

# 分子荧光光谱法检测水中 $\beta$ -萘酚

张海红, 王冠群, 任雪梅, 王文特, 田洪芸\*

(山东省食品药品检验研究院, 济南 250101)

**摘要: 目的** 建立分子荧光光度法测定地表水、地下水、出厂水和管网水中痕量 $\beta$ -萘酚的分析方法。**方法** 根据 $\beta$ -萘酚在激发波长328 nm和发射波长364 nm下的荧光特性, 水脱氯处理后, 直接进行荧光检测, 利用分子荧光光谱进行外标法定量, 并进行了方法学考察和验证。**结果** 方法线性相关系数 $r^2=1$ , 方法检出限为0.0007 mg/L, 测定下限为0.003 mg/L; 超纯水、地表水、地下水、出厂水和管网水在0.01 mg/L、0.25 mg/L和0.45 mg/L低、中、高3个添加水平的加标回收率为87.0%~99.1%, 相对标准偏差为1.61~5.58%。**结论** 本方法简便、快速、准确、灵敏度高、专属性好, 在一定的无机离子、相似有机物、表面活性剂浓度范围内, 适用于检测地表水、地下水、出厂水和管网水中痕量 $\beta$ -萘酚。

**关键词:** 分子荧光光谱;  $\beta$ -萘酚; 方法验证; 水

## Determination of $\beta$ -naphthol in water by molecular fluorescence spectrometry

ZHANG Hai-Hong, WANG Guan-Qun, REN Xue-Mei, WANG Wen-Te, TIAN Hong-Yun\*

(Shandong Institute of Food and Drug Control, Ji'nan 250101, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of trace naphthol in surface water, groundwater, factory water and pipe water by molecular fluorometric. **Methods** According to the fluorescence characteristics of  $\beta$ -naphthol at excitation wavelength 328 nm and emission wavelength 364 nm, after dechlorination treatment, the fluorescence of water was detected directly, and the  $\beta$ -naphthol in water was quantified by external standard method using molecular fluorescence spectroscopy, and The methodology was investigated and verified. **Results** The linear correlation coefficient was 1, the limit of detection was 0.0007 mg/L, and the detection lower limit was 0.003 mg/L. The recovery of ultra-pure water, surface water, groundwater, factory water and pipe network water at low, medium and high additive levels of 0.01, 0.25 and 0.45 mg/L was 87.0%~99.1%, and the relative standard deviation was 1.61~5.58%. **Conclusion** The proposed method is simple, rapid, accurate, sensitive and specific, which is suitable for the detection of trace  $\beta$ -naphthol in surface water, groundwater, factory water and pipe network water under a certain concentration range of inorganic ions, similar organic compounds and surfactants.

**KEY WORDS:** molecular fluorescence spectroscopy;  $\beta$ -naphthol; method validation; water

## 1 引言

$\beta$ -萘酚是一种重要的精细化学品的中间体, 广泛地应

用于染料、香料、油脂、药物和农药的合成与生产, 受其污染的生产废水毒性大、难降解<sup>[1]</sup>。水中酚类化合物, 不仅对水生生物、农作物的危害比较大, 对人类的皮肤、黏膜

\*通讯作者: 田洪芸, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: sdsythy@126.com

\*Corresponding author: TIAN Hong-Yun, Senior Engineer, Shandong Institute of Food and Drug Control, Ji'nan 250101, China. E-mail: sdsythy@126.com

