

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1073-2019

---

## 水质 萘酚的测定 高效液相色谱法

**Water quality—Determination of naphthol  
—High performance liquid chromatography**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-12-31 发布

2020-06-30 实施

---

生态环境部 发布

# 目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	6
10 精密度和准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	8
12 废物处理.....	9
附录 A（资料性附录） 方法精密度数据汇总 .....	10
附录 B（资料性附录） 方法准确度数据汇总 .....	12

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范水中萘酚的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 1-萘酚（ $\alpha$ -萘酚）和 2-萘酚（ $\beta$ -萘酚）的高效液相色谱法。

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：辽宁北方环境检测技术有限公司。

本标准验证单位：辽宁省生态环境监测中心、山东省青岛生态环境监测中心、辽宁省沈阳生态环境监测中心、辽宁省鞍山环境监测中心、辽宁省辽阳环境监测中心和沈阳泽尔检测服务有限公司。

本标准生态环境部2019年12月31日批准。

本标准自2020年6月30日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 水质 萘酚的测定 高效液相色谱法

警告：实验中使用的标准物质和有机溶剂均具有一定的毒性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行，操作时应按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

## 1 适用范围

本标准规定了测定水中萘酚的高效液相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 1-萘酚（ $\alpha$ -萘酚）和 2-萘酚（ $\beta$ -萘酚）的测定。

当取样体积为 10.0 ml，洗脱液体积为 10.0 ml，进样体积为 10.0  $\mu$ l 时，在发射波长 425 nm 处，本标准测定 1-萘酚和 2-萘酚的方法检出限均为 2  $\mu$ g/L，测定下限均为 8  $\mu$ g/L；在发射波长 360 nm 处，本标准测定 2-萘酚的方法检出限为 0.2  $\mu$ g/L，测定下限为 0.8  $\mu$ g/L。

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

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

## 3 方法原理

取一定量酸化后的样品（pH 值为 1~2），用  $C_{18}$  固相萃取柱萃取，甲醇洗脱，洗脱液中的萘酚经液相色谱分离后，用荧光检测器检测。根据保留时间定性，外标法定量。

## 4 干扰和消除

4.1 水中萘胺、苯胺类等碱性有机化合物，在酸性条件下（pH 值为 1~2）不会被  $C_{18}$  固相萃取柱吸附，不干扰萘酚的测定。

4.2 常见的酚类化合物（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、对硝基酚、邻氯酚、邻硝基酚、2,4-二甲酚、4-氯间甲酚、4,6-二硝基邻甲酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚等），在本标准规定的荧光检测波长下，不干扰萘酚的测定。

4.3 与萘酚保留时间相近的其他酸性或中性有机化合物可能会干扰萘酚的测定，可通过改变流动相的比例改善分离度，也可选择在相对无干扰的检测波长下测定，避免干扰。

## 5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物的二次蒸馏水或纯水设备制备的水。

5.1 乙腈 (CH<sub>3</sub>CN)：液相色谱纯。

5.2 甲醇 (CH<sub>3</sub>OH)：液相色谱纯。

5.3 氢氧化钠 (NaOH)。

5.4 抗坏血酸 (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>)。

5.5 1-萘酚： $w(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}) \geq 99.5\%$ 。

5.6 2-萘酚： $w(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}) \geq 99.5\%$ 。

5.7 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.18 \text{ g/ml}$ 。

5.8 盐酸溶液：1+1。

5.9 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

量取 1.8 ml 盐酸溶液 (5.7)，用水稀释至 1000 ml。

5.10 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ 。

称取 20 g 氢氧化钠 (5.3)，加 100 ml 水溶解。

5.11 甲醇溶液： $w(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.2\%$ 。

取 2.0 ml 甲醇 (5.2)，用水稀释至 1000 ml。

5.12 萘酚混合标准贮备液： $\rho \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

分别称取 0.10 g (准确至 0.0001 g) 1-萘酚 (5.5) 和 2-萘酚 (5.6) 于 100 ml 烧杯中，加入 100 mg 抗坏血酸 (5.4)，用少量甲醇 (5.2) 溶解，转移至 100 ml 容量瓶中，用甲醇 (5.2) 稀释定容至标线，混匀。分装于棕色样品瓶 (6.4) 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。

