

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.23.009

# 荧光光谱-KNN算法用于腐殖酸种类识别和定量

刘梓晶<sup>1,2</sup>, 李红岩<sup>1</sup>, 王新<sup>1</sup>, 郑蓓<sup>1</sup>, 黄向阳<sup>2</sup>, 高迎新<sup>1</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心 饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 2. 长江大学 城市建设学院, 湖北 荆州 434000)

**摘要:** 生活饮用水及水源水中腐殖酸(HA)的种类识别和定量对消毒副产物的控制有重要意义。为此,通过稳态瞬态荧光光谱仪提取腐殖酸的荧光特征值即荧光指数(FI)、生物源指数(BIX)和腐殖化指数(HIX)信息,引入KNN特征值模型,建立了荧光光谱-KNN算法技术识别水中的腐殖酸种类,并在此基础上,利用同种类腐殖酸标准物质的荧光强度与质量浓度的线性关系进行定量研究。结果表明,该方法对水中6种腐殖酸标准物质的检出限范围为0.001~0.002 mg/L、定量限范围为0.003~0.006 mg/L、精密度范围为0.29%~1.80%、准确度范围为1.3%~3.6%,加标回收率范围为86.5%~110%,均满足分析化学在定量方面的相关规定。在定性准确、数据可靠的条件下,利用荧光光谱-KNN算法技术对14种不同来源的生活饮用水及水源水样品进行了腐殖酸种类和含量的调查,结果发现,调查范围内水体中的腐殖酸均与标准物质1R110N属于同一种类,其中水源水中的腐殖酸浓度为1.922~9.157 mg/L,出厂水中的腐殖酸浓度为0.382~2.108 mg/L,水厂对腐殖酸的去除率为44.02%~83.78%,证实了该方法在应用推广方面具有普遍适用性。

**关键词:** 腐殖酸; 稳态瞬态荧光光谱仪; KNN算法; 饮用水; 水源水

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)23-0056-07

## Identification and Quantification of Humic Acid Based on K-Nearest Neighbor Algorithm Combined with Fluorescence Spectra

LIU Zi-jing<sup>1,2</sup>, LI Hong-yan<sup>1</sup>, WANG Xin<sup>1</sup>, ZHENG Bei<sup>1</sup>, HUANG Xiang-yang<sup>2</sup>,  
GAO Ying-xin<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Urban Construction College, Yangtze University, Jingzhou 434000, China)

**Abstract:** It is of great significance to identify and quantify humic acid in drinking water and source water for the control of disinfection byproducts. Therefore, the fluorescence characteristic values such as FI, BIX and HIX information of humic acid were extracted by steady/transient fluorescence spectrometer, and K-nearest neighbor (KNN) algorithm characteristic model was introduced to establish the fluorescence spectra-KNN algorithm to identify the humic acid species in water samples. On this basis, the linear relationship between fluorescence intensity and mass concentration of homogeneous humic acid standard materials was quantified. The detection limits of six humic acid reference substances

基金项目: 中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目; 中国科学院关键技术人才项目(EIY1880101)

通信作者: 郑蓓 E-mail: beizheng@rcees.ac.cn; 黄向阳 E-mail: huangxiangyang@yangtzeu.edu.cn

in water samples were 0.001–0.002 mg/L, the limits of quantification were 0.003–0.006 mg/L, and the precision, accuracy and standard recovery were 0.29%–1.80%, 1.3%–3.6% and 86.5%–110%, respectively. All of them met the quantitative requirements of analytical chemistry. Under the condition of accurate qualification and reliable data, the humic acid types and concentrations of 14 kinds of drinking water and source water samples were analyzed by the fluorescence spectra-KNN algorithm. The humic acid in the water samples under investigation belonged to the same standard substance as 1R110N, among which the humic acid concentration in source water was 1.922–9.157 mg/L, and the humic acid concentration in the treated water was 0.382–2.108 mg/L. The removal rates of humic acid in the water treatment plants were 44.02%–83.78%. The results proved that the method had universal applicability in application and promotion.

