH 3～4）用正己烷萃取，浓缩至近干，用 0.2 ml 流动相定容后，液相色谱分离检测（280 nm） 色谱柱：ODS C_{18} 流动相：甲醇/0.02 mol/L 乙酸铵（pH = 4.8）= 70/30　进样量：20 μl	0.06 mg/L 0.07mg/L 回收率 95.0%～ 105%
刘美君等，双波长紫外分光光度法同时测定α-萘酚和β-萘酚的含量。郑州大学学报(自然科学版): 1990 年 22（2）	α-萘酚 β-萘酚	以 20%乙醇为溶剂，分别在 295nm，335.3 nm 和 273nm，309.8nm 处进行双波长检测，利用解联立方程的方法实现对α-萘酚和β-萘酚的同时测定。	
胡敬田等 荧光同步扫描双波长标准加入法同时测定α-萘酚和β-萘酚 分析化学研究简报第 24 卷第 9 期 1996.9	α-萘酚 β-萘酚	在碱性条件下（pH =11），以△λ=130 nm 记录混合体系的荧光同步扫描光谱，分别测定体系在 334nm 和 227nm（或在 293nm 和 372nm）处的荧光强度，以解联立方程的方式计算α-萘酚或β-萘酚的浓度。	2.5 μg/L
刘波涛等 红外光谱法同时测定α-萘酚和β-萘酚 郑州大学学报 1993 年 03 期	α-萘酚 β-萘酚	利用红外光谱在不同的吸收峰处,分别讨论了在 743cm^{-1} 和 1085cm^{-1} 处β-萘酚和α-萘酚的定量分析条件。	
王炎等 同时测定α-萘酚和β-萘酚的毛细管区带电泳法 分析测试学报 2006 年 06 期	α-萘酚 β-萘酚	在 70cm×50μmID 毛细管中，用浓度为 20mmol/L 的硼砂缓冲溶液（pH10.0），分离两异构体，在紫外检测波长为 214nm 处测定。	α-萘酚： 1.5mg/L β-萘酚： 2.0mg/L
高珊珊.水环境中α-萘酚和β-萘酚的免疫检测方法研究 华东大学.硕士研究论文.2007.12.01	α-萘酚 β-萘酚	将萘酚偶联上载体蛋白(OVA)合成的包被原吸附于固相载体上，然后加入含萘酚的待测样品和相应抗体，包被原上的萘酚、待测样中的萘酚与抗体进行竞争反应。待测样中萘酚含量越多，则与固相抗原结合的抗体就越少。加入异硫氰酸荧光素，与被包原上的抗体结合产生的复合物发射荧光，用荧光酶标仪测定。即测定的荧光强度与待测样品的量成反比。	α-萘酚： 0.54 μg/L β-萘酚： 2.9μg/L

文献	目标物	方法概要	方法检出限
Preuss R 等《在线净化柱-扫描液相色谱-荧光检测器分离测定人体尿液中的 1-萘酚和 2-萘酚》2004,801（2）：307-316	α-萘酚 β-萘酚	将吸烟者和非吸烟者的尿液，通过 RAM RP-8 与-CN-Si-O 键合柱进行样品预处理，去除复杂基体的干扰，用高效液相色谱荧光检测器测定α-萘酚和β-萘酚。	
Hernández Lápez. M 等《同步衍生室温磷光光度法测定 1-萘酚和 2-萘酚》Talanta,1999,49（3）	α-萘酚 β-萘酚	在β-环糊精存在下，α-萘酚和β-萘酚的磷光寿命分别为 10.82 ms 和 9.41 ms。	0.02 mg/L 0.05 mg/L

3.4 本标准方法与上述分析方法的关系

本标准的分离检测方法参考《环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法》（HJ 638-2012）和《工作场所空气有毒物质测定 酚类化合物》（GBZ/T 160.51-2004）（6），采用液相色谱法分离、检测萘酚。主要区别是 HJ 638-2012 和 GBZ/T 160.51-2004（6）采用液相色谱法分离-紫外检测器测定环境空气和工作场所中的酚类化合物及萘酚，本标准参考国内外分离检测萘酚的最新进展，采用灵敏度高、选择性好的荧光检测器检测水中的萘酚。

本标准的样品预处理方法参考 ISO 17495-2001《气相色谱-质谱法测定饮用水、地下水及地表水中的硝基酚类化合物》、《水质 酚类化合物的测定 液液萃取-气相色谱/质谱法》（HJ 744-2015）、《气相色谱法测定水中酚类化合物》（SL 463-2009）和《进出口化妆品中萘酚的测定 液相色谱-质谱法》（SN/T 4034-2014）中样品的提取方法，采用固相萃取法提取水中酚类化合物。区别在于 ISO 17495-2001 推荐使用苯乙烯/二乙烯基苯共聚物（EN）或羟基化的苯乙烯二乙烯基苯共聚物（ENV）或 N-乙烯基吡咯烷酮/二乙烯基苯共聚物（HLB）固相萃取柱富集水中的硝基酚类化合物。HJ 744-2015 采用 HLB 柱在酸性条件下富集水中的酚类化合物，用二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶剂洗脱。SL 463-2009 使用 SDVB 或 HLB 柱富集，二氯甲烷洗脱。SN/T 4034-2014 使用 HLB 柱富集，甲醇洗脱。本标准采用 C_{18} 固相萃取柱在酸性条件下富集水中的萘酚，用甲醇洗脱。同时，根据用荧光检测器测定水中的萘酚，灵敏度高、选择性好的特点，还规定可以用直接进样法测定清洁水的中萘酚。

4 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1 号）、《标准化工作导则》（GB/T 1.1-2000）、《标准编写规则第 4 部分：化学分析方法》（GB/T 20001.4-2001）及《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求遵循以下基本原则：

（1）以国内外标准和文献为基础进行编制，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。

（2）方法的检出限、测定范围、准确度和精密度达到或优于国外同类方法的同等水平，满足相关环保标准和环保工作的要求。

《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）中规定废水中β-萘酚的排放限值为 1 mg/L。《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）附录 A “生活饮用水水质参考指标及限值”中规定 β-萘酚的限值为 0.4 mg/L。本标准的方法检出限至少应低于生活饮用水水质参考限值 10 倍，即 0.04 mg/L；

（3）方法具有普遍适用性，易于推广使用；

（4）标准内容完整，表述准确，易于理解，便于实施。

4.2 标准制修订的技术路线

4.2.1 标准制订的关键技术及解决方案

本标准的关键技术及其解决方案如下：

（1）萘酚两种同分异构体的分离及其与干扰物的分离。解决方案为选择合适的检测方法（包括检测器的选择和检测波长的选择）、选择合适的流动相，通过色谱条件的优化实现萘酚同分异构体的分离及其与干扰物的分离。

（2）样品预处理方法的确定。选择合适材质的滤膜对水样进行过滤，弄清萘酚在水相和固相中的分布，根据萘酚的理化性质及其在水相和固相中的分布情况，研究确定合适的样品预处理方法，包括固相萃取法和直接进样法。

固相萃取法：固相萃取柱的选择，洗脱液的选择及固相萃取柱吸附容量的确定；

直接进样法：滤膜的选择、干扰的消除及滤膜上目标物的提取方法研究。

（3）水样和标准样品的保存。解决方案是查找不稳定因素，避光冷藏或添加合适的保存剂，并通过实验确定保存期限。

（4）方法性能指标的确定。包括方法检出限、方法精密度和方法准确度的确定。

4.2.2 技术路线图

针对水中萘酚在实际检测过程中可能遇到的问题，根据标准适用性的基本原则，制定以下技术路线（见图 1）。

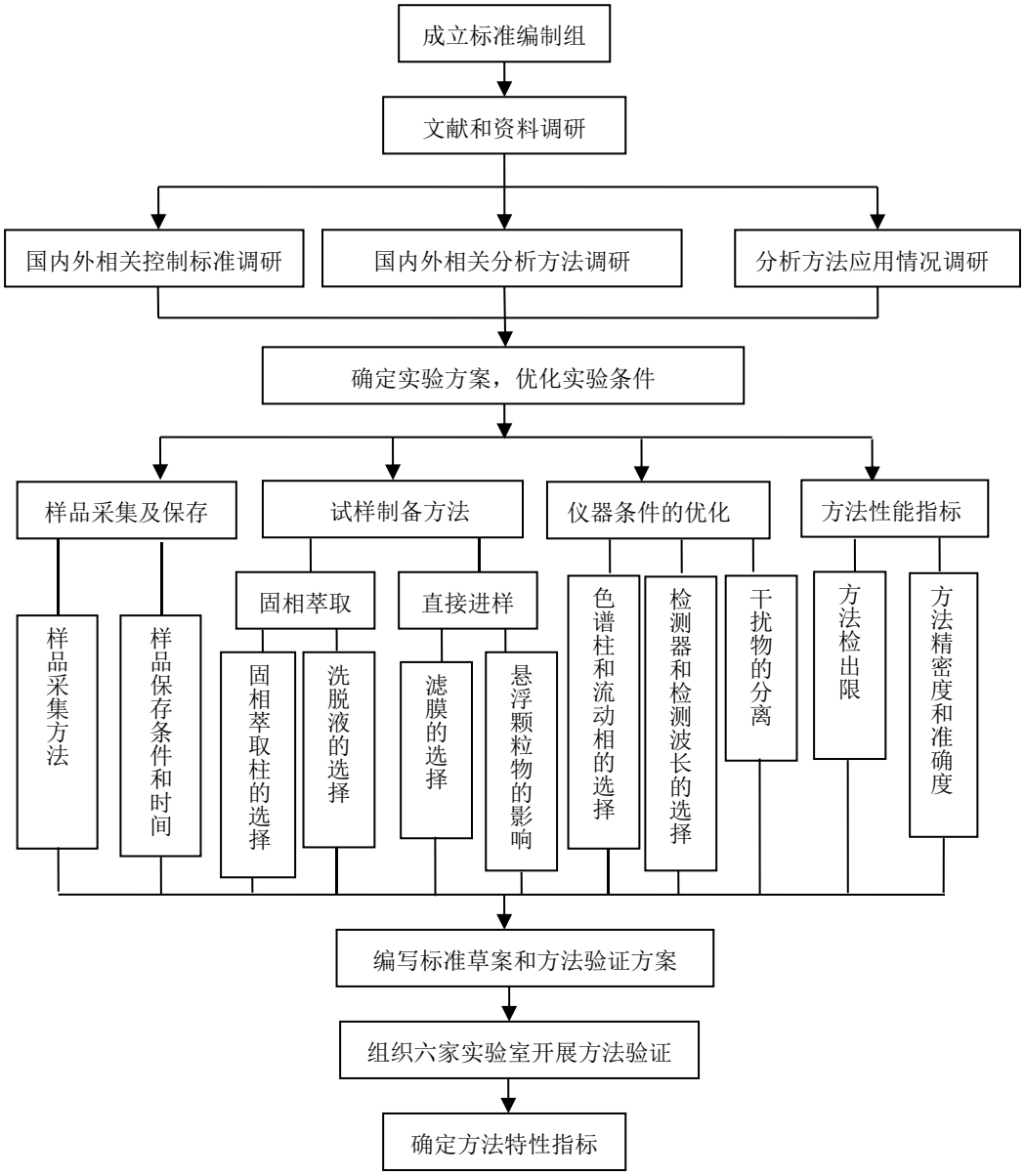

图1　技术路线图

5　方法研究报告

5.1　方法研究目标

5.1.1　目标化合物的确定

根据 2016 年度国家环境保护标准项目任务书和任务合同书要求，本标准的名称为《水质　萘酚类的测定　液相色谱法》。萘酚类化合物种类很多，包括甲基萘酚、亚甲基萘酚、乙基萘酚、硝基萘酚、甲酸基萘酚、氨基萘酚、磺酸基萘酚等。但目前，国内外相关环境质量标准和污染物排放控制标准中，除萘酚外还没有对其他萘酚类化合物的标准限值。国外水质标准中，只在俄罗斯饮用水水质标准中查到有水中β-萘酚的控制限值。2016 年度国家环境

保护标准计划项目指南中规定，污染物监测项目应满足我国现行排放标准的要求。我国现行的工业污染物排放标准和饮用水卫生标准中只规定了β-萘酚的排放限值。《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）中规定废水中β-萘酚的排放限值为 1 mg/L。《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）附录 A “生活饮用水水质参考指标及限值”中规定β-萘酚的限值为 0.4 mg/L。《化妆品卫生标准》（GB 7916-1987）中规定，β-萘酚为禁用物质，α-萘酚为限量物质，用于染发着色剂最大允许量为 0.5%。

萘酚有α-萘酚和β-萘酚两种异构体，目前我国《生活饮用水卫生标准》和《石油化学工业污染物排放标准》中虽然只规定了β-萘酚的控制限值，但考虑到α-萘酚和β-萘酚为同分异构体，性质相似，并同时存在于同一工业产品或水体中，而且α-萘酚的环境危害也并不亚于β-萘酚。根据萘酚的化学性质、环境危害及相关环境保护标准及环保工作的需求，标准编制组将本标准的目标化合物初步确定为β-萘酚和α-萘酚。

2017 年 2 月 16 日在北京召开的《水质　萘酚类的测定　液相色谱法》开题论证会上，经与会专家讨论，最终确定本标准的目标化合物为β-萘酚和α-萘酚，并将标准名称改为《水质 萘酚的测定 高效液相色谱法》。

5.1.2　方法适用范围

目前我国现行的《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中虽然还没有萘酚的标准限值，但《生活饮用水卫生标准》和《石油化学工业污染物排放标准》中均规定了β-萘酚的控制限值。而生活饮用水水源水既包括地表水，也包括地下水，因此将本标准的适用范围确定为地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中萘酚的测定。

通过实验条件的优化，并通过方法验证数据证明方法的可行性和适用性。

5.1.3　方法性能指标

（1）建立适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中萘酚测定的高效液相色谱法。内容包括适用范围、方法原理、干扰和消除、实验材料和试剂、仪器和设备、样品采集和保存、样品制备、定性定量方法、质量控制和质量保证等几方面。

（2）能够分离或去除水中常见的干扰物。

（3）分析方法标准的特性指标：方法检出限、测定下限、精密度、准确度等指标满足《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）和其他环境排放标准或质量标准对萘酚测定的要求。

方法检出限：我国《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）中规定，废水有机物排放限值规定β-萘酚的限值为 1 mg/L，《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）中规定β-萘酚的限值为 0.4 mg/L。因此，本标准的方法检出限应至少低于该限值 1 个数量级。

精密度：实验室内重复测定的相对标准偏差小于 20%，实验室间重复测定的相对标准偏差小于 30%。

准确度：目标化合物基体加标样品的回收率应达到 70%以上。

5.2　方法原理

取一定量酸化后的样品（pH=1～2）用 C_{18} 固相萃取柱萃取，甲醇洗脱，洗脱液中的萘

酚经高效液相色谱分离后，用荧光检测器检测。根据保留时间定性，外标法定量。

5.3 试剂和材料

除非另有说明，所有试剂均为符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为不含有机物的蒸馏水或用纯水设备制备的水。

5.3.1 乙腈（CH_3CN）：液相色谱纯。

5.3.2 甲醇（CH_3OH）：液相色谱纯。

5.3.3 盐酸：ρ（HCl）=1.18 g/mL。

5.3.4 抗坏血酸（$C_6H_8O_6$）。用作标准样品和水样的保存剂。

5.3.5 1-萘酚：w（$C_{10}H_7OH$）≥99.5%。

5.3.6 2-萘酚：w（$C_{10}H_7OH$）≥99.5%。

5.3.7 萘酚标准溶液

5.3.7.1 萘酚标准溶液的配制

（1）萘酚混合标准贮备液：ρ（$C_{10}H_7OH$）≈1000 mg/L。

分别称取0.10 g（准确至0.0001 g）1-萘酚和2-萘酚于100 ml烧杯中，加入100 mg抗坏血酸，用少量甲醇溶解，转移至100 ml容量瓶中，用甲醇稀释至标线，混匀。分装于棕色样品瓶中，密封，4℃以下避光冷藏，可保存3个月。也可购买市售有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存。

（2）萘酚混合标准使用液Ⅰ：ρ=100 mg/L。

吸取适量萘酚混合标准贮备液于10 ml容量瓶中，用甲醇定容，混匀。分装于棕色样品瓶中，密封，4℃以下避光冷藏，可保存3个月。

（3）萘酚混合标准使用液Ⅱ：ρ=10.0 mg/L。

吸取1.00 ml萘酚混合标准使用液Ⅰ于10 ml容量瓶中，用甲醇定容，混匀。于棕色样品瓶中，密封，4℃以下避光冷藏，可保存3个月。

5.3.7.2 萘酚标准溶液的保存

（1）冷藏条件下标准溶液的稳定性

将按上述方法配制的萘酚混合标准贮备液和标准使用液，密封，4℃以下冰箱冷藏。隔一段时间后从冷藏箱中取出，平衡至室温，摇匀，用甲醇稀释使浓度为 1.0 mg/L，在同一色谱条件下测定其峰高，与初始峰高比较。考察萘酚标准贮备液和使用液的稳定性。实验结果见表 4、图 2 和图 3。

由表 4、图 2 和图 3 可见，12 天之内，浓度为 10 mg/L 和 100 mg/L 的萘酚标准使用液，浓度基本无变化，17 天之后，浓度下降到原来的 90%，维持该浓度直到第 30 天。59 天后浓度下降到初始浓度的 80%～85%。浓度为 1000 mg/L 的萘酚标准贮备液，浓度下降趋势同使用液。

表 4　冷藏条件下萘酚标准储备液和使用液的稳定性

测试日期	间隔天数（d）	回收率（%）					
		10.0 mg/L		100 mg/L		1000 mg/L	
		2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚
2016/9/27	0	100	100	100	100	100	100
2016/9/28	1	100.7	101.0	—	—	—	—
2016/9/30	3	97.1	95.9	96.3	95.0	—	—
2016/10/8	11	100.8	106.0	—	—	—	—
2016/10/9	12	100.0	106.3	98.2	103.3	—	—
2016/10/14	17	91.2	95.1	—	—	—	—
2016/10/19	22	91.3	94.7	87.8	91.1	—	—
2016/10/20	23	89.8	94.2	89.6	93.4	89.8	93.8
2016/10/21	24	90.2	93.7	—	—	—	—
2016/10/26	29	93.8	102.3	92.7	99.8	—	—
2016/10/28	31	92.1	100.0	—	—	—	—
2016/11/2	36	89.3	92.8	—	—	—	—
2016/11/4	38	83.5	82.6	83.5	82.6	—	—
2016/11/8	42	84.6	86.7	—	—	—	—
2016/11/11	45	87.3	89.2	84.8	86.2	84.7	85.0
2016/11/14	48	83.3	83.7	81.0	80.9	—	—
2016/11/18	52	83.1	82.1	—	—	—	—
2016/11/25	59	83.5	85.0	79.3	80.2	—	—

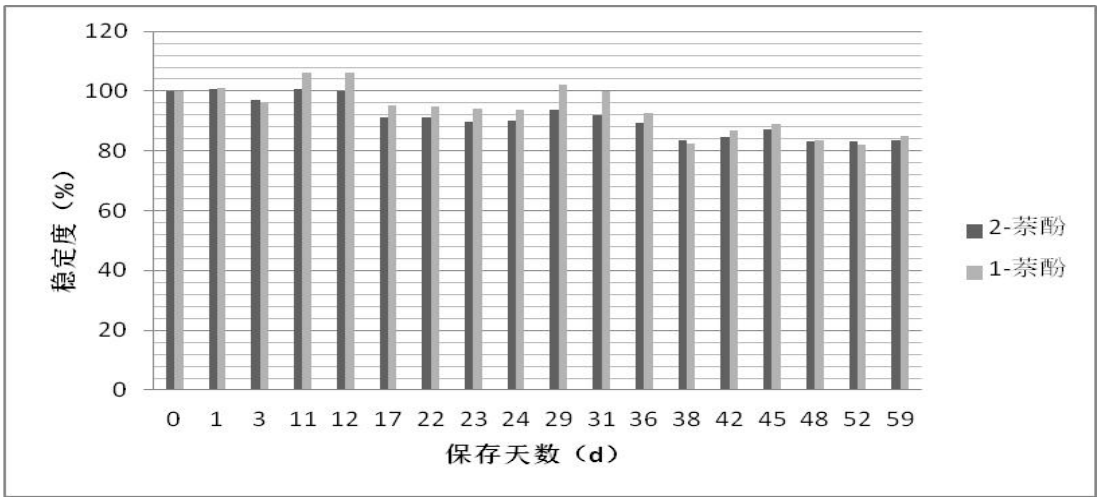

图2　冷藏条件下标准使用液的稳定性（10 mg/L）

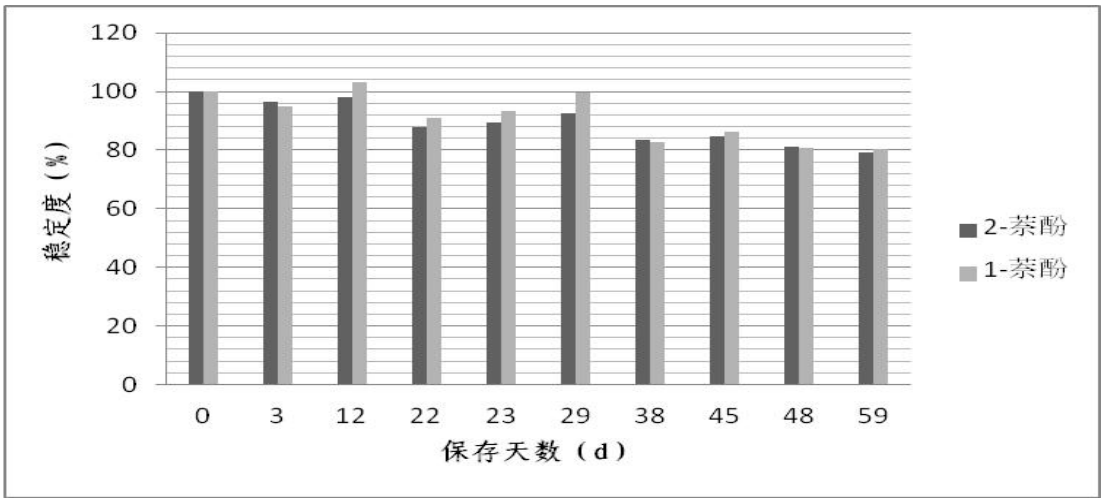

图3　冷藏条件下标准使用液的稳定性（100 mg/L）

（2）完全避光冷藏条件下标准溶液的稳定性

将萘酚混合标准储备溶液和标准使用液，分装于棕色样品瓶中，密封。用黑纸包裹在完全避光条件下于 4℃以下冷藏。每隔一段时间在同一色谱条件下测定其峰高，与初始峰高比较。考察萘酚标准储备液和使用液的稳定性。实验结果见表 5、图 4～图 6。

由表 5、图 4～图 6 可见，11 天之内，浓度为 100 mg/L 和 10.0 mg/L 的萘酚标准使用液，2-萘酚浓度为原浓度的 95%，1-萘酚浓度为原浓度的 93%～94%。51 天之内，浓度基本上维持该水平，变化不大。61 天时，2-萘酚浓度为原浓度的 91%～93%，1-萘酚浓度为原浓度的 90%～91%。79 天后，浓度下降至原浓度的 79%～89%。不可再作为标准溶液使用。浓度为 1000 mg/L 的萘酚标准贮备液，浓度下降趋势同使用液。

表 5　完全避光冷藏条件下萘酚标准储备液和使用液的稳定性

日期	间隔天数（d）	回收率（%）					
		1000 mg/L		100 mg/L		10.0 mg/L	
		2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚
2017.10.09	0	100	100	100	100	100	100
2017.10.20	11	96.5	94.1	95.8	94.0	95.2	93.4
2017.10.26	17	93.5	95.0	93.3	94.8	93.0	94.3
2017.10.31	22	97.7	99.4	96.0	98.1	95.6	98.2
2017.11.06	28	95.3	91.5	97.7	94.8	96.4	94.0
2017.11.28	51	97.1	94.7	95.5	93.5	94.6	93.3
2017.12.08	61	93.4	91.6	93.0	91.3	91.0	89.8
2017.12.26	79	89.1	79.3	89.5	77.5	82.3	73.0
2018.01.06	89	82.6	74.7	83.8	75.5	80.4	72.5

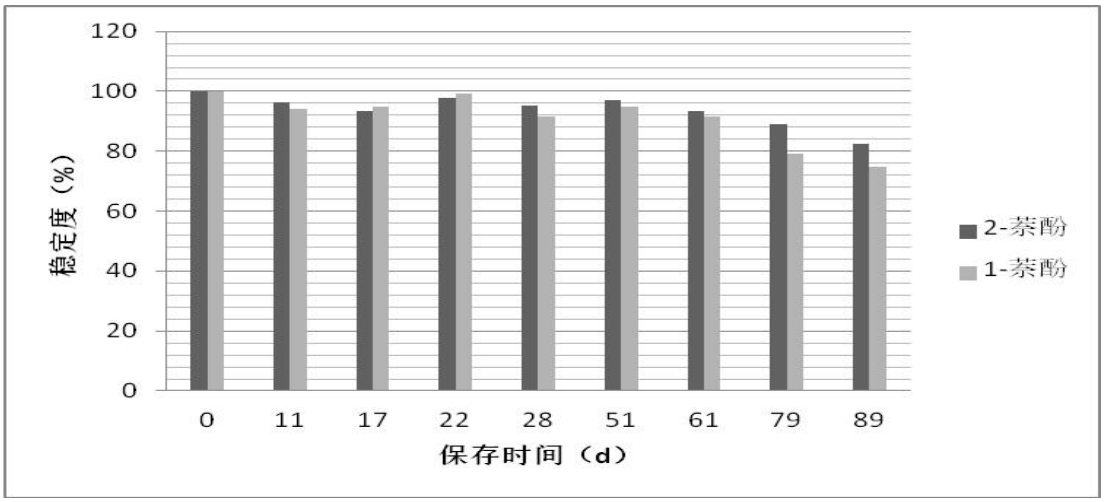

图4　完全避光冷藏条件下标准贮备溶液的稳定性（1000 mg/L）

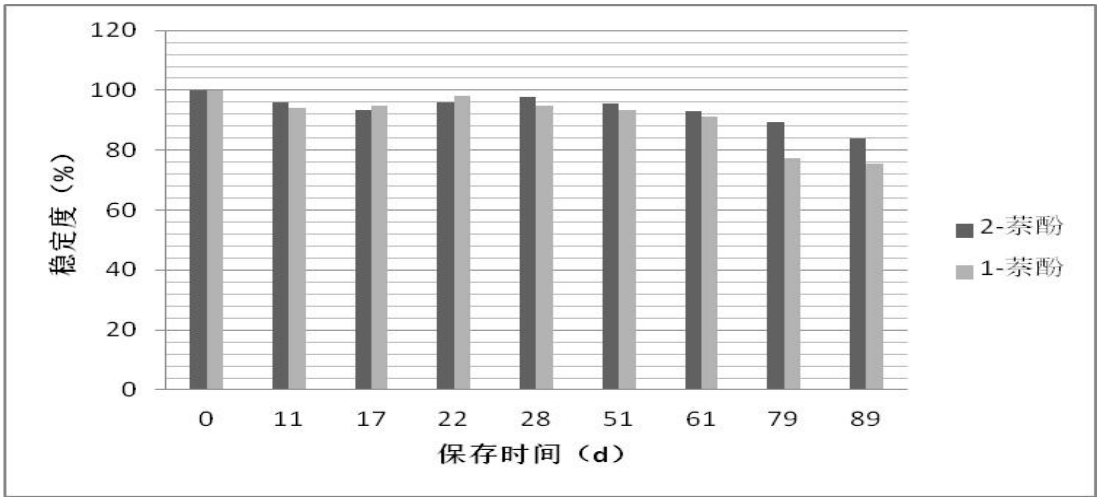

图5　完全避光冷藏条件下标准贮备溶液的稳定性（100 mg/L）

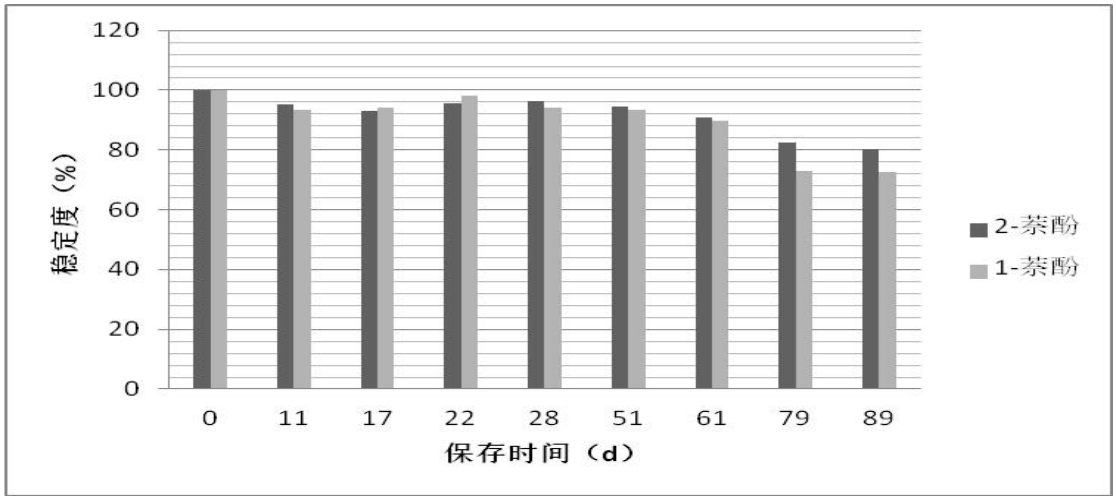

图6　完全避光冷藏条件下标准贮备溶液的稳定性（10.0 mg/L）

（3）市售标准溶液与自配标准溶液稳定性比较

市售标准溶液开封后，用甲醇为溶剂配制成浓度为 10.0 mg/L 的标准使用液，于 4℃以下避光冷藏，其稳定性与自配标准使用液比较，浓度变化趋势无显著差异。详见表 6 和图 7。

表 6　自配标准溶液与市售标准溶液稳定性（避光冷藏）比较

测试日期	间隔天数（d）	自配（10.0 mg/L）				市售（10.0 mg/L）			
		2-萘酚		1-萘酚		2-萘酚		1-萘酚	
		峰高（mV）	回收率（%）	峰高（mV）	回收率（%）	峰高（mV）	回收率（%）	峰高（mV）	回收率（%）
2017.10.09	0	248271	100	240354	100	239316	100	210403	100
2017.10.20	11	236360	95.2	224446	93.4	225843	94.4	194131	92.3
2017.10.26	17	230894	93.0	226546	94.3	221096	92.4	196562	93.4
2017.10.31	22	237286	95.6	236108	98.2	229279	95.8	207248	98.5
2017.11.06	28	239265	96.4	226035	94.0	226778	94.8	190952	90.8
2017.11.28	51	234778	94.6	224200	93.3	225329	94.2	192058	91.3

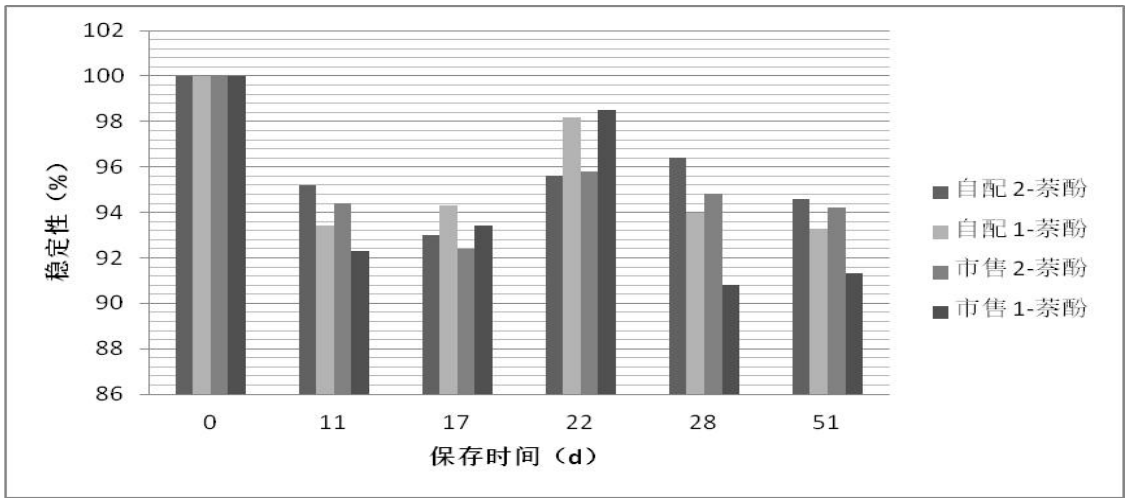

图7　市售标准溶液与自配标准溶液的稳定性（10 mg/L，避光冷藏）

（4）加抗坏血酸避光冷藏条件下标准溶液的稳定性

为进一步提高标准萘酚溶液的稳定性，延长保存时间，于每毫升标准溶液中加入 1mg 抗坏血酸，将萘酚混合标准储备溶液和标准使用液，分装于 2 ml 棕色样品瓶中，密封。4℃以下避光冷藏。每隔一段时间在同一色谱条件下测定其峰高，与初始峰高比较。考察萘酚标准储备液和使用液的稳定性。实验结果见表 7、图 8～图 10。

抗坏血酸又称维生素 C（2,3,4,5,6-五羟基-2-己烯酸-4-内酯），是一种水溶性维生素，能够治疗坏血病且具有酸性。其结构类似于葡萄糖，是一种多羟基化合物，分子结构中的烯二醇基，尤其是 C_3 位上的 OH，由于受共轭效应的影响，酸性较强（pK=4.17），能被空气和光线氧化，其水溶液不稳定，很快氧化成脱氢抗坏血酸，为相对较强的抗氧化剂。紫外最大吸收波长为 245nm，在本标准规定的条件下，在荧光检测器上无响应。

由表 7、图 8～图 10 可见，浓度为 1000 mg/L 萘酚标准贮备液及 100 mg/L 和 10.0 mg/L 的萘酚标准使用液，103 天之内，2-萘酚浓度为原浓度的 91%～94%，1-萘酚浓度为原浓度的 89%～95%。说明加入抗坏血酸对萘酚的氧化有明显的抑制作用。因此，本标准规定萘酚标准溶液加入抗坏血酸后密封、避光冷藏，可保存 3 个月。

表 7　加抗坏血酸避光冷藏萘酚标准储备液和使用液的稳定性

日期	间隔天数（d）	回收率（%）					
		1000 mg/L		100 mg/L		10.0 mg/L	
		2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚
2017.12.26	0	100	100	100	100	100	100
2018.01.22	27	93.0	94.1	92.5	93.4	94.5	93.1
2018.02.02	38	93.2	103	93.3	104	93.0	102
2018.02.12	48	94.4	97.1	94.3	97.4	94.0	95.3
2018.02.24	60	89.5	94.3	89.8	95.1	93.2	97.6
2018.03.12	76	93.7	97.9	91.8	96.8	92.7	96.2
2018.04.08	103	91.4	95.3	88.6	94.4	91.8	95.0