5.13 萘酚混合标准使用液 I： $\rho = 100 \text{ mg/L}$ 。

量取适量萘酚混合标准贮备液 (5.12) 于 10 ml 容量瓶中，用甲醇 (5.2) 稀释定容至标线，混匀。分装于棕色样品瓶 (6.4) 中，密封，4℃ 以下避光冷藏，可保存 3 个月。

5.14 萘酚混合标准使用液 II： $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

量取 1.00 ml 萘酚混合标准使用液 I (5.13) 于 10 ml 容量瓶中，用甲醇 (5.2) 定容，混匀。于棕色样品瓶 (6.4) 中，密封，4℃ 以下避光冷藏，可保存 3 个月。

5.15 C<sub>18</sub> 固相萃取柱：填料为十八烷基键合硅胶，500 mg/6 ml。

5.16 微孔滤膜：孔径  $\leq 0.45 \mu\text{m}$ ，聚四氟乙烯材质。

## 6 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的 A 级玻璃量器。

6.1 高效液相色谱仪：具荧光检测器。

- 6.2 色谱柱：250 mm（长）×4.6 mm（内径）×5 μm（粒径），填料为十八烷基键合硅胶（C<sub>18</sub>），也可使用其他等效液相色谱柱。
- 6.3 采样瓶：250 ml 或 500 ml 带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖棕色玻璃瓶或磨口瓶。
- 6.4 样品瓶：2 ml、10 ml 或 50 ml 带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖棕色玻璃瓶。
- 6.5 固相萃取装置。
- 6.6 一般实验室常用仪器设备。

## 7 样品

### 7.1 样品的采集和保存

采样点位的布设和样品的采集执行 HJ/T 91、HJ 91.1 或 HJ/T 164、GB 17378.3 中的相关规定。将样品采集到采样瓶（6.3）中，于每升样品中加入 0.5 g 抗坏血酸（5.4），待完全溶解后，用盐酸溶液（5.8）或氢氧化钠溶液（5.10）调节样品的 pH 至 1~2，密封。于 4℃ 以下避光冷藏运输和保存，14 d 内完成分析。

### 7.2 试样的制备

将 C<sub>18</sub> 固相萃取柱（5.15）固定在固相萃取装置（6.5）上，依次用 9 ml 甲醇（5.2）和 9 ml 盐酸溶液（5.9）活化，始终保持柱头浸润。将样品（7.1）平衡至室温，摇匀。根据样品中目标化合物含量，量取 10.0 ml~50.0 ml 样品于样品瓶（6.4）中，然后使样品以 3~4 ml/min 流速通过萃取柱。在柱填料刚好暴露于空气之前，用 5 ml 水，分 2 次冲洗样品瓶。洗涤液一并转移至柱上，弃去流出液。加压挤出或抽干萃取柱中的水后，用 10.0 ml 甲醇（5.2）洗脱，接收洗脱液于 10 ml 样品瓶（6.4）中，待初始洗脱液流出后，关闭活塞，浸泡固相萃取柱至少 5 min。打开活塞，收集全部洗脱液，用甲醇（5.2）定容至 10.0 ml，混匀，用微孔滤膜（5.16）过滤，待测。

注 1：对于基体复杂、有机物含量未知的样品，为避免穿透，可以分别用两根固相萃取柱萃取不同体积的同一个样品。例如，分别萃取 10.0 ml 和 20.0 ml 样品，当后者的测定结果（试样浓度）比前者低 20% 时，即说明后者的吸附容量已达到饱和，需适当减少取样量或将样品稀释后再固相萃取。

注 2：对于清洁样品（不包括高盐水和海水），也可将样品（7.1）用微孔滤膜（5.16）过滤后，直接进样。其方法检出限可参考取样体积和洗脱液体积均为 10.0 ml 的相关数据。

### 7.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同的步骤进行空白试样的制备。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器参考条件

流动相 A：乙腈（5.1），流动相 B：甲醇溶液（5.11）。洗脱程序：流动相 A/流动相 B=47/53

(V/V); 流速: 1.2 ml/min; 进样体积: 10.0  $\mu$ l; 柱温: 35 $^{\circ}$ C;

检测器: 荧光检测器; 激发波长: 228 nm;