也有强烈的刺激作用,易于经皮肤吸收<sup>[2]</sup>。 $\beta$ -萘酚对眼、皮肤、呼吸道及消化道黏膜有强烈的刺激作用,具有导致肾损伤、腹痛及免疫循环系统病变的潜在毒性<sup>[3]</sup>。同时,萘的代谢产物因其较高的挥发性已被广泛用于人和动物暴露于多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs)环境下的生物标志物<sup>[4]</sup>。目前,我国 GB 3838-2002《地表水环境质量标准》<sup>[5]</sup>未规定  $\alpha$ -萘酚和  $\beta$ -萘酚的限值,规定 I~V 类地表水挥发酚限量为 0.002~0.1 mg/L。GB/T 14848-2017《地下水质量标准》<sup>[6]</sup>未规定  $\alpha$ -萘酚和  $\beta$ -萘酚的限值,规定 I~V 类地下水挥发性酚类(以苯酚计)限量为 0.001~0.01 mg/L。GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》<sup>[7]</sup>规定挥发性酚类(以苯酚计)限值为 0.002 mg/L,其附录 A“生活饮用水水质参考指标及限值”中规定, $\beta$ -萘酚的限值为 0.4 mg/L[该标准限值与俄罗斯饮用水水质标准(2002 年)一致]<sup>[8]</sup>。GB 31571-2015《石油化学工业污染物排放标准》<sup>[9]</sup>中规定了废水中  $\beta$ -萘酚的排放限值为 1 mg/L。GB 7916-1987《化妆品卫生标准》<sup>[10]</sup>中规定, $\beta$ -萘酚为禁用物质, $\alpha$ -萘酚为限量物质(用于染发着色剂最大允许量为 0.5%)。GB 5749-2006 中挥发酚指随水蒸汽蒸馏出并能和 4-氨基安替比林反应生成有色化合物的挥发性酚类化合物,结果以苯酚计。通常认为沸点在 230 °C 以下为挥发酚,沸点在 230 °C 以上为不挥发酚。 $\beta$ -萘酚沸点为 285 °C,为不挥发酚。且指定检测挥发酚的比色法灵敏度较高,是常用的方法,但不是专一的方法,其测定结果是各种酚的总和,它是以苯酚计算相对酚的含量。因此建立一种简便、快速、准确的测定水中  $\beta$ -萘酚的分析方法对水源、生产过程、水的产品质量控制、环境污染控制等具有十分重要的意义。

目前国外测定水中  $\beta$ -萘酚的标准方法主要是气相色谱法<sup>[11,12]</sup>。我国测定水中萘酚的标准方法只有 HJ 1073-2019《水质 萘酚的测定 高效液相色谱法》<sup>[13]</sup>(将于 2020 年 6 月份实施)。近年来,国内外文献报道的测定萘酚的方法主要有液相色谱法、荧光光谱法、紫外光度法、毛细管区带电泳法等<sup>[14-17]</sup>。气相色谱法:一般需要柱前衍生,前处理复杂。液相色谱法:利用荧光检测器直接检测,灵敏度高,专属性好,因液相色谱仪/液相色谱-质谱仪设备昂贵,限制了一些企业的应用。紫外光谱法中: $\alpha$ -萘酚和  $\beta$ -萘酚两种异构体结构相似,紫外吸收有干扰。荧光光谱法:萘酚本身具有特定的荧光性质,无需衍生,灵敏度和专属性好, $\alpha$ -萘酚和  $\beta$ -萘酚激发光谱与发射光谱有部分重叠, $\beta$ -萘酚荧光强度受  $\alpha$ -萘酚影响小,但  $\beta$ -萘酚对  $\alpha$ -萘酚荧光强度影响较大<sup>[18]</sup>。

本研究参照周纯等<sup>[18]</sup>直接荧光光度法测定水中痕量的 2-萘酚,建立了一种利用分子荧光光度法检测水中痕量  $\beta$ -萘酚的方法,并对超纯水、地表水、地下水、出厂水、管网水(自来水)实际样品进行了测定,以期为这类水的质量安全监管和质量控制提供技术支持。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

F-7000 荧光分光光度计(日本日立公司); Milli-QF4DA26573 超纯水机(美国密理博公司)。

$\beta$ -萘酚标准品(纯度 $\geq$ 99.0%,德国 Dr.Ehrenstofer 公司)。

硫代硫酸钠(优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);无水乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

采集本地的自来水、地表水、地下水、出厂水。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 溶液配制

$\beta$ -萘酚标准溶液(1000 mg/L):称取 0.1 g  $\beta$ -萘酚标准物质,加 15 mL 无水乙醇溶解,用超纯水定容至 100 mL,摇匀,4 °C 避光保存。

$\beta$ -萘酚标准溶液(100 mg/L):移取 10 mL  $\beta$ -萘酚 1000 mg/L 标准溶液于 100 mL 容量瓶中,用超纯水定容至刻度,摇匀,4 °C 避光保存。

$\beta$ -萘酚标准使用溶液(5 mg/L):移取 5 mL  $\beta$ -萘酚 100 mg/L 标准溶液于 100 mL 容量瓶中,用超纯水定容至刻度,摇匀,避光保存,临用现配。