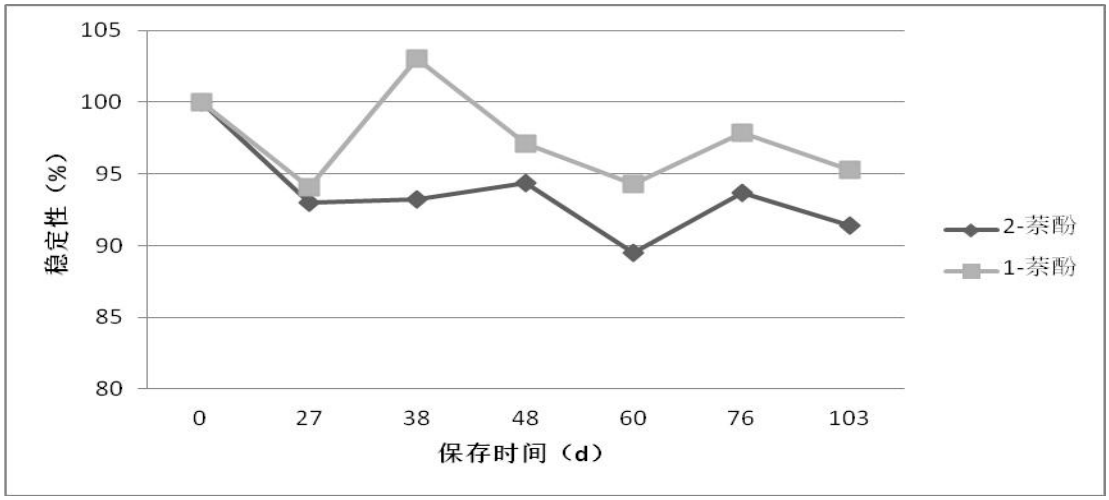

图8　加抗坏血酸避光冷藏保存标准溶液的稳定性（1000 mg/L）

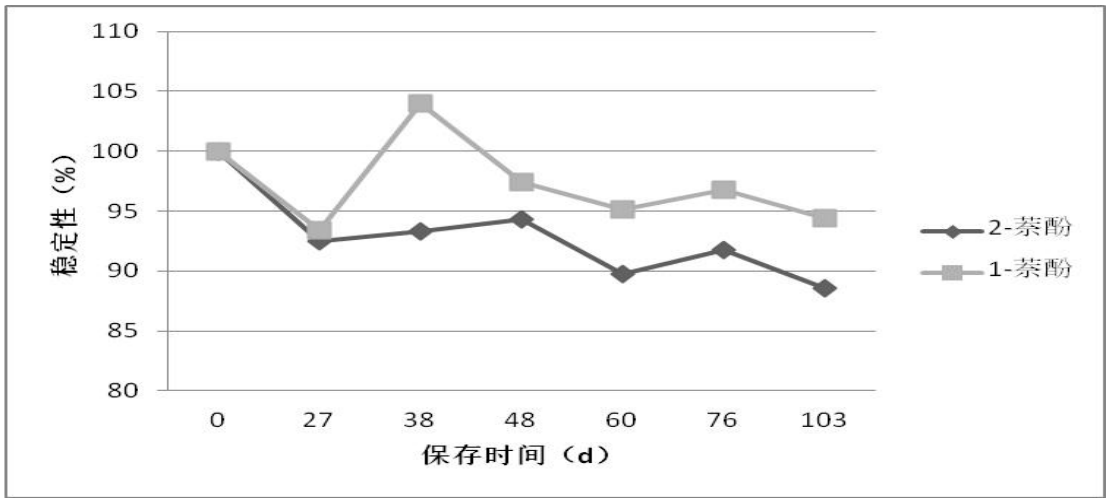

图9　加抗坏血酸避光冷藏保存标准溶液的稳定性（100 mg/L）

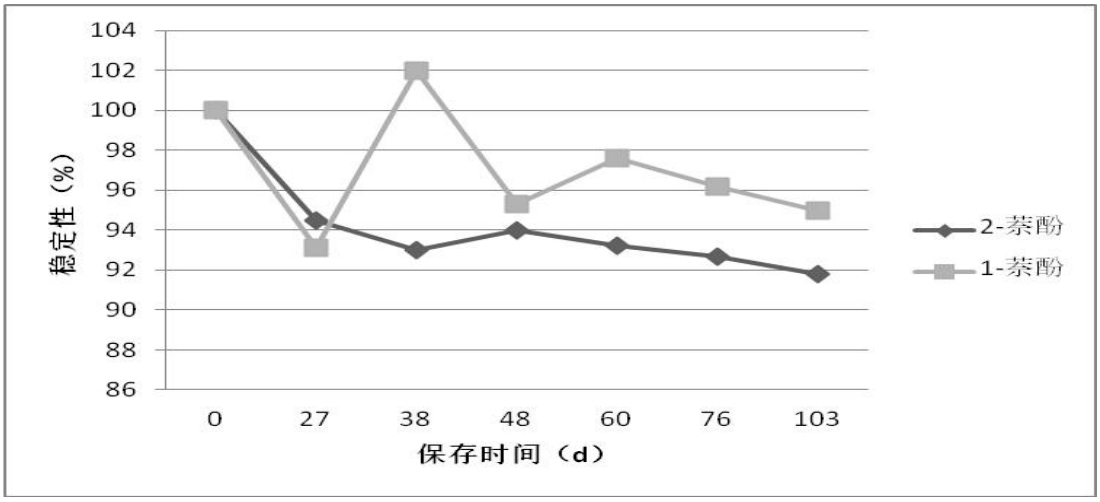

图10　加抗坏血酸避光冷藏保存标准溶液的稳定性（10.0 mg/L）

5.3.8　C_{18}固相萃取柱：填料为十八烷基键合硅胶，500 mg/6 ml。详见固相萃取柱类型的选择（5.6.3.4.1）。

5.3.9　盐酸溶液：1+1。

5.3.10　盐酸溶液：c（HCl）=0.01mol/L。

5.3.11　超细玻璃纤维滤膜：0.3 μm。详见滤膜材质的选择（5.6.3.3.1）。

5.3.12　针头式过滤器：有机系，0.45 μm。

5.4　仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准 A 级的玻璃量器。

5.4.1　高效液相色谱仪：配有多通道荧光检测器。

5.4.2　色谱柱：填料为十八烷基键合硅胶（C_{18}），250 mm（长）×4.6 mm（内径）×5 μm（粒径）或其他等效液相色谱柱。

5.4.3　棕色采样瓶：250 ml 或 500 ml，带聚四氟乙烯衬垫螺旋盖的玻璃瓶。

5.4.4　棕色样品瓶：2 ml，带聚四氟乙烯衬垫螺旋盖的玻璃瓶。

5.4.5　气密性注射器：5 ml 或 10 ml，与针头式滤膜过滤器配合使用。

5.4.6　微量注射器：100 μl，50 μl，10 μl。

5.4.7　固相萃取装置：包括萃取缸、聚四氟乙烯连接管线和真空泵等。

5.4.8　超声波清洗器：功率≥500W。

5.4.9　一般实验室常用仪器。

5.5　样品的采集和保存

5.5.1　国内相关标准中样品采集和保存方法

《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2002）规定了地表水和污水监测布点与采样、监测项目与相应的分析方法等，还规定了污染物总量控制监测、建设项目污水处理设施环境保护验收监测、应急监测的基本方法。

《地下水环境监测技术规范》（HJ/T 164-2004）规定了地下水环境监测网点的布设与采样、样品管理、监测项目和分析方法等。

《水质　采样技术指导》（HJ 494-2009）规定了质量保证控制、水质特征分析、底部沉积物及污泥的采样技术指导，适用于开阔河流、 封闭管道、水库和湖泊、底部沉积物、地下水及污水采样。

《水质　采样方案设计技术规定》（HJ 495-2009）规定了各种水体包括底部沉积物和污泥的采样的质量控制、质量表征、采样技术要求、污染物鉴别采样方案的原则。 该标准适用于各种水体包括底部沉积物和污泥的采样方案设计。

《近岸海域环境监测规范》（HJ 442-2008）规定了开展近岸海域环境监测过程中的站位布设、样品采集、保存、运输、实验室分析、质量保证等各个环节以及监测方案和监测报告编制的一般要求。

本标准规定样品的采集（包括采样点位的布设、采样周期和频率等）按照 HJ/T 91、HJ/T 164、HJ 494、HJ 495、HJ 442 的相关规定执行。

ISO 8165-1992《气相色谱法测定水中的一元酚类化合物》中规定样品的保存方法为加硫酸使水样 pH＜2，充满瓶，在约 4℃下冷藏。如怀疑水中存在氧化性物质，于每升水中加入 0.1 g 亚硫酸钠。尽量在 48 h 内完成萃取。

《水质　样品的保存和管理技术规定》（HJ 493-2009）中规定了酚类样品的保存方法：将样品采集到玻璃瓶中，用磷酸调至 pH≤2，加入抗坏血酸 0.01～0.02 g 除去残余氯，于 1～5℃避光保存。保存时间为 24 h。

《水质　酚类化合物的测定　液液萃取/气相色谱法》（HJ 676-2013）和《水质　酚类化合物的测定　气相色谱-质谱法》（HJ 744-2015）中规定，采样后，加适量盐酸溶液，将水样调节至 pH＜2，水样应充满样品瓶，并加盖密封，于 4℃下避光冷藏，7 d 内萃取。萃取液于 4℃下避光冷藏，20 d 内完成分析。

关于样品的保存，ISO 8165-1992 中涉及到包括 1-萘酚和 2-萘酚在内的 35 种酚类化合物，国内相关标准 HJ 493-2009、HJ 676-2013、 HJ 744-2015 中有对不包含萘酚的酚类化合物的保存方法。其共同的特点是将水样采集到玻璃瓶中，加酸使水样 pH＜2，去除余氯等氧

化剂的方法是加入抗坏血酸或亚硫酸钠。

考虑到萘酚的沸点（约 278～285℃）较高，几乎不具挥发性，除不强调水样充满样品瓶外，其他保存条件与相关酚类化合物的测定方法一致。即加酸使样品 pH＜2，并加入抗坏血去除氧化性物质。

5.5.2 样品保存条件实验

5.5.2.1 工业废水样品的保存

最初的样品保存方案是样品采集后，用 1+1 盐酸溶液调节水样 pH=1～2，于 4℃以下避光冷藏。但测定炼焦煤气废水样品时发现，2-萘酚的加标回收率偏低很多，1-萘酚加标回收率几乎为零。分析其原因，可能是废水样品中存在某种氧化剂，将萘酚氧化所致。于是决定在样品中加入抗氧化剂。方法如下：

样品采集后，用 1+1 盐酸溶液调节水样 pH=1～2。于每升水样中加入抗坏血酸 0.5 g，于 4℃以下避光冷藏。每间隔一段时间测定其浓度值，与初始浓度值比较，考察实际样品的稳定性。实验结果见表 8、图 11 和图 12。

由表 8、图 11 和图 12 可见，炼焦煤气废水样品在酸性条件（pH=1～2）下加入抗坏血酸后，于 4℃以下避光冷藏，25 天内萘酚的降解率小于等于 5%，33 天内降解率率小于等于 6%。在同样的保存条件下，萘酚生产废水样品 20 天内萘酚的降解率小于等于 5%，33 天内降解率小于等于 10%。

表 8 工业废水样品的保存期限

测定日期	保存期限（d）	炼焦煤气废水				萘酚生产废水处理后			
		2-萘酚		1-萘酚		2-萘酚		1-萘酚	
		测定值（mg/L）	回收率（%）	测定值（mg/L）	回收率（%）	测定值（mg/L）	回收率（%）	测定值（mg/L）	回收率（%）
2017.8.26	0	0.804	100	2.78	100	9.14	100	0.449	100
2017.9.13	18	0.788	98.0	2.69	96.8	8.54	93.4	0.431	96.0
2017.9.14	19	0.787	97.9	2.68	96.3	8.68	95.0	0.436	97.0
2017.9.22	25	0.766	95.3	2.64	95.0	8.25	90.3	0.410	91.3
2017.9.30	33	0.759	94.4	2.61	93.7	8.22	89.9	0.407	90.6

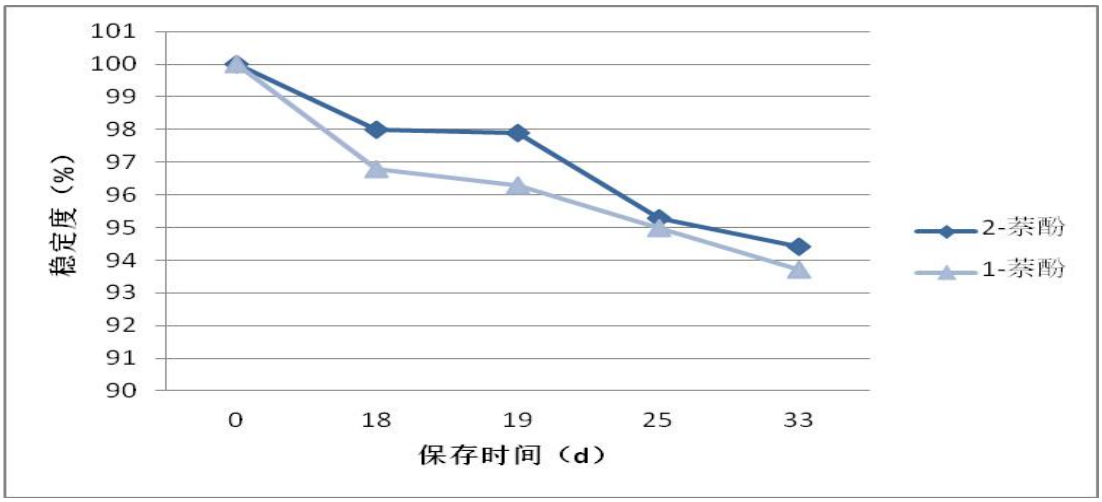

图11　炼焦煤气废水中萘酚的保存期限与稳定性

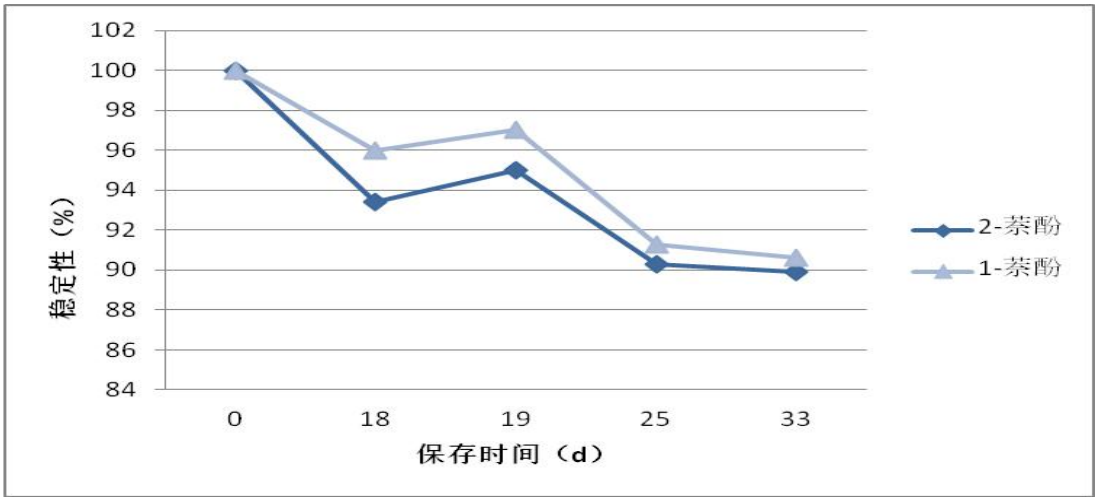

图12　萘酚生产废水中萘酚的保存期限与稳定性

5.5.2.2　地表水样品的保存

在采集的地表水样品中均未检出萘酚，为考察低浓度样品的稳定性及保存时间，在地表水样品中加标，加标浓度分别为 21.0 μg/L 和 82.0 μg/L。用 1+1 盐酸溶液调节水样 pH=1～2。于每升水样中加入抗坏血酸 0.5g，于 4℃以下避光冷藏。每间隔一段时间测定其浓度值，与初始浓度值比较，考察样品的稳定性。实验结果见表 9 和图 13。

由表 9、图 13 和图 14 可见，地表水加标样品在酸性条件（pH=1～2）下加入抗坏血酸后，于 4℃以下避光冷藏，17 天内萘酚的降解率小于等于 10%。

综合考虑地表水和工业废水样品的稳定性，规定实际样品的保存条件和时间为：pH=1～2，于每升水样中加抗坏血酸 0.5 g，密封。于 4℃以下避光冷藏，2 周内完成分析。

表 9　地表水样品的保存期限

测定日期	保存期限（d）	加标浓度：21.0 μg/L				加标浓度：82.0 μg/L			
		2-萘酚		1-萘酚		2-萘酚		1-萘酚	
		测定值（μg/L）	回收率（%）	测定值（μg/L）	回收率（%）	测定值（μg/L）	回收率（%）	测定值（μg/L）	回收率（%）
2018.01.26	0	21.0	100	22.9	100	80.6	100	82.1	100
2018.02.01	6	21.1	100	21.6	94.2	81.5	101	86.9	106
2018.02.05	10	20.9	99.5	21.7	94.6	76.1	94.4	79.9	97.3
2018.02.09	14	20.3	96.7	20.7	90.4	72.9	90.4	75.2	91.6
2018.02.12	17	19.6	93.3	20.6	90.1	72.7	90.2	75.2	91.6

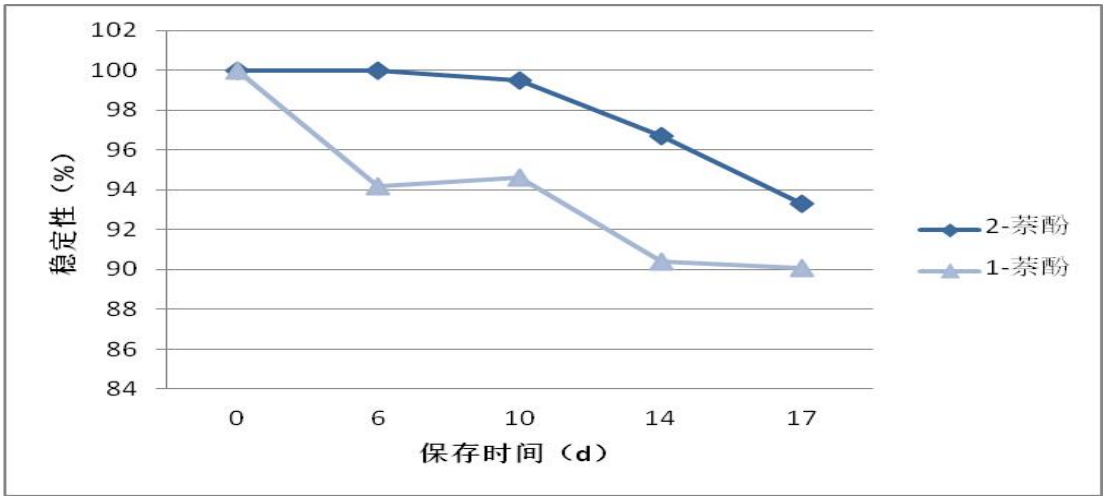

图13　地表水加标样品中萘酚的保存期限与稳定性（加标浓度：21.0 μg/L）

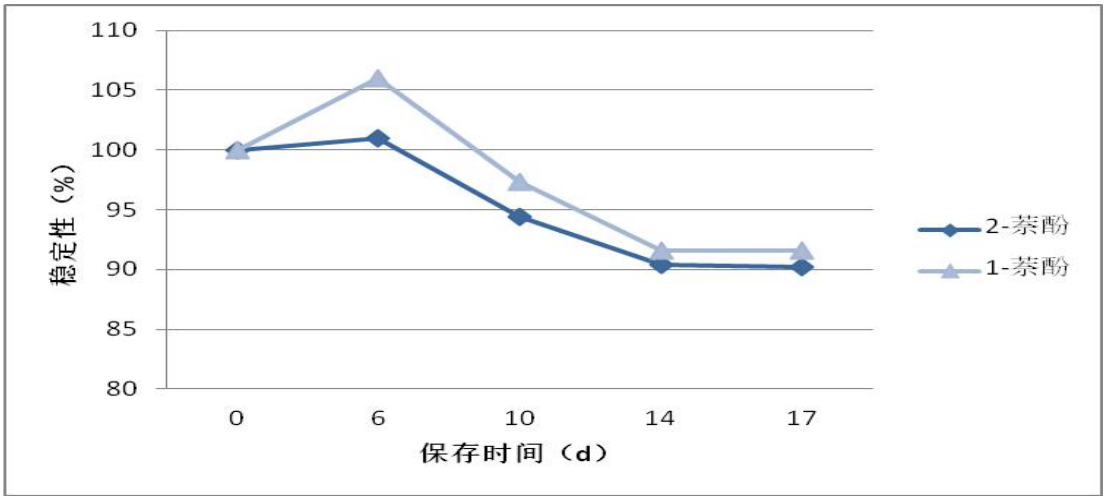

图14　地表水加标样品中萘酚的保存期限与稳定性（加标浓度：82.0 μg/L）

5.6 分析步骤

5.6.1 色谱条件的优化

5.6.1.1 检测器的选择

2-萘酚和 1-萘酚分别在 225 nm 和 210 nm 附近有较强的吸收峰，次高峰分别出现在 270 nm 和 290 nm 附近（见表 10 和图 15），2-萘酚在 225 nm 处的吸光度值是 280 nm 处的 16 倍，1-萘酚在 210 nm 处的吸光度值是 290 nm 处的 8 倍。在波长 225 nm～230 nm 检测萘酚灵敏度较高，但由于大多数有机物在此波段都有吸收，干扰也比较严重。我国现有的相关标准（见表 2）和研究文献（见表 3）中多采用液相色谱分离，紫外检测器测定萘酚。检测波长有选 223nm、228nm、230nm 的，也有选次高峰 280 nm 的。

与紫外检测器相比，荧光检测器具有较高的灵敏度和较好的选择性。1-萘酚和 2-萘酚分子结构本身具有荧光特性，对其进行荧光检测，可以大大地提高方法的灵敏度和专属性。由表 10 可见，在激发波长 228 nm，发射波长 425 nm 处，1-萘酚和 2-萘酚在荧光检测器上的响应值分别为 304578 mV 和 318611 mV，在紫外检测波长 230 nm 处的响应值分别为 14938 mV 和 7499 mV，即 1-萘酚和 2-萘酚在荧光检测器上的响应值为紫外检测器上的 41 倍和 21 倍；如果为避免 230 nm 波段其他有机物的干扰，在紫外检测器上选择在萘酚的次灵敏波长 280 nm 处测定，则 1-萘酚和 2-萘酚在荧光检测器上的响应值为紫外检测器上的 351 倍和 324 倍；在激发波长 228 nm，发射波长 360 nm 处，2-萘酚在荧光检测器上的响应值为 3957543 mV，为紫外检测波长 230 nm 处响应值的 265 倍。

因此，选用荧光检测器测定萘酚，不仅可以避免在紫外检测器上有响应的其他有机物对测定的干扰，而且还可以大大地提高方法的灵敏度，降低检出限。灵敏度提高以后，无需对样品进行大量富集和浓缩，固相萃取、有机溶剂洗脱后直接上机，可以简化方法预处理步骤，减少样品损失，提高工作效率。因此，本标准采用荧光检测器测定萘酚。

表 10 荧光检测器发射波长的选择

荧光检测器				紫外检测器		
激发波长（nm）	发射波长（nm）	峰高（mV）		检测波长（nm）	峰高（mV）	
		2-萘酚	1-萘酚		2-萘酚	1-萘酚
228	330	799998	42215	205	5056	6949
	340	2972006	97325	210	6976	8956
	350	4022585	127554	220	14266	8304
	360	3957543	136098	223	17036	7752
	370	3264686	132711	225	17810	7507
	380	2292686	115662	228	17032	7418
	390	1392965	103494	230	14938	7499
	400	843571	118155	235	7565	7037
	410	556979	166307	240	2773	4398

荧光检测器				紫外检测器		
激发波长（nm）	发射波长（nm）	峰高（mV）		检测波长（nm）	峰高（mV）	
		2-萘酚	1-萘酚		2-萘酚	1-萘酚
	425	318611	304578	254	715	238
	430	267673	351041	260	864	295
	435	220068	392295	270	1085	547
	440	181333	426451	280	984	868
	450	114172	463396	285	844	1024
	460	70948	459003	290	597	1098
	470	46838	422120	295	250	1168
225	350	4255537	132844	300	221	1107
	425	329150	293729	305	265	970
	430	276380	338519	310	296	869
	450	118578	457037	—	—	—

注：色谱条件：乙腈/水（含 2%甲醇）=47/53；流速：1.2 ml/min。

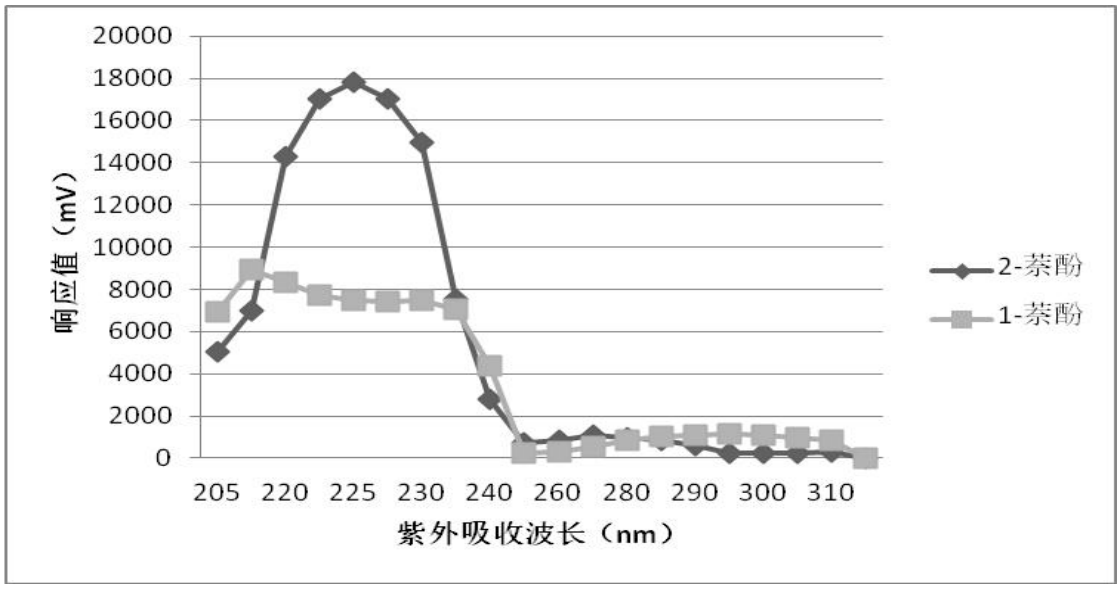

图15　萘酚的紫外吸收光谱

5.6.1.2　荧光检测波长的选择

（1）荧光激发波长的选择

固定发射波长，扫描激发光的波长，记录发射光强度对发射波长的关系曲线，即可得到目标物的激发光谱。图 16 和图 17 分别是发射波长为 340 nm～470 nm 时，2-萘酚和 1-萘酚的发射光谱。荧光发射光谱与它的激发光谱形状成镜像对称关系，用不同波长的激发光照射荧光分子时，可以获得形状相同的荧光发射光谱。由图 16 和图 17 可见，2-萘酚和 1-萘酚在各发射波长下的发射光强度最高值，分别在激发波长 225 nm 和 230 nm 处。因此，本标准选

用 228 nm 为测定萘酚的激发波长。

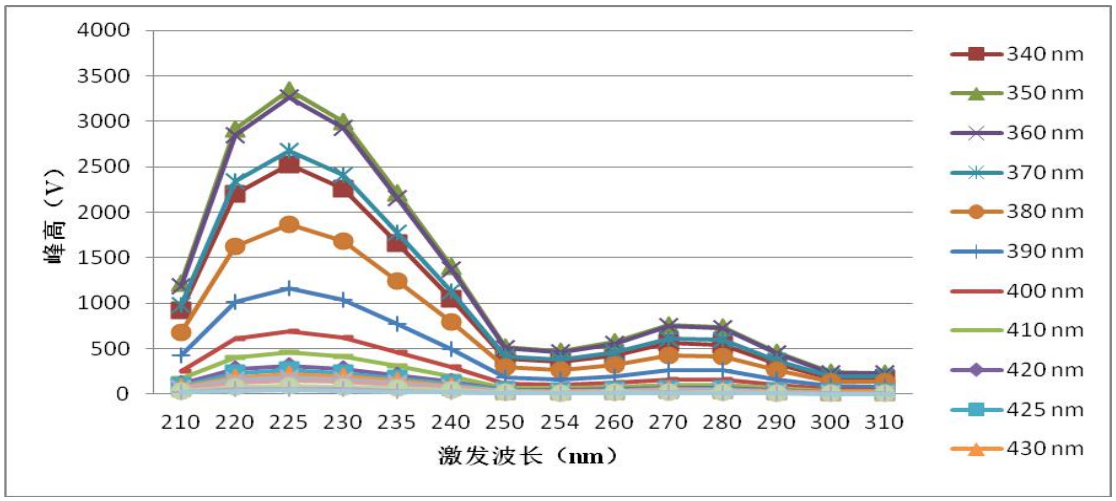

图16　2-萘酚的激发光谱

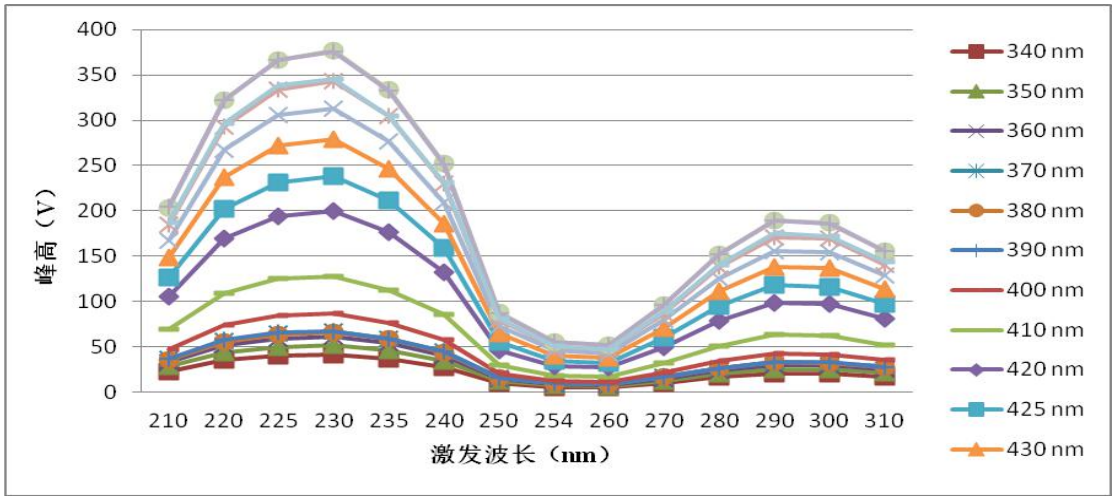

图17　1-萘酚的激发光谱

（2）荧光发射波长的选择

固定激发波长，扫描发射光的波长，记录发射光强度对发射波长的关系曲线，即可得到目标物的发射光谱。图 18 和图 19 分别是激发波长为 228nm 时，2-萘酚和 1-萘酚的发射光谱。由表 10、图 18 和图 19 可见，发射波长范围在 350 nm～470 nm 时，2-萘酚发射光谱总的变化趋势是发射波长越短，发光强度越大，而 1-萘酚的发射光谱则是发射波长越长，发光强度越大。2-萘酚在发射波长为 350 nm 时发光强度（响应值）最大，360 nm 时次之；1-萘酚在 450 nm 时发光强度（响应值）最大，460 nm 时次之。由图 19 可见，当发射波长为 425 nm 和 435 nm 时，2-萘酚和 1-萘酚的响应值相差不大。因此，为同时测定 2-萘酚和 1-萘酚时，推荐使用的发射波长为 425 nm 和 435 nm；测定 2-萘酚时，发射波长可选 360 nm 或 350 nm；测定 1-萘酚时，发射波长可选 450 nm 或 460 nm。多通道荧光检测器可在一个固定发射波长下，同时设定 2 个或多个发射波长。

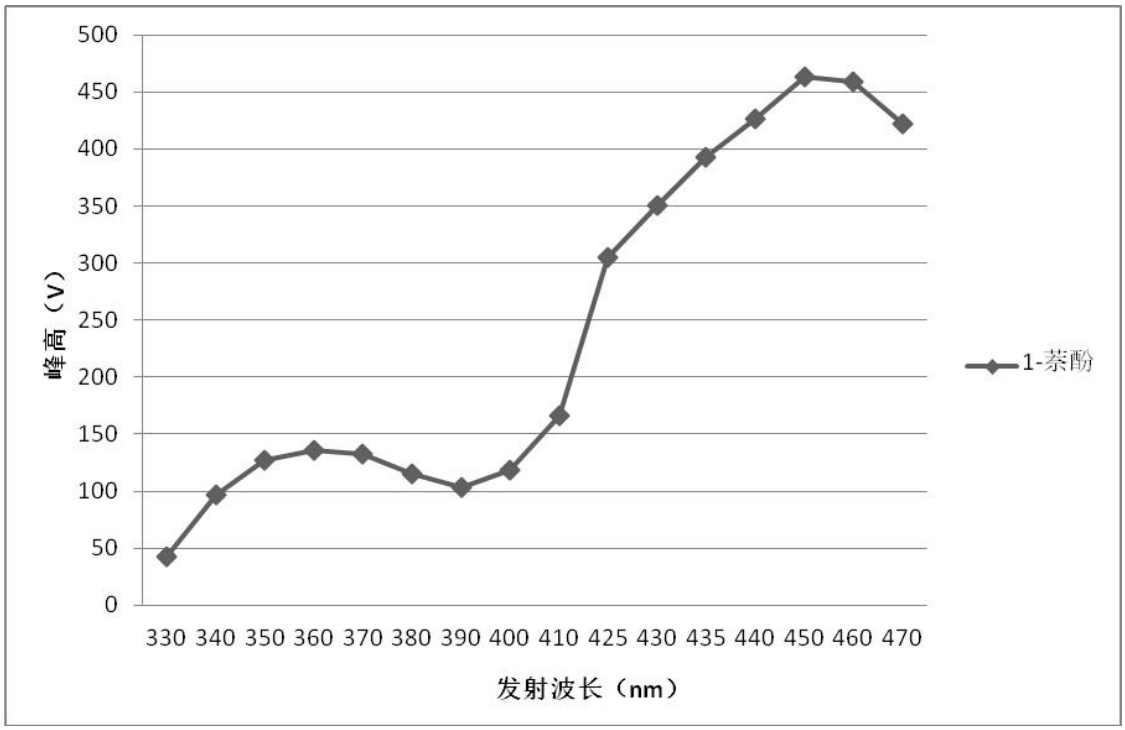

图18　1-萘酚的发射光谱（激发波长：228 nm）

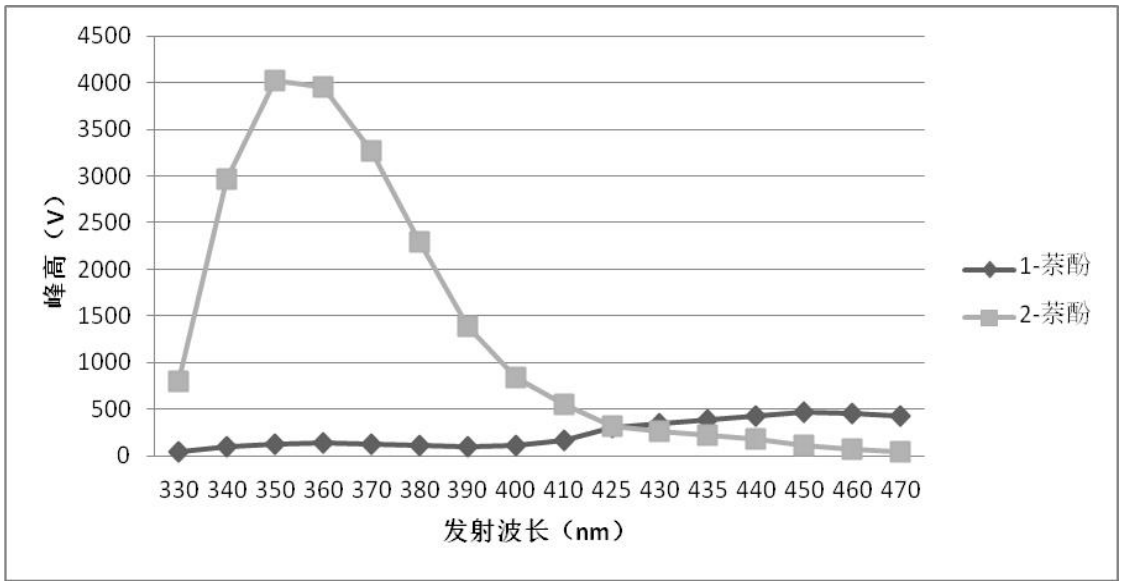

图19　1-萘酚和2-萘酚的发射光谱（激发波长228 nm）

5.6.1.3　流动相的选择

（1）流动相组成的选择

甲醇-水系列和乙腈-水系列是反相液相色谱最为常用的流动相。乙腈与甲醇相比，极性相差不大（6.2/6.6），但粘度系数小很多（0.37/0.60），所以在有机溶剂与水的比例相同的