发射波长: 同时测定 1-萘酚和 2-萘酚时, 选择 425 nm 作为定量检测波长, 435 nm 作为辅助定性波长; 只测定 2-萘酚或在 425 nm 处测定 2-萘酚有干扰时, 选择 360 nm 作为定量检测波长, 350 nm 作为辅助定性波长。

对于基体复杂的样品, 应采用梯度洗脱。梯度洗脱参考程序见表 1。

表 1 梯度洗脱参考程序

时间/ min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.00	47	53
12.00	47	53
14.00	97	3
24.00	97	3
26.00	47	53
30.00	47	53

## 8.2 校准

### 8.2.1 标准系列的配制

分别取适量萘酚混合标准使用液 II (5.14) 或萘酚混合标准使用液 I (5.13) 于 10 ml 棕色容量瓶中, 用甲醇 (5.2) 定容, 配制至少包含 5 个浓度点的标准系列。标准系列溶液配制及其参考浓度见表 2。

表 2 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 ( $\mu$ l)	0.50 <sup>a</sup>	2.00	10.0	100	250	500
	萘酚浓度 ( $\mu$ g/L)	0.50 <sup>a</sup>	2.00	10.0	100	250	500
高浓度	标准使用液 I ( $\mu$ l)	50.0	100	200	300	500	1000 <sup>b</sup>
	萘酚浓度 ( $\mu$ g/L)	500	1000	2000	3000	5000	10000 <sup>b</sup>

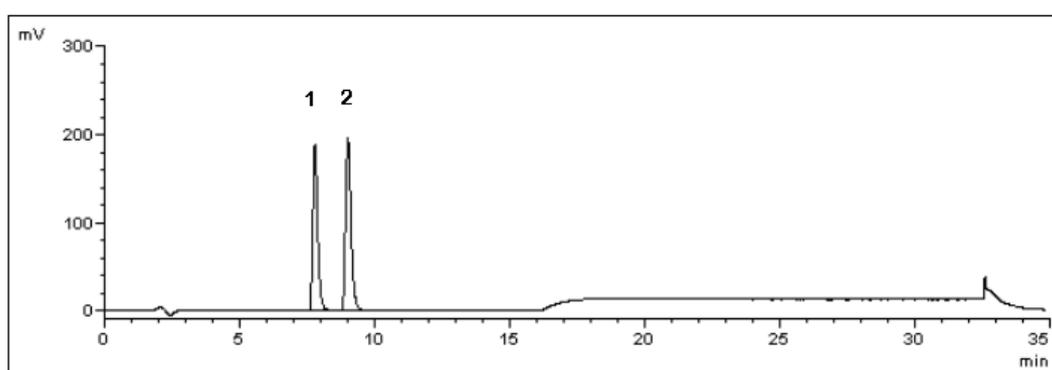
<sup>a</sup> 在 360 nm 处测定 2-萘酚时, 增加该浓度点。  
<sup>b</sup> 在 360 nm 处测定 2-萘酚时, 取消该浓度点。

### 8.2.2 标准曲线的建立

按照仪器参考条件(8.1),由低浓度到高浓度对标准系列溶液(8.2.1)依次进样,分离、检测目标化合物,记录保留时间和峰高或峰面积。以各标准系列溶液中目标化合物的质量浓度( $\mu\text{g/L}$ )为横坐标,以其对应的峰高或峰面积为纵坐标,建立标准曲线。