硫代硫酸钠溶液(5 g/L):称取 5 g 硫代硫酸钠,用 100 mL 超纯水溶解并定容至 1 L,摇匀备用。

#### 2.2.2 样品前处理

向每 500 mL 水样中加入 100  $\mu$ L 硫代硫酸钠溶液,混匀,静置 30 min,进行脱氯处理和消除  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等金属离子干扰<sup>[19]</sup>,作为待测样品。(水样采集后应尽快分析,如不能及时分析,可在 4 °C 左右冰箱中保存,样品存放区域无有机物干扰。)

向 500 mL 超纯水中加入 100  $\mu$ L 硫代硫酸钠溶液,混匀,静置 30 min,进行脱氯处理,作为空白样品。

向 50 mL 比色管中分别加入 0、0.1、0.5、1.0、2.0、5.0 mL 的  $\beta$ -萘酚标准使用溶液,用超纯水定容至刻度,摇匀,配制浓度为 0、0.01、0.05、0.10、0.20、0.50 mg/L 的  $\beta$ -萘酚标准溶液,作为标准曲线测定液。

#### 2.2.3 测定

将上述标准曲线测定液、空白样品、待测样品分别装入 1 cm 四面透光石英比色皿,在激发波长  $\lambda_{\text{ex}}=328$  nm,发射波长  $\lambda_{\text{em}}=364$  nm,激发狭缝宽度 10 nm,发射狭缝宽度 5 nm 条件下,测量荧光强度。以标准系列荧光值为纵坐标,对应的  $\beta$ -萘酚浓度为横坐标,绘制标准曲线。试样荧光值减去空白样品荧光值后在标准曲线上查得对应的  $\beta$ -萘酚浓度。

#### 2.2.4 检出限的测定

依据 HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》<sup>[20]</sup>规定,空白试验中未检出目标物时,按照样品

分析的全部步骤, 对浓度值或含量为估计方法检出限 (method detection limit, MDL) 的 2~5 倍的样品进行  $n(n \geq 7)$  次平行测定, 将各测定结果换算为样品中的浓度或含量, 计算  $n$  次平行测定的标准偏差 (standard deviation, SD), 按公式(1)计算方法检出限:

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times SD \quad (1)$$

式中:  $t$ : 自由度为  $n-1$ , 置信度为 99% 时的  $t$  分布 (单侧), 当  $n=7$  时,  $t=3.143$ 。

本次验证时, 以 0.0040 mg/L 自来水 (电导率为 880.2  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) 进行  $n(n=7)$  次重复测定, 计算测定结果的标准偏差, 根据公式(2)和公式(3)计算 MDL 和测定下限 (method quantification limit, MQL)。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times SD = 3.143 \times SD \quad (2)$$

$$MQL = 4 \times MDL \quad (3)$$

### 3 结果与分析

#### 3.1 方法的标准曲线和检出限

##### 3.1.1 方法的标准曲线

GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》<sup>[7]</sup> 规定  $\beta$ -萘酚的限值为 0.4 mg/L, 因此设定了标准曲线最高浓度为 0.5 mg/L。在 0~0.5 mg/L  $\beta$ -萘酚浓度范围内, 标准曲线的线性相关系数  $r^2=1$ , 具有比较好的线性。 $\beta$ -萘酚溶液的标准曲线见图 1。

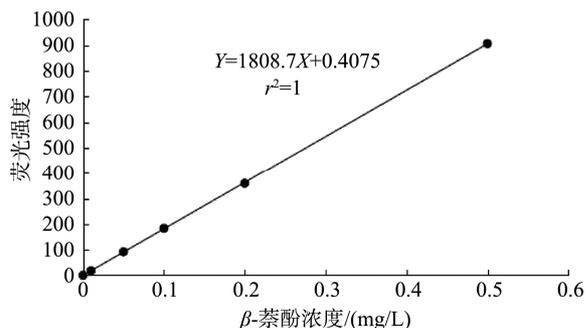


图 1  $\beta$ -萘酚溶液的标准曲线

Fig.1 Standard curve of  $\beta$ -naphthol solution

##### 3.1.2 方法的检出限

按照 2.2.4 的方法, 确定本方法  $\beta$ -萘酚检出限为 0.0007 mg/L, 测定下限为 0.003 mg/L。GB 5749-2006 规定的  $\beta$ -萘酚限值 (0.4 mg/L) 是测定下限的 133 倍, 因此本方法满足 GB 5749-2006 标准方法要求。具体检测结果见表 1。