条件下，乙腈-水系列比甲醇-水系列柱压低，出峰时间快，分离效果更好（见表 11）。因此，本方法选择乙腈-水系列为流动相。

（2）流动相 pH 值的选择

对含有酸碱基团的荧光分子，其荧光特征都与溶液的酸度（pH 值）有关，不同酸度下，荧光光谱和荧光强度可能会发生变化。为了考察不同 pH 值的流动相对测定结果的影响，编制组对含 1%乙酸和不含乙酸的甲醇-水系列和乙腈-水系列，在其他色谱条件均相同的情况下，分别测量浓度为 100 μg/L 萘酚标准溶液的响应值，结果见表 11。

由表 11 可见，无论是甲醇-水系列还是乙腈-水系列，在不含乙酸的流动相中，2-萘酚和 1-萘酚的响应值均为含乙酸流动相的 2 倍到 3 倍。因此本方法选择不含乙酸的乙腈-水系列（pH 值为中性）为流动相。为了抑制水中微生物的生长，在流动相水中加入了少量甲醇（浓度为 0.2%）。

表 11　流动相组成和流动相 pH 值的选择

流动相	流动相 pH	组分	保留时间	峰高（mV）	不同 pH 流动相峰高比 中性/酸性
乙腈/水（含 0.2%甲醇） 60/40	中性	β-萘酚	5.401	46137	2-萘酚：2.3 1-萘酚：3.0
		α-萘酚	5.940	55308	
乙腈/水（含 1%乙酸） 60/40	酸性	β-萘酚	5.114	19999	
		α-萘酚	5.629	18356	
甲醇/水（含 0.2%甲醇） 60/40	中性	β-萘酚	10.216	32172	2-萘酚：2.2 1-萘酚：2.3
		α-萘酚	11.557	15236	
甲醇/水（含 1%乙酸） 60/40	酸性	β-萘酚	9.966	14481	
		α-萘酚	11.262	6725	
注：激发波长：228nm；发射波长：425nm；流速：1.0 ml/min					

5.6.1.4　柱温的选择

据文献报道，荧光强度对温度变化较为敏感。为考察色谱柱温度对萘酚测定结果的影响，分别在色谱柱温度为 30℃和 35℃时（其他色谱条件相同），分析浓度为 1.00 mg/L 的同一个标准样品，结果见表 12。

由表 12 可见，在激发波长 360 nm 处，柱温为 35℃时，2-萘酚的峰高为 3401.3 V；柱温为 30℃时，其峰高为 3238.7 V。在激发波长 435 nm 处，柱温为 35℃时，1-萘酚的峰高为 309.1 V，柱温为 30℃时，其峰高为 290.1 V。即当柱温为 35℃时，萘酚的响应值大约比 30℃时高 5%。如果温度再增加，溶剂分子与与荧光分子激发态的碰撞几率也会增加，外转换去激发的概率也会增加，可能会导致荧光量子产率下降。因此，本标准没有再继续做增加色谱柱温度的实验，选择的色谱柱温度为 35℃。该柱温略高于夏季的室温，也比较好控制。

表 12　色谱柱温度的选择

柱温（℃）	组分	保留时间	峰高（V）	
			360 nm	435 nm
30	2-萘酚	7.516	3238.7	180.7
35	2-萘酚	7.171	3401.3	189.4
30	1-萘酚	8.451	45.1	290.1
35	1-萘酚	8.024	55.2	309.1

5.6.2　干扰及消除

5.6.2.1　流动相比例与目标化合物及干扰物的分离

2-萘酚和 1-萘酚为萘酚的两种同分异构体，化学性质相近，但由于羟基取代的位置不同，分子极性有所差异，可用液相色谱法分离。由表 13 可见，在流动相中乙腈/水的比例越小，萘酚的保留时间越长，2-萘酚和 1-萘酚二者的分离度越大。当乙腈/水的比例为 65/35 时，二者的分离度为 1.54，已经达到基线分离。但考虑到实际样品中共存的其他化合物可能会干扰萘酚的测定，还需要进一步对色谱条件进行优化。

表 13　流动相比例（乙腈/水）与分离度

乙腈/水	保留时间（min）		分离度 R	流速（ml/min）
	2-萘酚	1-萘酚		
45/55	10.140	11.849	4.43	1.0
47/53	7.468	8.645	3.93	1.2
50/50	7.879	9.008	3.75	1.0
55/45	6.417	7.190	2.35	1.0
60/40	5.402	5.940	1.84	1.0
65/35	5.817	6.289	1.54	0.8

（1）萘酚与萘胺的分离

a）调整流动相的比例：萘胺的分子结构和极性与萘酚相似，在液相色谱柱上的保留时间也相近，当激发波长为 228 nm，发射波长为 425 nm～435 nm 时，萘胺的发光强度几乎是萘酚的 10 倍。直接进样时，严重干扰萘酚的测定。适当调整流动相中乙腈和水的比例，可使β-萘酚与β-萘胺，α-萘酚与α-萘胺得到完全分离（见表 14 和图 20～图 25）。

由表 14 和图 20～图 25 可见，当乙腈在流动相中的比例为 47%，流速为 1.0 ml/min 和 1.2 ml/min 时，β-萘酚与β-萘胺，α-萘酚与α-萘胺的分离度均大于 1.5。但流速为 1.2 ml/min 时，萘酚的出峰时间比 1.0 ml/min 时提前 2 分钟。因此，本标准推荐乙腈在流动相中的比例为 47%，流速为 1.2 ml/min。样品基体复杂时，应采用梯度洗脱程序。

b）改变检测波长：当发射波长为 425 nm～435 nm 时，萘胺的发光强度几乎是萘酚的

10 倍。改变发射波长到 350 nm 或 360 nm，β-萘酚的发光强度明显增强，α-萘酚的发光强度明显减弱，而β-萘胺和α-萘胺却几乎没有响应。因此，当关注的目标物只有β-萘酚时，在发射波长 350 nm～360 nm 处测量，β-萘胺和α-萘胺一般不会干扰β-萘酚的测定。

表 14　萘酚与萘胺的分离

流动相 乙腈/水	分离度		流速 （ml/min）
	β-萘酚/β-萘胺	α-萘酚/α-萘胺	
55/45	1.65	0.40	1.0
50/50	1.68	1.01	1.0
47/53	1.56	1.52	1.0
47/53	1.52	1.61	1.2
45/55	1.43	1.96	1.0
42/58	1.10	1.75	1.0
40/60	0.74	1.75	1.0
梯度：乙腈 45%保持 10min，2 min 后乙腈 100%。	1.43	1.82	1.2

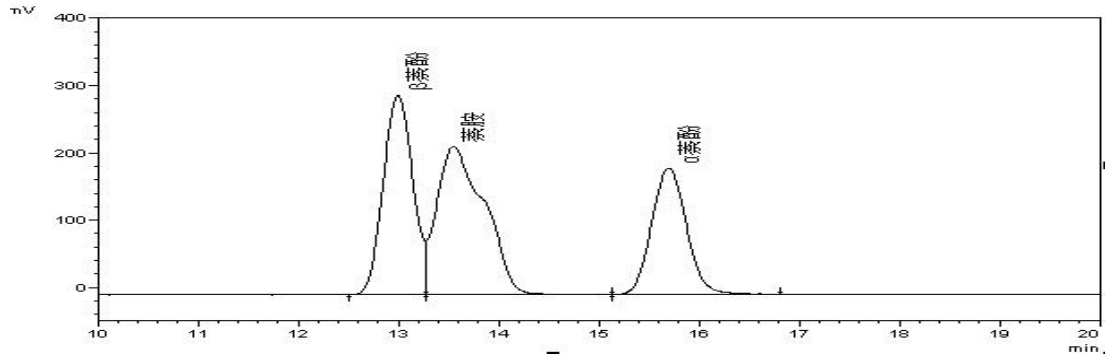

图20　萘酚与萘胺的分离（乙腈/水=40/60，1.0 ml/min）

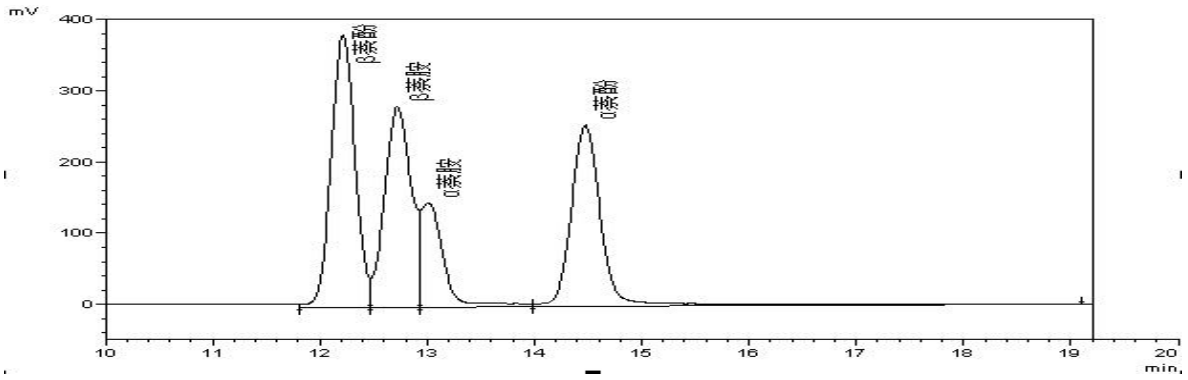

图21　萘酚与萘胺的分离（乙腈/水=42/58，1.0 ml/min）

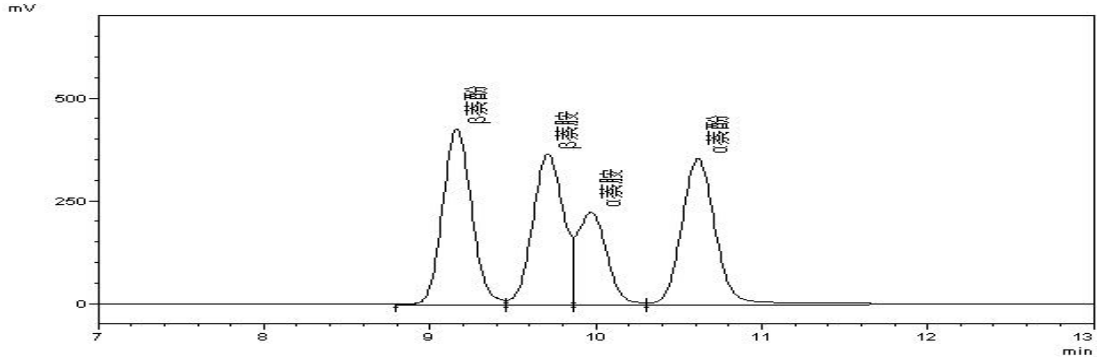

图22　萘酚与萘胺的分离（乙腈/水=47/53，1.0 ml/min）

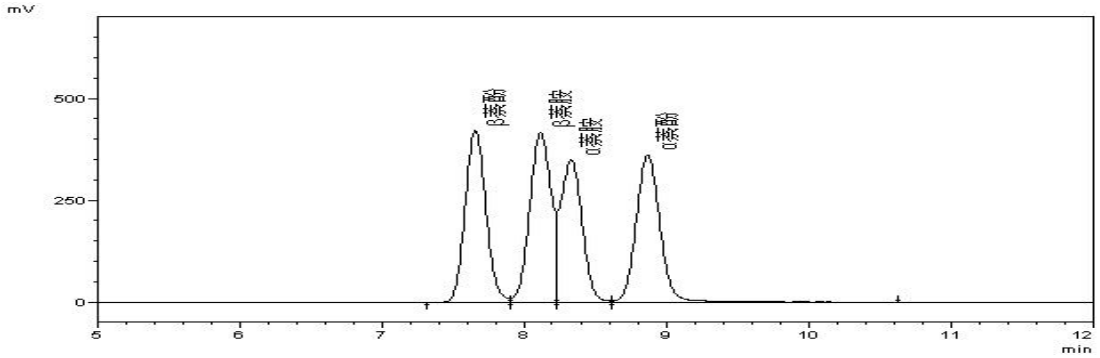

图23　萘酚与萘胺的分离（乙腈/水=47/53，1.2 ml/min）

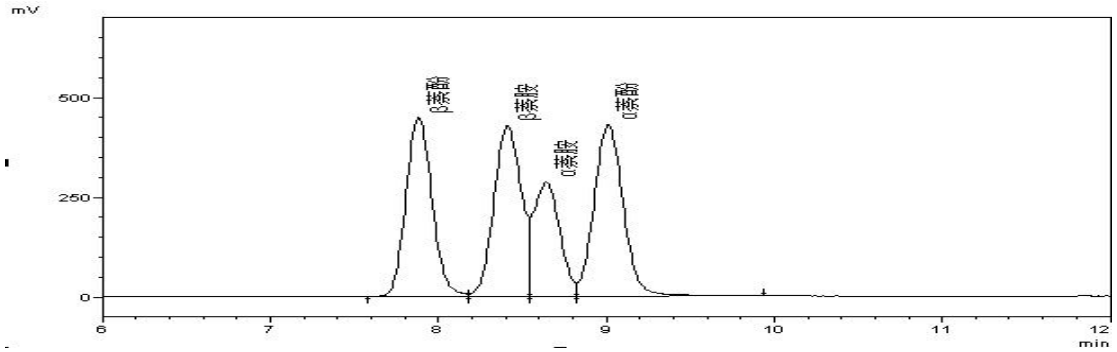

图24　萘酚与萘胺的分离（乙腈/水=50/50，1.0 ml/min）

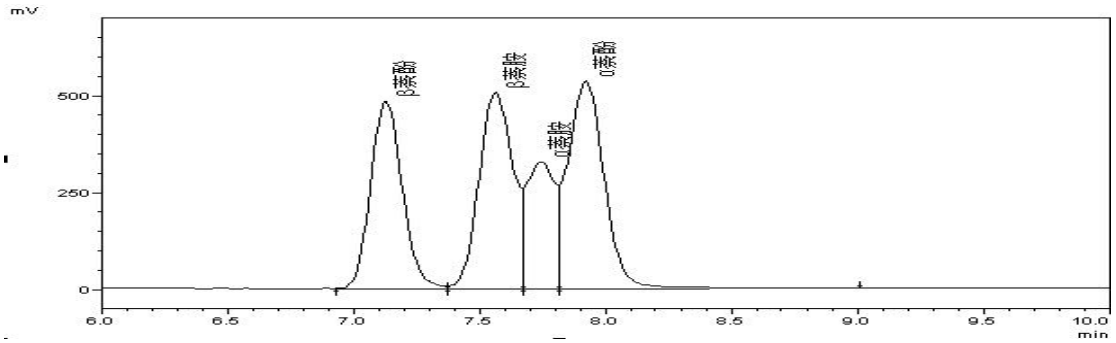

图25　萘酚与萘胺的分离（乙腈/水=55/45，1.0 ml/min）

（2）萘酚与苯胺类化合物的分离

水中常见的 5 种苯胺类化合物（包括：苯胺、对-硝基苯胺、间-硝基苯胺、邻-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺），在本标准选定的荧光检测波长下，邻、间、对三种硝基苯胺几乎无响应，苯胺有响应，但在本标准规定的色谱条件下，能与萘酚完全分离，不干扰萘酚的测定。另外，在酸性条件下用固相萃取，苯胺类化合物成盐，不会被保留 C_{18} 柱保留，因此，不会干扰萘酚的测定。

图 26 和图 27 分别为 5 种苯胺类化合物的紫外色谱图和荧光色谱图。

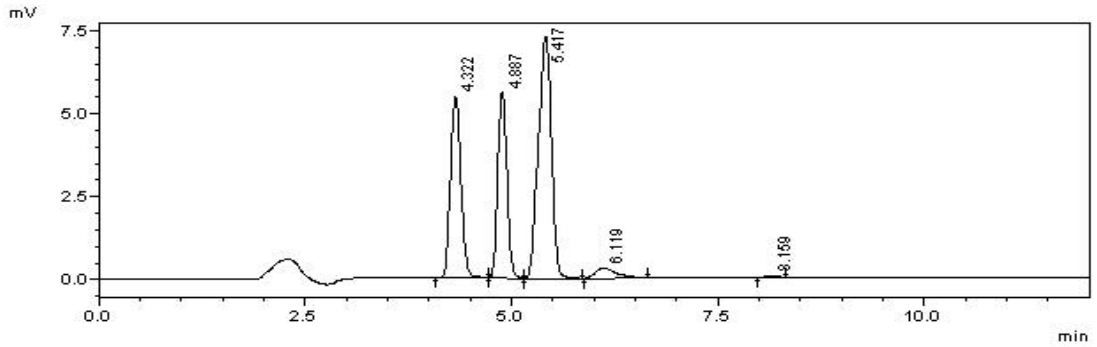

图26　5种苯胺类化合物（1.0 mg/L）的紫外色谱图（223 nm）

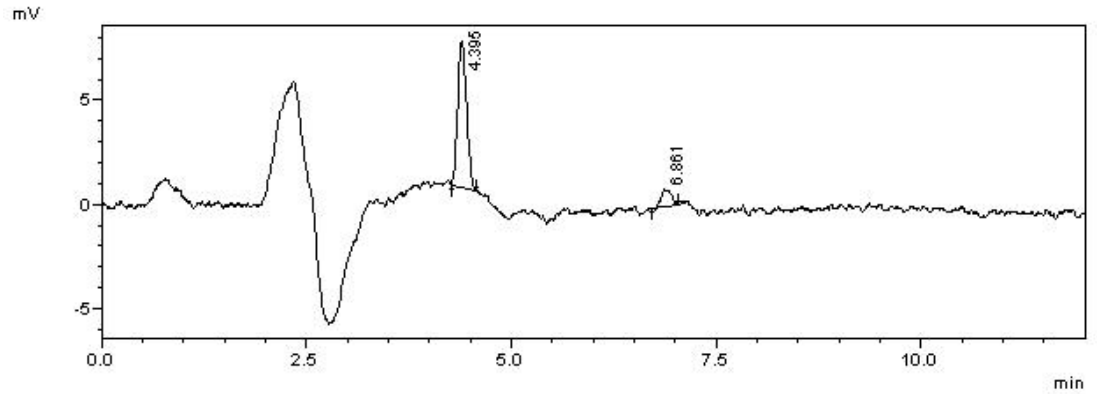

图27　5种苯胺类化合物（1.0 mg/L）的荧光色谱图（425 nm）

（3）萘酚与其他酚类化合物的分离

水中存在的多数酚类化合物，在荧光检测器上无响应，个别化合物在荧光检测器上有响应，但在本标准选定的色谱条件下，能够与萘酚完全分离，不影响萘酚的测定。

图 28 和图 29 分别为 11 种酚类化合物的紫外色谱图和荧光色谱图。11 种酚类化合物（包括：苯酚、对硝基酚、邻氯酚、2,4-二硝基酚、邻硝基酚、2,4-二甲酚、4-氯间甲酚、2,4-二氯酚、4,6-二硝基邻甲酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚）浓度为 1.0 mg/L，萘酚的浓度为 0.1 mg/L。

由图 28 和图 29 可见，当 11 种酚类化合物的浓度为萘酚浓度的 10 倍时，在紫外波长 230nm 下，11 种酚类化合物均有响应，可能会干扰萘酚的测定，但在本标准选定的荧光检测波长下无响应，不干扰测定。

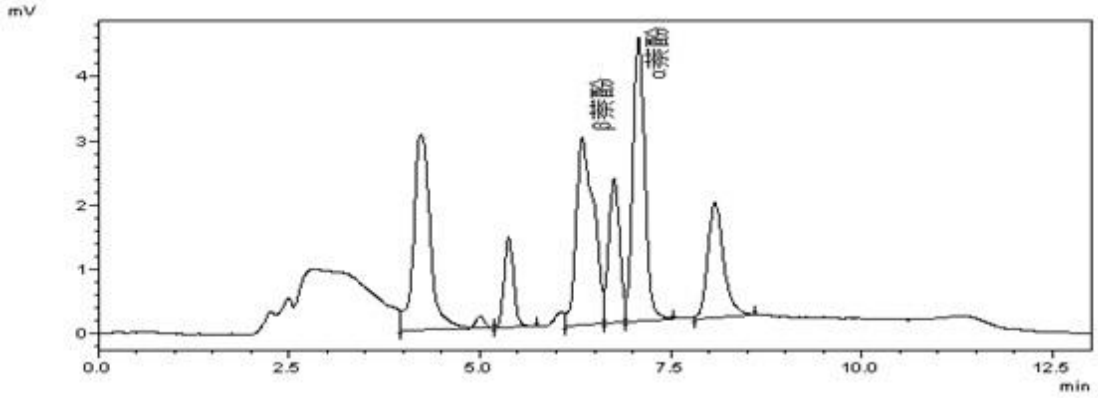

图28　11种酚类化合物（1.0 mg/L）和萘酚（0.1 mg/L）的的紫外色谱图（230 nm）
（乙腈/水=55/45）

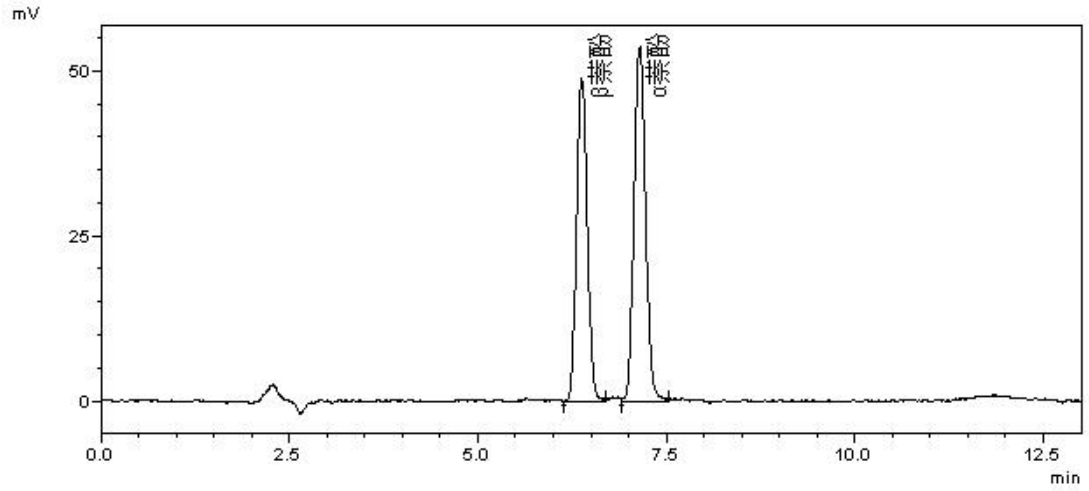

图29　11种酚类化合物（1.0 mg/L）和萘酚（0.1 mg/L）的荧光色谱图
（激发：228 nm，发射：425 nm；乙腈/水=55/45）

图 30 和图 31 分别为 12 种酚类化合物的紫外色谱图和荧光色谱图，12 种酚类化合物（包括：苯酚、2,4-二硝基酚、2,6-二甲基酚、2-甲基酚、3-甲基酚、4-甲基酚、4-氯酚、2,4-二氯

酚、2,4,6-三硝基酚、1,3-苯二酚、α-萘酚、β-萘酚）的浓度为 2.0 mg/L，萘酚的浓度为 0.1 mg/L。由图 30 和图 31 可见，当 12 种酚类化合物的浓度为萘酚浓度的 20 倍时，在紫外检测波长 230nm 处有响应，干扰萘酚的测定，但在本标准选定的荧光检测波长下除萘酚外，其他 10 种酚类化合物均无响应，不干扰萘酚的测定。

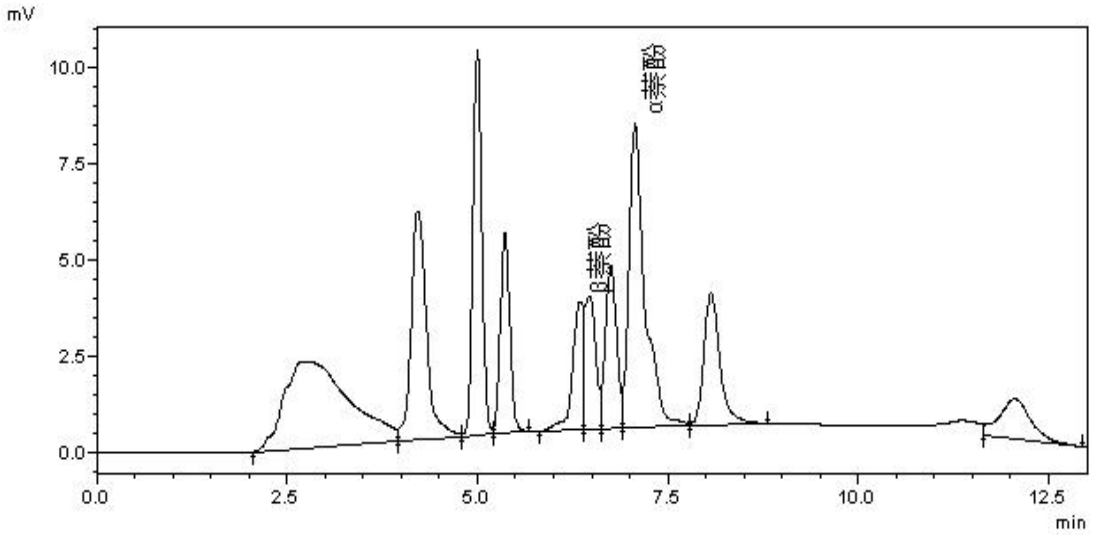

图30　12种酚类化合物（2.0 mg/L）和萘酚（0.1 mg/L）的紫外色谱图（230 nm）（乙腈/水=55/45）

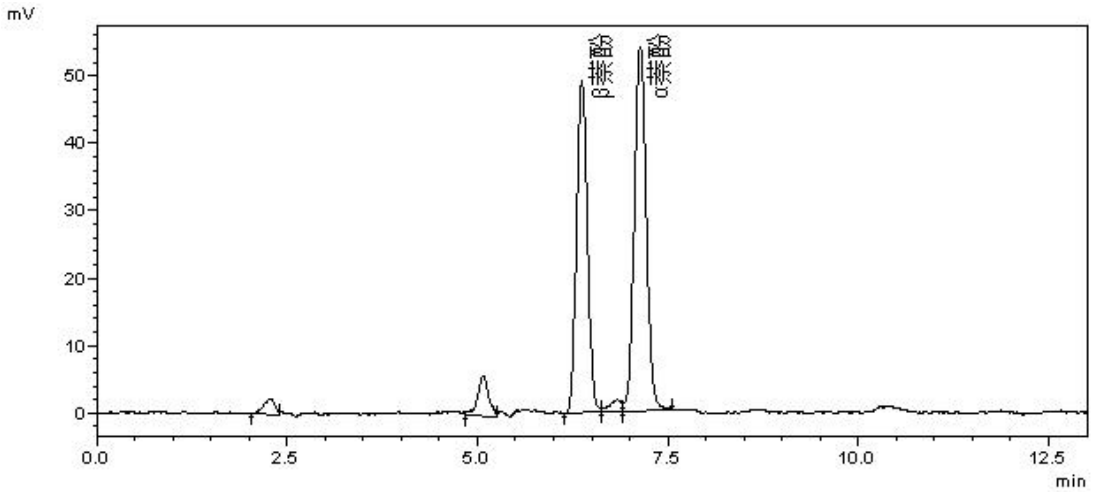

图31　12种酚类化合物（2.0 mg/L）和萘酚（0.1 mg/L）的荧光色谱图（激发：228 nm，发射：425 nm；乙腈/水=55/45）

（4）萘酚与多环芳烃类的分离

水中常见的 16 种多环芳烃在荧光检测器上有响应，但在本标准选定的检测波长下，响应值仅为同浓度萘酚的百分之一。图 32 和图 33 分别为 16 种多环芳烃（1.0 mg/L）的紫外色谱图和荧光色谱图，图 34 为萘酚（0.1 mg/L）的荧光色谱图。

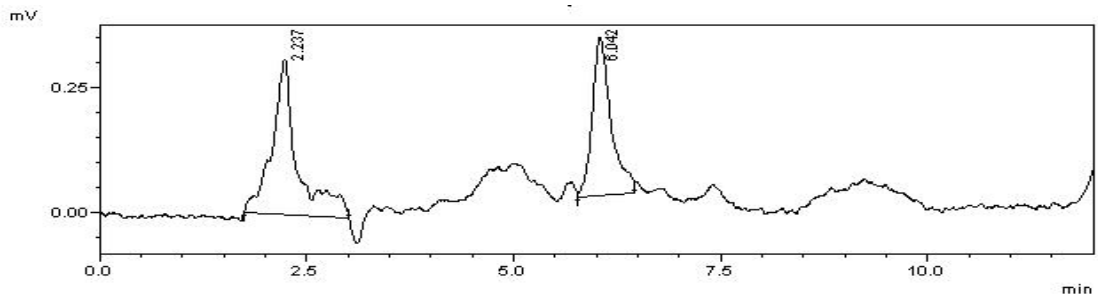

图32　16种多环芳烃（1.0 mg/L）的紫外色谱图（230 nm）

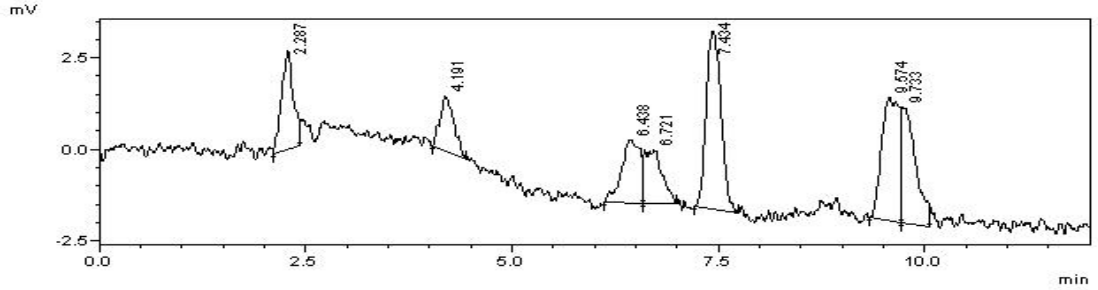

图33　16种多环芳烃（1.0 mg/L）的荧光色谱图（425 nm）

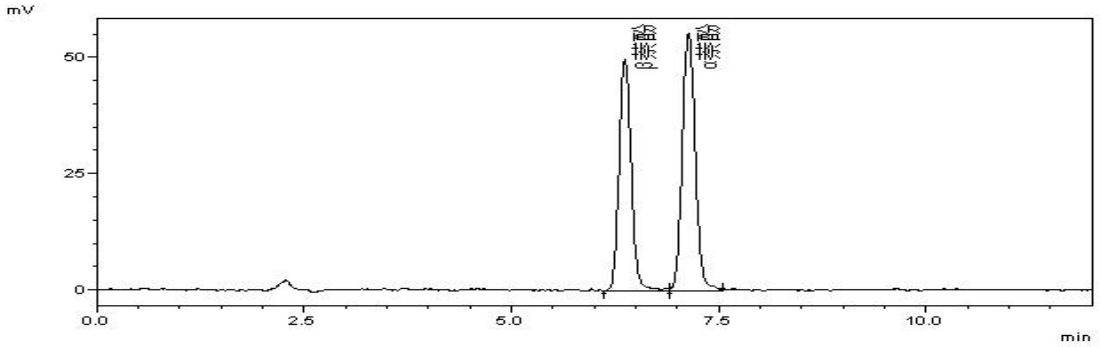

图34　萘酚（0.1 mg/L）的荧光色谱图（228 nm-425 nm）

5.6.2.2　梯度洗脱与干扰物的消除

对于基体复杂、有机物含量较多的水样，为防止比萘酚极性小，保留时间长的有机物在下一个样品中出峰，影响萘酚的测定，推荐采用梯度洗脱，将在萘酚后出峰的有机物快速冲洗出来，再进下一个样品。梯度洗脱参考程序见表 15。用表 15 中推荐的洗脱程序分析炼焦煤气废水样品的色谱图见图 35 和图 36。

由图 35 和图 36 可见，焦化废水基体复杂、有机物含量较多，在萘酚出峰后，采用梯度洗脱，从色谱柱中冲洗出了大量的有机物。

5.6.2.3　检测波长的选择与干扰物的避免

由图 35 和图 36 可见，在发射波长 425 nm 条件下，β-萘酚附近有干扰峰，分离度较差，很难准确定量。在这种情况下，选择在发射波长 360 nm 条件下定量，干扰峰明显减少，可有效地避免干扰。

表 15　梯度洗脱参考程序

时间	乙腈	水（含0.2%甲醇）
0.00	47	53
12.00	47	53
14.00	97	3
23.00	97	3
25.00	47	53
30.00	47	47