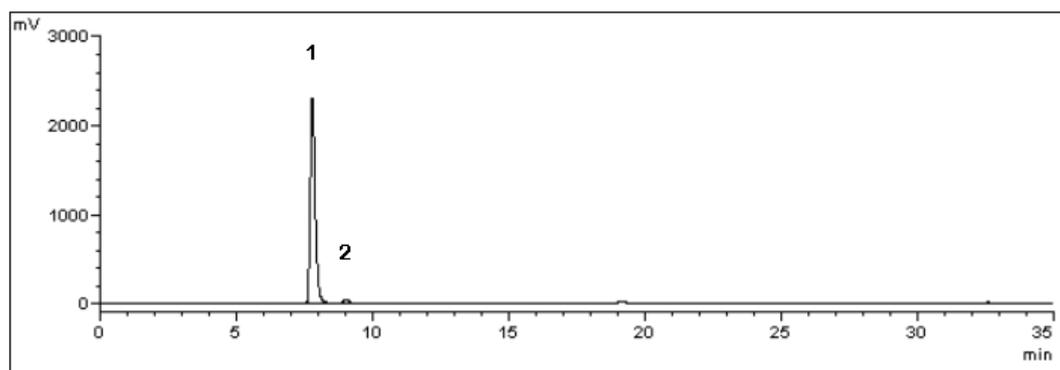
### 8.2.3 标准样品的色谱图

图1为仪器参考条件(8.1)下,1-萘酚和2-萘酚标准样品( $500\ \mu\text{g/L}$ )梯度洗脱的色谱图(发射波长 $425\ \text{nm}$ )。图2为仪器参考条件(8.1)下,2-萘酚标准样品( $1.00\ \text{mg/L}$ )梯度洗脱的色谱图(发射波长 $360\ \text{nm}$ )。



1—2-萘酚; 2—1-萘酚。

图1 萘酚标准样品梯度洗脱色谱图(发射波长 $425\ \text{nm}$ )



1—2-萘酚; 2—1-萘酚。

图2 萘酚标准样品梯度洗脱色谱图(发射波长 $360\ \text{nm}$ )

### 8.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立(8.2.2)相同的仪器条件进行试样(7.2)的测定。

## 8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器条件进行空白试样（7.3）的测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 定性分析

根据保留时间定性，也可根据试样中目标化合物在不同发射波长下的峰高比与标准样品比较（其相对偏差应 $\leq 5\%$ ）辅助定性。

### 9.2 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度（ $\mu\text{g/L}$ ），按照公式（1）进行计算：

$$\rho_i = \frac{\rho_{si} \times V_2}{V_1} \times D \quad (1)$$

式中： $\rho_i$ ——样品中目标化合物  $i$  的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_{si}$ ——由标准曲线得到的试样中目标化合物  $i$  的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V_1$ ——取样体积，ml；

$V_2$ ——试样（洗脱液）定容体积，ml；

$D$ ——样品稀释倍数。

注1：当试样中目标化合物的响应值超过标准曲线的上限（10 mg/L）时，应将样品适当稀释或减少取样体积后再进行试样的制备（7.2）。

注2：当需要计算样品中1-萘酚和2-萘酚的总量时，未检出的目标化合物不参与计算。若两个目标化合物均未检出，报各自的方法检出限。

### 9.3 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。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

六家实验室对1-萘酚和2-萘酚加标浓度为2.00  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$  和1.00 mg/L的统一空白加标样品进行了6次重复测定：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%、9.2%和3.2%；重复性限分别为0.2  $\mu\text{g/L}$ 、8.9  $\mu\text{g/L}$  和0.089 mg/L；再现性限分别为0.6  $\mu\text{g/L}$ 、28  $\mu\text{g/L}$  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%；重复性限分别为0.18  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\mu\text{g/L}$  和0.088 mg/L；再现性限分别为0.33  $\mu\text{g/L}$ 、23  $\mu\text{g/L}$  和0.18 mg/L。

六家实验室对1-萘酚和2-萘酚加标浓度为10.0  $\mu\text{g/L}$ 、500  $\mu\text{g/L}$  和9.00 mg/L的统一空白

加标样品进行了 6 次重复测定：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%；重复性限分别为 2  $\mu\text{g/L}$ 、54  $\mu\text{g/L}$  和 0.41  $\text{mg/L}$ ；再现性限分别为 3  $\mu\text{g/L}$ 、89  $\mu\text{g/L}$  和 1.7  $\text{mg/L}$ 。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%；重复性限分别为 2  $\mu\text{g/L}$ 、43  $\mu\text{g/L}$  和 0.52  $\text{mg/L}$ ；再现性限分别为 3  $\mu\text{g/L}$ 、60  $\mu\text{g/L}$  和 1.8  $\text{mg/L}$ 。