#### 3.2 干扰影响

##### 3.2.1 $\alpha$ -萘酚影响

$\beta$ -萘酚与  $\alpha$ -萘酚是同分异构体, 考察了这两种萘酚 (0.5 mg/L) 分别在 308 nm 和 328 nm 激发波长下 200~600 nm 发射荧光光谱, 见图 2。

由图 2 可以看出, 在 328 nm 激发波长下,  $\beta$ -萘酚最大发射波长为 364 nm,  $\alpha$ -萘酚最大发射波长为 477 nm, 与文献报道一致<sup>[16,18]</sup>。同时,  $\alpha$ -萘酚在发射波长 364 nm 处荧光强度很小 (仅占  $\beta$ -萘酚荧光强度的 0.3%); 在 308 nm 激发波长下,  $\beta$ -萘酚最大发射波长为 364 nm,  $\alpha$ -萘酚最大发射波长为 477 nm,  $\alpha$ -萘酚荧光强度显著增强,  $\beta$ -萘酚在发射波长 477 nm 处荧光强度占  $\alpha$ -萘酚荧光强度的 24%。

同时考察了  $\beta$ -萘酚 (浓度 0.5 mg/L) 和  $\alpha$ -萘酚 (浓度 0.0167~15 mg/L) 不同浓度比的混合物溶液在激发波长 328 nm 和发射波长 364 nm 下的荧光强度,  $\beta$ -萘酚与  $\alpha$ -萘酚浓度比从 30:1~1:30, 混合物溶液的荧光强度基本没有变化 (变化小于 1%)。说明  $\beta$ -萘酚: $\alpha$ -萘酚浓度在 30:1~1:30 范围内,  $\alpha$ -萘酚对  $\beta$ -萘酚体系荧光强度无干扰。

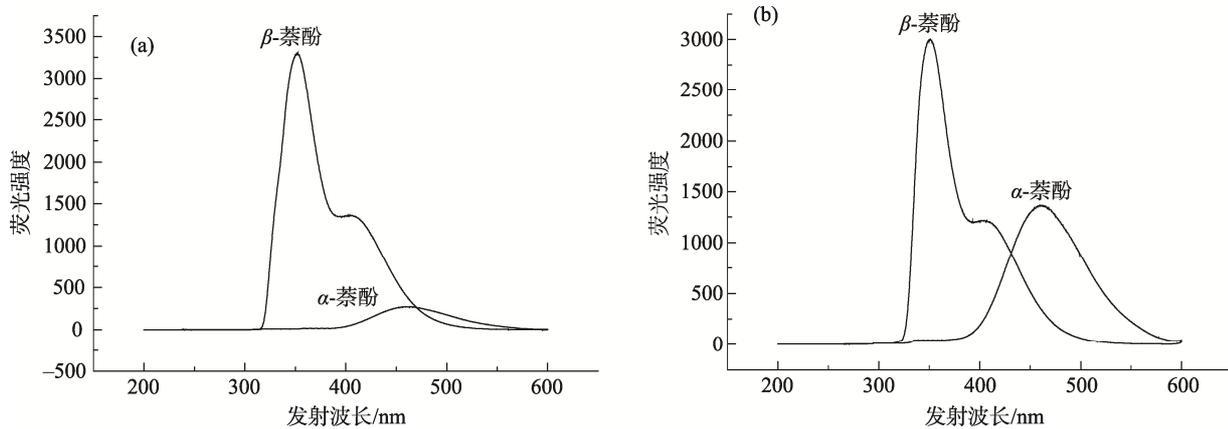
##### 3.2.2 无机离子影响

分别考察了  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  共 12 种常见阳离子和  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{ClO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  共 9 种常见阴离子及  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$  (氨氮) 在与 0.5 mg/L  $\beta$ -萘酚共存时对其荧光强度的影响。考察阳离子浓度为 0、0.00001、0.0001、0.001、0.01、0.2、1、5、9.5 g/L, 考察阴离子浓度为 0、0.0003、0.001、0.01、0.1、0.5、1、5、9.5 g/L。检测结果见图 3、4。