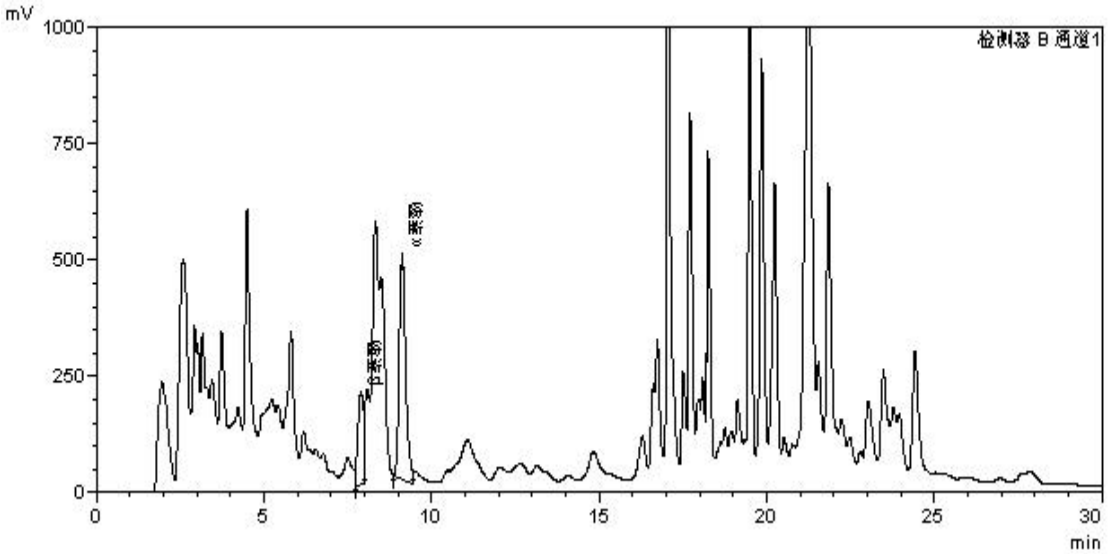

图35　炼焦煤气废水样品固相萃取梯度洗脱色谱图（425 nm）

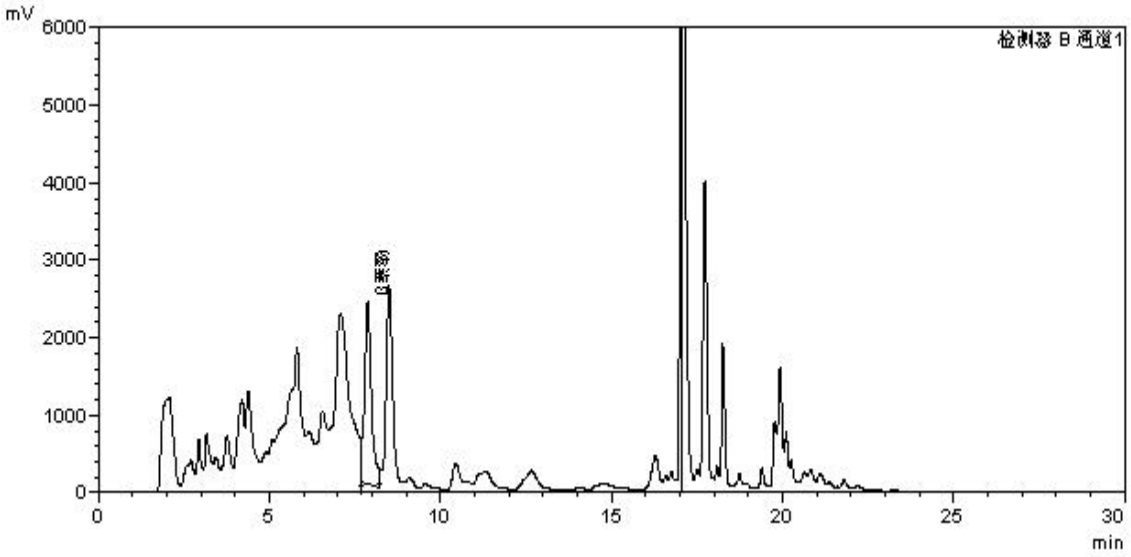

图36　炼焦煤气废水样品固相萃取梯度洗脱色谱图（360 nm）

5.6.2.4　固相萃取与干扰物的消除

本标准方法选择在酸性条件下，用 C_{18} 固相萃取小柱富集水中的萘酚。胺类等碱性有机化合物在酸性条件下以离子形式存在，不会被固相萃取小柱吸附而留在水相中。同理，水中的无机盐类也不会被小柱吸附。因此本标准方法的固相萃取过程，不单单是一个富集过程，而且还是一个去除碱性有机化合物和无机盐类的过程，对于消除碱性有机化合物的干扰，避免色谱柱堵塞，延长色谱柱寿命也起到至关重要的作用。

图 37 和图 38，图 39 和图 40 分别为焦化熄焦废水直接进样法和固相萃取法在不同发射波长下的荧光色谱图。由图 37 至图 40 可见，对于基体复杂的样品，固相萃取法与直接进样法的色谱图比较，基线平稳，分离度好，杂质峰明显减少或减弱。

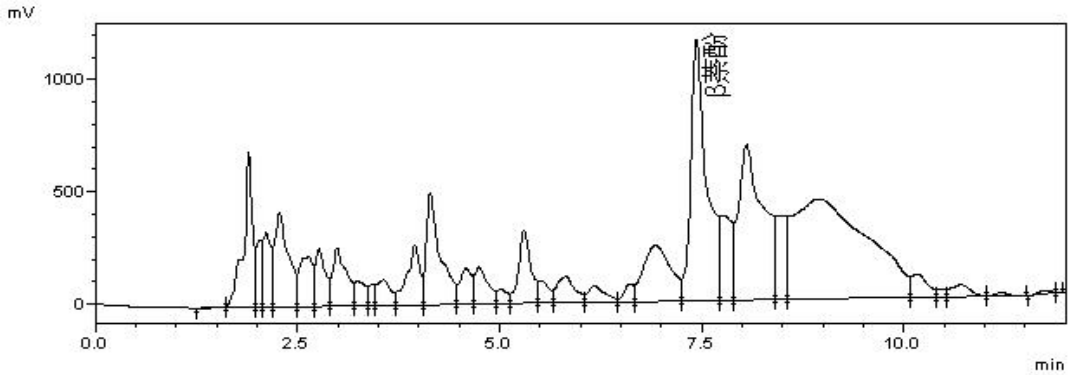

图37　焦化废水直接进样的荧光色谱图（360 nm）

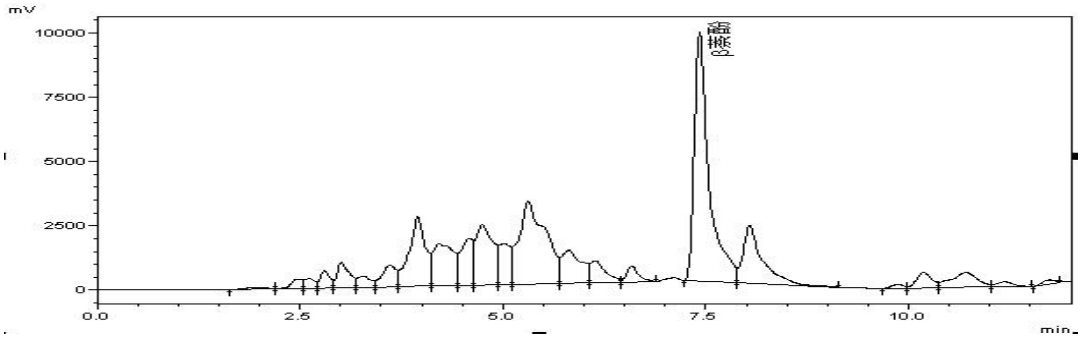

图38　焦化废水固相萃取后的荧光色谱图（360 nm）

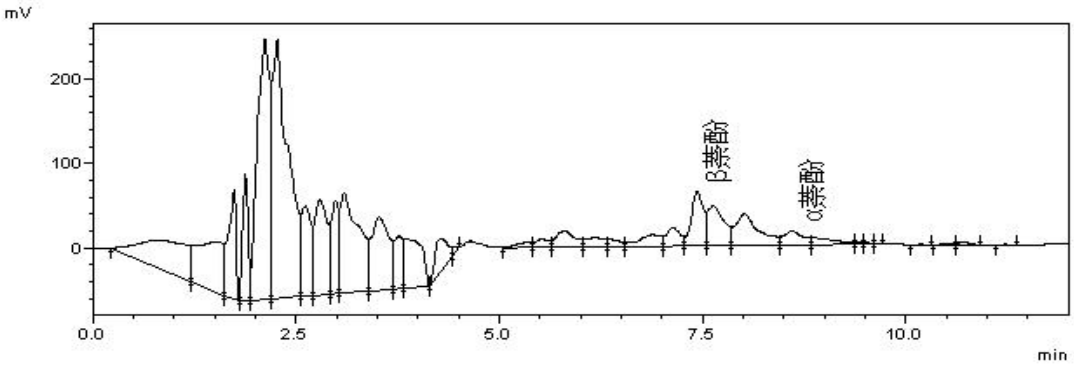

图39　焦化废水直接进样的荧光色谱图（435 nm）

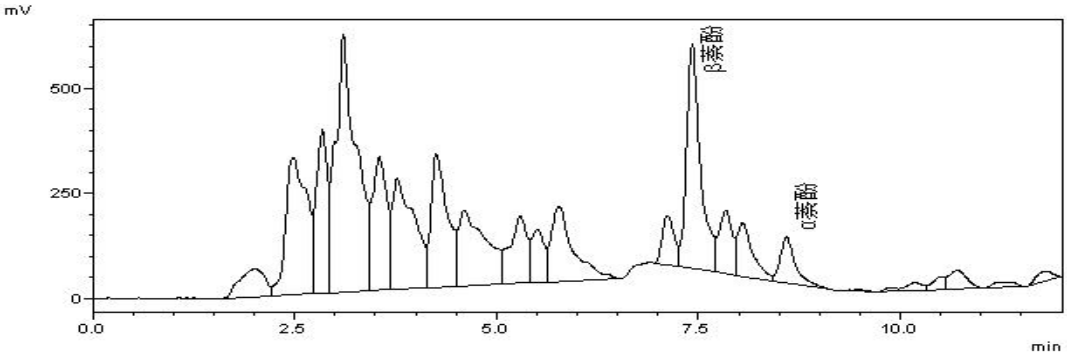

图40　焦化废水固相萃取后的荧光色谱图后（435 nm）

图 41 和图 42，图 43 和图 44 分别为萘酚生产废水（处理后）直接进样法和固相萃取法在不同发射波长下的荧光色谱图。由图 41 至图 44 可见，对于基体复杂的样品，固相萃取法与直接进样法的色谱图比较，去掉了很多杂质峰，基线平稳，分离度好，杂质峰明显减少或减弱。

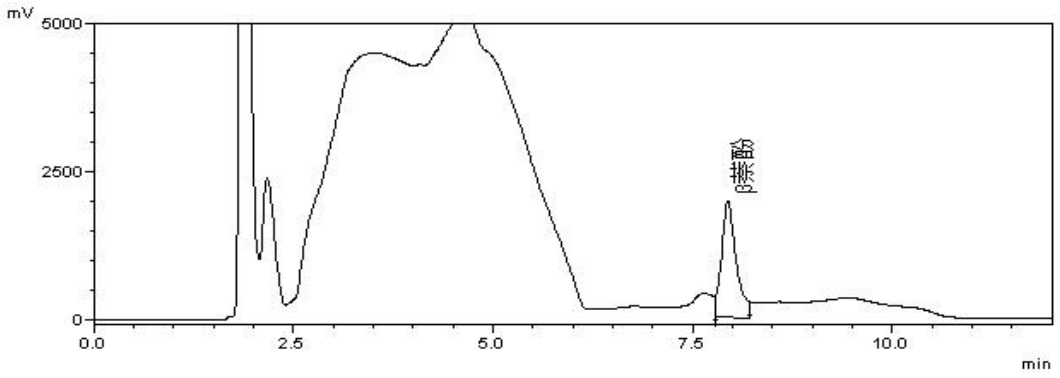

图41　萘酚生产废水直接进样的色谱图（360 nm）

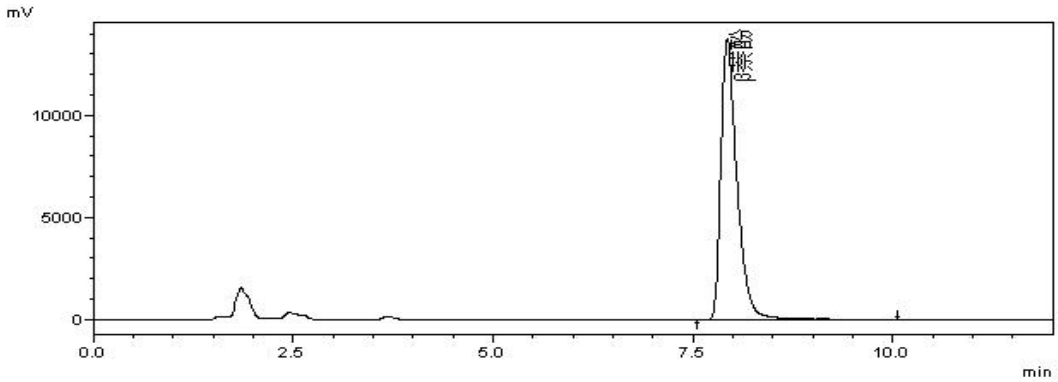

图42　萘酚生产废水固相萃取的色谱图（360 nm）

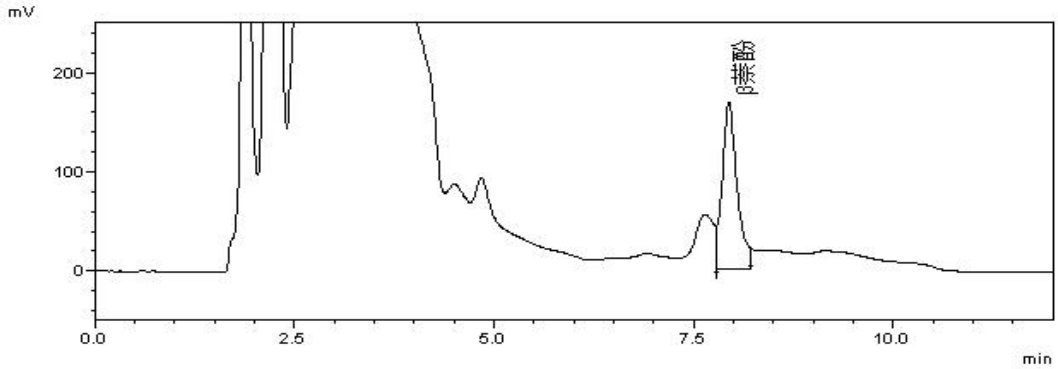

图43　萘酚生产废水直接进样的色谱图（425 nm）

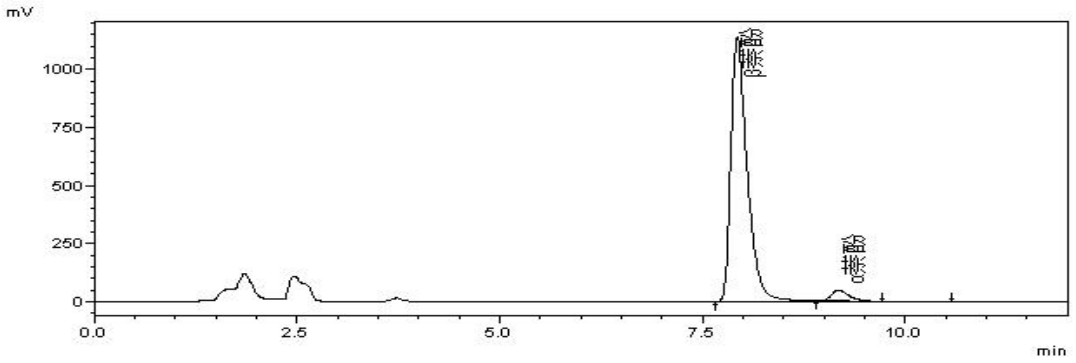

图44　萘酚生产废水固相萃取的色谱图（425 nm）

图 45 和图 46，图 47 和图 48 分别为炼焦煤气废水（处理前）在不同发射波长下直接进样和固相萃取的荧光色谱图。由图 45 至图 48 可见，固相萃取的色谱图与直接进样的色谱图比较，去除了一些杂质峰，但效果不是很明显，特别是在检测波长 425 nm 下，β-萘酚与其后边的杂质峰分离度较差，影响定量结果的准确性。而在检测波长 360 nm 下，其附近无其他杂质峰干扰，在这种情况下选择在 360 nm 处进行定量计算，结果更为准确。

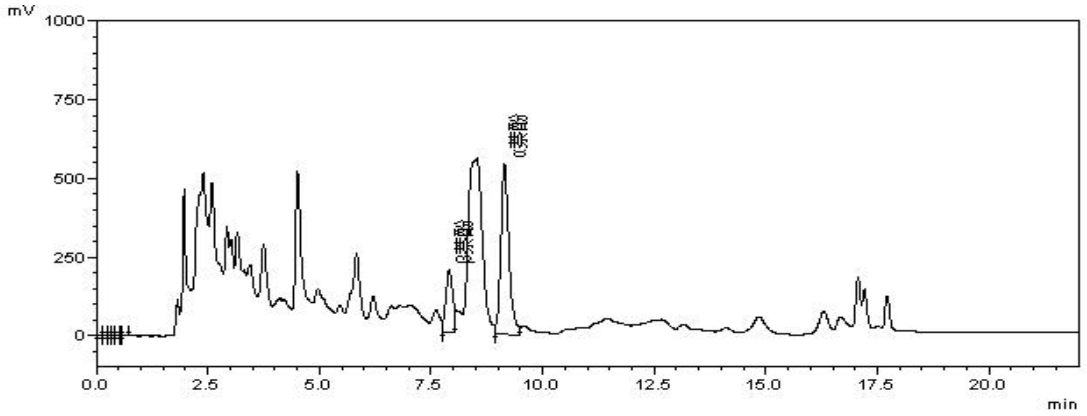

图45　炼焦煤气废水（处理前）直接进样（425 nm）的色谱图

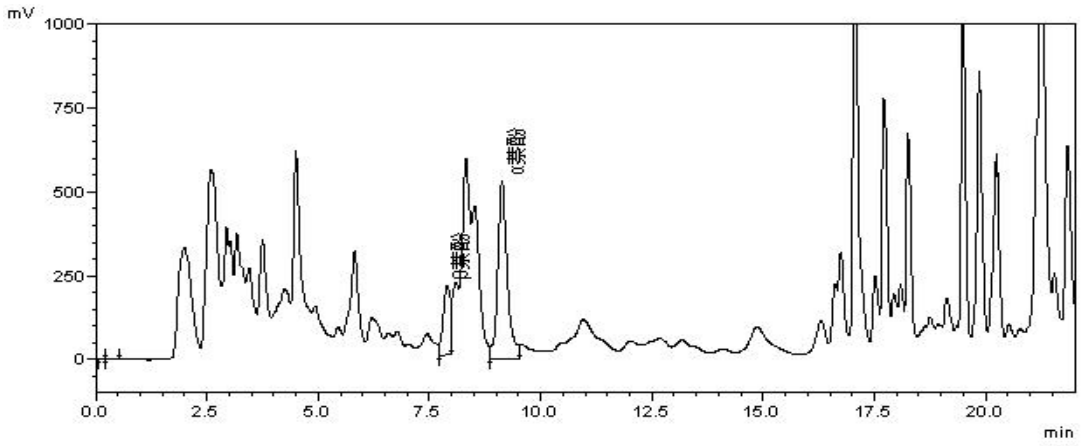

图46　炼焦煤气废水（处理前）固相萃取（425 nm）的色谱图

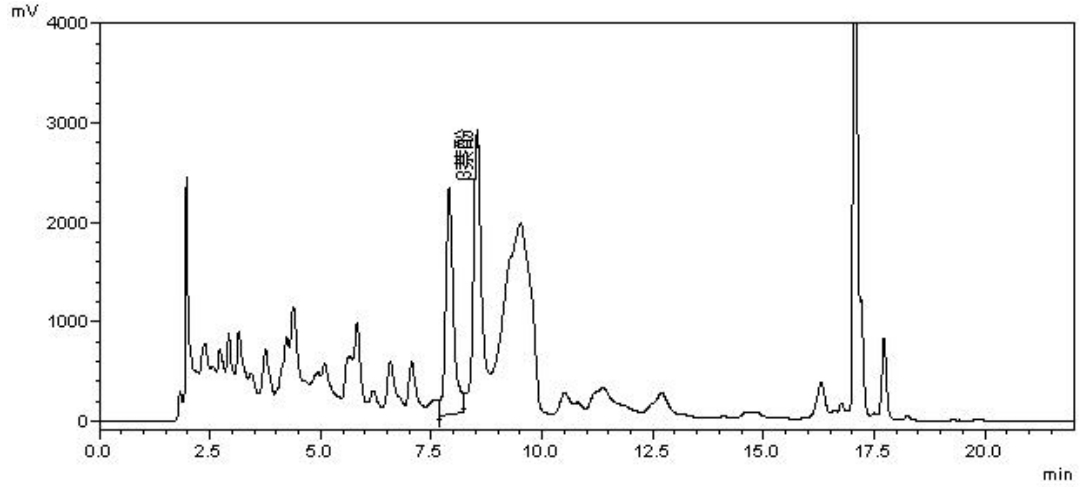

图47　炼焦煤气废水（处理前）直接进样（360 nm）的色谱图

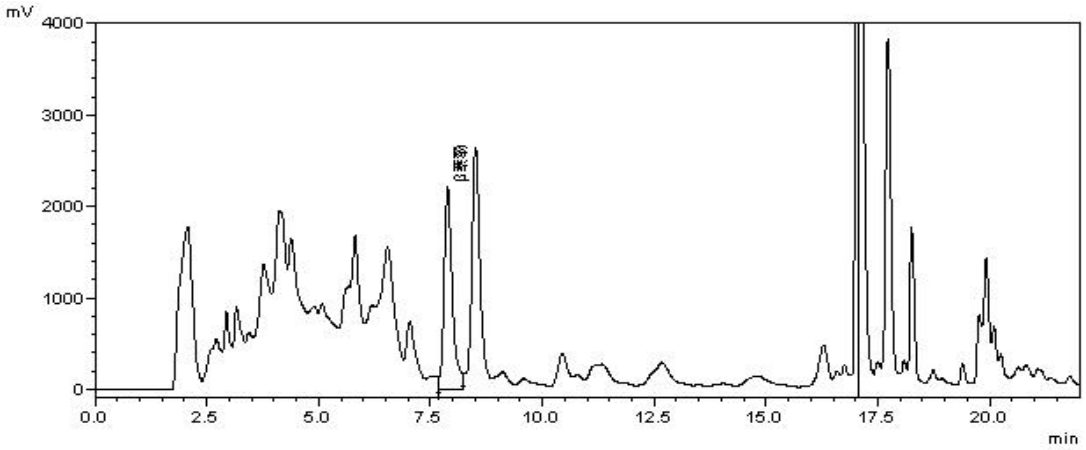

图48　炼焦煤气废水（处理前）固相萃取（360 nm）的色谱图

5.6.3 样品预处理方法研究

5.6.3.1 预蒸馏法

根据萘酚能随水蒸气一起蒸馏的物理性质，标准编制组曾尝试采用挥发酚的预蒸馏法对水样进行前处理，以消除可能存在的干扰。实验方法如下：量取 250 ml 水于 500 ml 蒸馏瓶中，加入 100 mg/L 萘酚标准溶液 2.50 ml，加入 2 滴甲基橙指示剂，用磷酸溶液调节溶液的 pH，加 5.0 ml 硫酸铜溶液。连接蒸馏器加热蒸馏，至蒸馏出 225 ml 时，停止加热，放冷，向蒸馏器中补加 25 ml 水，继续蒸馏至流出液为 250 ml 为止。实验结果表明加标回收率只有 40%～50%，分析其原因主要是萘酚的沸点较高（α-萘酚：279℃，β-萘酚：285℃），已经不属于挥发酚的范畴，虽然萘酚能与水蒸气一起被蒸馏出来，但在馏出过程中又被冷凝回到蒸馏瓶中，用一般的蒸馏方法，很难完全将其蒸馏出来。所以，预蒸馏法不适合萘酚样品的预处理。

5.6.3.2 酸碱分配-液液萃取法

酸碱分配-液液萃取法是测定水中酚类化合物时比较常用的提取、净化方法。一般是先调节水样的 pH≥12，使酚类化合物成盐留在水相中，用二氯甲烷或三氯甲烷萃取，保留水相，弃去有机相。然后调节水相的 pH≤2，再用合适的有机溶剂萃取。由于本方法后续的分离方法是反相液相色谱，所以净化后需要将萃取溶液浓缩、转换为甲醇和乙腈后上机分析。

鉴于本方法的灵敏度较高，编制组尝试采用酸碱分配-液液萃取法净化，直接进样测定工业废水中的萘酚。实验方法如下：

取废水 1#（萘酚生产废水处理后）样品 25 ml，1-萘酚加标量为 20.0 μg（0.40 mg/L），2-萘酚加标量为 220 μg（4.40 mg/L）；取废水 3#（炼焦煤气废水处理前）样品 25 ml，α-萘酚和β-萘酚的加标量均为 60.0 μg（1.20 mg/L）。用固体氢氧化钠调节 PH≥12，加水稀释至 50 ml，用 5 ml 二氯甲烷萃取。弃去二氯甲烷相，保留水相。用 1+1 盐酸溶液调节水相的 pH=1～2，用 0.45μm 有机相滤膜过滤后，直接进样。测定结果见表 16。

由表 16 可见，液液萃取酸碱分配、直接进样法测定结果回收率低，相对偏差较大。测定废水 3#（炼焦煤气废水）的相对偏差为 1.4%～10.4%，但回收率只有 22%～25%。废水 3#（萘酚生产废水）中含有大量的无机盐类，且对酸碱具有一定缓冲能力。测定结果的波动范围更大，相对偏差为 8%～35%，回收率为 4.8%～67%。因此，酸碱分配-液液萃取净化法不适合用于萘酚的测定。

表 16 酸碱分配-液液萃取的加标回收率

样品编号	目标物	样品测试浓度（mg/L）	相对偏差（%）	加标后测试浓度（mg/L）	相对偏差（%）	加标浓度（mg/L）	回收率（%）
废水 3# 炼焦煤气 废水处理前	β-萘酚	0.133	10.4	0.412	4.5	1.20	23.3
		0.164		0.451		1.20	23.9
	α-萘酚	0.253	4.3	0.522	1.4	1.20	22.4
		0.232		0.537		1.20	25.4
废水 1#	β-萘酚	2.88	15.7	4.31	8.0	4.40	32.5

样品编号	目标物	样品测试浓度（mg/L）	相对偏差（%）	加标后测试浓度（mg/L）	相对偏差（%）	加标浓度（mg/L）	回收率（%）
萘酚生产废水处理后		2.10		5.06		4.40	67.3
	α-萘酚	0.197	34.9	0.216	29.6	0.40	4.8
		0.095		0.363		0.40	67.0

5.6.3.3 直接进样法

直接进样法，不需要对水样进行富集，但在进入液相色谱柱前，需要用 0.45 μm 滤膜对水样进行过滤。因此，需要考虑滤膜材质对目标物回收率的影响，而且还要考虑目标物在水相和颗粒物中的分布。

（1）滤膜材质的选择

选择了四种不同材质的滤膜： 0.45 μm 混合纤维滤膜、0.45 μm、醋酸纤维滤膜、0.3 μm 超细玻璃纤维滤膜和 0.45 μm 有机相滤膜（聚丙烯壳），对不同浓度空白加标样品进行过滤，分析水相中萘酚的浓度。不同材质滤膜对萘酚回收率的影响见表 17。由表 17 可见，有机相滤膜（聚丙烯）几乎不吸附萘酚，回收率为93.6%～100%，玻璃纤维滤膜加标回收率为84.0%～100%，而混合纤维滤膜和醋酸纤维滤膜对萘酚有较强的吸附作用。混合纤维滤膜对不同浓度萘酚的加标回收率范围为 0%～31.6%，醋酸纤维滤膜对不同浓度萘酚的加标回收率范围为 0%～34.6%。而且，在超声波提取时，提取液粘稠不易过滤。

因此，本标准规定直接进样时，选择 0.45 μm 的有机相滤膜过滤水样；水样中悬浮颗粒物较多时，选用玻璃纤维滤膜过滤。

表 17　滤膜材质的选择

加标浓度 (mg/L)	组分名称	回收率（%）			
		混合纤维滤膜 0.45 μm	醋酸纤维滤膜 0.45 μm	玻璃纤维滤膜 0.3 μm	有机相滤膜0.45 μm
0.01	β-萘酚	6.3	4.4	86.4	99.5
	α-萘酚	0.0	0.0	89.4	93.6
0.10	β-萘酚	12.3	14.6	84.0	96.7
	α-萘酚	13.2	7.9	85.1	100
1.00	β-萘酚	16.5	21.0	100	100
	α-萘酚	19.6	12.3	92.9	99.7
5.00	β-萘酚	27.8	34.6	92.8	100
	α-萘酚	31.6	25.3	96.4	100

（2）萘酚在水相和固相中的分布

a）有机相滤膜过滤-甲醇洗脱

α-萘酚和β-萘酚微溶于水，为考察水中悬浮颗粒物对萘酚测定的影响，在酸化后的炼焦

煤气废水样品中，加入适量萘酚标准使用液，使加标浓度为 1.00 mg/L。定量取 10 ml 原水样和加标后的水样，用针头式有机相滤膜过滤，滤头用 2.0 ml 甲醇洗脱，分别用液相色谱分离测定水相和固相中的β-萘酚和α-萘酚。并计算β-萘酚和α-萘酚在固相和水相中的分布（见表 18）。

由表 18 可见，当水中悬浮颗粒物浓度为 40 mg/L 时，β-萘酚和α-萘酚在固相和水相中的分布为 1.3%和 1.5%。当水中悬浮颗粒物浓度为 107 mg/L 时，β-萘酚和α-萘酚在固相和水相中的分布为 3.2%和 7.8 %。当水中悬浮颗粒物浓度为 225 mg/L 时，β-萘酚和α-萘酚在固相和水相中的分布为 10.3%和 11.7 %。即对于同一类型的水样，随着水样中悬浮颗粒物浓度的增加，萘酚在固相中所占的比例增大。

表 18　萘酚在固相和水相中的分布（有机相滤膜过滤-甲醇洗脱）

样品编号及加标浓度	组分名称	原样品浓度		加标后测定浓度			水相回收率（%）	固相回收率（%）
		水相 mg/L	固相 mg/L	水相 mg/L	固相 mg/L	固相/水相（%）		
2016W-002I-1 SS：256 mg/L 加标浓度：1.00 mg/L	β-萘酚	0.054	—	0.876	0.090	10.3	—	—
		0.054		0.966		—	82.2	9.0
	α-萘酚	—	—	0.852	0.100	11.7	—	—
		—		0.952		—	85.2	10.0
2016W-002I-3 SS：107 mg/L 加标浓度：1.00 mg/L	β-萘酚	0.019	—	0.975	0.031	3.2	—	—
		0.019		1.01		—	95.7	3.1
	α-萘酚	—	—	1.17	0.093	7.8	—	—
		—		1.27		—	117	9.3
2016W-002J-1 SS：40 mg/L 加标浓度：1.00 mg/L	β-萘酚	0.266	—	1.19	0.015	1.3	—	—
		0.266		1.21		—	92.4	1.5
	α-萘酚	—	—	0.872	0.013	1.5	—	—
		—		0.885		—	87. 2	1.3

b）玻璃纤维滤膜过滤-超声波洗脱

由于萘酚在固相中所占的比例较小，用有机相滤膜过滤 10 ml 水样，用 2.0 ml 甲醇洗脱测定的误差较大。为进一步考察萘酚在水相和固相中的分布，滤膜上的萘酚用超声波提取。实验方法如下：量取废水样品 50.0 ml，用超细玻璃纤维滤膜过滤；将滤膜剪碎放入 10 ml 具塞比色管中，加入 10.0 ml 甲醇用超声波萃取 10min，分别测定水相和滤膜萃取液中萘酚的浓度。3#废水样品在检测波长 425 nm 处检测β-萘酚时有干扰，选择在 360 nm 处测定。实验结果见表 19。

由表 19 可见，用超声波提取滤膜上的萘酚重复性好，相对偏差均小于 5%。在 3#废水（炼焦煤气废水）样品中悬浮颗粒物含量为 55 mg/L，α-萘酚和β-萘酚在固相与水相中的比例分别为 6.8%和 7.5%；在 1#废水（萘酚生产废水）样品中悬浮颗粒物含量为 5 mg/L，α-萘酚和β-萘酚在固相与水相中的比例分别为 4.1%和 5.5%。

实际样品种类繁多，基体复杂，萘酚在固相中所占的比例可能还会随着颗粒物的物理化学性质不同而有所改变。因此，当水样中悬浮颗粒物浓度较高（≥50mg/L）时，应该用玻璃纤维滤膜过滤，滤膜上的萘酚以甲醇为溶剂用超声波法提取。当水中悬浮颗粒物浓度较低时，可用有机相滤膜过滤，滤膜上的萘酚对回收率的影响小于 5%，可忽略不计。

表 19　萘酚在固相和水相中的分布（玻纤滤膜过滤-甲醇超声波萃取）

样品类型	组分名称	分布	测定结果					相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	平均值	
3#废水炼焦煤气废水处理前SS：55 mg/L	β-萘酚	水（mg/L）	0.955	0.949	0.922	0.917	0.936	2.0
		膜（mg/L）	0.074	0.071	0.070	0.067	0.071	4.1
		水+膜（mg/L）	1.03	1.02	0.992	0.984	1.01	1.7
		膜/水（%）	7.8	7.5	7.6	7.3	7.5	2.7
	α-萘酚	水（mg/L）	3.00	2.87	3.02	2,87	2.96	2.8
		膜（mg/L）	0.198	0.192	0.208	0.201	0.200	3.3
		水+膜（mg/L）	3.20	3.06	3.23	3.07	3.16	2.7
		膜/水（%）	6.6	6.7	6.9	7.0	6.8	2.7
1#废水萘酚生产废水处理后SS：5 mg/L	β-萘酚	水（mg/L）	9.88	9.86	9.86	10.2	9.95	2.7
		膜（mg/L）	0.537	0.525	0.553	0.541	0.539	1.7
		水+膜（mg/L）	10.42	10.39	10.41	10.74	10.5	2.1
		膜/水（%）	5.4	5.4	5.6	5.5	5.5	1.6
	α-萘酚	水（mg/L）	0.539	0.537	0.536	0.536	0.537	0.3
		膜（mg/L）	0.022	0.022	0.021	0.022	0.022	2.3
		水+膜（mg/L）	0.561	0.559	0.557	0.558	0.559	0.3
		膜/水（%）	4.1	4.1	3.9	4.1	4.1	2.2

5.6.3.4　固相萃取法

本标准直接进样的检出限可达 2 μg/L，远远低于《生活饮用水卫生标准》GB 5749-2006）中规定的β-萘酚的限值 0.4 mg/L 和《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）中规定的废水中β-萘酚的排放限值 1.0 mg/L。因此，不需要对样品进行富集和浓缩，就可以满足相关环境质量标准和排放标准对分析方法的要求。本方法采用固相萃取小柱的目的，主要是针对含盐量较高或基体复杂的生活污水和工业废水，利用固定相和洗脱液对不同极性化合物的选择性吸附和解析作用，达到样品净化的目的，同时也可避免无机盐类在色谱柱中结晶，发生堵塞、降低柱效并影响柱寿命。

固相萃取法的提取效率和净化效果与固相萃取柱填料的类型、洗脱液的极性和体积密切相关。条件实验如下：

（1）固相萃取柱类型的选择

选择了两种富集酚类化合物常用的固相萃取柱，C_{18} 柱和 PEP 柱萃取水中的萘酚。因为

富集水样体积最大为 100 ml，所以选择固相萃取柱的规格为 500 mg/6ml。C_{18} 柱为硅胶键合十八烷基填料、适用于非极性到中等极性化合物的提取；Cleanert PEP（Polar-Enhanced Polymer）萃取柱以聚苯乙烯/二乙烯苯为基质，其保留机理为反相，表面同时具有亲水性和憎水性基团，从而对各类极性，非极性化合物具有较均衡的吸附作用。pH 使用范围为 1～14，平均粒度为 35 μm；平均孔径为 80Å；比表面积为 600 m^2/g。其吸附能力和样品容量高于 C_{18} 柱 3 倍～10 倍，性能相当于 Waters Oasis HLB。

实验方法：用 9 ml 甲醇淋洗固相萃取小柱，再用 9 ml 盐酸溶液（0.05 mol/L）淋洗小柱，均保持柱头浸润。取 100 ml 酸化后加标水样，靠重力自然通过（约 3 ml/min）萃取柱，用洗耳球加压挤出萃取柱中的水分，用 10.0 ml 甲醇洗脱（先用甲醇浸泡柱填料 5min），接收洗脱液，待测。