六家实验室对 1-萘酚加标浓度为 2.00  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$  和 500  $\mu\text{g/L}$  地表水样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 2.5%~11%、1.1%~11%、0.96%~2.2%和 0.94%~9.3%；实验室间相对标准偏差分别为 8.8%、5.9%、8.6%和 4.9%；重复性限分别为 0.38  $\mu\text{g/L}$ 、1.5  $\mu\text{g/L}$ 、4.5  $\mu\text{g/L}$  和 50  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.61  $\mu\text{g/L}$ 、2.1  $\mu\text{g/L}$ 、24  $\mu\text{g/L}$  和 81  $\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室对 2-萘酚加标浓度为 0.10  $\mu\text{g/L}$ 、0.40  $\mu\text{g/L}$ 、2.00  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$  和 500  $\mu\text{g/L}$  的地表水样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 2.1%~14%、1.7%~10%、1.1%~5.0%、0.82%~8.3%、0.72%~2.6%和 0.64%~2.7%；实验室间相对标准偏差分别为 12%、4.0%、11%、6.4%、8.9%和 2.5%；重复性限分别为 0.021  $\mu\text{g/L}$ 、0.069  $\mu\text{g/L}$ 、0.20  $\mu\text{g/L}$ 、1.3  $\mu\text{g/L}$ 、5.3  $\mu\text{g/L}$  和 24  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.037  $\mu\text{g/L}$ 、0.076  $\mu\text{g/L}$ 、0.66  $\mu\text{g/L}$ 、2.1  $\mu\text{g/L}$ 、26  $\mu\text{g/L}$  和 42  $\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室对含 1-萘酚平均浓度为 48.4  $\mu\text{g/L}$ 、45.7  $\mu\text{g/L}$  和 0.541  $\text{mg/L}$  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  $\text{mg/L}$ 、2.62  $\text{mg/L}$  和 153  $\mu\text{g/L}$  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%。

一家实验室对 1-萘酚加标浓度分别为 10.0  $\mu\text{g/L}$ 、400  $\mu\text{g/L}$  和 1000  $\mu\text{g/L}$  的城市污水样品进行 6 次重复测定：相对标准偏差分别为 2.6%、1.6%和 0.3%。

一家实验室对 2-萘酚加标浓度为 0.50  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ 、400  $\mu\text{g/L}$  和 1000  $\mu\text{g/L}$  的城市污水样品进行 6 次重复测定：相对标准偏差分别为 4.0%、2.9%、1.6%和 0.3%。

一家实验室对 1-萘酚加标浓度分别为 10.0  $\mu\text{g/L}$ 、400  $\mu\text{g/L}$  和 1000  $\mu\text{g/L}$  的海水样品进行 6 次重复测定：相对标准偏差分别为 3.0%、2.9%和 6.7%。

一家实验室对 2-萘酚加标浓度分别为 0.50  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ 、400  $\mu\text{g/L}$  和 1000  $\mu\text{g/L}$  的海水样品进行 6 次重复测定：相对标准偏差分别为 7.0%、3.5%、1.9%和 6.7%。

方法精密度数据汇总参见附录 A。

## 10.2 准确度

六家实验室对 1-萘酚和 2-萘酚加标浓度为 10.0  $\mu\text{g/L}$ 、500  $\mu\text{g/L}$  和 9.00  $\text{mg/L}$  的统一空白加标样品进行了 6 次重复测定：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% $\pm$ 19%、-4.9% $\pm$ 10%和 -6.5% $\pm$ 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%。

六家实验室对 1-萘酚和 2-萘酚加标浓度为 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：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%。

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：实验室内加标回收率范围分别为 88%~99%和 89%~103%；加标回收率最终值分别为 94%±11%和 97%±9%。

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：实验室内加标回收率范围分别为 91%~100%、85%~101%和 96%~103%；加标回收率最终值分别为 95%±7%、94%±12%和 100%±5%。

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：实验室内加标回收率范围分别为 91%~116%和 92%~117%；加标回收率最终值分别为 101%±17%和 100%±17%。

六家实验室对 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：实验室内加标回收率范围分别为 84%~114%、86%~121%和 95%~119%；加标回收率最终值分别为 96%±22%、100%±23%和 101%±18%。

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 次重复测定：加标回收率范围分别为 80%~101%、82%~116%和 90%~109%；加标回收率最终值分别为 91%±18%、99%±23%和 99%±14%。

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 次重复测定：加标回收率范围分别为 76%~102%、82%~109%和 94%~122%；加标回收率最终值分别为 93%±18%、103%±29%和 105%±20%。

一家实验室对 1-萘酚加标浓度为 10.0 μg/L、400 μg/L 和 1000 μg/L 的城市污水样品进行 6 次重复测定：加标回收率分别为 87%、91%和 84%。