表 1  $\beta$ -萘酚样品的测定结果

Table 1 Determination results of  $\beta$ -naphthol sample

编号	测定值/(mg/L)	平均值/(mg/L)	标准偏差/(mg/L)	$t$ 值	检出限/(mg/L)	测定下限/(mg/L)
1	0.0040					
2	0.0039					
3	0.0037					
4	0.0041	0.0040	0.00022	3.143	0.0007	0.003
5	0.0037					
6	0.0041					
7	0.0043					



注: (a)激发波长 328 nm; (b)308 nm。

图 2  $\beta$ -萘酚与  $\alpha$ -萘酚的发射荧光光谱

Fig. 2 Emission fluorescence spectra of  $\beta$ -naphthol and  $\alpha$ -naphthol

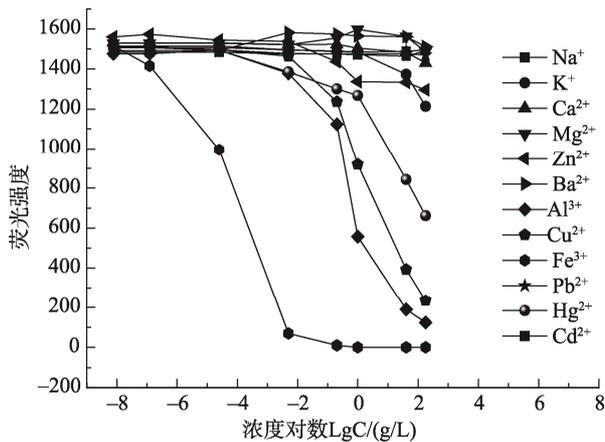


图 3 阳离子对  $\beta$ -萘酚荧光强度的影响

Fig.3 The effect of cation on fluorescence intensity of  $\beta$ -naphthol

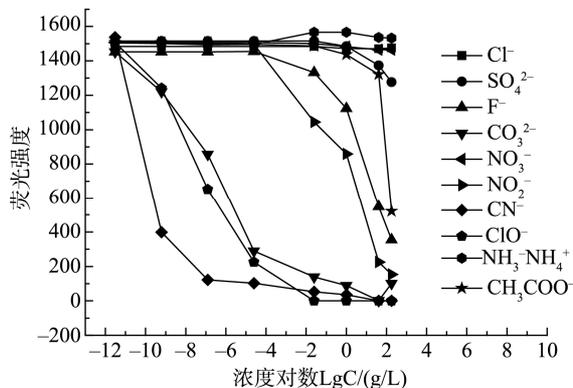


图 4 阴离子对  $\beta$ -萘酚荧光强度的影响

Fig.4 The effect of anion on the fluorescence intensity of  $\beta$ -naphthol

由图 3 看出, 离子浓度在 0.001 g/L 以下,  $\text{Fe}^{3+}$  使  $\beta$ -萘酚荧光强度降低幅度 < 6.5%,  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  使  $\beta$ -萘酚荧光强度降低幅度 < 0.5%; 在浓度 0.001 g/L 以上,

$\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  使  $\beta$ -萘酚荧光强度显著降低。离子浓度在 1 g/L 以下,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  对  $\beta$ -萘酚荧光强度无影响; 在 1 g/L 以上,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  对  $\beta$ -萘酚荧光强度有稍微降低趋势。

由图 4 看出, 离子浓度在 0.00005 g/L,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{ClO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$  对  $\beta$ -萘酚荧光强度无影响。离子浓度在 0.0001 g/L 以下,  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  对  $\beta$ -萘酚荧光强度无影响,  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{ClO}^-$  使  $\beta$ -萘酚荧光强度降低幅度达 18%,  $\text{CN}^-$  使  $\beta$ -萘酚荧光强度降低幅度达 74%; 离子浓度在 0.0001 g/L 以上,  $\text{CN}^-$ 、 $\text{ClO}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  使  $\beta$ -萘酚荧光强度显著降低。离子浓度在 1 g/L 以下,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$  对  $\beta$ -萘酚荧光强度无影响; 在 1 g/L 以上,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$  对  $\beta$ -萘酚荧光强度有稍微降低趋势。并且所有考察离子均在 GB 5749-2006 限量浓度之下, 对  $\beta$ -萘酚荧光强度无影响。