萘酚在 C_{18} 和 PEP 固相萃取小柱的加标回收率见表 20。

表 20　萘酚在 C_{18} 和 PEP 固相萃取小柱的加标回收率

加标浓度与加标量	富集水样体积（ml）	洗脱液体积（ml）	回收率（%）			
			C_{18}柱（500 mg/6 ml）		PEP柱（500 mg/6 ml）	
			β-萘酚	α-萘酚	β-萘酚	α-萘酚
0.01 mg/L（1.00 μg）	100	10.0	97.4	98.5	—	—
			99.9	101	—	—
0.10 mg/L（10.0 μg）	100	10.0	96.6	97.4	95.3	90.2
			98.3	99.4	94.4	89.9
1.00 mg/L（100 μg）	100	10.0	99.8	99.5	98.0	95.1

由表 20 可见，C_{18} 柱和 PEP 固相萃取小柱，对β-萘酚和α-萘酚均有良好的富集效果。当富集水样体积为 100 ml，洗脱液（甲醇）体积为 10.0 ml 时，不同浓度萘酚的回收率均大于等于 90%。由于 C_{18} 固相萃取小柱的价格比 PEP 固相萃取小柱便宜很多，从降低成本考虑，本标准选用 C_{18} 固相萃取柱萃取水中萘酚。

（2）洗脱液体积的确定

对于目标物萘酚和以 C_{18} 为填料的固相萃取柱，甲醇和乙腈都是很好的洗脱液，但综合考虑两种溶剂的毒性和成本，本标准选用甲醇为洗脱液。

实验方法：用 9 ml 甲醇淋洗固相萃取小柱，再用 9 ml 盐酸溶液（0.05 mol/L）淋洗小柱，均保持柱头浸润。取 100 ml 酸化后加标水样，靠重力自然通过（约 3 ml/min）萃取柱，用洗耳球加压挤出萃取柱中的水分，用不同体积甲醇洗脱固相萃取柱，考察洗脱液体积对萘酚洗脱效率的影响。实验结果见表 21、图 49 和图 50。

由表 21、图 49 和图 50 可见，C_{18} 柱与 PEP 柱比较，C_{18} 柱上富集的萘酚更容易被甲醇洗脱，当富集容量为 100 μg、甲醇洗脱液体积为 8.00 ml 时，PEP 柱洗脱效率≥93%，C_{18} 柱的洗脱效率≥96%。为保证洗脱完全，本标准将洗脱液甲醇的体积定为 10.0 ml。

表 21　洗脱液体积与洗脱效率（富集体积 100 ml）

加标浓度与加标量	甲醇洗脱液体积（ml）	洗脱效率（%）			
		C_{18} 固相萃取柱		PEP 固相萃取柱	
		β-萘酚	α-萘酚	β-萘酚	α-萘酚
0.01 mg/L（1.0 μg）	10.0	97.4	98.5	—	—
	10.0	99.9	101	—	—
0.10 mg/L（10 μg）	10.0	96.6	97.4	95.3	90.2
	10.0	98.3	99.4	94.4	89.9
0.50 mg/L（50 μg）	4.00	—	—	42.2	35.4
	5.00	—	—	57.7	50.9
	6.00	—	—	74.9	68.1
	8.00	—	—	104	94.4
1.00 mg/L（100 μg）	5.00	87.7	95.0	64.3	63.4
	7.00	94.5	97.7	88.6	89.5
	8.00	96.9	98.9	93.2	93.0
	9.00	98.7	99.2	96.1	94.1
	10.0	99.8	99.5	98.0	95.1

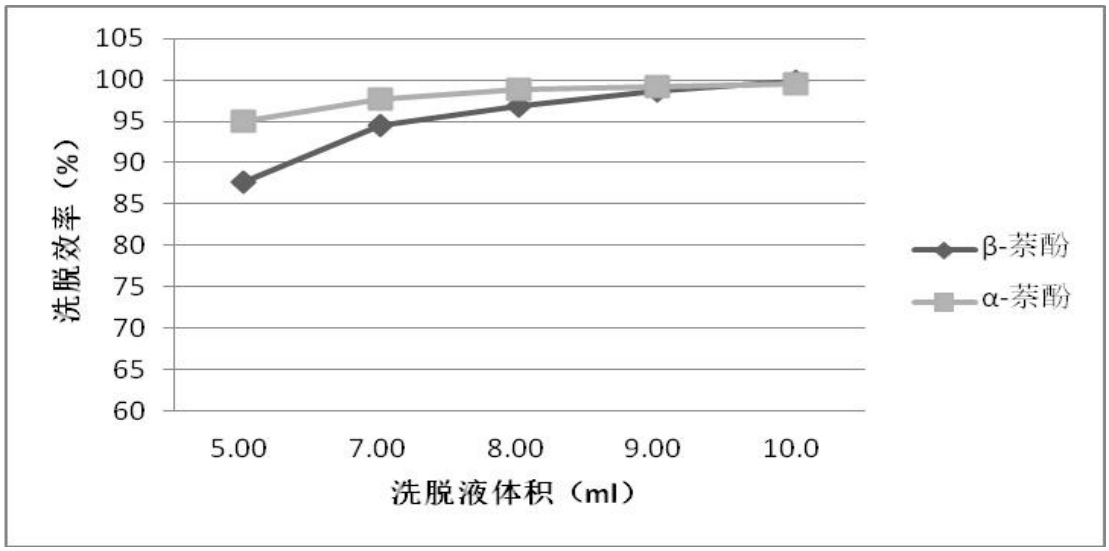

图49　C_{18}固相萃取柱洗脱液体积与回收率关系

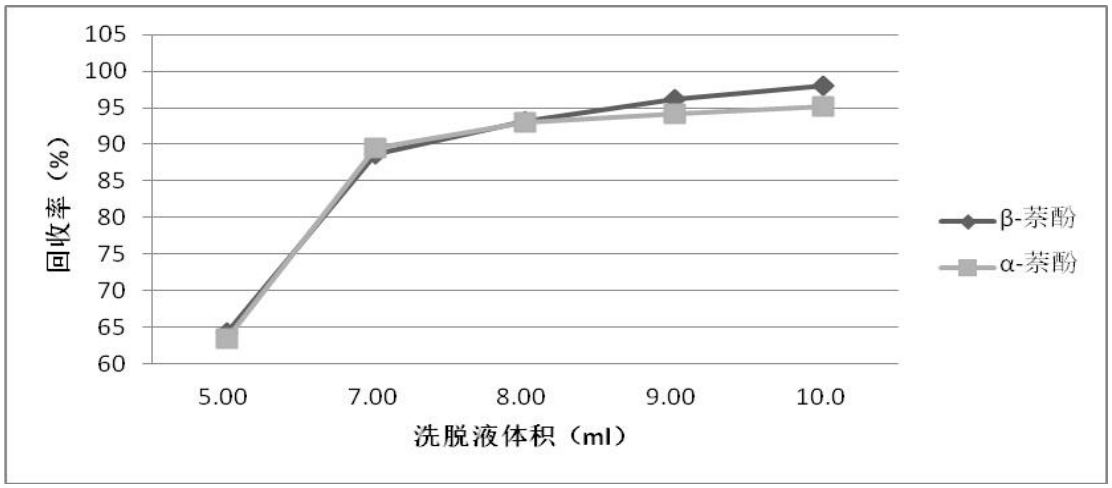

图50　PEP固相萃取柱洗脱液体积与回收率关系

（3）固相萃取柱吸附容量的确定

按上述实验方法，用 C_{18} 固相萃取柱（500 mg/6 ml）富集含不同浓度萘酚的加标水样 50.0 ml，用 10.0 ml 甲醇洗脱，考察 C_{18} 固相萃取柱的吸附容量，实验结果见表 22 和图 51。

由表 22 和图 51 可见，当 1-萘酚和 2-萘酚的富集量各小于等于 250 μg 时，回收率可达 94%以上；当富集量大于 250 μg 时，回收率开始下降。富集量为 350 μg 时，回收率下降至 82%；当富集量达到 500 μg 时，萘酚回收率已下降至 68%。说明当 1-萘酚和 2-萘酚含量各大于 250 μg（萘酚总含量为 500 μg）时，固相萃取柱已接近饱和。

实际样品中除萘酚外，还存在其他有机物，对于有机物含量未知的样品，为避免固相萃取柱穿透，本标准规定当样品中萘酚总含量大于 200 μg 时，应当适当减少取样量，或将样品稀释后再进行固相萃取。

对于基体复杂、有机物含量未知的水样，为避免固相萃取柱穿透，可以分别用两根固相萃取柱富集不同体积的同一个水样。例如富集 10.0 ml、20.0 ml，当后者的测定结果低于前者的 20%时，即说明后者的吸附容量已达到饱和，需要适当减少取样量。

表 22　C_{18} 固相萃取柱吸附量与回收率

加标浓度（mg/L）	富集水样体积（ml）	富集量（μg）		回收率（%）	
		2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚
1.00	50.0	50.0	50.0	104	94.4
2.00	50.0	100	100	118	108
5.00	50.0	250	250	95.9	101
7.00	50.0	350	350	82.7	92.7
10.0	50.0	500	500	68.0	83.7

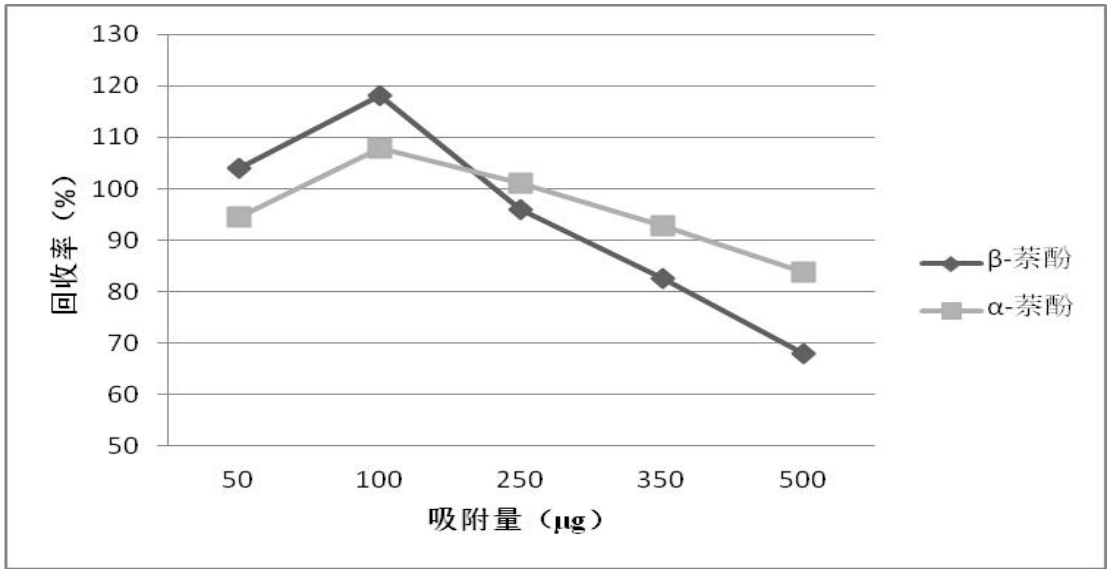

图51　C_{18}固相萃取柱富集量与回收率关系

（4）固相萃取法与直接进样法的比较

表 23 列出的是直接进样法和固相萃取法测定息焦废水样品的精密度。使用 C_{18} 固相萃取柱富集取 50 ml 水样，用 10.0 ml 甲醇洗脱；因水样中悬浮颗粒物浓度较高，直接进样时，取 50 ml 水样用玻璃纤维滤膜过滤，滤膜上的萘酚用 10 ml 甲醇超声提取。

由表 23 可见，直接进样法测定熄焦废水中β-萘酚和α-萘酚的结果分别为 360 μg/L 和 15 μg/L，固相萃取法测定结果分别为 389 μg/L 和 11 μg/L。二者测定结果平均值的相对偏差分别为 3.9%和 15%。

固相萃取法测定β-萘酚和α-萘酚的相对标准偏差分别为 2.7%和 3.8%。直接进样法测定β-萘酚和α-萘酚的相对标准偏差分别为 6.2%和 71%。固相萃取法的精密度优于直接进样法。

表 23　直接进样法和固相萃取法测定熄焦废水的精密度

序号		固相萃取法		直接进样法					
		α-萘酚	β-萘酚	α-萘酚			β-萘酚		
				水	膜	水+膜	水相	膜	水+膜
测定结果（μg//L）	1	11.2	395	13	ND	13	335	25.3	360
	2	11.3	390	22	ND	22	331	22.9	354
	3	11.2	393	31	ND	31	334	23.8	358
	4	11.5	394	5	ND	5	341	23.8	365
	5	10.9	394	3	ND	3	342	25.5	368
	6	10.3	368	15	ND	15	330	21.7	352
平均值（μg//L）		11	389	15	—	15	336	23.8	360
标准偏差（μg//L）		0.4	10.4	10.5	—	10.5	5.0	1.4	6.2
相对标准偏差（%）		3.8	2.7	71	—	71	1.5	6.0	1.7

（5）小结

固相萃取法利用固定相和洗脱液对不同极性化合物的选择性吸附和解析作用，可有效去除大部分碱性有机化合物的干扰，同时也可去除大量无机盐类，避免其在色谱柱中结晶，降低柱效并影响柱寿命。

在酸性条件下（pH 1～2），C_{18}柱和 PEP（或 HLB）固相萃取小柱，对 1-萘酚和 2-萘酚均有良好的富集和净化效果。

规格为 500 mg 的 C_{18}固相萃取小柱，对于萘酚（1-萘酚加 2-萘酚）的柱容量为 500 μg，测定实际样品时为避免穿透，本标准规定样品中萘酚含量不得超过 200 μg。

直接进样时，如水中悬浮颗粒物较多，需要取 50 ml 水样用玻璃纤维滤膜过滤，滤膜上的萘酚用 10 ml 甲醇超声提取。固相萃取时，由于本方法取样量较少（10 ml～50 ml），一般情况下，水样中的悬浮颗粒物不会堵塞萃取柱，将水样混匀后，直接进行固相萃取，无需对水样进行过滤。

固相萃取法与直接进样法比较重现性好，干扰少。直接进样法基线波动较大，不能有效去除基体干扰。因此，对于基体复杂的未知水样，本标准规定使用固相萃取法。

5.7 校准

5.7.1 标准系列的制备

分别取适量萘酚标准使用液Ⅱ（10.0 mg/L）或标准使用液Ⅰ（100 mg/L）于 10 ml 棕色容量瓶中，以甲醇定容（直接进样法的标准系列用水定容），配制能覆盖样品浓度范围的至少包含 5 个浓度点的标准系列。在 360 nm 发射波长下，2-萘酚的灵敏度比 425nm 处高数倍，浓度为 10000 μg/L 时，出现平顶峰。因此，本标准规定在 360 nm 发射波长下建立 2-萘酚的标准曲线时，增加一个低浓度点（0.50 μg/L），取消最高浓度点（10000 μg/L）。

标准系列溶液配制及其参考浓度见表 24。

表 24 标准系列溶液配制及其参考浓度

系列编号		1	2	3	4	5	6
低浓度	标准使用液Ⅱ（μl）	0.50*	2.00	10.0	100	250	500
	萘酚浓度（μg/L）	0.50*	2.00	10.0	100	250	500
高浓度	标准使用液Ⅰ（μl）	50.0	100	200	300	500	1000*
	萘酚浓度（μg/L）	500	1000	2000	3000	5000	10000*
注：*在 360 nm 处测定 2-萘酚时，增加最低浓度点，取消最高浓度点。							

5.7.2 标准曲线的建立

分别取 10.0 μl 标准系列溶液，注入液相色谱仪，按照优化后的仪器条件，分离、检测

目标化合物，记录保留时间和峰高。取覆盖试样浓度的 5 个浓度相近的标准系列点，以萘酚的浓度为横坐标，以其对应的峰高为纵坐标，建立标准曲线。

由于标准系列浓度范围跨度较大（近 10000 倍），如果所有浓度点都参加回归，虽然标准曲线的线性很好，相关系数可以达到 0.999。但对低浓度样品的测试结果影响较大，因此，本标准规定选取覆盖试样浓度的 5 个浓度相近的标准系列点，建立标准曲线。

（1）标准曲线的相关系数

表 25、表 26 和图 51、图 52 分别为萘酚在不同检测波长下，不同浓度范围固相萃取法的标准曲线。由表 25、表 26 和图 51、图 52 可见，高、低浓度萘酚标准曲线的相关系数均大于或等于 0.999。

表 25　固相萃取标准曲线的建立

标准系列	低浓度（245 nm）			高浓度（245 nm）			低浓度（360 nm）		高浓度（360 nm）	
	浓度（μg/L）	峰高（V）		浓度（μg/L）	峰高（V）		浓度（μg/L）	峰高（V）	浓度（μg/L）	峰高（V）
		2-萘酚	1-萘酚		2-萘酚	1-萘酚		2-萘酚		2-萘酚
1	5.00	1.328	1.068	500	126.6	125.1	1.00	3.36	50	148.5
2	10.0	2.355	2.606	1000	246.3	245.9	5.00	15.15	500	1536
3	50.0	12.370	11.915	2000	484.8	475.3	10.0	30.98	1000	2990
4	250	63.614	62.729	5000	1117	1119	25.0	74.69	2000	5874
5	500	126.594	125.105	10000	2013	2093	50.0	143.3	5000	—
斜率 b	—	0.254	0.251	—	0.198	0.207	—	2.85	—	2.93
截距 a	—	0.087	0.185	—	64.7	47.2	—	1.54	—	39.6
相关系数 r	—	0.99999	0.99998	—	0.9985	0.9994	—	0.9997	—	0.9999

表 26　直接进样标准曲线的建立

标准系列	低浓度（245 nm）			高浓度（245 nm）			低浓度（360 nm）		高浓度（360 nm）	
	浓度（μg/L）	峰高（V）		浓度（μg/L）	峰高（V）		浓度（μg/L）	峰高（V）	浓度（μg/L）	峰高（V）
		2-萘酚	1-萘酚		2-萘酚	1-萘酚		2-萘酚		2-萘酚
1	5.00	1.311	1.285	500	123.2	120.7	1.00	3.52	50.0	143.3
2	10.0	2.791	2.531	1000	242.2	238.5	5.00	15.42	500	1481
3	50.0	11.988	11.662	2000	533.8	539.0	10.0	30.98	1000	2918
4	250	62.152	60.857	5000	1169	1188	25.0	73.17	2000	6432
5	500	123.133	120.650	10000	2141	2272	50.0	143.26	5000	14087
斜率 b	—	0.246	0.242	—	0.211	0.225	—	2.84	—	2.82
截距 a	—	0.111	0.010	—	60.4	38.8	—	1.52	—	187
相关系数 r	—	0.99998	0.99998	—	0.9983	0.9992	—	0.9999	—	0.9982

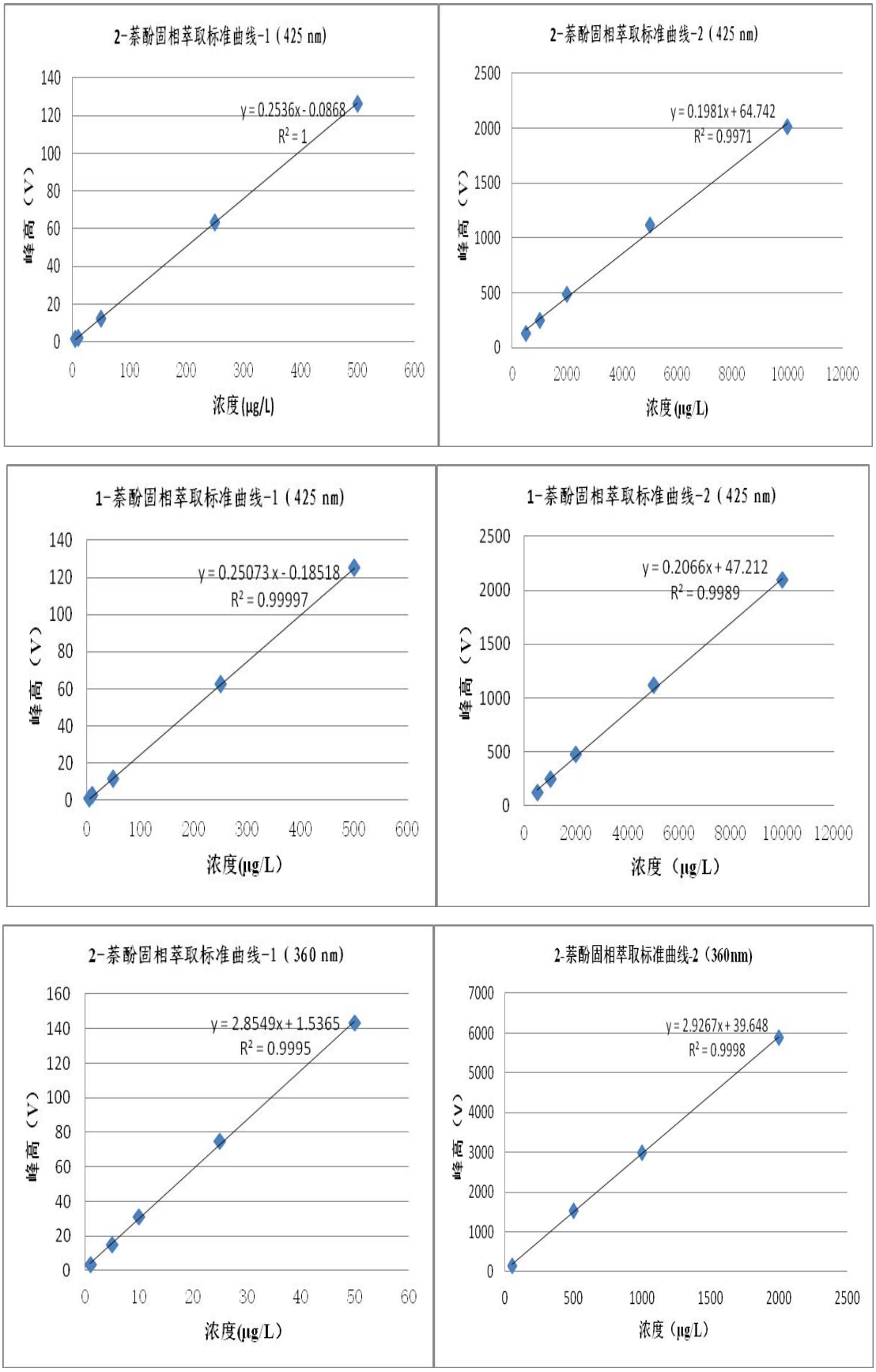

图52　固相萃取法标准曲线

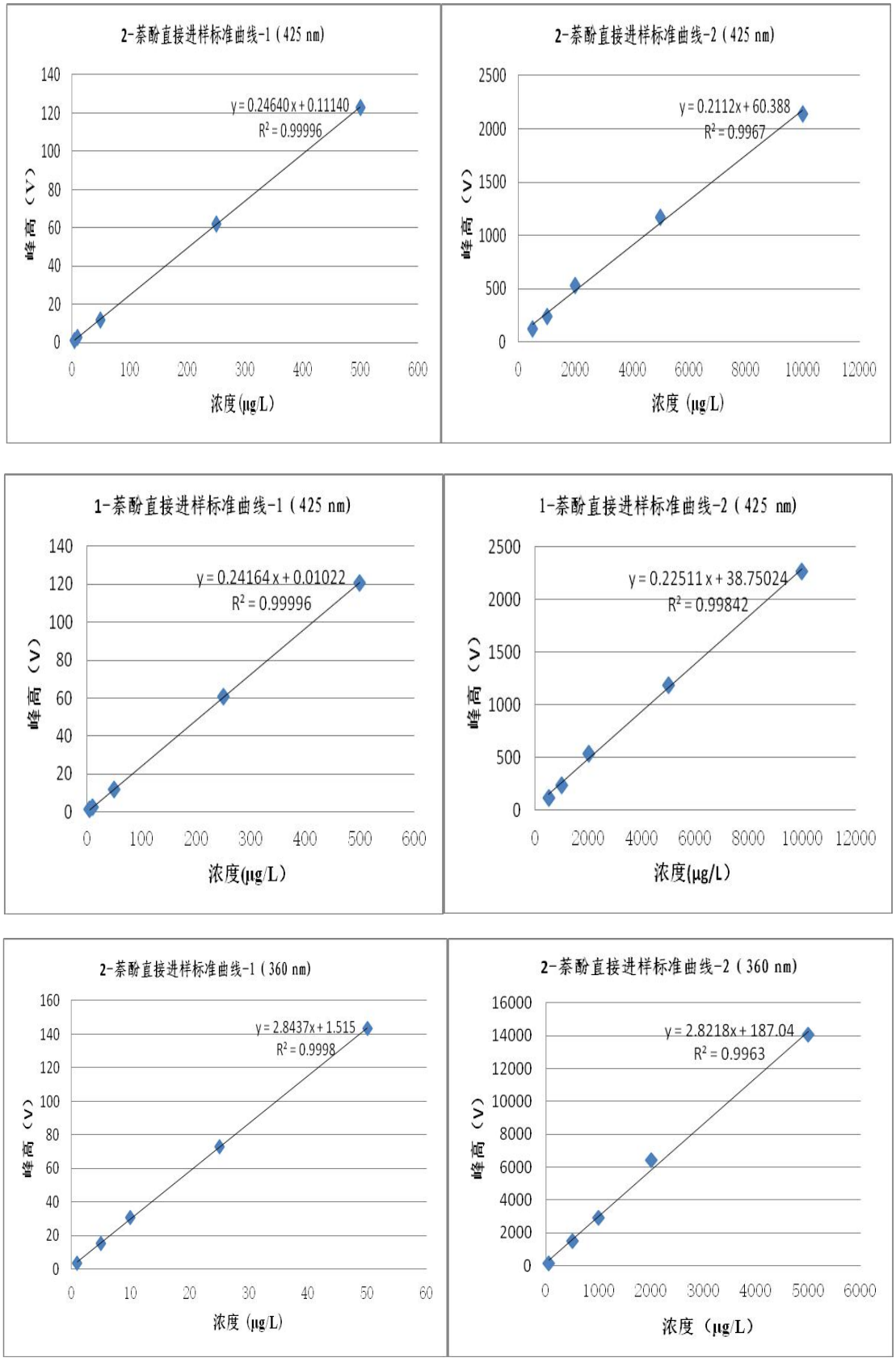

图53　直接进样法标准曲线

（2）标准系列的响应因子

表 27 和表 28 分别列出了固相萃取法（甲醇）和直接进样法（水）标准系列在不同发射波长下的响应因子、标准偏差及相对标准偏差。由表 27 和表 28 可见，萘酚标准系曲线的线性范围很宽，在 425 nm 处，浓度从 5 μg/L 到 10000 μg/L，浓度差为 2000 倍，在 360 nm 处，浓度从 5 μg/L 到 5000 μg/L，浓度差为 1000 倍，标准系列的响应因子无显著差异，响应因子平均值的相对标准偏差均低于 8.5%。

图 53、图 54 和图 55 分别为用不同溶剂（甲醇、水）配制的β-萘酚和α-萘酚标准系列即固相萃取法和直接进样法的响应因子比较，即固相萃取法（甲醇）和直接进样法（水）标准系列响应因子的比较。由表 27、表 28 及图 53、图 54、图 55 可见，固相萃取法（甲醇）和直接进样法（水）的标准系列的响应因子没有显著差异。可以用甲醇配制的标准系列代替水配制的标准系列建立标准曲线。

表 27　固相萃取法标准系列响应因子

α-萘酚（245nm）			β-萘酚（245nm）			β-萘酚（360 nm）		
浓度（μg/L）	峰高（mv）	响应因子	浓度（μg/L）	峰高（mv）	响应因子	浓度（μg/L）	峰高（mv）	响应因子
5.00	1068	214	5.00	1328	266	0.25	916	3664
10.0	2606	261	10.0	2355	236	1.00	3365	3365
50.0	11915	238	50.0	12370	247	5.00	15151	3030
250	62729	251	250	63614	254	25.0	74690	2988
500	125105	250	500	126594	253	50.0	148510	2970
1000	24859	246	1000	246267	246	500	1536000	3072
2000	475328	238	2000	484761	242	1000	2990000	2990
5000	1118555	224	5000	1116552	223	2000	5874000	2937
10000	2092969	209	10000	2012786	201	—	—	—
平均响应因子		237	平均响应因子		241	平均响应因子		3135
标准偏差		18	标准偏差		19	标准偏差		275
相对标准偏差（%）		7.5	相对标准偏差（%）		8.0	相对标准偏差（%）		8.3

表 28　直接进样法标准系列响应因子（水）

α-萘酚（245nm）			β-萘酚（245nm）			β-萘酚（360 nm）		
浓度（μg/L）	峰高（mv）	响应因子	浓度（μg/L）	峰高（mv）	响应因子	浓度（μg/L）	峰高（mv）	响应因子
5.00	1285	257	5.00	1311	262	1.00	3519	3519
10.0	2531	253	10.0	2791	279	5.00	15421	3084
50.0	11662	233	50.0	11986	240	10.0	30978	3098
250	60857	243	250	62152	249	25.0	73169	2927

α-萘酚（245nm）			β-萘酚（245nm）			β-萘酚（360 nm）		
浓度（μg/L）	峰高（mv）	响应因子	浓度（μg/L）	峰高（mv）	响应因子	浓度（μg/L）	峰高（mv）	响应因子
500	120650	241	500	123133	246	50.0	143262	2865
1000	238500	239	1000	242200	242	500	1481000	2962
2000	539000	270	2000	533800	267	1000	2918000	2918
5000	1188000	238	5000	1169000	234	2000	6432000	3216
10000	2272000	227	10000	2141000	214	5000	14087000	2817
平均响应因子		245	平均响应因子		248	平均响应因子		3056
标准偏差		13	标准偏差		19	标准偏差		230
相对标准偏差（%）		5.4	相对标准偏差（%）		7.8	相对标准偏差（%）		7.5

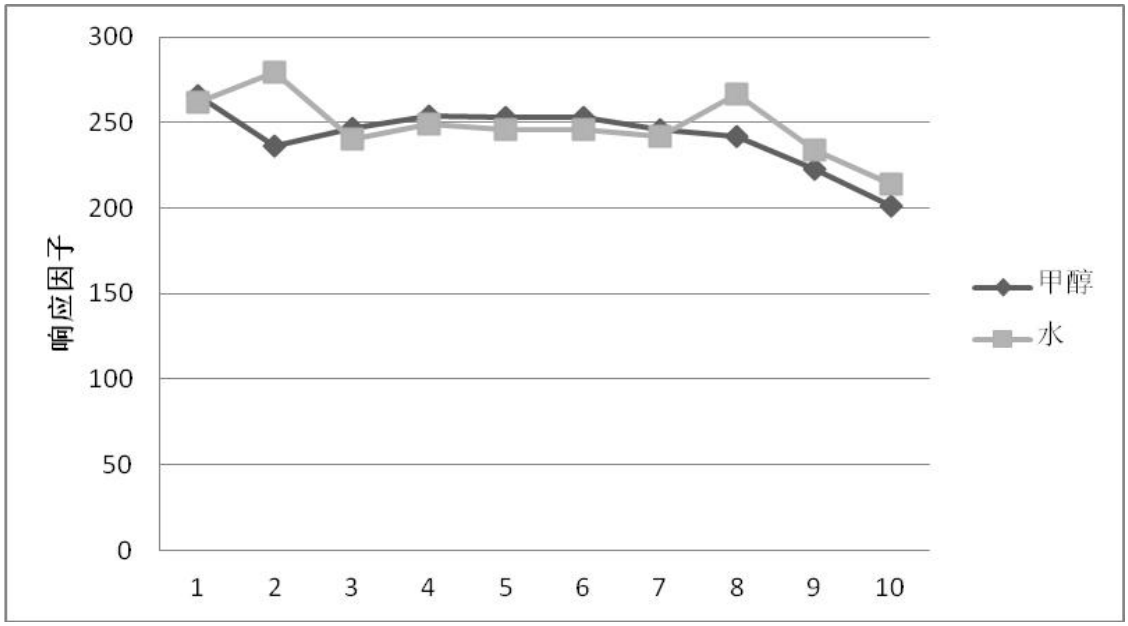

图54　不同溶剂配制的β-萘酚标准系列相应因子（5.00 μg/L～10.0 mg/L）

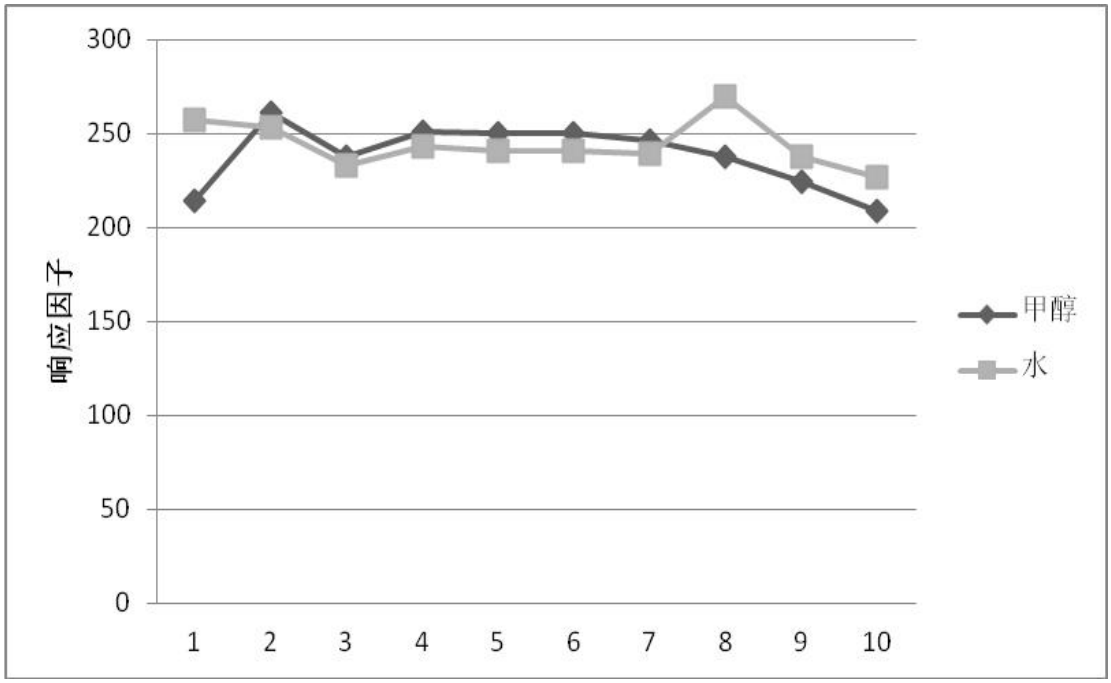

图55　不同溶剂配制的α-萘酚标准系列相应因子（5.00 μg/L～10.0 mg/L）

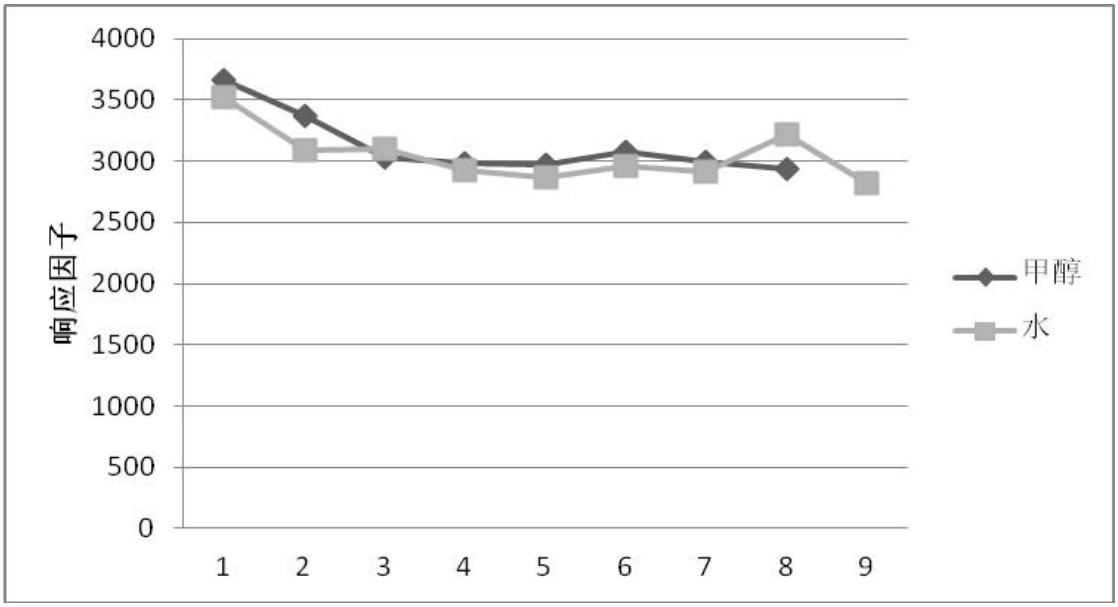

图56　不同溶剂配制的β-萘酚标准系列相应因子（360 nm，5.00 μg/L～5.0 mg/L）

5.8　结果计算与表示

5.8.1　定性分析

根据保留时间定性。也可根据试样中目标物在不同发射波长下的峰高比与标准样品比较辅助定性。在相同的色谱条件下，目标物在不同发射波长下的峰高比为一确定值（k），试

样中目标物的 $k_{样}$ 与标准溶液中目标物的 $k_{标}$ 比较，相对偏差应≤5%。

在本标准规定的参考色谱条件下，在本实验室的仪器上，各标准系列溶液中β-萘酚在发射波长 425 nm 处和 435 nm 处峰高比的平均值为 1.44，α-萘酚在发射波长 425nm 处和 435nm 处峰高比的平均值为 0.78，其相对偏差小于 2%。β-萘酚在发射波长 360nm 处和 370nm 处峰高比的平均值为 1.21，其相对偏差小于 3%。实际样品的 $K_{样}$ 受基线波动的影响，相对偏差约为 4%～5 %。由于在不同的仪器上，波长精度和单色器带宽不同，不同发射波长下的峰高比有所差异，因此本标准没有对 $K_{值}$ 的大小进行规定，只规定其相对标准偏差应≤5%。