一家实验室对 2-萘酚加标浓度为 0.50 μg/L、10.0 μg/L、400 μg/L 和 1000 μg/L 的城市污水样品进行 6 次重复测定：加标回收率分别为 91%、89%、93%和 87%。

一家实验室对 1-萘酚加标浓度为 10.0 μg/L、400 μg/L 和 1000 μg/L 的海水样品进行 6 次重复测定：加标回收率分别为 82%、92%和 84%。

一家实验室对 2-萘酚加标浓度为 0.50 μg/L、10.0 μg/L、400 μg/L 和 1000 μg/L 的海水样品进行 6 次重复测定：加标回收率分别为 80%、94%、93%和 87%；

方法准确度数据汇总参见附录 B。

## 11 质量保证和质量控制

11.1 每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）样品应至少测定 1 个空白试样，测定结果应

低于方法检出限。

11.2 分析样品之前，应建立至少 5 个浓度点的标准曲线，曲线的相关系数应 $\geq 0.995$ 。每 20 个样品或每批次（ $\leq 20$  个样品/批）应测定一个标准系列中间浓度点溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。

11.3 每 20 个样品或每批次（ $\leq 20$  个样品/批）样品应至少测定 1 个平行双样，当测定结果大于定量下限时，平行样的相对偏差应 $\leq 25\%$ 。

11.4 每 20 个样品或每批次（ $\leq 20$  个样品/批）样品应至少测定 1 个基体加标样品，基体加标回收率应在 70%~130%之间。

## 12 废物处理

实验中产生的废物应分类收集，统一保管，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A  
(资料性附录)  
方法精密度数据汇总

表 A.1 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 ( <i>r</i> )	再现性限 ( <i>R</i> )	检测波长 (nm)
1-萘酚	μg/L	2.00	1.9	1.6~5.9	9.2	0.2	0.6	425
	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	2.0	1.9~4.1	5.1	0.18	0.33	425
	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 A.2 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 ( <i>r</i> )	再现性限 ( <i>R</i> )	检测波长 (nm)
1-萘酚	μg/L	10.0	9.4	0.7~9.4	10	2	3	425
	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	425
	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 A.3 测定地表水加标样品的精密度 (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 ( <i>r</i> )	再现性限 ( <i>R</i> )	检测波长 (nm)
1-萘酚	μg/L	2.00	2.02	2.5~11	8.8	0.38	0.61	425
	μg/L	100	100	0.96~2.2	8.6	4.5	24	
2-萘酚	μg/L	0.10	0.10	2.1~14	12	0.021	0.037	360
	μg/L	2.00	2.00	1.1~5.0	11	0.20	0.66	425
	μg/L	100	101	0.72~2.6	8.9	5.3	26	

表 A.4 测定地表水加标样品的精密度 (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)	检测波长 (nm)
1-萘酚	μg/L	10.0	9.4	1.1~11	5.9	1.5	2.1	425
	μg/L	500	488	0.94~9.3	4.9	50	81	
2-萘酚	μg/L	0.40	0.38	1.7~10	4.0	0.069	0.076	360
	μg/L	10.0	9.41	0.82~8.3	6.4	1.3	2.1	425
	μg/L	500	499	0.64~2.7	2.5	24	42	

表 A.5 测定工业废水样品的精密度

样品编号	取样体积 (ml)	目标化合物	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 (%)	检测波长 (nm)
废水 1#	50.0	1-萘酚	μg/L	48.4	1.8~11	22	425
		2-萘酚	mg/L	0.950	0.6~2.4	8.0	360
废水 2#	10.0	1-萘酚	μg/L	45.7	1.5~5.5	19	425
		2-萘酚	mg/L	2.52	0.9~5.6	10	360
废水 3#	50.0	1-萘酚	mg/L	0.541	1.2~4.3	11	425
		2-萘酚	μg/L	153	0.7~8.1	15	360

表 A.6 测定城市污水和海水加标样品的精密度 (取样体积 10.0 ml)