### 3.2.3 相似有机物影响

考察了苯酚、对苯二酚、间苯三酚、对硝基苯酚、2,4 二硝基苯酚对 0.5 mg/L  $\beta$ -萘酚荧光强度影响, 检测结果见表 2。

由表 2 看出, 在 0~500 mg/L 浓度范围内, 随浓度的逐渐增大, 苯酚、对苯二酚、间苯三酚有使荧光稍微增大的趋势, 1000 倍量(相对于  $\beta$ -萘酚浓度)条件下, 荧光强度增大幅度 < 11%; 对硝基苯酚、2,4 二硝基苯酚有使荧光显著减小的趋势, 4 倍量条件下, 对硝基苯酚使荧光强度降低 17%, 2,4 二硝基苯酚使荧光强度降低 23%。

### 3.2.4 表面活性剂影响

分别考察了常见的阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠, 阳离子表面活性剂溴化十六烷基三甲胺, 非离子表面活性剂 Tween-80、Triton X-100 对 0.5 mg/L 的  $\beta$ -萘酚

荧光强度的影响。实验发现这几种表面活性剂的加入, 对  $\beta$ -萘酚的荧光强度均呈对数增大作用。如图 5, 在 0.005 g/L 浓度以下, 对  $\beta$ -萘酚荧光强度基本无影响。十二烷基苯磺

酸钠, 溴化十六烷基三甲基铵, Triton X-100 浓度在 0.1 g/L 以下, 对  $\beta$ -萘酚荧光强度的增大幅度小于 8%; Tween-80 浓度在 0.01 g/L 以下, 对荧光强度的增大幅度小于 8%。

表 2 相似有机物对  $\beta$ -萘酚荧光强度的影响

Table 2 The influence of similar organic compounds on fluorescence intensity of  $\beta$ -naphthol

相似有机物浓度/(mg/L)	荧光强度				
	苯酚	对苯二酚	间苯三酚	对硝基苯酚	2,4 二硝基苯酚
0	1507	1507	1507	1507	1507
0.02	1509	1508	1512	1516	1527
0.2	1509	1511	1523	1519	1383
2.0	1515	1515	1530	1252	1160
20	1521	1518	1495	262	869
200	1581	1590	1538	0.1	51.1
500	1595	1631	1667	0.01	7.5

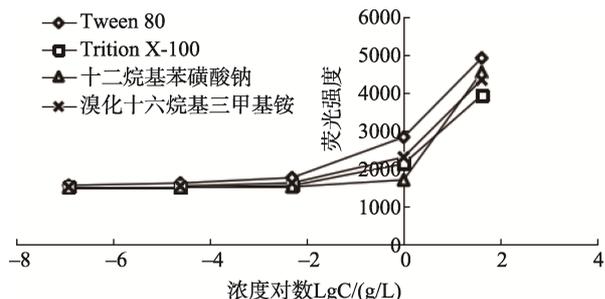


图 5 表面活性剂影响  
Fig.5 Influence of surfactant

因此  $\beta$ -萘酚:  $\alpha$ -萘酚浓度在 30:1~1:30 范围内,  $\text{CN}^-$  离子浓度在 0.00005g/L 以下,  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{ClO}^-$  离子浓度在 0.0001 g/L 以下,  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  在浓度 0.001g/L 以下,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$  离子浓度在 1 g/L 以下, 苯酚、对苯二酚、间苯三酚浓度在 200 mg/L 以下, 对硝基苯酚和 2,4 二硝基苯酚浓度在 0.2 mg/L 以下, 十二烷基苯磺酸钠、溴化十六烷基三甲基铵、Tween-80 和 Triton X-100 浓度在 0.005 g/L 以下, 对  $\beta$ -萘酚荧光强度基本无影响。

### 3.3 精密度实验

分别选取一种地表水、地下水、出厂水和管网水(自来水)样品, 每个样品平行测定 7 次, 分别计算不同样品的  $\beta$ -萘酚平均值和相对标准偏差。检测结果见表 3。