5.8.2 定量分析

用外标法定量。样品中目标物的响应值不应超过标准曲线的上限。如果试样中目标化合物含量超过测定范围上限，直接进样时，应适当稀释后再测定，计算时乘以稀释倍数；固相萃取时，如果试样中目标化合物总量超过 200 μg，应适当减少取样量或将样品适当稀释后重新富集。

5.8.3 结果计算

（1）固相萃取

固相萃取法样品中萘酚的浓度（μg/L）按公式（1）计算：

$$\rho_1 = \frac{\rho_i \times V_2}{V_1} \times D \qquad (1)$$

式中：ρ_1——样品中某目标化合物的浓度，μg/L；

ρ_i——由标准曲线得到的试样中某目标化合物的质量浓度，μg/L；

V_1——取样的体积，ml；

V_2——试样（洗脱液）体积，ml；

D ——样品稀释倍数。

（2）直接进样

直接进样法样品中萘酚的浓度（μg/L）按公式（2）计算：

$$\rho_2 = \rho_{li} \times D + \frac{\rho_{mi} \times V_3}{V_4} \qquad (2)$$

式中：ρ_2——样品中某目标化合物的浓度，μg/L；

ρ_{li}——由标准曲线得到的水相中某目标化合物的质量浓度，μg/L；

D ——样品稀释倍数；

ρ_{mi}——由标准曲线得到的滤膜提取液中某目标化合物的质量浓度，μg/L；

V_3——滤膜提取液体积，ml；

V_4——过滤悬浮颗粒物时，取样品的体积，ml；

5.8.4 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

5.9 实验室内方法性能指标的确定

5.9.1 方法检出限

5.9.1.1 方法检出限确定方法

测定方法：根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）要求，按照本标准草案中规定的样品分析的全部步骤，重复进行 7 次空白试验。由于空白样品中不含萘酚，因此采用低浓度空白加标（加标浓度范围为估计方法检出限的 3-5 倍）的方式进行检出限的测定，重复测定 7 次，计算其标准偏差 S。根据以下公式计算方法检出限，方法检出限的 4 倍为测定下限。

$$MDL = t_{(n-1,\ 0.99)} \times S \qquad (3)$$

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 分布（单侧），当自由度 n-1 为 6 时，置信度为 99%时的 t 值为 3.143；

S——7 次重复测定的标准偏差。

表 30 和表 31 分别为本实验室固相萃取 50.0 ml 水样和 10.0ml 水样时的方法检出限。表 32 为本实验室直接进样 10.0 μl 水样时的方法检出限。

5.9.1.2 检出限和测定下限

由表 29 可见，当萃取水样体积为 50.0 ml，洗脱液体积为 10.0 ml，进样体积为 10 μl 时，在激发波长 228 nm，发射波长 425 nm 处测定 1-萘酚和 2-萘酚的方法检出限分别均为 0.2 μg/L 测定下限分别均为 0.8 μg/L；在发射波长 360 nm 处，测定 2-萘酚的方法检出限为 0.06 μg/L，测定下限为 0.24 μg/L。

由表 30 可见，当萃取水样体积为 10.0 ml，洗脱液体积为 10.0 ml，进样体积为 10 μl 时，在激发波长 228 nm，发射波长 425 nm 处测定 1-萘酚和 2-萘酚的方法检出限分别为 0.8 μg/L 和 0.7 μg/L，测定下限分别为 3.2 μg/L 和 2.8 μg/L；在发射波长 360 nm 处，测定 2-萘酚的方法检出限为 0.2 μg/L，测定下限为 0.8 μg/L。

由表 31 可见，当直接进样体积为 10.0 μl 水样时，在激发波长 225 nm，发射波长 425 nm 处测定 1-萘酚和 2-萘酚的方法检出限均为 2 μg/L，测定下限分别为 8 μg/L；在发射波长 360 nm 处，测定 2-萘酚的方法检出限为 0.1 μg/L，测定下限为 0.4 μg/L。

表 29 固相萃取法检出限的测定（萃取水样 50.0 ml）

加标浓度		0.50 μg//L	1.00 μg//L	
组分名称		2-萘酚	2-萘酚	1-萘酚
测定结果（μg//L）	1	0.41	0.93	0.84
	2	0.42	0.96	0.87
	3	0.40	0.94	0.89
	4	0.46	1.05	0.94

加标浓度		0.50 μg//L	1.00 μg//L	
组分名称		2-萘酚	2-萘酚	1-萘酚
	5	0.43	0.92	0.89
	6	0.43	1.01	0.95
	7	0.43	0.96	0.85
平均值 $\overline{x}$ （μg//L）		0.43	0.97	0.89
标准偏差 S（μg/L）		0.019	0.047	0.042
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限（μg/L）		0.06	0.2	0.2
测定下限（μg/L）		0.24	0.8	0.8
检测波长		360 nm	425 nm	

表 30　固相萃取法检出限的测定（萃取水样 10.0 ml）

加标浓度		0.25 μg//L	5.00 μg//L	
组分名称		2-萘酚	2-萘酚	1-萘酚
测定结果（μg//L）	1	0.162	3.99	3.69
	2	0.210	4.10	3.81
	3	0.218	4.09	3.98
	4	0.231	4.08	3.79
	5	0.197	4.22	3.44
	6	0.268	3.72	3.69
	7	0.248	3.62	4.17
平均值 $\overline{x}$ （μg//L）		0.219	3.97	3.80
标准偏差 S（μg/L）		0.035	0.22	0.23
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限（μg/L）		0.2	0.7	0.8
测定下限（μg/L）		0.8	2.8	3.2
检测波长		360 nm	425 nm	

表 31　直接进样法检出限的测定

加标浓度		0.50 μg//L	10.0 μg//L	
组分名称		2-萘酚	2-萘酚	1-萘酚
测定结果	1	0.35	9.2	8.3
	2	0.31	9.0	7.6

加标浓度		0.50 μg//L	10.0 μg//L	
组分名称		2-萘酚	2-萘酚	1-萘酚
（μg//L）	3	0.32	8.5	7.6
	4	0.35	8.9	8.2
	5	0.34	9.6	7.7
	6	0.33	9.3	7.7
	7	0.33	9.7	7.0
平均值 $\overline{x}$ （μg//L）		0.33	9.2	7.7
标准偏差 S（μg/L）		0.015	0.42	0.43
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限（μg/L）		0.1	2	2
测定下限（μg/L）		0.4	8	8
检测波长		360 nm	425 nm	

5.9.2 测定实际样品的精密度和准确度

5.9.2.1 测定地表水和海水的精密度和准确度

本实验室在地表水和海水样品中均未检出萘酚，加标后分别用固相萃取法和直接进样法测定，重复测定 6 次，实验结果分别汇总在表 32、表 33 和表 34 中。

固相萃取法萃取 50.0 ml 水样，用 10.0 ml 甲醇洗脱，加标浓度分别为 10.0 μg/L、50.0 μg/L 和 500 μg/L。由表 32 可见，测定 2-萘酚的相对标准偏差分别为 5.1%、1.2%和 0.9%；测定 1-萘酚的相对标准偏差分别为 6.1%、1.4%和 1.0%。

固相萃取法萃取 10.0 ml 海水样品，用 10.0 ml 甲醇洗脱，加标浓度分别为 0.5 μg/L、10.0 μg/L、400 μg/L 和 1000 μg/L。由表 33 可见，测定 2-萘酚的相对标准偏差分别为 7.1%、3.5%、1.9%和 6.7%，加标回收率分别为 79.0%、82.2%、91.8%和 83.6；测定 1-萘酚的相对标准偏差分别为 3.0%、2.9%和 6.7%，加标回收率分别为 93.5%、93.3%和 86.8%。

直接进样法用有机相微孔滤膜过滤后，直接上机。加标浓度分别为 10.0 μg/L、100 μg/L 和 1000 μg/L。由表 34 可见，测定 2-萘酚的相对标准偏差分别为 7.4%、4.4%和 1.8%；测定 1-萘酚的相对标准偏差分别为 7.4%、4.4%和 1.8%。

表 32 固相萃取法测定地表水加标样品的精密度和准确度

加标浓度		5.00 μg/L		50.0 μg/L		500 μg/L	
组分名称		2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚
测定结果（μg//L）	1	4.78	5.02	45.8	51.8	530	530
	2	4.64	4.80	47.0	53.0	518	516
	3	5.26	5.68	47.2	53.4	524	522
	4	4.68	4.94	47.4	53.6	520	520

加标浓度		5.00 μg/L		50.0 μg/L		500 μg/L	
组分名称		2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚
	5	4.46	4.96	46.6	52.8	528	528
	6	4.80	4.98	47.0	53.8	524	522
平均值（μg/L）		4.77	5.06	46.8	53.1	524	523
加标回收率（%）		95.4	101	93.6	106	105	105
标准偏差（μg/L）		0.27	0.31	0.57	0.72	4.6	5.2
相对标准偏差（%）		5.6	6.1	1.2	1.4	0.90	1.0
注：原样品中未检出萘酚，加标后富集 50.0 ml，用 10.0 ml 甲醇洗脱。							

表 33　固相萃取法测定海水加标样品的精密度和准确度

加标浓度		5.00 μg/L	10.0 μg/L		400 μg/L		1000 μg/L	
组分名称		2-萘酚	2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚
测定结果（μg//L）	1	0.443	8.46	9.08	380	387	722	749
	2	0.407	8.37	9.80	363	379	864	901
	3	0.366	8.46	9.16	368	366	861	892
	4	0.400	7.85	9.32	361	357	852	884
	5	0.375	8.34	9.57	368	377	859	890
	6	0.380	7.85	9.15	364	374	858	890
平均值（μg/L）		0.395	8.22	9.35	367	373	836	868
加标回收率（%）		79.0	82.2	93.5	91.8	93.3	83.6	86.8
标准偏差（μg/L）		0.028	0.29	0.28	6.8	11	56	58
相对标准偏差（%）		7.1	3.5	3.0	1.9	2.9	6.7	6.7
检测波长（nm）		360	425		425		425	
注：原样品中未检出萘酚，加标后固相萃取 10.0 ml，用 10.0 ml 甲醇洗脱。								

表 34　直接进样法测定地表水加标样品的精密度和准确度

加标浓度		10.0 μg/L		100 μg/L		1000 μg/L	
组分名称		2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚
测定结果（μg//L）	1	7.98	10.4	85.6	90.5	866	910
	2	8.53	9.69	80.3	87.3	839	898
	3	9.24	9.20	81.5	89.0	820	885
	4	8.06	9.46	80.6	88.9	832	893
	5	9.21	9.22	77.7	86.9	833	892

加标浓度		10.0 μg/L		100 μg/L		1000 μg/L	
组分名称		2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚
	6	9.49	10.4	75.3	85.3	837	895
平均值（μg//L）		8.75	9.73	80.2	88.0	838	896
加标回收率（%）		87.5	97.3	80.2	88.0	83.8	89.6
标准偏差（μg/L）		0.651	0.55	3.5	1.85	15.3	8.31
相对标准偏差（%）		7.4	5.7	4.4	2.1	1.8	0.90
注：原样品中未检出萘酚，用有机相微孔滤膜过滤后，直接上机。							

5.9.2.2 测定工业废水和生活污水样品的精密度和准确度

（1）测定炼焦煤气废水（处理前）的精密度和准确度

将水样稀释 5 倍，用 C_{18} 固相萃取柱富集 50.0 ml，10.0 ml 甲醇洗脱。重复测定 6 次，测定结果的精密度和准确度见表 35。由表 35 可见，用固相萃取法测定炼焦煤气废水 1-萘酚和 2-萘酚的相对标准偏差分别为 0.4%和 1.3%，加标回收率范围分别为 100%～104%和 85.9%～91.9%。

表 35 固相萃取法测定炼焦煤气废水的精密度和准确度

序号		1-萘酚			2-萘酚		
		水样浓度（mg/L）	加标后浓度（mg/L）	回收率（%）	水样浓度（mg/L）	加标后浓度（mg/L）	回收率（%）
测定结果	1	2.64	4.70	100	0.714	1.57	85.9
	2	2.64	4.76	103	0.714	1.62	90.9
	3	2.71	4.73	102	0.694	1.60	88.9
	4	2.75	4.77	101	0.713	1.63	91.9
	5	2.74	4.77	104	0.711	1.61	89.9
	6	2.71	4.77	104	0.721	1.61	89.9
平均值（mg/L）		2.70	4.75	103	0.711	1.61	90.0
标准偏差（mg/L）		0.0020	2.12	—	0.009	0.021	—
相对标准偏差（%）		0.40	0.10	—	1.3	1.3	—
加标浓度（mg/L）		—	2.00		—	1.00	
注：将水样稀释 5 倍，用固相萃取柱富集 50.0 ml，用 10.0 ml 甲醇洗脱。							

（2）测定萘酚生产废水（处理后）的精密度和准确度

将废水样品稀释 10 倍，用 C_{18} 固相萃取柱富集 50.0 ml，10.0 ml 甲醇洗脱。重复测定 6 次，测定结果的精密度和准确度见表 36。由表 36 可见，用固相萃取法测定萘酚生产废水中 1-萘酚和 2-萘酚的相对标准偏差分别为 2.4%和 1.3%，加标回收率范围分别为 94.6%～103%

和 87.4%～94.4%。

表 36　固相萃取法测定萘酚生产废水的精密度和准确度

序号		1-萘酚			2-萘酚		
		水样浓度（mg/L）	加标后浓度（mg/L）	回收率（%）	水样浓度（mg/L）	加标后浓度（mg/L）	回收率（%）
测定结果	1	0.259	0.723	94.6	4.92	9.37	87.4
	2	0.257	0.764	103	5.05	9.72	94.4
	3	0.246	0.754	101	4.94	9.63	92.6
	4	0.246	0.747	99.4	4.99	9.53	90.6
	5	0.254	0.738	97.6	5.10	9.63	92.6
	6	0.254	0.758	102	5.01	9.62	92.4
平均值（mg/L）		0.250	0.750	100	5.00	9.58	91.6
标准偏差（mg/L）		0.0060	0.015	—	0.067	0.12	—
相对标准偏差（%）		2.4	2.0	—	1.3	1.3	—
加标浓度（mg/L）		—	0.250		—	5.00	
注：将水样稀释 10 倍，用固相萃取柱富集 50.0 ml，用 10.0 ml 甲醇洗脱。							

（3）测定某城镇污水处理厂污水的精密度和准确度

本实验室在城镇污水处理厂污水中未检出萘酚，加标后用 C_{18} 固相萃取柱萃取 10.0 ml 水样，10.0 ml 甲醇洗脱，重复测定 6 次。测定结果的精密度和准确度见表 37。由表 37 可见，在检测波长 360 nm 处，当加标浓度为 0.50 μg/L 时，测定 2-萘酚的平均值为 0.455 μg/L，相对标准偏差为 4.0%，加标回收率为 91.0 %。在检测波长 425 nm 处，当加标浓度为 10.0 μg/L 时，测定 2-萘酚和 1-萘酚的相对标准偏差分别为 2.9 %和 2.6 %，加标回收率分别为 87.0%和 89.4%；当加标浓度为 400 μg/L 时，测定 2-萘酚和 1-萘酚的平均值分别为 363 μg/L 和 370 μg/L，相对标准偏差分别为 1.6%和 1.7%，加标回收率分别为 90.8%和 92.5%；当加标浓度为 1000 μg/L 时，测定 2-萘酚和 1-萘酚的测定 2-萘酚和 1-萘酚的平均值分别为 842 μg/L 和 868 μg/L，相对标准偏差分别为 0.29%和 0.31%，加标回收率分别为 84.2%和 86.8%。

表 37　固相萃取法测定污水处理厂污水的精密度和准确度

序号	加标浓度（μg/L）						
	0.50	10.0		400		1000	
	2-萘酚	2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚
1	0.481	8.34	8.90	357	368	844	873
2	0.440	8.71	8.66	360	362	840	867
3	0.460	8.61	9.01	372	375	841	867
4	0.440	8.66	9.28	366	361	843	869

序号	加标浓度（μg/L）						
	0.50	10.0		400		1000	
	2-萘酚	2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚	2-萘酚	1-萘酚
5	0.468	9.10	9.07	364	379	839	868
6	0.439	8.76	8.70	358	372	845	865
平均值（μg/L）	0.455	8.70	8.94	363	370	842	868
标准偏差（μg/L）	0.018	0.25	0.23	5.7	7.2	2.4	2.7
相对标准偏差（%）	4.0	2.9	2.6	1.6	1.9	0.29	0.31
加标回收率（%）	91.0	87.0	89.4	90.8	92.5	84.2	86.8
检测波长	360 nm	425 nm		425 nm		425 nm	
注：原水样中未检出萘酚，加标后用固相萃取柱萃取 10.0 ml，用 10.0 ml 甲醇洗脱。							

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 方法验证单位的选择

按照《环境监测　分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2010）的规定，选择具备验证实验条件，检测能力和水平具有代表性的六家实验室，按标准编制组提供的实验方案对标准草案进行方法验证。此次参加方法验证单位有：辽宁省环境监测实验中心、青岛市监测中心站、沈阳市环境监测中心站、鞍山市环境监测站、辽阳市环境监测站和沈阳泽尔检测服务有限公司六家实验室。验证单位包括了环境监测系统内的省级站、市级站和社会上的第三方检测机构。参加验证的人员基本情况见表 38.

表 38　参加验证人员基本情况登记表

实验室编号	实验室名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限
1	沈阳市环境监测中心站	祝琳琳	女	36	工程师	化学	7
2	青岛市环境监测中心站	张丽丽	女	26	硕士研究生	环境科学与工程	1
3	沈阳泽尔检测服务有限公司	高　丽	女	35	检测员	化学	11
4	辽宁省环境监测实验中心	徐天赐	男	31	工程师	分析化学	5
5	辽阳市环境监测中心站	单程楠	女	34	工程师	环境科学	7
6	鞍山市环境监测中心站	孙洪峰	男	33	工程师	分析化学	8

6.1.2 方法验证内容

参加方法验证的单位根据标准编制组提供的标准草案和验证方案，主要对以下内容进行验证：标准曲线的建立、方法检出限和测定下限，方法精密度和方法准确度。

（1）建立标准曲线

1-萘酚和 2-萘酚的标准溶液用含量为 99.5%以上的纯物质配制。本次方法验证由标准编制组用重量法配制萘酚标准贮备液，将其分装于棕色样品瓶中作为统一标准样品。各验证单位根据标准草案自行配制标准使用液及标准系列，建立标准曲线。

取适量萘酚标准使用液，以甲醇为溶剂，按表 38 配制固相萃取法的标准系列。分别在激发波长 228 nm，发射波长 425 nm 和 360 nm 处测量荧光强度。以目标物（1-萘酚和 2-萘酚）的浓度为横坐标，以其对应的峰高为纵坐标，建立标准曲线。

因浓度范围较宽，分别建立高浓度和低浓度两条标准曲线。

标准系列的最高浓度点和最低浓度点可根据单位仪器状况取舍，每条标准曲线至少包含能覆盖样品浓度范围的 5 个浓度点。

标准系列溶液浓度见表 39。

表 39 标准系列溶液浓度（μg/L）

检测波长	1	2	3	4	5	6
360 nm	0.50	1.00	2.00	10.0	25.0	50.0
	50.0	200	1000	2500	5000	—
425 nm	5.00	10.0	50.0	100	250	500
	500	1000	2000	5000	8000	10000

（2）检出限和测定下限

本次方法验证需要用固相萃取法分别测定萘酚在 425 nm 和 360 nm 两个检测波长下的方法检出限。因空白试验中未检出目标物，按 HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订 技术导则》附录 A 中规定的方法，确定方法检出限和测定下限。即按样品分析全程序，对浓度为估计方法检出限 2～5 倍的低浓度空白加标样品按全程序进行 7 次重复测定，计算平行测定的标准偏差 S，按公式（4）计算方法检出限 MDL。测定下限为方法检出限的 4 倍。

$$MDL= t_{(n-1,0.99)}\times S =3.143\times S \qquad (4)$$

根据标准编制组的预测，当固相萃取 50.0 ml 样品时，在发射波长 425 nm 处，萘酚的检出限为 0.3 μg/L，因此确定空白加标浓度为 1.00 μg/L；在 360 nm 检测波长下，2-萘酚的检出限为 0.05 μg/L，因此确定空白加标浓度为 0.25μg/L。

当固相萃取 10.0 ml 样品时，在发射波长 425 nm 处，萘酚的检出限为 2 μg/L，因此确定空白加标浓度为 10.0 μg/L；在 360 nm 检测波长下，2-萘酚的检出限为 0.2 μg/L，因此确定空白加标浓度为 1.0μg/L。

具体操作步骤如下：

a）固相萃取 50.0 ml 样品

1）以 0.01 mol/L 盐酸为溶剂，配制萘酚浓度为 1.00 μg/L 的混合标准溶液，取 50.0 ml 过 C_{18} 固相萃取小柱，用 10.0ml 甲醇洗脱，于激发波长 228 nm，发射波长 425 nm 处测量 1-萘酚和 2-萘酚峰高。重复 7 次。

2）以 0.01 mol/L 盐酸为溶剂，配制萘酚浓度为 0.05 μg/L 的 2-萘酚标准溶液，取 50.0 ml 过 C_{18} 固相萃取小柱，用 10.0ml 甲醇洗脱，于激发波长 228 nm，发射波长 360nm 处测定 2-萘酚的峰高。重复全过程测定 7 次。

b）固相萃取 10.0 ml 样品

1）以 0.01 mol/L 盐酸为溶剂，配制浓度为 5.00 μg/L 的混合标准溶液，固相萃取 10.0 ml 样品，用 10.0 ml 甲醇洗脱，于激发波长 228 nm，发射波长 425 nm 处测量 1-萘酚和 2-萘酚峰高。重复全过程测定 7 次。

2）以 0.01 mol/L 盐酸为溶剂，配制浓度为 0.25 μg/L 的 2-萘酚标准溶液，固相萃取 10.0 ml 样品，用 10.0 ml 甲醇洗脱，于激发波长 228 nm，发射波长 360 nm 处测定 2-萘酚峰高。重复全过程测定 7 次。

（3）方法精密度验证

方法精密度验证包括标准样品测定的精密度和实际样品测定的精密度。标准样品的浓度范围：低浓度选在测定下限附近，约为 10 μg/L 和 2.0 μg/L；中浓度选在控制标准附近，约为 0.4 mg/L 和 1.0 mg/L；高浓度选在标准曲线上限约 9 mg/L。实际样品采用地表水和工业废水（焦化废水、萘酚生产废水和以萘酚为生产原料的 2,3-酸生产废水）。

a）测定统一标准样品的精密度

加标浓度分别为 2.0 μg/L、100 μg/L 和 1.00 mg/L。萃取水样体积分别为 50.0 ml 和 10.0 ml，用 10.0 ml 甲醇洗脱。重复全过程测定 6 次。

b）测定工业废水样品的精密度

废水 1#（萘酚生产废水处理后）：1-萘酚浓度约为 50 μg/L，2-萘酚约为 1.0 mg/L。萃取水样 50.0 ml，10.0 ml 甲醇洗脱，重复全过程测定 6 次。

废水 2#（2,3-酸生产母液）：1-萘酚浓度约为 50 μg/L；2-萘酚约为 2.5 mg/L。萃取水样 10.0 ml，10 ml 甲醇洗脱，重复全过程测定 6 次。

废水 3#（炼焦煤气废水处理前）：1-萘酚浓度约为 550 μg/L；2-萘酚约为 150 μg/L。萃取水样 50.0 ml，10.0 ml 甲醇洗脱，重复全过程测定 6 次。

（4）方法准确度验证

方法准确度分别用地表水加标和工业废加标回收率两种方法表示。

地表水中未检出目标物，加标浓度范围选在选在方法测定下限和生活饮用水控制标准限值附近。

工业废水（焦化废水、萘酚生产废水和以萘酚为生产原料的 2,3-酸生产废水）中两种目标物均有检出，加标浓度一般控制在原样品浓度的 1～2 倍，加标后样品浓度不超过吸附柱容量。本次方法验证采集到的工业废水样品中萘酚含量较高，基体复杂（无机盐类和其他有机化合物含量较高），为去除干扰和避免色谱柱污染，将样品稀释后用固相萃取法测定。

a）固相萃取法测定地表水加标样品的准确度

萃取 50.0 ml 水样：萘酚（1-萘酚和 2-萘酚）加标浓度分别为 2.00 μg/L 和 100 μg/L，。在发射波长 425 nm 处测量。2-萘酚加标浓度分别 为 0.10 μg/L，在发射波长 360 nm 处测量。每个浓度重复全过程测定 6 次。

萃取 10.0 ml 水样：萘酚加标浓度分别为 10.0 μg/L 和 500 μg/L。在发射波长 425 nm 处测量。重复 6 次。2-萘酚加标浓度为 0.40 μg/L，在发射波长 360 nm 处测量。每个浓度重复全过程测定 6 次。

b）固相萃取法测定工业废水加标样品的准确度

1）废水 1#（萘酚生产废水处理后）

样品信息：样品清澈，无色样品瓶中有大量盐结晶析出。2-萘酚浓度约 10 mg/L，1-萘酚浓度约为 0.6 mg/L。

样品测试:将水样稀释 10 倍,用盐酸溶液调节 pH≈1～2。每次富集水样 50.0 ml,用 10.0 ml 甲醇洗脱。重复全过程测定 6 次。

加标样品测试：加标浓度 1-萘酚为 50 μg/L，2-萘酚为 1.00 mg/L。

取 50.0 ml 水样，加入 5.00 ml 2-萘酚使用液（100 mg/L），0.25ml 1-萘酚使用液 Ⅰ（100 mg/L），用 0.01 mol/L 盐酸溶液稀释至 500 ml。每次取 50.0 ml 水样富集，用 10.0 ml 甲醇洗脱。重复全过程测定 6 次。

2）废水 2#（2,3-酸生产母液）

样品信息：1-萘酚浓度约 10 mg/L，2-萘酚浓度约 500 mg/L。

样品测试：取 5.00 ml 水样，用 0.01 mol/L 盐酸溶液稀释至 1.0L。稀释后样品浓度 1-萘酚约为 50 μg/L，2-萘酚约为 2.5 mg/L。每次富集 10.0ml，重复全过程测定 6 次。

加标样品测试：加标浓度 1-萘酚为 50 μg/L，2-萘酚为 5.00 mg/L。

取 5.00 ml 水样，加入 5.00 ml 2-萘酚贮备液（1000 mg/L），0.50 ml 1-萘酚使用液（100 mg/L），用 0.01 mol/L 盐酸溶液稀释至 1.0 L。每次萃取 10.0 ml 水样，用 10.0 ml 甲醇洗脱。重复全过程测定 6 次。

3）废水 3#（炼焦煤气废水处理前）

样品信息：1-萘酚浓度约 2.5 mg/L，2-萘酚浓度约 1.0 mg/L。

样品测试：取水样 100 ml，用 0.01 mol/L 盐酸溶液稀释至 500ml，稀释后样品浓度 1-萘酚约为 500 μg/L，2-萘酚约为 200 μg/L。每次萃取 50.0 ml，重复全过程测定 6 次。

加标样品测试：加标浓度 1-萘酚为 400 μg/L，2-萘酚为 200 μg/L。

取 100 ml 水样，分别加入 2.00 ml α-萘酚使用液（100 mg/L），1.00 ml 2-萘酚使用液（100mg/L），用 0.01 mol/L 盐酸溶液稀释至 500ml。每次取 50.0 ml 水样富集，用 10.0 ml 甲醇洗脱。重复 6 次。

6.2 方法验证过程

6.2.1 方法验证具体过程

按照《水质 萘酚的测定 高效液相色谱法》（标准草案）准备标准样品和实验用品，采集了典型工业废水样品，与验证单位确定方法验证时间。在方法验证开始前，组织参加方

法验证单位的分析人员熟悉标准草案和方法验证方案，掌握方法原理、操作步骤及方法验证工作流程；准备方法验证所需的试剂和材料。邀请各验证单位分析人员到本实验室，针对样品的前处理过程进行了学习和培训，结合本标准的操作步骤进行了实际演练。经过互动学习交流和培训，使得参与验证的分析人员熟练掌握了本标准基本操作要点和注意事项，为开展方法的实验室间验证做了充分准备。

标准编制组于 2017 年 9 月 10 日向各验证单位发放了统一标准样品和工业废水样品，要求各验证单位按照方法验证方案要求，在 1 个月之内完成方法检出限的测定、方法精密度和方法准确度样品的测定，并提交方法验证数据和报告。

收到各单位的方法验证报告后，编制组根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，汇总方法验证数据，按照《环境监测　分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关规定编写方法验证总报告，确定方法检出限、测定下限、精密度、准确度等方法特性指标。

6.2.2　方法验证结论

（1）方法检出限和测定下限

六家实验室验证结果表明，本标准的方法检出限和测定下限能够满足相关环境保护标准控制限值要求。

当萃取水样体积为 50.0 ml，洗脱液体积为 10.0 ml 时，在发射波长 425 nm 处测定 1-萘酚和 2-萘酚的方法检出限均为 0.3 μg/L，测定下限为 1.2μg/L；在发射波长 360 nm 处，测定 2-萘酚的方法检出限为 0.03 μg/L，测定下限为 0.12 μg/L。

当固相萃取样品体积为 10.0 ml，洗脱液体积为 10.0 ml 时，在发射波长 425 nm 处，测定 1-萘酚和 2-萘酚的方法检出限分别均为 2 μg/L，测定下限为 8μg/L。在发射波长 360 nm 处，测定 2-萘酚的方法检出限为 0.2 μg/L，测定下限为 0.8 μg/L。

（2）方法精密度

六家实验室验证结果表明，本方法测定空白加标样品和地表水加标样品的相对标准偏差不超过 10%，测定工业废水样品的相对标准偏差小于 25%，方法精密度达到预期指标要求。

六家实验室分别对萘酚浓度为 2.00 μg/L、100μg/L 和 1.00 mg/L 的统一空白加标样品，用固相萃取法（萃取 50.0 ml 水样）按全程序进行 6 次重复测定。六家实验室分别对萘酚浓度为 10.0 μg/L、500μg/L 和 9.00 mg/L 的统一空白加标样品，用固相萃取法（萃取 10.0 ml 水样）按全程序进行了 6 次重复测定。实验室内相对标准偏差范围和实验室间相对标准偏差均在 10%以内。

六家实验室分别对三种类型的工业废水样品，用固相萃取法进行了 6 次重复测定。实验室内相对标准偏差小于等于 11 %；实验室间相对标准偏差小于等于 22%。

（3）方法准确度

六家实验室验证结果表明，本标准测定统一标准样品和地表水加标样品的实验室内相对误差范围为-20%～21%，相对误差最终值为-6%±19%；测定工业废水样品的加标回收率范围为 76%～122 %。方法准确度达到预期指标要求。

六家实验室分别对萘酚浓度为 2.00 μg/L、100μg/L 和 1.00 mg/L 的统一标准样品，用固

相萃取法（萃取 50.0 ml 水样）进行了 6 次重复测定。实验室内相对误差范围为-20%～21%；相对误差最终值为-5.8%±19%。

六家实验室分别对萘酚浓度为 10.0 μg/L、500μg/L 和 9.00 mg/L 的统一空白加标样品，用固相萃取法（萃取 10.0 ml 水样）法进行了 6 次重复测定。实验室内相对误差范围分别为-18%～11%。相对误差最终值为-6.5%±19%。

六家实验室分别对萘酚加标浓度为 0.10 μg/L、2.0 μg/L 和 100 μg/L 的地表水样品，用固相萃取法（萃取 50.0 ml 水样）按全程序进行了 6 次重复测定。实验室内加标回收率范围为 86.4%～121%。六家实验室分别对 2-萘酚加标浓度为 0.10 μg/L 的地表水样品，用固相萃取法（萃取 50.0 ml 水样）按全程序进行了 6 次重复测定。实验室内加标回收率范围为 83.5%～114%。

六家实验室分别对萘酚加标浓度为 10.0 μg/L 和 500μg/L 地表水样品，用固相萃取法（萃取 10.0 ml 水样）按全程序进行了 6 次重复测定。实验室内加标回收率范围为 84.7%～103%。六家实验室分别对 2-萘酚加标浓度为 0.40 μg/L 的地表水样品，用固相萃取法按全程序进行了 6 次重复测定。实验室内加标回收率范围为 84.7%～103%。

六家实验室分别对 1-萘酚平均浓度为 48.4 μg/L、45.7 μg/L 和 540 μg/L 三种类型的工业废水样品，用固相萃取法按全程序进行了 6 次加标回收率测定，加标浓度分别为 50.0 μg/L、50.0 μg/L 和 400 μg/L。实验室内加标回收率范围 80.6%～116%。六家实验室分别对 2-萘酚平均浓度为 0.950 mg/L、2.62 mg/L 和 153 μg/L 的三种类型的工业废水样品，用固相萃取法按全程序进行了 6 次加标回收率测定，加标浓度分别为 1.00 mg/L、5.00 mg/L 和 200 μg/L。实验室内加标回收率范围 76.5%～122%。