**Key words:** humic acid; steady/transient fluorescence spectrometer; K-nearest neighbor algorithm; drinking water; source water

腐殖酸(HA)是水中天然有色溶解性有机质的主要组成部分,饮用高浓度腐殖酸的水体会导致人体患大骨节病,并且它在饮用水消毒过程中会与游离氯生成具有致畸性、致癌性的卤代烃等消毒副产物(DBPs)。因此,准确识别和精准定量水中的腐殖酸至关重要。由于腐殖酸的来源具有多样性,导致其化学组成和结构复杂多变<sup>[1]</sup>。目前常使用红外光谱技术对腐殖酸的结构进行分析,由于水溶剂对红外光有较强的基体干扰<sup>[2]</sup>,导致谱图错误鉴别概率较高。定量方面,常使用总有机碳(TOC)浓度或UV<sub>254</sub>值间接衡量腐殖酸浓度<sup>[3]</sup>,由于水中还含有其他含碳有机物,因此定量结果无法真实反映腐殖酸浓度。基于饮用水安全保障的需求,准确识别腐殖酸并且进行精准定量将有助于水处理工艺的优化以及对DBPs生成机理的探索,是水生态环境保障的紧要工作。

在以往研究中,常通过腐殖酸在三维荧光光谱中特有的特征值如荧光指数(FI)、生物源指数(BIX)和腐殖化指数(HIX)对其来源<sup>[4]</sup>、自生源贡献<sup>[5]</sup>、腐殖化程度<sup>[6]</sup>进行判断,具备基本的定性条件。为直观识别不同种类腐殖酸之间的特征值样本差异,笔者引入KNN算法(K-nearest neighbor),通过对腐殖酸在荧光区域激发波长/发射波长( $E_x/E_m$ )为250~400 nm/380~550 nm中的3个特征值建立数学模型,计算多维空间中训练集样本与测试集样本间的欧氏距离,利用样本间的接近程度来区分出相似度较高的物质<sup>[7]</sup>,即最近邻元素。确定腐殖酸种类后,利用其标准物质,通过稳态瞬态荧光光

谱技术建立其荧光强度与质量浓度的线性回归方程,对实际水样中的腐殖酸进行精准定量。

为了确保新建方法的可靠性,从方法学的验证步骤:线性回归方程、检出限、定量限、精密度、准确度、加标回收率等开展论证;为了保证方法的普遍适用性,选取生活饮用水及水源水进行实际水样的应用,从多角度确保新建方法的可靠性和实用性,旨在为生活饮用水安全保障工程提供重要的技术参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

FLS1000 稳态瞬态荧光光谱仪(英国爱丁堡仪器公司)。

腐殖酸标准物质购于国际腐殖酸协会,选取了具有进入水体可能性的代表种类,包括萨旺尼河腐殖酸(3S101H)、埃利奥特土壤腐殖酸(5S102H)、帕霍基泥炭腐殖酸(1S103H)、风化褐煤腐殖酸(1S104H)、萨旺尼河有机质(2R101N)和密西西比河上游腐殖酸(1R110N)共6类。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 KNN算法对腐殖酸的种类识别技术

使用稳态瞬态荧光光谱仪在激发波长扫描范围为230~550 nm、发射波长扫描范围为270~700 nm的条件下,对1 mg/L标准物质和实际水样的三维荧光光谱进行采集,提取FI、BIX、HIX特征值。FI指激发波长为370 nm时,发射波长在470 nm与520 nm处荧光强度的比值<sup>[8]</sup>;BIX指激发波长为310 nm时,发射波长在380 nm和430 nm处荧光强度的比

值<sup>[5]</sup>; HIX 指激发波长为 254 nm 时, 发射波长在 435~480 nm 与 300~345 nm 波段内荧光强度的积分之比<sup>[6]</sup>。

将腐殖酸标准物质作为训练集, 实际水样中的腐殖酸作为测试集。标准物质训练集选取腐殖酸标准物质的 3 个特征值, 每个标准物质扫描提取 6 次, 包含 36 组样本。实际水样测试集选取实际水样中腐殖酸的 3 个特征值, 每个水样扫描提取 1 次, 包含 14 组样本。使用 SPSS 软件建立特征值分类模型, 依据公式(1)计算欧氏距离。由于每个标准物质提取 6 次样本, 当  $3 \leq K \leq 6$  时方有意义, 本研究选取  $K=3$  进行数学建模。