可见, 地表水、出厂水、地下水中  $\beta$ -萘酚的平均值都在测定下限 0.003 mg/L 之上, 这 3 类水的相对标准偏差为 1.61%~3.09%, 均小于 4%, 数据精密度好。管网水(自来水)

中  $\beta$ -萘酚的平均值为 0.0040 mg/L, 在测定下限 0.003 mg/L 附近, 相对标准偏差为 5.58%, 也表现出了比较好的精密度。

表 3 不同水样的测定结果

Table 3 Determination results of different water samples

样品类型	平均值/(mg/L)	RSD/%
地表水	0.0116	1.61
地下水	0.0074	2.34
出厂水	0.0099	3.09
管网水(自来水)	0.0040	5.58

### 3.4 加标回收率实验

分别选取超纯水(实验室用)、地表水、地下水、出厂水、管网水(自来水)共 5 种水样, 对每类水样分别在 0.01、0.25、0.45 mg/L(分别为测定下限附近、0.5 倍标线最高点浓度值、0.9 倍标线最高点浓度值)低、中、高 3 个浓度水平, 进行加标试验, 按照样品分析的全部步骤进行处理, 每个样品平行测定 7 次, 计算不同浓度水平样品的加标回收率和相对标准偏差等参数, 检测结果见表 4。

在 3 个加标水平下, 5 类水样的加标回收率为 87.0%~99.1%, 相对标准偏差为 0.44%~2.5%, 加标回收率满足 80%~120% 实验室质量控制要求, 数据分布集中, 说明该方法具有较高的准确性。

## 4 结论

本文建立的荧光光度法测定水中痕量  $\beta$ -萘酚的方

法,具有前处理简单、线性相关系数好、检出限低、精密度好、准确度高、安全快捷的优势。因此在 $\beta$ -萘酚与 $\alpha$ -萘酚浓度在 30:1~1:30 范围内,  $\text{CN}^-$  离子浓度在 0.00005g/L 以下,  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{ClO}^-$  离子浓度在 0.0001g/L 以下,  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  浓度在 0.001g/L 以下,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$  离子浓度在 1 g/L 以下, 苯酚、对苯二酚、间苯三酚浓度在 200 mg/L 以下, 对

硝基苯酚和 2,4 二硝基苯酚浓度在 0.2 mg/L 以下, 十二烷基苯磺酸钠、溴化十六烷基三甲基铵、Tween-80 和 Triton X-100 浓度在 0.005 g/L 以下时, 本方法适用于地表水、地下水、出厂水、管网水(自来水)中 $\beta$ -萘酚的测定。方法的检出限和测定下限既能满足现行生活饮用水标准中 $\beta$ -萘酚限值的要求, 又满足了中小企业的低成本检测需求, 为水源监测、成品水质量控制提供了一种简便易行的方法。

表 4 不同水样的加标回收率和相对标准偏差( $n=7$ )  
Table 4 Recoveries and relative standard deviation of different water samples( $n=7$ )

样品类型	加标量/(mg/L)	本底值/(mg/L)	测定值/(mg/L)	平均回收率/%	RSD/%
超纯水	0.01		0.0090	90.0	2.3
	0.25	0.0000	0.2464	98.6	1.4
	0.45		0.4461	99.1	0.44
地表水	0.01		0.0205	89.0	1.3
	0.25	0.0116	0.2376	90.4	0.85
	0.45		0.4153	89.7	0.76
地下水	0.01		0.0168	94.0	2.5
	0.25	0.0074	0.2381	92.3	2.0
	0.45		0.4223	92.2	0.64
出厂水	0.01		0.0189	90.0	1.6
	0.25	0.0099	0.2382	91.3	0.97
	0.45		0.4195	91.0	1.0
管网水(自来水)	0.01		0.0127	87.0	1.3
	0.25	0.0040	0.2340	92.0	1.1
	0.45		0.4164	91.6	0.70