（4）方法验证具体统计数据

详见附一《方法验证报告》。

6.2.3 质量保证和质量控制指标的确定

根据实验室间方法验证数据及结论，制定本标准的质量保证和质量控制指标如下：

（1）空白试验

每批样品（≤20 个）至少做一个空白试验，空白试验结果应低于方法检出限。

（2）校准

六家实验室分别建立的低浓度和高浓度萘酚标准曲线，相关系数均大于 0.999。因此，本标准规定初始标准曲线的相关系数应大于 0.999。每批样品（≤20 个）应测定一个标准系列中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在±10%以内。否则，需重新绘制标准曲线。

（3）平行双样

六家实验室验证结果表明，本标准测定空白加标样品和地表水加标样品的相对标准偏差小于等于 10%，测定工业废水样品的室间相对标准偏差小于等于 22%。

因此，本标准规定每批样品应至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 时，应至少测定一对平行双样。测定结果的相对偏差应≤25%。

（4）基体加标

六家实验室验证结果表明，三种不同类型工业废水样品的加标回收率最终值范围为73.5%～123%。

因此，本标准规定每批样品应至少测定5%的基体加标样品，样品数量少于20个时，应至少测定一个基体加标样品，加标回收率应为70%～130%。

7 与开题报告的差异性说明

开题论证会上，本标准名称由《水质 萘酚类的测定 液相色谱法》修改为《水质 萘酚的测定 高效液相色谱法》，确定目标化合物为1-萘酚和2-萘酚。

8 标准实施建议

六家实验室方法验证结果表明，该方法灵敏度高、专属性好、可操作性强，方法的各项性能指标，均能够满足相关环境保护标准要求，不仅可作为《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）的配套方法，也可以作为地表水、地下水环境质量和其他行业的污水排放状况的调查、监测的储备方法在全国推广使用。

9 参考文献

[1] Preuss R 等《在线净化柱-扫描液相色谱-荧光检测器分离测定人体尿液中的1-萘酚和2-萘酚》2004,801（2）：307-316。

[2] Hernández Lápez. M 等《同步衍生室温磷光光度法测定1-萘酚和2-萘酚》Talanta,1999,49（3）。

[3] 李磊.水中酚类化合物的高效液相色谱-直接荧光检测方法研究.四川大学硕士论文2007.05.01。

[4] 杨彤.高效液相色谱法同时测定水中的α-萘酚和β-萘酚.广州化工.2012.40（7）。

[5] 于成峰.高效液相色谱法测定染发剂中的α-萘酚.化学世界.2000年第2期.101-103。

[6] 王英等 高效液相色谱-紫外检测器法测定尿中的α-萘酚、β-萘酚和1-羟基芘 中国卫生检验杂志 2009,19（3）。

[7] 刘美君等，双波长紫外分光光度法同时测定α-萘酚和β-萘酚的含量。郑州大学学报(自然科学版): 1990年22（2）。

[8] 胡敬田等 荧光同步扫描双波长标准加入法同时测定α-萘酚和β-萘酚 分析化学研究简报第24卷第9期1996.9。

[9] 刘波涛等 红外光谱法同时测定α-萘酚和β-萘酚 郑州大学学报 1993年03期。

[10] 王炎等 同时测定α-萘酚和β-萘酚的毛细管区带电泳法 分析测试学报 2006年06期。

[11] 高珊珊.水环境中α-萘酚和β-萘酚的免疫检测方法研究 华东大学.硕士研究论文.07.12.01。

[12] 张华之等，现代有机波谱分析，化学工业出版社，高等学校化工研究类研究生教学用书，2005年8月。

[13] 甘日华，中国卫生监督杂质，WHO 和世界主要国家生活饮用水卫生标准介绍，2007 年第 14 卷第五期。
[14] 世界卫生组织著，上海市供水调度监测中心 上海交通大学译， 饮用水水质准则 第四版，上海交通大学出版社，2014 年 12 月。
[15] 金银龙主编，GB 5749-2006 《生活饮用水卫生标准》释义，中国标准出版社，2007 年 6 月 1 日。

附件一

方法验证报告

方法名称：　水质　萘酚的测定　高效液相色谱法

项目主编单位：辽宁北方环境检测技术有限公司

验证单位：辽宁省环境监测实验中心、青岛市环境监测中心站、大连市环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、沈阳泽尔检测服务有限公司。

项目负责人及职称：王玉平　（教授级高工）

通讯地址：沈阳市浑南区双园路 30 甲-2 号　电话：13332402618　13940097885

报告编写人及职称：许闻浩（助理工程师）、王玉平（教授级高工）

报 告 日 期：2017 年 12 月 15 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，《水质 萘酚的测定 高效液相色谱法》组织六家有资质的实验室进行方法验证。分别为 1-沈阳市环境监测中心站、2-青岛市环境监测中心站、3-沈阳泽尔检测服务有限公司、4-辽宁省环境监测实验中心、5-辽阳市环境监测中心站和 6-鞍山市环境监测中心站和。其中包括省级监测中心站 1 家，市级环境监测中心站 4 家，社会化第三方检测机构 1 家。

参加验证人员具体情况见表 1-1；方法验证使用的主要仪器设备情况见表 1-2；试剂和材料情况见表 1-3。

表 1-1 参加验证人员基本情况登记表

实验室编号	实验室名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限
1	沈阳市环境监测中心站	祝琳琳	女	36	工程师	化学	7
2	青岛市环境监测中心站	张丽丽	女	26	硕士研究生	环境科学与工程	1
3	沈阳泽尔检测服务有限公司	高 丽	女	35	检测员	化学	11
4	辽宁省环境监测实验中心	徐天赐	男	31	工程师	分析化学	5
5	辽阳市环境监测中心站	单程楠	女	34	工程师	环境科学	7
6	鞍山市环境监测中心站	孙洪峰	男	33	工程师	分析化学	8

表 1-2 使用的仪器情况登记表

实验室编号	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
1	高效液相色谱仪	Waters E2695	C15SM7502A	良好
	液相色谱柱	Waters Sunfire C_{18} 250mm*4.6mm*5μm	01703510713810	良好
	真空固相萃取装置	Elu Vac	39188009	良好
2	高效液相色谱仪	安捷伦 1260	DEABC00456	良好
	液相色谱柱	Agilent ZORBAX SB-C_{18} 250mm*4.6mm*5μm	USCL035871	良好
	真空固相萃取装置	GL Science	—	良好
3	高效液相色谱仪	UltiMate 3000	8132975/8128558	良好
	液相色谱柱	Thermo Hypersil SAX	10582490	良好

实验室编号	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
		250mm*4.6mm*5μm		
	真空固相萃取装置	HSE-12B	HSE-17-136	良好
4	高效液相色谱仪	Ultimate 3000	8045132/8077186	良好
	液相色谱柱	Thermo C_{18} 250mm*4.6mm*5μm	01801174	良好
	真空固相萃取装置	CNW 12position	H5420001	良好
5	高效液相色谱仪	Agilent1200	DE90950555	良好
	液相色谱柱	安捷伦 EclipseXDB-C_{18} 150mm*4.6mm*5μm	USKH037158	良好
	真空固相萃取装置	Supelco	—	良好
6	高效液相色谱仪	LC-20AT	L20154300902CD	良好
	液相色谱柱	Agilent ZORBAX SB-C_{18} 250mm*4.6mm*5μm	USF0065272	良好
	真空固相萃取装置	Supelco	--	良好

表 1-3　使用的试剂和材料登记表

实验室编号	名称	规格	厂家
1	乙腈	色谱纯	DiKma
	甲醇	色谱纯	DiKma
	抗坏血酸	优级纯	天津市津科精细化工研究所
	盐酸	优级纯	天津市风船化学试剂科技有限公司
	C_{18} 固相萃取柱	500mg/6mL	Agela Technologies
2	乙腈	色谱纯	Fisher Chemical
	甲醇	色谱纯	TEDIA
	抗坏血酸	优级纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
	盐酸	优级纯	国药集团化学试剂有限公司
	C_{18} 固相萃取柱	500mg/6mL	OMNI（欧姆尼科技）
3	乙腈	色谱纯	德国默克
	甲醇	色谱纯	德国默克
	抗坏血酸	优级纯	天津市光复精细化工研究所
	盐酸	优级纯	国药集团化学试剂有限公司
	C_{18} 固相萃取柱	500mg/6mL	OMNI（欧姆尼科技）

4	乙腈	色谱纯	Sigma
	甲醇	色谱纯	Sigma
	抗坏血酸	优级纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
	盐酸	优级纯	国药集团化学试剂有限公司
	C_{18} 固相萃取柱	500mg/6mL	speone™
5	乙腈	HPLC 级	百灵威
	甲醇	农残级	百灵威
	抗坏血酸	分析纯	天津光复精细化工研究所
	盐酸	优级纯	沈阳化学试剂厂
	C_{18} 固相萃取柱	500mg/6mL	Biocomma
6	乙腈	色谱纯	DiKma
	甲醇	色谱纯	DiKma
	抗坏血酸	优级纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
	盐酸	优级纯	北京化工厂
	C_{18} 固相萃取柱	500mg/6mL	Biocomma

1.2 方法检出限测定下限测试数据

表 1-4 方法检出限测定下限测试数据表

验证单位：沈阳市环境监测中心站（01）

测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		萃取 50.0 ml			萃取 10.0 ml		
		1-萘酚（425 nm）	2-萘酚（425 nm）	2-萘酚（360 nm）	1-萘酚（425 nm）	2-萘酚（425 nm）	2-萘酚（360 nm）
测定结果（μg/L）	1	1.02	1.02	0.041	4.82	3.75	0.292
	2	0.960	0.876	0.046	4.27	4.13	0.301
	3	0.978	0.948	0.040	4.66	3.95	0.330
	4	0.824	0.874	0.039	4.12	3.90	0.298
	5	1.08	0.988	0.044	4.28	4.65	0.246
	6	1.08	0.906	0.039	4.18	4.08	0.297
	7	0.940	0.834	0.042	3.95	3.99	0.269
平均值 $\overline{x_1}$（μg/L）		0.983	0.921	0.042	4.32	4.06	0.290
标准偏差 S_1（μg/L）		0.089	0.067	0.0027	0.31	0.29	0.027
t值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限（μg/L）		0.3	0.2	0.009	1	0.9	0.08
测定下限（μg/L）		1.2	0.8	0.036	4	3.6	0.32
平均值/检出限		3.5	4.4	4.7	4.5	4.5	3.5

表 1-5　方法检出限测定下限测试数据表

验证单位：青岛市环境监测中心站（02）

测试日期：2017 年 9 月 1 日-14 日

平行样品编号		萃取 50.0 ml			萃取 10.0 ml		
		1-萘酚（425 nm）	2-萘酚（425 nm）	2-萘酚（360 nm）	1-萘酚（425 nm）	2-萘酚（425 nm）	2-萘酚（360 nm）
测定结果（μg/L）	1	1.15	1.02	0.048	4.65	4.56	0.248
	2	1.04	1.16	0.054	4.41	5.00	0.224
	3	1.17	1.07	0.052	4.34	4.54	0.231
	4	1.08	1.16	0.047	4.65	4.48	0.209
	5	1.27	1.29	0.053	5.24	5.02	0.226
	6	1.06	1.05	0.054	5.00	5.07	0.218
	7	1.07	1.07	0.046	4.61	4.31	0.204
平均值 $\overline{x_2}$（μg/L）		1.12	1.12	0.051	4.70	4.71	0.223
标准偏差 S_2（μg/L）		0.080	0.091	0.0034	0.32	0.31	0.015
t值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限（μg/L）		0.3	0.3	0.01	1	1	0.05
测定下限（μg/L）		1.2	1.2	0.04	4	4	0.20
平均值/检出限		4.4	3.9	4.7	4.7	4.9	4.9

表 1-6　方法检出限测定下限测试数据表

验证单位：沈阳泽尔检测服务有限公司(03)

测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		萃取 50.0 ml			萃取 10.0 ml		
		1-萘酚（425 nm）	2-萘酚（425 nm）	2-萘酚（360 nm）	1-萘酚（425 nm）	2-萘酚（425 nm）	2-萘酚（360 nm）
测定结果（μg/L）	1	0.794	0.854	0.054	4.02	4.08	0.305
	2	0.698	0.734	0.053	4.23	4.41	0.243
	3	0.726	0.744	0.055	3.85	4.20	0.242
	4	0.704	0.822	0.0053	3.71	3.98	0.250
	5	0.724	0.790	0.044	4.10	3.95	0.243
	6	0.786	0.836	0.048	3.58	3.79	0.254
	7	0.828	0.902	0.050	4.22	4.71	0.252
平均值 $\overline{x_3}$（μg/L）		0.751	0.812	0.051	3.96	4.16	0.256
标准偏差 S_3（μg/L）		0.051	0.060	0.0041	0.25	0.31	0.022
t值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限（μg/L）		0.2	0.2	0.02	0.8	1	0.07

平行样品编号	萃取 50.0 ml			萃取 10.0 ml		
	1-萘酚（425 nm）	2-萘酚（425 nm）	2-萘酚（360 nm）	1-萘酚（425 nm）	2-萘酚（425 nm）	2-萘酚（360 nm）
测定下限（μg/L）	0.8	0.8	0.08	3.2	4	0.28
平均值/检出限	3.8	4.1	2.6	5.0	4.2	3.7

表 1-7　方法检出限测定下限测试数据

验证单位：辽宁省环境监测实验中心（04）

测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		萃取 50.0 ml			萃取 10.0 ml		
		1-萘酚（425 nm）	2-萘酚（425 nm）	2-萘酚（360 nm）	1-萘酚（425 nm）	2-萘酚（425 nm）	2-萘酚（360 nm）
测定结果（μg/L）	1	1.04	0.942	0.050	4.29	5.01	0.205
	2	1.02	0.928	0.052	4.43	5.29	0.222
	3	0.996	0.880	0.046	4.53	5.00	0.235
	4	0.878	0.852	0.046	4.33	4.32	0.234
	5	0.860	0.814	0.043	4.86	5.10	0.233
	6	1.02	0.926	0.039	5.09	5.10	0.231
	7	1.08	0.980	0.048	4.55	5.01	0.275
平均值 $\overline{x_4}$（μg/L）		0.98	0.903	0.046	4.58	4.98	0.239
标准偏差 S_4（μg/L）		0.083	0.057	0.0043	0.29	0.31	0.017
t值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限（μg/L）		0.3	0.2	0.02	1	1	0.06
测定下限（μg/L）		1.2	0.8	0.08	4	4	0.12
平均值/检出限		3.3	4.5	2.3	4.6	5.0	4.0

1-8　方法检出限测定下限测试数据表

验证单位：辽阳市环境监测中心站（05）

测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		萃取 50.0 ml			萃取 10.0 ml		
		1-萘酚（425 nm）	2-萘酚（425 nm）	2-萘酚（360 nm）	1-萘酚（425 nm）	2-萘酚（425 nm）	2-萘酚（360 nm）
测定结果（μg/L）	1	1.03	0.995	0.032	4.89	4.88	0.247
	2	0.873	1.08	0.055	6.13	4.99	0.227
	3	0.901	1.01	0.044	4.92	4.26	0.272
	4	0.988	1.00	0.045	5.13	4.96	0.250
	5	0.784	0.990	0.051	4.49	5.54	0.272
	6	0.774	0.951	0.053	4.46	4.17	0.250

平行样品编号		萃取 50.0 ml			萃取 10.0 ml		
		1-萘酚（425 nm）	2-萘酚（425 nm）	2-萘酚（360 nm）	1-萘酚（425 nm）	2-萘酚（425 nm）	2-萘酚（360 nm）
	7	0.892	1.06	0.058	4.91	5.46	0.268
平均值 $\overline{x_5}$（μg/L）		0.892	1.01	0.048	5.00	4.89	0.255
标准偏差 S_5（μg/L）		0.095	0.045	0.0087	0.56	0.53	0.017
t值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限（μg/L）		0.3	0.2	0.03	2	2	0.06
测定下限（μg/L）		1.2	0.8	0.09	8	8	0.24
平均值/检出限		3.0	5.1	1.6	2.5	2.4	4.3

表 1-9　方法检出限测定下限测试数据表

验证单位：鞍山市环境监测中心站（06）

测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		萃取 50.0 ml			萃取 10.0 ml		
		1-萘酚（425 nm）	2-萘酚（425 nm）	2-萘酚（360 nm）	1-萘酚（425 nm）	2-萘酚（425 nm）	2-萘酚（360 nm）
测定结果（μg/L）	1	1.01	0.910	0.056	6.06	4.07	0.257
	2	1.03	0.932	0.036	5.65	4.81	0.272
	3	1.05	0.960	0.039	6.03	4.08	0.219
	4	1.01	0.936	0.042	6.18	4.65	0.263
	5	1.04	0.996	0.057	6.09	5.46	0.340
	6	0.896	0.974	0.047	6.04	4.38	0.306
	7	0.978	0.958	0.053	5.80	4.74	0.277
平均值 $\overline{x_6}$（μg/L）		1.01	0.952	0.044	5.97	4.60	0.276
标准偏差 S_6（μg/L）		0.027	0.028	0.0079	0.185	0.49	0.038
t值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限（μg/L）		0.09	0.09	0.03	0.6	2	0.2
测定下限（μg/L）		0.36	0.36	0.12	2.4	8	0.8
平均值/检出限		11.2	10.6	1.5	9.9	2.3	1.4

1.3　方法精密度和准确度测试数据

六家实验室对含 1-萘酚和 2-萘酚浓度为 10.0 μg/L、500 μg/L 和 9.00 mg/L 的统一空白加标样品，进行了 6 次重复测定（取样体积为 10.0 ml），其结果如表 1-10～表 1-15：

表 1-10　空白加标样品精密度测试数据（取样体积 10.0 ml）

验证单位：沈阳市环境监测中心站（01）

测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚		
		低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）	低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）
测定结果	1	8.98	482	8.74	8.51	475	9.03
	2	8.34	481	8.80	8.90	477	9.00
	3	8.83	482	8.70	9.55	475	8.94
	4	8.49	478	8.76	8.66	472	8.97
	5	8.54	478	8.52	9.32	476	8.83
	6	8.18	477	8.74	8.53	474	9.00
平均值 $\overline{x_1}$		8.56	480	8.71	8.91	475	8.96
标准偏差 S_1		0.229	2.25	0.099	0.435	1.72	0.071
相对标准偏差 RSD_1（%）		3.5	0.47	1.1	4.9	0.36	0.79

表 1-11　空白加标样品精密度测试数据（取样体积 10.0 ml）

验证单位：青岛市环境监测中心站（02）

测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚		
		低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）	低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）
测定结果	1	9.60	468	8.99	9.20	461	8.73
	2	9.42	474	8.60	9.02	472	8.87
	3	9.01	481	8.63	8.61	475	8.68
	4	9.23	482	8.74	8.83	462	8.87
	5	9.12	484	8.68	8.72	472	8.74
	6	9.32	476	8.85	8.92	473	8.91
平均值 $\overline{x_2}$		9.28	478	8.75	8.88	469	8.80
标准偏差 S_2		0.212	5.87	0.15	0.212	5.91	0.095
相对标准偏差 RSD_2（%）		2.3	1.2	1.7	2.4	1.3	1.1

表 1-12　空白加标样品精密度测试数据（取样体积 10.0 ml）

验证单位：沈阳泽尔检测服务有限公司(03)
测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚		
		低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）	低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）
测定结果	1	8.60	440	7.90	8.77	443	8.42
	2	8.75	453	7.98	9.04	455	8.47
	3	8.87	453	7.91	8.95	453	8.40
	4	8.83	463	7.97	8.64	464	8.42
	5	8.88	462	7.83	8.55	463	8.33
	6	8.75	469	7.98	8.59	465	8.43
平均值 $\overline{x_3}$		8.78	457	7.93	8.76	457	8.41
标准偏差 S_3		0.105	10.3	0.062	0.201	8.54	0.047
相对标准偏差 RSD_3（%）		1.2	2.3	0.78	2.3	1.9	0.56

表 1-13　空白加标样品精密度测试数据（取样体积 10.0 ml）

验证单位：辽宁省环境实验中心（04）
测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚		
		低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）	低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）
测定结果	1	9.00	443	7.42	10.2	493	7.39
	2	9.06	438	7.45	10.5	493	7.39
	3	8.98	424	7.44	10.3	491	7.39
	4	9.04	443	7.52	10.1	490	7.45
	5	8.89	441	7.48	10.2	488	7.39
	6	9.03	441	7.54	10.4	490	7.46
平均值 $\overline{x_4}$		9.00	438	7.48	10.3	491	7.41
标准偏差 S_4		0.061	7.3	0.047	0.15	1.9	0.034
相对标准偏差 RSD_4（%）		0.68	1.7	0.63	1.4	0.40	0.46

表 1-14　空白加标样品精密度测试数据（取样体积 10.0 ml）

验证单位：辽阳市环境监测中心站（05）
测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚		
		低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）	低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）
测定结果	1	10.8	485	8.93	9.78	488	9.15
	2	11.6	490	8.95	9.74	497	9.23
	3	10.4	490	9.18	9.52	490	9.05
	4	10.7	494	8.99	9.41	494	9.31
	5	11.5	487	8.97	10.3	487	9.18
	6	11.9	489	9.02	10.8	484	9.18
平均值 $\overline{x_5}$		11.1	489	9.01	9.92	490	9.18
标准偏差 S_5		0.59	3.2	0.090	0.51	4.8	0.086
相对标准偏差 RSD_5（%）		5.3	0.64	1.0	5.2	0.98	0.94

表 1-15　空白加标样品精密度测试数据（取样体积 10.0 ml）

验证单位：鞍山市环境监测中心站（06）
测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚		
		低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）	低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）
测定结果	1	10.3	562	8.44	10.6	521	8.31
	2	8.68	572	8.73	11.8	523	8.53
	3	10.3	496	8.80	11.7	503	8.63
	4	11.4	486	8.89	12.1	427	8.62
	5	9.34	480	8.71	8.68	499	7.55
	6	9.50	465	8.11	8.69	502	8.64
平均值 $\overline{x_6}$		9.90	510	8.61	10.6	495	8.38
标准偏差 S_6		0.933	45.3	0.289	1.56	35.4	0.425
相对标准偏差 RSD_6（%）		9.4	8.9	3.4	15	7.1	5.1

六家实验室对含 1-萘酚和 2-萘酚浓度为 2.00 μg/L、100 μg/L 和 1.00 mg/L 的统一空白加标样品，进行了 6 次重复测定（取样体积为 50.0 ml），其结果如表 1-16～表 1-21：

表 1-16　空白加标样品精密度测试数据（取样体积 50.0 ml 样品）

验证单位：沈阳市环境监测中心站（01）

测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚		
		低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）	低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）
测定结果	1	2.01	103	1.04	1.89	102	1.08
	2	1.99	102	1.04	1.98	102	1.07
	3	2.04	97.9	1.03	2.00	98.2	1.08
	4	2.07	97.5	1.03	2.08	97.9	1.07
	5	2.06	96.4	1.05	1.92	97.2	1.09
	6	2.06	96.8	1.04	2.05	97.6	1.09
平均值 $\overline{x_1}$		2.04	98.9	1.04	1.99	99.2	1.08
标准偏差 S_1		0.0319	2.83	0.0075	0.0731	2.23	0.0089
相对标准偏差 RSD_1（%）		1.56	2.9	0.72	3.68	2.3	0.82

表 1-17　空白加标样品精密度测试数据（取样体积 50.0 ml）

验证单位：青岛市环境监测中心站（02）

测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚		
		低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）	低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）
测定结果	1	1.87	121	1.10	1.95	78.5	1.11
	2	1.84	119	1.10	1.87	78.4	1.11
	3	1.82	118	1.03	1.93	81.2	1.03
	4	1.91	122	1.03	1.99	80.9	1.03
	5	1.97	122	0.964	1.97	80.3	0.973
	6	1.99	120	0.951	1.93	80.6	0.965
平均值 $\overline{x_2}$		1.90	120	1.03	1.939	80.0	1.04
标准偏差 S_2		0.0690	1.74	0.064	0.0402	1.24	0.063
相对标准偏差 RSD_2（%）		3.62	1.44	6.21	2.07	1.56	6.06

表 1-18　空白加标样品的精密度测试数据（取样体积 50.0 ml）

验证单位：沈阳泽尔检测服务有限公司(03)
测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚		
		低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）	低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）
测定结果	1	1.77	97.5	0.961	1.84	98.4	0.962
	2	1.71	97.9	0.977	1.84	99.2	0.977
	3	1.76	99.7	1.00	1.88	98.7	0.999
	4	1.80	100	0.975	1.93	98.9	0.987
	5	1.83	98.9	0.971	1.83	97.8	0.978
	6	1.78	97.7	0.973	1.86	97.5	0.985
平均值 $\overline{x_3}$		1.78	98.6	0.977	1.86	98.4	0.981
标准偏差 S_3		0.040	1.07	0.013	0.036	0.655	0.012
相对标准偏差 RSD_3（%）		2.2	1.1	1.3	1.9	0.67	1.3

表 1-19　空白加标样品的精密度测试数据（取样体积 50.0 ml）

验证单位：辽宁省环境实验中心（04）
测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚		
		低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）	低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）
测定结果	1	1.93	97.4	1.00	1.94	97.0	0.954
	2	1.97	96.0	0.988	1.92	94.4	0.942
	3	1.82	98.4	0.934	1.79	92.0	0.889
	4	1.97	99.2	0.983	1.98	96.6	0.936
	5	1.88	98.8	0.967	1.87	94.0	0.919
	6	2.00	100.0	0.955	1.97	97.8	0.909
平均值 $\overline{x_4}$		1.91	98.0	0.971	1.90	94.8	0.925
标准偏差 S_4		0.067	1.42	0.024	0.071	2.2	0.024
相对标准偏差 RSD_4（%）		3.5	1.4	2.5	3.7	2.3	2.6

表 1-20　空白加标样品精密度测试数据（取样体积 50.0 ml）

验证单位：辽阳市环境监测中心站（05）
测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚		
		低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）	低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）
测定结果	1	1.92	97.3	1.03	1.96	97.7	1.03
	2	1.66	98.3	1.04	1.86	97.8	1.06
	3	1.71	98.4	1.04	1.80	97.2	1.06
	4	1.65	99.3	1.04	1.97	97.3	1.06
	5	1.82	98.7	1.05	2.00	97.2	1.05
	6	1.70	98.2	1.05	1.85	99.9	1.06
平均值 $\overline{x_5}$		1.74	98.4	1.04	1.91	97.8	1.05
标准偏差 S_5		0.103	0.654	0.0075	0.079	1.03	0.012
相对标准偏差 RSD_5（%）		5.9	0.66	0.72	4.1	1.1	1.2

表 1-21　空白加标样品精密度测试数据（取样体积 50.0 ml）

验证单位：鞍山市环境监测中心站（06）
测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚		
		低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）	低浓度（μg/L）	中浓度（μg/L）	高浓度（mg/L）
测定结果	1	2.27	106	1.05	2.13	105	1.05
	2	2.27	100	1.00	2.08	96	1.00
	3	2.26	86	1.01	2.06	89	1.02
	4	2.20	98	1.06	2.22	104	1.06
	5	2.14	98	1.09	2.14	92	1.09
	6	2.19	93	1.02	2.20	85	1.03
平均值 $\overline{x_6}$		2.22	97	1.04	2.14	95	1.04
标准偏差 S_6		0.053	6.77	0.034	0.063	8.08	0.032
相对标准偏差 RSD_6（%）		2.4	7.0	3.3	2.9	8.5	3.1

六家实验室对 1-萘酚加标浓度为 10.0 μg/L 和 500 μg/L，2-萘酚加标浓度为 0.40 μg/L、10.0 μg/L 和 500 μg/L 的地表水样品，进行了 6 次重复测定（取样体积为 10.0 ml），其结果如表 1-22～表 1-27：

表 1-22　地表水样品精密度和准确度测试数据（取样体积 10.0 ml）

验证单位：沈阳市环境监测中心站（01）

测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚			
		原样品	加标中浓度	加标高浓度	原样品	加标低浓度*	加标中浓度	加标高浓度
测定结果（μg/L）	1	ND	8.56	523	ND	0.381	8.64	518
	2	ND	8.08	518	ND	0.375	8.84	518
	3	ND	8.96	522	ND	0.382	8.25	518
	4	ND	9.09	513	ND	0.387	8.37	511
	5	ND	8.92	523	ND	0.394	8.33	517
	6	ND	9.03	504	ND	0.340	8.38	508
平均值 $\overline{x_1}$（μg/L）		—	8.77	517	—	0.376	8.47	515
加标回收率 P_1（%）		—	87.7	103	—	94.0	84.7	103
标准偏差 S_1（μg/L）		—	0.387	7.52	—	0.019	0.224	4.38
相对标准偏差 RSD_1（%）		—	4.4	1.5	—	5.0	2.7	0.85

注 1：*为 360 nm 处的测定数据。

注 2：ND 表示未检出。

表 1-23　地表水样品精密度和准确度测试数据（取样体积 10.0 ml）

验证单位：青岛市环境监测中心站（02）

测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚			
		原样品	加标中浓度	加标高浓度	原样品	加标低浓度*	加标中浓度	加标高浓度
测定结果（μg/L）	1	ND	9.43	503	ND	0.397	8.93	498
	2	ND	10.0	499	ND	0.407	9.50	506
	3	ND	9.39	506	ND	0.408	8.89	508
	4	ND	10.2	494	ND	0.391	9.66	495
	5	ND	10.5	505	ND	0.406	9.96	501
	6	ND	10.3	495	ND	0.397	9.77	495
平均值 $\overline{x_2}$（μg/L）		ND	9.95	500	ND	0.401	9.45	501
加标回收率 P_2（%）		—	99.5	100	—	100	94.5	100
标准偏差 S_2（μg/L）		—	0.445	5.12	—	0.007	0.445	5.54
相对标准偏差 RSD_2（%）		—	4.47	1.02	—	1.73	4.70	1.11

注 1：*为 360 nm 处的测定数据。

注 2：ND 表示未检出。

表 1-24　地表水样品精密度和准确度测试数据（取样体积 10.0 ml）

验证单位：沈阳泽尔检测服务有限公司(03)

测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚			
		原样品	加标中浓度	加标高浓度	原样品	加标低浓度*	加标中浓度	加标高浓度
测定结果（μg/L）	1	ND	8.88	485	ND	0.335	9.25	495
	2	ND	8.50	496	ND	0.359	8.89	496
	3	ND	8.13	492	ND	0.356	8.51	498
	4	ND	8.98	492	ND	0.370	9.21	498
	5	ND	9.10	485	ND	0.347	9.18	491
	6	ND	9.05	494	ND	0.403	8.93	491
平均值 $\overline{x_3}$（μg/L）		ND	8.77	491	ND	0.362	9.00	495
加标回收率 P_3（%）		—	87.7	98.2	—	90.5	90.0	99.0
标准偏差 S_3（μg/L）		—	0.381	4.63	—	0.023	0.281	3.19
相对标准偏差 RSD_3（%）		—	4.3	0.94	—	6.4	3.1	0.64

注 1：*为 360 nm 处的测定数据。

注 2：ND 表示未检出。

表 1-25　地表水样品精密度和准确度测试数据（取样体积 10.0 ml）

验证单位：辽宁省环境实验中心（04）

测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚			
		原样品	加标中浓度	加标高浓度	原样品	加标低浓度*	加标中浓度	加标高浓度
测定结果（μg/L）	1	ND	9.16	469	ND	0.388	10.2	470
	2	ND	8.90	484	ND	0.406	10.0	476
	3	ND	9.06	482	ND	0.369	9.99	476
	4	ND	9.08	491	ND	0.409	10.1	483
	5	ND	9.19	491	ND	0.399	10.0	484
	6	ND	9.07	486	ND	0.364	10.1	480
平均值 $\overline{x_4}$（μg/L）		—	9.08	484	—	0.389	10.1	478
加标回收率 P_4（%）		—	90.8	96.8	—	97.3	101	95.6
标准偏差 S_4（μg/L）		—	0.101	8.13	—	0.019	0.083	5.23
相对标准偏差 RSD_4（%）		—	1.1	1.7	—	4.9	0.82	1.1

注 1：*为 360 nm 处的测定数据。

注 2：ND 表示未检出。

表 1-26　地表水样品精密度和准确度测试数据（取样体积 10.0 ml）

验证单位：辽阳市环境监测中心站（05）

测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚			
		原样品	加标中浓度	加标高浓度	原样品	加标低浓度*	加标中浓度	加标高浓度
测定结果（μg/L）	1	ND	9.36	492	ND	0.335	9.22	510
	2	ND	9.51	483	ND	0.326	10.1	474
	3	ND	10.5	486	ND	0.366	9.91	490
	4	ND	9.94	486	ND	0.350	9.86	493
	5	ND	9.48	494	ND	0.428	8.80	504
	6	ND	10.2	498	ND	0.382	9.07	508
平均值 $\overline{x_5}$（μg/L）		ND	9.83	490	ND	0.364	9.49	496
加标回收率 P_5（%）		—	98.3	98.0	—	91.1	94.9	99.3
标准偏差 S_5（μg/L）		—	0.45	5.9	—	0.037	0.53	14
相对标准偏差 RSD_5（%）		—	4.6	1.2	—	10	5.6	2.7

注 1：*为 360 nm 处的测定数据。

注 2：ND 表示未检出。

表 1-27　地表水样品精密度和准确度测试数据（取样体积 10.0 ml）

验证单位：鞍山市环境监测中心站（06）

测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚			
		原样品	加标中浓度	加标高浓度	原样品	加标低浓度*	加标中浓度	加标高浓度
测定结果（μg/L）	1	ND	10.1	483	ND	0.359	10.9	506
	2	ND	9.74	482	ND	0.366	10.2	514
	3	ND	11.3	483	ND	0.391	9.55	504
	4	ND	9.52	401	ND	0.361	10.9	517
	5	ND	9.73	412	ND	0.384	8.78	516
	6	ND	8.14	410	ND	0.444	9.21	483
平均值 $\overline{x_6}$（μg/L）		ND	9.76	445	ND	0.384	9.92	507
加标回收率 P_6（%）		—	97.6	89.0	—	96.0	99.2	101.3
标准偏差 S_6（μg/L）		—	1.02	41.2	—	0.032	0.88	12.8
相对标准偏差 RSD_6（%）		—	11	9.3	—	8.3	8.9	2.5

注 1：*为 360 nm 处的测定数据。

注 2：ND 表示未检出。

六家实验室对 1-萘酚加标浓度为 2.00 μg/L 和 100 μg/L，2-萘酚加标浓度为 0.10 μg/L、2.00 μg/L 和 100 μg/L 的地表水样品，进行了 6 次重复测定（取样体积为 50 ml），其结果如表 1-28～表 1-33：

表 1-28　地表水样品精密度和准确度测试数据（取样体积 50.0 ml）

验证单位：沈阳市环境监测中心站（01）
测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚			
		原样品	加标中浓度	加标高浓度	原样品	加标低浓度*	加标中浓度	加标高浓度
测定结果（μg/L）	1	ND	2.08	99.8	ND	0.082	2.09	100
	2	ND	2.13	98.8	ND	0.089	2.13	100
	3	ND	2.15	98.5	ND	0.086	1.90	100
	4	ND	2.02	98.4	ND	0.080	1.90	101
	5	ND	2.09	95.9	ND	0.085	2.06	97.5
	6	ND	2.16	95.8	ND	0.088	1.96	97.5
平均值 $\overline{x_1}$（μg/L）		—	2.10	97.9	—	0.085	2.01	99.3
加标回收率 P_1（%）		—	105	97.9	—	85.0	100	99.3
标准偏差 S_1（μg/L）		—	0.052	1.64	—	0.003	0.100	1.47
相对标准偏差 RSD_1（%）		—	2.5	1.7	—	4.1	5.0	1.5