$$d(x, y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2} \quad (1)$$

式中:  $x_i, y_i$  分别为腐殖酸标准物质的特征值和实际水样中腐殖酸的特征值;  $n$  为特征值的个数。

### 1.2.2 荧光光谱对腐殖酸的定量及方法验证

将一定量的腐殖酸标准物质溶于 0.1 mol/L NaOH 溶液中, 避光搅拌 24 h 后用 0.45  $\mu\text{m}$  水相滤膜(聚醚砜)过滤, 配制成 500 mg/L 的腐殖酸储备液, 储存于棕色玻璃试剂瓶中, 将 pH 调为 7 后使用。标准曲线浓度选取 0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.5、0.8、1 mg/L。发射波长扫描范围为 270~700 nm, 步长为 0.5 nm, 测量特征波峰处的荧光强度, 建立腐殖酸质量浓度和荧光强度之间的线性关系。同时为验证水体中腐殖酸的荧光信号是否存在内滤效应, 分别对高浓度量程的 0、0.5、1、2、3、5、7、10 mg/L 的 1R110N 腐殖酸标准溶液进行荧光强度的测定, 建立标准曲线, 根据线性方程的相关系数判断内滤效应的情况。

方法验证: 选取空白样品重复测定 20 次, 在每种腐殖酸标准物质的荧光峰位置读取荧光强度, 根据国际人用药品注册技术协调会(ICH)关于分析方法验证的指导原则中基于偏差和斜率的方法计算检出限(DL)<sup>[9]</sup>。按照 ICH 中偏差和斜率的方法测定定量限(QL), 其数值为检出限的 3 倍。配制腐殖酸标准物质浓度为 0.5 mg/L 的模拟水样, 重复测定 7 次, 根据浓度值计算相对标准偏差(RSD)和相对误差, 作为精密度与准确度的评判依据<sup>[10]</sup>。配制腐殖酸标准物质浓度为 0.2 mg/L 的模拟水样, 加标浓度为 0.1 mg/L, 计算模拟水样的加标回收率。

### 1.2.3 实际水样中腐殖酸的种类识别和定量

利用荧光光谱-KNN 算法分析哈尔滨某水厂的水源水(J1)和出厂水(C1)、济南某水厂的水源水(J2)和出厂水(C2)、上海某水厂的水源水(J3)和出厂水(C3)、武汉某水厂的水源水(J4)和出厂水(C4)、重庆某水厂的水源水(J5)和出厂水(C5)、珠海某水厂的水源水(J6)和出厂水(C6)、北京某出厂管网水(G9 和 LT)的腐殖酸浓度水平, 涉及 7 个城市共 14 个水样。同时依据生活饮用水中腐殖酸的浓度范围, 使用标准物质配制模拟水样进行加标回收实验。并基于水源水和出厂水中腐殖酸的浓度计算水处理工艺对腐殖酸的去除率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 KNN 算法对腐殖酸的种类识别

采用稳态瞬态荧光光谱仪测定的腐殖酸标准物质的三维荧光光谱图如图 1 所示。

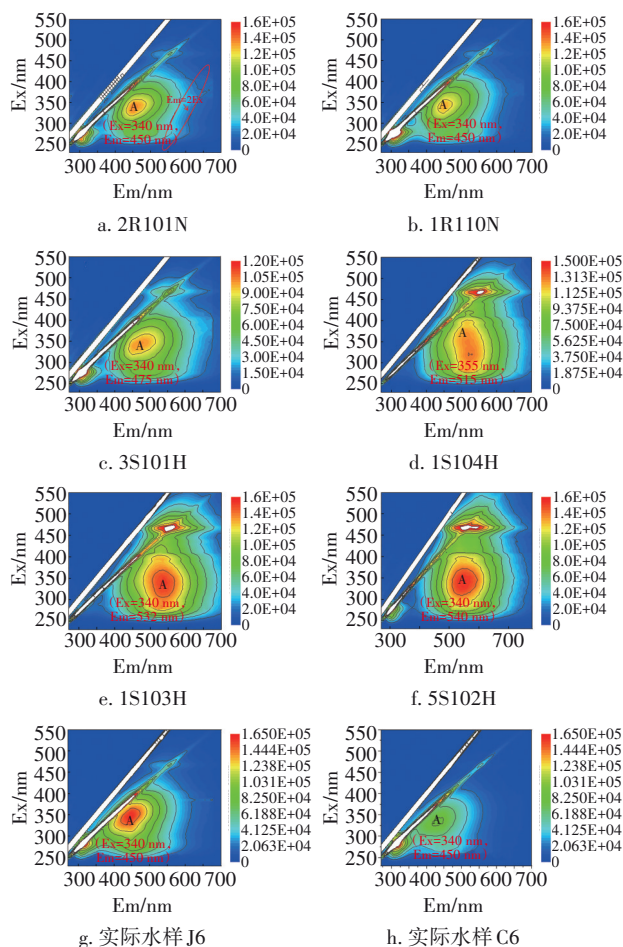


图1 腐殖酸标准物质和实际水样的三维荧光光谱图

Fig.1 Excitation emission matrix spectroscopy of HA standard samples and actual water samples