## 参考文献

- 杨彤. 高效液相色谱法同时测定水中的 $\alpha$ -萘酚和 $\beta$ -萘酚[J]. 广州化工, 2012, 40(7): 143-144.  
Yang T. Detection of  $\alpha$ -naphthol and  $\beta$ -naphthol in water simultaneously with HPLC [J]. Guangzhou Chem Indus, 2012, 40(7): 143-144.
- 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.  
State environmental protection agency. Methods for monitoring and analysis of water and wastewater (4th edition) [M]. Beijing: China Environmental Sciences press, 2002.
- 高珊珊. 水环境中 $\alpha$ -萘酚和 $\beta$ -萘酚的免疫检测方法的研究[D]. 上海: 东华大学, 2008.  
Gao SS. A study of fluorescence immunoassay methods for  $\alpha$ -naphthol and  $\beta$ -naphthol in environmental water [D]. Shanghai: Master's Thesis of Donghua University, 2008.
- Hansen MA, Poulsen OM, Sigsgard T, et al. The validity of determination of  $\alpha$ -naphthol in urine as a marker for exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Anal Chim Acta, 1994, 291(3): 341-347.
- GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S].  
GB 3838-2002 Environmental quality standards for surface water [S].
- GB/T 14848-2017 地下水质量标准[S].  
GB/T 14848-2017 Standards for groundwater quality [S].
- GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].  
GB 5749-2006 Standards for drinking water quality [S].
- Russian standard for drinking water quality (2002) [S].
- GB 31571-2015 石油化学工业污染物排放标准[S].  
GB 31571-2015 Emission standard of pollutants for petroleum chemistry industry [S].
- GB 7916-1987 化妆品卫生标准[S].  
GB 7916-1987 Hygienic standard for cosmetics [S].
- ISO 8165-1-1992 Water quality & mdash: Determination of selected monovalent phenols Part -1: Gas-chromatographic method after enrichment by extraction [S].
- JIS K0400-28-20-1999 Water quality: Determination of selected monovalent phenols-Part 1: Gas-chromatographic method after

- enrichment by extraction [S].
- [13] HJ 1073-2019 水质 萘酚的测定 高效液相色谱法[S].  
HJ 1073-2019 Water quality-Determination of naphthol-High performance liquid chromatography [S].
- [14] Preuss R, Angerer J. Simultaneous determination of 1-and 2-naphthol in human urine using on-line clean-up column-switching liquid chromatography-fluorescence detection [J]. J Chromatogr B, 2004, 801(2): 307-316.
- [15] 李磊. 水中酚类化合物的高效液相—直接荧光检测方法研究[D]. 成都: 四川大学, 2007.  
Li L. Study on determination of phenolic compounds in water by HPLC with fluorescence detector [D]. Chengdu: Master's Thesis of Sichuan University, 2007.
- [16] 刘美君, 高国正. 双波长紫外分光光度法同时测定  $\alpha$ -萘酚和  $\beta$ -萘酚的含量[J]. 郑州大学学报, 1990, 22(2): 83-86.  
Liu MJ, Gao GZ. Simultaneous determination of  $\alpha$ -naphthol and  $\beta$ -naphthol by dual-wavelength spectrophotometry [J]. J Zhengzhou Univ, 1990, 22(2): 83-86.
- [17] 王炎, 李宣东. 同时测定  $\alpha$ -萘酚和  $\beta$ -萘酚的毛细管区带电泳法[J]. 分析测试学报, 2006, 21(6): 65-66.  
Wang Y, Li XD. Simultaneous determination of  $\alpha$ -naphthol and  $\beta$ -naphthol by capillary zone electrophoresis [J]. J Instrum Anal, 2006, 21(6): 65-66.
- [18] 周纯, 王琼娥, 庄惠生. 直接荧光光度法同时测定水中痕量的  $\alpha$ -萘酚和  $\beta$ -萘酚[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(11): 2628-2632.  
Zhou C, Wang Q, Zhuang HS. Simultaneous determination of  $\alpha$ -naphthol and  $\beta$ -naphthol in water by spectrofluorimetry [J]. Spectrosc Spect Anal, 2008, 28(11): 2628-2632.
- [19] GB/T 5750-2006 生活饮用水标准检验方法[S].  
GB/T 5750-2006 Standard examination methods of drinking water-General principles [S].
- [20] HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S].  
HJ 168-2010 Environmental monitoring-Technical guideline on drawing and revising analytical method standards [S].

(责任编辑: 王 欣)

## 作者简介



张海红, 工程师, 主要研究方向为食品检测。

E-mail: zhanghaihong315@163.com

田洪芸, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: sdsythy@126.com