注 1：*为 360 nm 处的测定数据。
注 2：ND 表示未检出。

表 1-29　地表水样品精密度和准确度测试数据（取样体积 50.0 ml）

验证单位：青岛市环境监测中心站（02）
测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚			
		原样品	加标中浓度	加标高浓度	原样品	加标低浓度*	加标中浓度	加标高浓度
测定结果（μg/L）	1	ND	1.99	96.8	ND	0.105	2.00	98.1
	2	ND	1.77	102	ND	0.096	1.94	102
	3	ND	2.04	99.9	ND	0.106	2.00	98.6
	4	ND	1.99	100	ND	0.101	1.96	100
	5	ND	2.05	102	ND	0.098	1.98	102
	6	ND	2.01	97.4	ND	0.102	1.99	98.5
平均值 $\overline{x_2}$（μg/L）		ND	1.98	99.7	ND	0.101	1.98	100
加标回收率 P_2（%）		—	99.0	99.7	—	101	99.0	100
标准偏差 S_2（μg/L）		—	0.104	2.17	—	0.0040	0.0218	1.77
相对标准偏差 RSD_2（%）		—	5.27	2.18	—	3.91	1.10	1.77

注 1：*为 360 nm 处的测定数据。
注 2：ND 表示未检出。

表 1-30　地表水样品精密度和准确度测试数据（取样体积 50.0 ml）

验证单位：沈阳泽尔检测服务有限公司(03)

测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚			
		原样品	加标中浓度	加标高浓度	原样品	加标低浓度*	加标中浓度	加标高浓度
测定结果（μg/L）	1	ND	1.85	97.7	ND	0.101	1.91	97.7
	2	ND	1.80	99.6	ND	0.096	1.94	98.5
	3	ND	1.79	97.1	ND	0.100	1.96	98.7
	4	ND	1.96	98.6	ND	0.094	1.99	99.0
	5	ND	1.75	99.3	ND	0.099	1.89	99.8
	6	ND	1.78	98.7	ND	0.090	1.91	98.3
平均值 $\overline{x_3}$（μg/L）		ND	1.82	98.5	ND	0.097	1.93	98.7
加标回收率 P_3（%）		—	91.0	98.5	—	97.0	96.5	98.7
标准偏差 S_3（μg/L）		—	0.075	0.95	—	0.0042	0.037	0.71
相对标准偏差 RSD_3（%）		—	4.1	0.96	—	4.3	1.9	0.72

注 1：*为 360 nm 处的测定数据。

注 2：ND 表示未检出。

表 1-31　地表水样品精密度和准确度测试数据（取样体积 50.0 ml）

验证单位：辽宁省环境实验中心（04）

测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚			
		原样品	加标中浓度	加标高浓度	原样品	加标低浓度*	加标中浓度	加标高浓度
测定结果（μg/L）	1	ND	2.16	98.2	ND	0.093	2.00	92.4
	2	ND	1.98	96.6	ND	0.094	1.88	97.6
	3	ND	1.96	98.4	ND	0.095	1.98	95.8
	4	ND	1.83	97.0	ND	0.097	1.80	96.6
	5	ND	1.98	98.0	ND	0.095	1.97	96.8
	6	ND	2.02	94.4	ND	0.098	1.93	91.6
平均值 $\overline{x_4}$（μg/L）		ND	1.99	97.1	ND	0.095	1.93	95.1
加标回收率 P_4（%）		—	99.5	97.1	—	95.0	96.5	95.1
标准偏差 S_4（μg/L）		—	0.106	1.50	—	0.002	0.075	2.51
相对标准偏差 RSD_4（%）		—	5.3	1.5	—	2.1	3.9	2.6

注 1：*为 360 nm 处的测定数据。

注 2：ND 表示未检出。

表 1-32　地表水样品精密度和准确度测试数据（取样体积 50.0 ml）

验证单位：辽阳市环境监测中心站（05）

测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚			
		原样品	加标中浓度	加标高浓度	原样品	加标低浓度*	加标中浓度	加标高浓度
测定结果（μg/L）	1	ND	1.97	91.8	ND	0.0889	1.77	95.1
	2	ND	1.99	93.5	ND	0.0918	1.72	96.3
	3	ND	1.73	91.7	ND	0.0799	1.73	96.81
	4	ND	1.92	92.4	ND	0.0780	1.69	95.3
	5	ND	1.97	90.8	ND	0.0768	1.67	90.7
	6	ND	1.83	91.1	ND	0.0855	1.79	94.8
平均值 $\overline{x_5}$（μg/L）		ND	1.90	91.9	ND	0.0835	1.73	94.8
加标回收率 P_5（%）		—	95.1	91.9	—	83.5	86.4	94.8
标准偏差 S_5（μg/L）		—	0.099	0.99	—	0.0062	0.048	2.2
相对标准偏差 RSD_5（%）		—	5.2	1.1	—	7.4	2.8	2.3

注 1：*为 360 nm 处的测定数据。

注 2：ND 表示未检出。

表 1-33　地表水样品精密度和准确度测试数据（取样体积 50.0 ml）

验证单位：鞍山市环境监测中心站（06）

测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		1-萘酚			2-萘酚			
		原样品	加标中浓度	加标高浓度	原样品	加标低浓度*	加标中浓度	加标高浓度
测定结果（μg/L）	1	ND	2.18	114	ND	0.096	2.36	115
	2	ND	2.59	116	ND	0.121	2.23	118
	3	ND	1.91	118	ND	0.097	2.49	120
	4	ND	2.42	118	ND	0.131	2.44	120
	5	ND	2.30	119	ND	0.132	2.50	121
	6	ND	2.56	116	ND	0.109	2.51	119
平均值 $\overline{x_6}$（μg/L）		ND	2.33	117	ND	0.114	2.42	119
加标回收率 P_6（%）		—	116	117	—	114	121	119
标准偏差 S_6（μg/L）		—	0.26	2.0	—	0.016	0.11	2.1
相对标准偏差 RSD_6（%）		—	11	1.7	—	14	4.5	1.8

注 1：*为 360 nm 处的测定数据。

注 2：ND 表示未检出。

六家实验室对三种类型的工业废水样品，进行了 6 次重复测定，其结果如表 1-34～表 1-51：

表 1-34　萘酚生产废水排口出水精密度和准确度测试数据（取样体积 50.0 ml）

验证单位：沈阳市环境监测中心站（01）
测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚		2-萘酚	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果（μg/L）	1	37.4	81.6	1.00	1.91
	2	37.4	81.6	1.01	1.91
	3	39.2	79.2	1.05	1.92
	4	36.0	79.2	0.996	1.91
	5	36.8	78.0	0.985	1.88
	6	36.4	78.6	0.988	1.88
平均值 $\overline{x_1}$、$\overline{y_1}$（μg/L）		37.2	79.7	1.00	1.90
加标浓度 μ（μg/L）		50.0		1.00	
加标回收率 P_1（%）		85.0		90.0	
标准偏差 S_1（μg/L）		1.12	1.54	0.024	0.017
相对标准偏差 RSD_1（%）		3.0	1.9	2.4	0.89

表 1-35　萘酚生产废水排口出水精密度和准确度测试数据（取样体积 50.0 ml）

验证单位：青岛市环境监测中心站（02）
测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚		2-萘酚	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果（μg/L）	1	34.3	86.2	0.994	2.08
	2	34.7	86.0	0.987	2.07
	3	35.5	84.7	1.00	2.01
	4	34.9	84.7	0.995	2.01
	5	34.0	82.9	0.979	1.94
	6	33.9	81.4	0.979	1.94
平均值 $\overline{x_2}$、$\overline{y_2}$（μg/L）		34.6	84.0	0.988	2.00
加标浓度 μ（μg/L）		50.0		1.00	
加标回收率 P_2（%）		98.8		101	
标准偏差 S_2（μg/L）		0.593	1.61	0.0084	0.0499
相对标准偏差 RSD_2（%）		1.7	1.9	0.85	2.5

表 1-36　萘酚生产废水排口出水精密度和准确度测试数据（取样体积 50.0 ml）

验证单位：沈阳泽尔检测服务有限公司(03)

测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		1-萘酚		2-萘酚	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果（μg/L）	1	51.1	95.8	0.919	1.89
	2	53.4	95.6	0.933	1.87
	3	50.9	92.4	0.927	1.86
	4	52.2	96.4	0.928	1.91
	5	51.3	94.1	0.923	1.87
	6	51.9	94.0	0.920	1.86
平均值 $\overline{x_3}$、$\overline{y_3}$（μg/L）		51.8	94.7	0.925	1.88
加标浓度 μ（μg/L）		50.0		1.00	
加标回收率 P_3（%）		85.8		95.5	
标准偏差 S_3（μg/L）		0.925	1.49	0.0053	0.021
相对标准偏差 RSD_3（%）		1.8	1.6	0.58	1.1

表 1-37　萘酚生产废水排口出水精密度和准确度测试数据（取样体积 50.0 ml）

验证单位：辽宁省环境实验中心（04）

测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚		2-萘酚	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果（μg/L）	1	51.8	104	0.961	1.92
	2	55.0	104	0.977	1.93
	3	51.4	99.6	0.970	1.91
	4	53.4	104	0.971	1.97
	5	52.0	101	0.966	1.95
	6	52.8	103	0.963	1.89
平均值 $\overline{x_4}$、$\overline{y_4}$（μg/L）		52.7	103	0.968	1.93
加标浓度 μ（μg/L）		50.0		1.00	
加标回收率 P_4（%）		101		96.2	
标准偏差 S_4（μg/L）		1.32	1.88	0.0059	0.029
相对标准偏差 RSD_4（%）		2.5	1.8	0.61	1.5

表 1-38　萘酚生产废水排口出水精密度和准确度测试数据（取样体积 50.0 ml）

验证单位：辽阳市环境监测中心站（05）
测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		1-萘酚		2-萘酚	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果（μg/L）	1	59.6	121	0.998	1.98
	2	56.4	117	1.00	2.01
	3	65.0	103	0.989	2.02
	4	57.9	103	1.02	1.99
	5	74.5	119	1.01	2.01
	6	65.0	109	1.03	2.00
平均值 $\overline{x_5}$、$\overline{y_5}$（μg/L）		63.1	112	1.01	2.00
加标浓度 μ（μg/L）		50.0		1.00	
加标回收率 P_5（%）		97.8		99.0	
标准偏差 S_5（μg/L）		6.6	8.2	0.015	0.015
相对标准偏差 RSD_5（%）		11	7.4	1.5	0.75

表 1-39　萘酚生产废水排口出水精密度和准确度测试数据（取样体积 50.0 ml）

验证单位：鞍山市环境监测中心站（06）
测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		1-萘酚		2-萘酚	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果（μg/L）	1	51.4	95	0.817	1.63
	2	50.0	97	0.812	1.67
	3	49.2	84	0.806	1.67
	4	51.3	87	0.829	1.45
	5	50.6	93	0.828	1.49
	6	51.8	90	0.796	1.59
平均值 $\overline{x_6}$、$\overline{y_6}$（μg/L）		50.7	91	0.815	1.58
加标浓度 μ（μg/L）		50.0		1.00	
加标回收率 P_6（%）		80.6		76.5	
标准偏差 S_6（μg/L）		0.98	4.8	0.013	0.094
相对标准偏差 RSD_6（%）		1.9	5.3	1.6	5.9

表 1-40　2,3-酸生产母液精密度和准确度测试数据（取样体积 10.0 ml）

验证单位：沈阳市环境监测中心站（01）
测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚（μg/L）		2-萘酚（mg/L）	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果	1	42.0	100	2.75	7.94
	2	42.6	101	2.73	7.82
	3	42.8	94.0	2.75	7.84
	4	41.2	93.4	2.73	7.82
	5	42.9	92.9	2.79	7.84
	6	42.2	93.8	2.78	7.86
平均值 $\overline{x_1}$、$\overline{y_1}$		42.3	95.8	2.76	7.85
加标浓度 μ		50.0		5.00	
加标回收率 P_1（%）		107		102	
标准偏差 S_1		0.634	3.64	0.025	0.045
相对标准偏差 RSD_1（%）		1.5	3.8	0.91	0.57

表 1-41　2,3-酸生产母液精密度和准确度测试数据（取样体积 10.0 ml）

验证单位：青岛市环境监测中心站（02）
测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚（μg/L）		2-萘酚（mg/L）	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果	1	38.2	98.9	2.64	8.19
	2	40.0	99.8	2.64	8.17
	3	40.6	96.4	2.74	8.06
	4	41.3	95.3	2.75	8.06
	5	37.8	96.2	2.67	8.08
	6	38.5	96.8	2.64	8.14
平均值 $\overline{x_2}$、$\overline{y_2}$		39.4	97.2	2.68	8.12
加标浓度 μ		50.0		5.00	
加标回收率 P_2（%）		116		109	
标准偏差 S_2		1.43	1.74	0.052	0.058
相对标准偏差 RSD_2（%）		3.6	1.8	1.9	0.71

表 1-42　2,3-酸生产母液精密度和准确度测试数据（取样体积 10.0 ml）

验证单位：沈阳泽尔检测服务有限公司(03)
测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		1-萘酚（μg/L）		2-萘酚（mg/L）	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果	1	43.5	91.8	2.62	7.99
	2	44.5	92.4	2.60	8.02
	3	44.0	97.6	2.66	7.99
	4	43.8	96.4	2.66	8.55
	5	44.3	89.1	2.70	8.00
	6	46.2	96.1	2.71	8.04
平均值 $\overline{x_3}$、$\overline{y_3}$		44.4	93.9	2.66	8.10
加标浓度 μ		50.0		5.00	
加标回收率 P_3（%）		99.0		109	
标准偏差 S_3		0.96	3.30	0.043	0.22
相对标准偏差 RSD_3（%）		2.2	3.5	1.6	2.7

表 1-43　2,3-酸生产母液精密度和准确度测试数据（取样体积 10.0 ml）

验证单位：辽宁省环境实验中心（04）
测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚（μg/L）		2-萘酚（mg/L）	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果	1	61.5	102	3.00	7.76
	2	63.9	106	2.76	7.67
	3	64.4	110	2.77	7.33
	4	62.9	101	2.68	7.31
	5	63.9	104	2.88	7.69
	6	60.1	103	2.86	7.67
平均值 $\overline{x_4}$、$\overline{y_4}$		62.8	104	2.83	7.57
加标浓度 μ		50.0		5.00	
加标回收率 P_4（%）		82.4		94.8	
标准偏差 S_4		1.67	3.27	0.112	0.198
相对标准偏差 RSD_4（%）		2.7	3.1	4.0	2.6

表 1-44　2,3-酸生产母液精密度和准确度测试数据（取样体积 10.0 ml）

验证单位：辽阳市环境监测中心站（05）
测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		1-萘酚（μg/L）		2-萘酚（mg/L）	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果	1	48.9	97.1	2.37	8.73
	2	44.0	100	2.48	8.81
	3	49.5	90.6	2.65	8.46
	4	43.5	93.8	2.49	9.26
	5	47.4	94.3	2.34	8.73
	6	45.3	87.8	2.53	8.28
平均值 $\overline{x_5}$、$\overline{y_5}$		46.4	93.3	2.48	8.71
加标浓度 μ		50.0		5.00	
加标回收率 P_5（%）		93.8		125	
标准偏差 S_5		2.5	4.6	0.11	0.33
相对标准偏差 RSD_5（%）		5.5	4.9	4.5	3.8

表 1-45　2,3-酸生产母液精密度和准确度测试数据（取样体积 10.0 ml）

验证单位：鞍山市环境监测中心站（06）
测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		1-萘酚（μg/L）		2-萘酚（mg/L）	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果	1	39.6	90.9	2.42	6.65
	2	36.2	88.6	2.12	6.69
	3	37.8	88.9	2.24	6.51
	4	41.7	81.2	2.48	6.47
	5	39.0	83.1	2.35	6.06
	6	39.4	86.4	2.38	6.10
平均值 $\overline{x_6}$、$\overline{y_6}$		39.0	86.5	2.33	6.41
加标浓度 μ		50.0		5.00	
加标回收率 P_6（%）		95.0		81.6	
标准偏差 S_6		1.8	3.7	0.13	0.27
相对标准偏差 RSD_6（%）		4.6	4.3	5.6	4.2

表 1-46　炼焦煤气废水精密度和准确度测试数据（取样体积 50.0ml）

验证单位：沈阳市环境监测中心站（01）
测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚		2-萘酚	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果（μg/L）	1	504	961	94.8	305
	2	559	955	113	340
	3	558	976	120	296
	4	520	986	105	322
	5	520	953	108	319
	6	530	976	115	290
平均值 $\overline{x_1}$、$\overline{y_1}$（μg/L）		532	968	109	312
加标浓度 μ（μg/L）		400		200	
加标回收率 P_1（%）		109		102	
标准偏差 S_1（μg/L）		22.3	13.4	8.84	18.6
相对标准偏差 RSD_1（%）		4.2	1.4	8.1	5.9

表 1-47　炼焦煤气废水精密度和准确度测试数据（取样体积 50.0ml）

验证单位：青岛市环境监测中心站（02）
测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚		2-萘酚	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果（μg/L）	1	656	1033	154	374
	2	664	1042	161	376
	3	672	1062	160	386
	4	630	1058	151	377
	5	646	1050	156	379
	6	647	1057	158	380
平均值 $\overline{x_2}$、$\overline{y_2}$（μg/L）		653	1050	157	379
加标浓度 μ（μg/L）		400		200	
加标回收率 P_2（%）		99.3		111	
标准偏差 S_2（μg/L）		14.9	11.0	3.78	4.16
相对标准偏差 RSD_2（%）		2.3	1.1	2.4	1.1

表 1-48　炼焦煤气废水精密度和准确度测试数据（取样体积 50.0ml）

验证单位：沈阳泽尔检测服务有限公司(03)

测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		1-萘酚		2-萘酚	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果（μg/L）	1	488	861	181	365
	2	507	949	186	398
	3	487	854	177	359
	4	468	911	164	386
	5	529	909	182	385
	6	494	936	169	394
平均值 $\overline{x_3}$、$\overline{y_3}$（μg/L）		496	903	177	381
加标浓度 μ（μg/L）		400		200	
加标回收率 P_3（%）		102		102	
标准偏差 S_3（μg/L）		20.7	38.7	8.41	15.7
相对标准偏差 RSD_3（%）		4.2	4.3	4.8	4.1

表 1-49　炼焦煤气废水精密度和准确度测试数据（取样体积 50.0ml）

验证单位：辽宁省环境实验中心（04）

测试日期：2017 年 9 月 11 日-14 日

平行样品编号		1-萘酚		2-萘酚	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果（μg/L）	1	534	900	162	348
	2	527	904	159	350
	3	534	896	160	348
	4	524	902	159	350
	5	523	895	161	348
	6	538	889	160	345
平均值 $\overline{x_4}$、$\overline{y_4}$（μg/L）		530	898	160	348
加标浓度 μ（μg/L）		400		200	
加标回收率 P_4（%）		92.0		94.0	
标准偏差 S_4（μg/L）		6.2	5.5	1.2	1.8
相对标准偏差 RSD_4（%）		1.2	0.61	0.73	0.53

表 1-50　炼焦煤气废水精密度和准确度测试数据（取样体积 50.0ml）

验证单位：辽阳市环境监测中心站（05）
测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		1-萘酚		2-萘酚	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果（μg/L）	1	575	1094	170	409
	2	547	1075	162	409
	3	550	876	167	425
	4	519	995	166	404
	5	576	895	164	403
	6	542	921	162	400
平均值 $\overline{x_5}$、$\overline{y_5}$（μg/L）		552	952	165	408
加标浓度 μ（μg/L）		400		200	
加标回收率 P_5（%）		100		122	
标准偏差 S_5（μg/L）		22	82	3.2	10
相对标准偏差 RSD_5（%）		3.9	8.6	2.0	2.5

表 1-51　炼焦煤气废水精密度和准确度测试数据（取样体积 50.0ml）

验证单位：鞍山市环境监测中心站（06）
测试日期：2017 年 9 月 19 日-22 日

平行样品编号		1-萘酚		2-萘酚	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果（μg/L）	1	469	783	161	305
	2	455	802	145	336
	3	502	900	159	394
	4	457	789	150	305
	5	497	878	151	376
	6	488	879	141	373
平均值 $\overline{x_6}$、$\overline{y_6}$（μg/L）		478	839	151	348
加标浓度 μ（μg/L）		400		200	
加标回收率 P_6（%）		90.3		98.5	
标准偏差 S_6（μg/L）		20	53	7.8	38
相对标准偏差 RSD_6（%）		4.2	6.3	5.1	11.0

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限和测定下限测试数据汇总

方法检出限和测定下限汇总，见表 2-1。

表 2-1 方法检出限和测定下限汇总

化合物名称	实验室编号	萃取 50.0 ml		萃取 10.0 ml	
		检出限（μg/L）	测定下限（μg/L）	检出限（μg/L）	测定下限（μg/L）
1-萘酚（425 nm）	1	0.2	0.8	1	4
	2	0.3	1.2	1	4
	3	0.2	0.8	0.8	3.2
	4	0.3	1.2	1	4
	5	0.3	1.2	2	8
	6	0.09	0.36	0.7	2.8
	编制单位	0.2	0.8	0.8	3.2
	最终值	**0.3**	**1.2**	**2**	**8**
2-萘酚（425 nm）	1	0.2	0.8	0.9	3.6
	2	0.3	1.2	1	4
	3	0.2	0.8	1	4
	4	0.2	0.8	1	4
	5	0.2	0.8	2	8
	6	0.1	0.4	2	8
	编制单位	0.2	0.8	0.7	2.8
	最终值	**0.3**	**1.2**	**2**	**8**
2-萘酚（360 nm）	1	0.01	0.04	0.09	0.36
	2	0.02	0.08	0.05	0.20
	3	0.02	0.08	0.07	0.28
	4	0.02	0.08	0.06	0.24
	5	0.03	0.12	0.06	0.24
	6	0.03	0.12	0.2	0.8
	编制单位	0.06	0.24	0.1	0.4
	最终值	**0.06**	**0.24**	**0.2**	**0.8**

2.2 方法精密度验证数据汇总

表 2-2 测定统一空白加标样品的精密度（取样体积 50.0 ml）

目标化合物	浓度单位	加标浓度	测定浓度	实验室内相对标准偏差范围（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限 *r*	再现性限 *R*
1-萘酚	μg/L	2.00	1.93	1.6～5.9	9.2	0.2	0.6
	μg/L	100	102	0.7～7.0	9.2	8.9	28
	mg/L	1.00	1.02	0.7～6.2	3.2	0.089	0.13
2-萘酚	μg/L	2.00	1.96	1.9～4.1	5.1	0.18	0.33
	μg/L	100	94.2	0.7～8.5	7.6	10	23
	mg/L	1.00	1.02	0.8～6.1	5.5	0.088	0.18

表 2-3 测定统一空白加标样品的精密度（取样体积 10.0 ml）

目标化合物	浓度单位	加标浓度	测定浓度	实验室内相对标准偏差范围（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限 *r*	再现性限 *R*
1-萘酚	μg/L	10.0	9.4	0.7～9.4	10	2	3
	μg/L	500	475	0.5～8.9	5.3	54	89
	mg/L	9.00	8.42	0.6～3.4	6.9	0.41	1.7
2-萘酚	μg/L	10.0	9.6	1.4～15	8.5	2	3
	μg/L	500	480	0.4～7.1	3.1	43	60
	mg/L	9.00	8.52	0.5～5.1	7.4	0.52	1.8

表 2-4 测定工业废水样品的精密度

目标化合物	样品类型	取样体积（ml）	浓度单位	测定浓度	实验室内相对标准偏差范围（%）	实验室间相对标准偏差（%）
1-萘酚	废水 1#	50.0	μg/L	48.4	1.8～11	22
	废水 2#	10.0	μg/L	45.7	1.5～5.5	19
	废水 3#	50.0	mg/L	0.541	1.2～4.3	11
2-萘酚	废水 1#	50.0	mg/L	0.950	0.6～2.4	8.0
	废水 2#	10.0	mg/L	2.52	0.88～5.6	10
	废水 3#	50.0	μg/L	153	0.73～8.1	15

2.3 方法准确度验证数据汇总

表 2-5 测定统一空白加标样品的准确度（取样体积 50.0 ml）

目标化合物	浓度单位	加标浓度	测定浓度	$\overline{RE}$（%）	$S_{\overline{RE}}$（%）	相对误差范围（%）	相对误差最终值（%）
1-萘酚	μg/L	2.00	1.93	-3.4	8.8	-13～11	-3.4±18
	μg/L	100	102	2.0	9.3	-3.0～21	2.0±19
	mg/L	1.00	1.02	1.6	3.3	-2.9～4.0	1.6±6.6
2-萘酚	μg/L	2.00	1.96	-2.2	5.0	-7.0～7.0	-2.2±10
	μg/L	100	94.2	-5.8	7.2	-20～0.8	-5.8±15
	mg/L	1.00	1.02	1.9	5.6	-7.5～8.0	1.9±11

表 2-6 测定统一空白加标样品的准确度（取样体积 10.0 ml）

目标化合物	浓度单位	加标浓度	测定浓度	$\overline{RE}$（%）	$S_{\overline{RE}}$（%）	相对误差范围（%）	相对误差最终值（%）
1-萘酚	μg/L	10.0	9.4	-5.5	9.3	-14～11	-5.5±19
	μg/L	500	475	-4.9	5.0	-12～2.0	-4.9±10
	mg/L	9.00	8.42	-6.5	6.5	-17～0. 1	-6.5±13
2-萘酚	μg/L	10.0	9.6	-4.3	8.0	-12～6.0	-4.3±16
	μg/L	500	480	-4.1	3.0	-8.6～-1.0	-4.1±6.0
	mg/L	9.00	8.52	-5.3	7.0	-18～2.0	-5.3±14

表 2-7 测定地表水样品的准确度（取样体积 50.0 ml）

目标化合物	检测波长（nm）	样品浓度（μg/L）	加标浓度（μg/L）	实测浓度（μg/L）	加标回收率范围（%）	$\overline{P}$（%）	$S_{\overline{P}}$（%）	加标回收率最终值（%）
1-萘酚	425	ND	2.00	2.02	91.0～116	101	8.7	101±17.4
	425	ND	100	100	91.9～117	100	8.6	100±17.2
2-萘酚	360	ND	0.10	0.10	83.5～114	95.9	11.2	95.9±22.4
	425	ND	2.00	2.00	86.4～121	100	11.4	100±22.8
	425	ND	100	101	94.8～119	101	9.0	101±18.0
注：ND 表示未检出。								

表 2-8　测定地表水样品的准确度（取样体积 10.0 ml）

目标化合物	检测波长（nm）	样品浓度（μg/L）	加标浓度（μg/L）	实测浓度（μg/L）	加标回收率范围（%）	$\overline{P}$（%）	$S_{\overline{P}}$（%）	加标回收率最终值（%）
1-萘酚	425	ND	10.0	9.36	87.7～99.5	93.6	5.5	93.6±11.0
	425	ND	500	488	89.0～103	97.5	4.7	97.5±9.4
2-萘酚	360	ND	0.40	0.38	91.1～100	95.0	3.7	95.0±7.4
	425	ND	10.0	9.41	84.7～101	94.1	6.0	94.1±12.0
	425	ND	500	499	95.6～103	99.8	2.5	99.8±5.0
注：ND 表示未检出。								

表 2-9　测定工业废水的准确度

样品类型	目标化合物	浓度单位	样品浓度	加标浓度	测定浓度	加标回收率范围(%)	$\overline{P}$（%）	$S_{\overline{P}}$（%）	加标回收率最终值（%）
废水 1# 取样体积 50.0 ml	1-萘酚	μg/L	48.4	50.0	94.1	80.0～101	91.4	8.9	91.4±17.8
	2-萘酚	mg/L	0.950	1.00	1.88	76.5～102	93.1	9.1	93.1±18.2
废水 2# 取样体积 10.0 ml	1-萘酚	μg/L	45.7	50.0	95.1	82.4～116	98.8	11.6	98.8±23.2
	2-萘酚	mg/L	2.62	5.00	7.79	81.6～109	103	14.7	103±29.4
废水 3# 取样体积 50.0 ml	1-萘酚	μg/L	540	400	935	90.3～109	98.8	6.8	98.8±13.6
	2-萘酚	μg/L	153	200	363	94.0～122	105	10.1	105±20.1

3　方法验证结论

3.1　方法检出限和测定下限

当取样体积为 50.0 ml，洗脱液体积为 10.0 ml 时，在发射波长 425 nm 处测定 1-萘酚和 2-萘酚的方法检出限均为 0.3 μg/L，测定下限均为 1.2μg/L；在发射波长 360 nm 处，测定 2-萘酚的方法检出限为 0.06 μg/L，测定下限为 0.24 μg/L。

当取样体积为 10.0 ml，洗脱液体积为 10.0ml 时，在发射波长 425 nm 处，测定 1-萘酚和 2-萘酚的方法检出限均为 2 μg/L，测定下限均为 8μg/L。在发射波长 360 nm 处，测定 2-萘酚的方法检出限为 0.2 μg/L，测定下限为 0.8 μg/L。

本标准的方法检出限和测定下限，见表 2-1。

3.2 方法精密度

3.2.1 测定统一空白加标样品的精密度（取样体积 50.0 ml）

六家实验室对含 1-萘酚和 2-萘酚浓度为 2.00 μg/L、100 μg/L 和 1.00 mg/L 的统一空白加标样品，进行了 6 次重复测定（取样体积为 50.0 ml）：测定 1-萘酚的实验室内相对标准偏差范围分别为 1.6%～5.9%、0.7%～7.0%和 0.7%～6.2%；实验室间相对标准偏差分别为 9.2%和 9.2%和 3.2%；重复性限（r）分别为 0.2 μg/L 和 8.9 μg/L 和 0.089 mg/L ；再现性限（R）分别为 0.6 μg/L、28 μg/L 和 0.13 mg/L。测定 2-萘酚的实验室内相对标准偏差范围分别为 1.9%～4.1%、0.7%～8.5%和 0.8%～6.1%；实验室间相对标准偏差分别为 5.1%、7.6%和 5.5%；重复性限（r）分别为 0.18 μg/L、10 μg/L、和 0.088 mg/L；再现性限（R）分别为 0.33 μg/L、23 μg/L 和 0.18 mg/L。详见表 2-2。

3.2.2 测定统一空白加标样品的精密度（取样体积 10.0 ml）

六家实验室对含 1-萘酚和 2-萘酚浓度为 10.0 μg/L、500 μg/L 和 9.00 mg/L 的统一空白加标样品，进行了 6 次重复测定（取样体积为 10.0 ml）：测定 1-萘酚的实验室内相对标准偏差范围分别为 0.7%～9.4%、0.5%～8.9%和 0.6%～3.4%；实验室间相对标准偏差分别为 10%、5.3%和 6.9%；重复性限（r）分别为 2 μg/L、54 μg/L 和 0.41 mg/L；再现性限（R）分别为 3 μg/L、89 μg/L 和 1.7 mg/L。测定 2-萘酚的实验室内相对标准偏差范围分别为 1.4%～15%、0.4%～7.1%和 0.5%～5.1%；实验室间相对标准偏差分别为 8.5%、3.1%和 7.4%；重复性限（r）分别为 2 μg/L、43 μg/L 和 0.52 mg/L；再现性限（R）分别为 3 μg/L、60 μg/L 和 1.8 mg/L。详见表 2-3。

3.2.3 测定实际样品的精密度

六家实验室对含 1-萘酚平均浓度为 48.4 μg/L、45.7 μg/L 和 0.541 mg/L 的三种类型的工业废水样品，进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.8%～11%、1.5%～5.5%和 1.2%～4.3%；实验室间相对标准偏差分别为 22%、19%和 11%。

六家实验室对含 2-萘酚平均浓度为 0.950 mg/L、2.52 mg/L 和 153 μg/L 的三种类型的工业废水样品，进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0.6%～2.4%、0.9%～5.6%和 0.7%～8.1%；实验室间相对标准偏差分别为 8.0%、10%和 15%。详见表 2-4。

3.3 方法准确度

3.3.1 测定统一空白加标样品的准确度

六家实验室对含 1-萘酚和 2-萘酚浓度为 2.00 μg/L、100 μg/L 和 1.00 mg/L 的统一空白加标样品，进行了 6 次重复测定（取样体积为 50.0 ml）：测定 1-萘酚的实验室内相对误差范围分别为-13%～11%、-3.0%～21%和-2.9%～4.0%；相对误差最终值分别为-3.4%±18%、2.0%±19%和 1.6%±6.6%。测定 2-萘酚的室内相对误差范围分别为-7.0%～7.0%、-20%～0.8%和-7.5%～8.0%；相对误差最终值分别为-2.2%±10%、-5.8%±15%和 1.9%±11%。详见表 2-5。

六家实验室对含 1-萘酚和 2-萘酚浓度为 10.0 μg/L、500 μg/L 和 9.00 mg/L 的统一空白加标样品，进行了 6 次重复测定（取样体积为 10.0 ml）：测定 1-萘酚的实验室内相对误差范围分别为-14%～11%、-12%～2.0%和-17%～0.1%；相对误差最终值分别为-5.5%±19%、-4.9%±10%和-6.5%±13%。测定 2-萘酚的实验室内相对误差范围分别为-12%～6.0%、-8.6%～-1.0%和-18%～2.0%；相对误差最终值分别为-4.3%±16%、-4.1%±6.0%和-5.3%±14%。详见表 2-6。

3.3.2 测定地表水的准确度

六家实验室对 1-萘酚加标浓度为 2.00 μg/L 和 100 μg/L 地表水样品，进行了 6 次重复测定（取样体积为 50 ml）：实验室内加标回收率范围分别为 91.0%～116%和 91.9%～117%；加标回收率最终值分别为 101%±17.4%和 100%±17.2%。

六家实验室分别对 2-萘酚加标浓度为 0.10 μg/L、2.00 μg/L 和 100 μg/L 的地表水样品，进行了 6 次重复测定（取样体积为 50.0 ml）：实验室内加标回收率范围分别为 83.5%～114%、86.4%～121%和 94.8%～119%；加标回收率最终值分别为 95.9%±22.4%、100%±22.8%和 101%±18.0%。

详见表 2-7。

六家实验室对 1-萘酚加标浓度为 10.0 μg/L 和 500 μg/L 的地表水样品，进行了 6 次重复测定（取样体积为 10.0 ml）：实验室内加标回收率范围分别为 87.7%～99.5%和 89.0%～103%；加标回收率最终值分别为 93.6%±11.0%和 97.5%±9.4%。

六家实验室对 2-萘酚加标浓度为 0.40 μg/L、10.0 μg/L 和 500 μg/L 地表水样品，进行了 6 次重复测定（取样体积为 10.0 ml）：实验室内加标回收率范围分别为 91.1%～100%、84.7%～101%和 95.6%～103%；加标回收率最终值分别为 95.0%±7.4%、94.1%±12.0%和 99.5%±5.0%。

详见表 2-8。

3.3.3 测定工业废水的准确度

六家实验室对含 1-萘酚平均浓度为 48.4 μg/L、45.7 μg/L 和 540 μg/L，加标浓度分别为 50.0 μg/L、50.0 μg/L 和 400 μg/L 的三种类型的工业废水样品进行了 6 次重复加标测定：加标回收率范围分别为 80.0%～101%、82.4%～116%和 90.3%～109%；加标回收率最终值分别为 91.4%±17.8%、98.8%±23.2%和 98.8%±13.6%。

六家实验室对含 2-萘酚平均浓度为 0.950 mg/L、2.62 mg/L 和 153 μg/L，加标浓度分别为 1.00 mg/L、5.00 mg/L 和 200 μg/L 的三种类型的工业废水样品进行了 6 次重复加标测定：加标回收率范围分别为 76.5%～102%、81.6%～109%和 94.0%～122%；加标回收率最终值分别为 93.1%±18.2%、103%±29.4%和 105%±20.1%。

详见表 2-9。