从图1可以看出,对于不同来源的腐殖酸标准物质,其荧光峰位置、荧光强度、荧光峰型均存在明显的差异,如3S101H的荧光峰位置为 $E_x/E_m=340\text{ nm}/475\text{ nm}$ ,而5S102H的荧光峰位置为 $E_x/E_m=340\text{ nm}/540\text{ nm}$ 。同时发现,稳态瞬态荧光光谱仪自动扣除二倍瑞利散射峰后,在 $E_m=2E_x$ 处没有溶剂的散射荧光峰,使得荧光强度不被散射峰掩盖而能全部显现出来。

标准物质训练集和实际水样测试集特征值如图2所示。

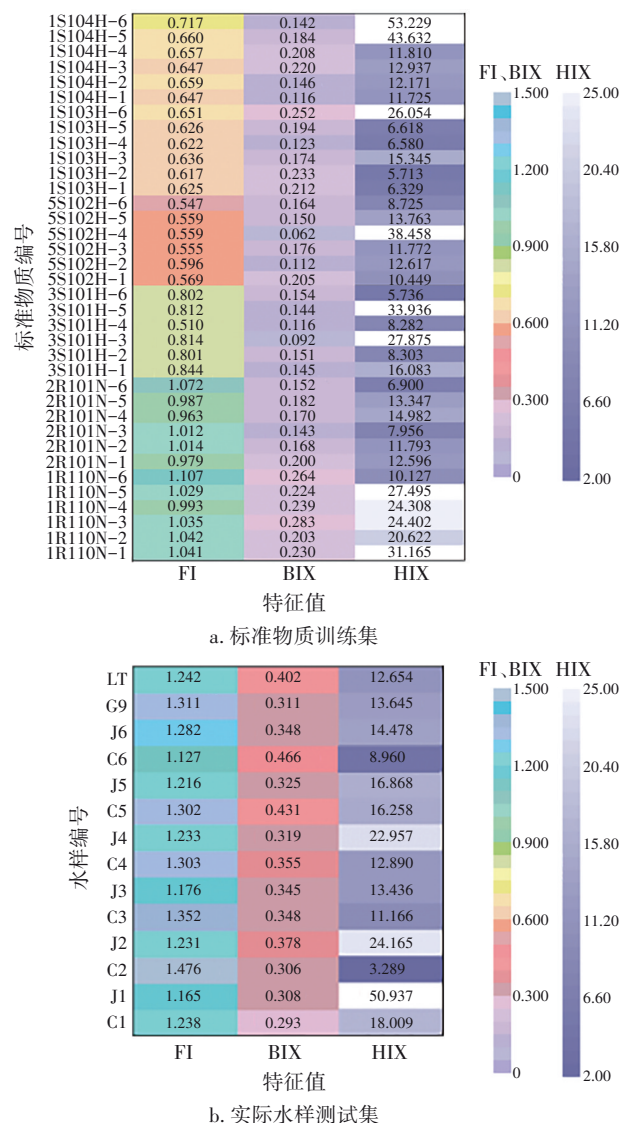


图2 标准物质训练集和实际水样测试集特征值

Fig.2 Eigenvalues of standard samples training set and actual water samples prediction set

由图2可以看出,各类腐殖酸标准物质的3个特征值数值范围均不相同,如3S101H的FI值范围

为0.801~0.844,5S102H的FI值范围为0.547~0.596,可见利用特征值区分不同种类的腐殖酸是可行的。

为详细说明定性过程,从一系列测试结果中选取珠海某水厂的水源水(J6)和出厂水(C6)为例。图3为利用KNN算法构建的实际水样J6和C6测试集与标准物质训练集的特征值分类模型。通过比对发现,与J6和C6测试集欧氏距离最近的标准物质为1R110N,最近欧氏距离分别为0.778、1.004,而与其他标准物质特征值样本的欧氏距离较远,如标准物质5S102H。因此可以判断J6、C6中的腐殖酸与1R110N属于同一种类。