样品编号	加标浓度 (μg/L)	目标化合物	测定平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	检测波长 (nm)
城市污水 1#	0.50	2-萘酚	0.455	0.018	4.0	360
城市污水 2#	10.0	1-萘酚	8.94	0.23	2.6	425
		2-萘酚	8.70	0.25	2.9	
城市污水 3#	400	1-萘酚	370	7.2	1.9	425
		2-萘酚	363	5.7	1.6	
城市污水 4#	1000	1-萘酚	868	2.7	0.3	425
		2-萘酚	842	2.4	0.3	
海水 1#	0.50	2-萘酚	0.40	0.028	7.0	360
海水 2#	10.0	1-萘酚	9.35	0.28	3.0	425
		2-萘酚	8.22	0.29	3.5	
海水 3#	400	1-萘酚	373	11	2.9	425
		2-萘酚	367	6.8	1.9	
海水 4#	1000	1-萘酚	868	58	6.7	425
		2-萘酚	836	56	6.7	

附录 B  
(资料性附录)  
方法准确度数据汇总

表 B.1 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 (%)	检测波长 (nm)
1-萘酚	μg/L	10.0	9.4	-5.5	9.3	-14~11	-5.5±19	425
	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	425
	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 B.2 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 (%)	检测波长 (nm)
1-萘酚	μg/L	2.00	1.9	-3.4	8.8	-13~11	-3.4±18	425
	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	425
	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 B.3 测定地表水样品的准确度 (取样体积 10.0 ml)

目标化合物	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 (%)	检测波长 (nm)
1-萘酚	ND	10.0	9.4	88~99	93.6	5.5	94±11	425
	ND	500	488	89~103	97.5	4.7	97±9	425
2-萘酚	ND	0.40	0.38	91~100	95.0	3.7	95±7	360
	ND	10.0	9.4	85~101	94.1	6.0	94±12	425
	ND	500	499	96~103	99.8	2.5	100±5	425

注：ND 表示未检出。

表 B.4 测定地表水样品的准确度 (取样体积 50.0 ml)

目标化合物	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 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 (%)	检测波长 (nm)
1-萘酚	ND	2.00	2.0	91~116	101	8.7	101±17	425
	ND	100	100	92~117	100	8.6	100±17	425
2-萘酚	ND	0.10	0.10	84~114	96	11.2	96±22	360
	ND	2.00	2.0	86~121	100	11.4	100±23	425
	ND	100	101	95~119	101	9.0	101±18	425

注: ND 表示未检出。

表 B.5 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 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 (%)	检测波长 (nm)
废水 1# 取样体积 50.0 ml	1-萘酚	μg/L	48.4	50.0	94.1	80~101	91	8.9	91±18	425
	2-萘酚	mg/L	0.950	1.00	1.88	76~102	93	9.1	93±18	360
废水 2# 取样体积 10.0 ml	1-萘酚	μg/L	45.7	50.0	95.1	82~116	99	11.6	99±23	425
	2-萘酚	mg/L	2.62	5.00	7.79	82~109	103	14.7	103±29	360
废水 3# 取样体积 50.0 ml	1-萘酚	μg/L	540	400	935	90~109	99	6.8	99±14	425
	2-萘酚	μg/L	153	200	363	94~122	105	10.1	105±20	360

表 B.6 测定海水和城市污水的准确度 (取样体积 10.0 ml)

样品类型	目标化合物	样品浓度 (μg/L)	加标浓度 (μg/L)	测定浓度 (μg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率平均值 (%)	检测波长 (nm)
海水 1#	2-萘酚	ND	0.50	0.40	73~87	80	360
海水 2#	1-萘酚	ND	10.0	8.2	78~85	82	425
	2-萘酚	ND	10.0	9.4	91~98	94	
海水 3#	1-萘酚	ND	400	367	91~95	92	425
	2-萘酚	ND	400	373	89~97	93	
海水 4#	1-萘酚	ND	1000	836	72~86	84	425
	2-萘酚	ND	1000	868	75~90	87	
城市污水 1#	2-萘酚	ND	0.50	0.455	88~96	91	360
城市污水 2#	1-萘酚	ND	10.0	8.70	83~91	87	425
	2-萘酚	ND	10.0	8.94	87~93	89	
城市污水 3#	1-萘酚	ND	400	363	90~93	91	425
	2-萘酚	ND	400	370	90~95	93	
城市污水 4#	1-萘酚	ND	1000	842	84~85	84	425
	2-萘酚	ND	1000	868	87~87	87	

注: ND 表示未检出。