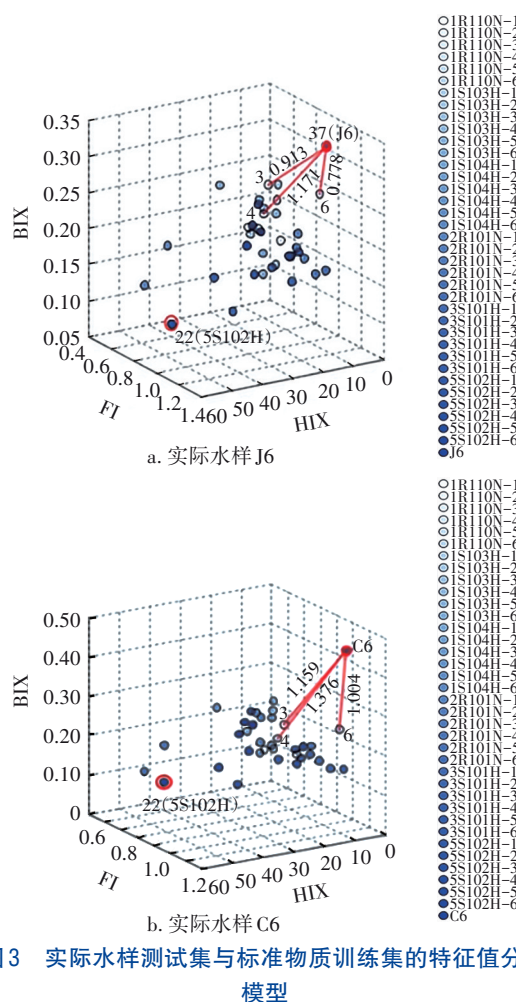


图3 实际水样测试集与标准物质训练集的特征值分类模型

Fig.3 KNN model of actual water samples prediction set and standard samples training set

## 2.2 荧光光谱对腐殖酸的定量及方法验证

为验证新建方法的可靠性,从线性回归方程、检出限、定量限、精密性、准确度、加标回收率等6个方面开展论证。相关系数( $R^2$ )是判定回归方程是否

可用于定量的基础,文献[11]指出,当 $R^2>0.904$ 时(自由度 $f=5$ ,置信度为99.9%),回归方程中的两个变量具备定量关系,相关系数越接近1,变量相关性就越高,关系越稳定。腐殖酸标准物质浓度范围在0~1 mg/L范围内的定量回归方程和相关系数见表1。可知,相关系数 $R^2$ 最大值为0.999 6、最小值为0.999 2,满足分析化学中采用回归方程进行定量的规定。

表1 定量回归方程与相关系数

Tab.1 Regression equation and correlation coefficient

腐殖酸种类	回归方程	相关系数 $R^2$
3S101H	$y=26\ 135.712\ 07x+345.546\ 02$	0.999 6
1S103H	$y=41\ 379.251\ 68x+253.024\ 05$	0.999 3
1S104H	$y=49\ 626.889\ 72x+347.414\ 54$	0.999 2
5S102H	$y=56\ 214.977\ 39x+562.183\ 62$	0.999 2
2R101N	$y=39\ 461.387\ 43x+558.896\ 04$	0.999 2
1R110N	$y=41\ 033.744\ 60x+317.197\ 37$	0.999 3

注:  $x$ 为腐殖酸的质量浓度, $y$ 为腐殖酸的荧光强度。

内滤效应会影响定量结果。根据已有研究,地表水中的腐殖酸浓度在10 mg/L以内,为此验证了该浓度范围内腐殖酸标准物质1R110N的荧光强度与质量浓度的线性关系,结果如图4所示。两者的线性相关系数 $R^2=0.998\ 6$ ,无荧光信号的减弱,符合定量要求,不存在内滤效应。因此,本方法适用于不受高营养盐污染的地表水中腐殖酸的定量<sup>[12]</sup>。

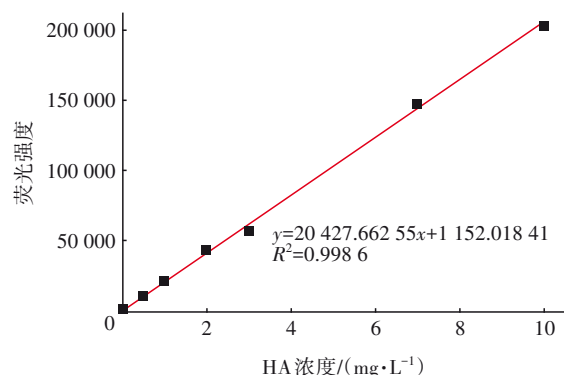


图4 腐殖酸标准物质在10 mg/L量程内的线性回归曲线

Fig.4 Linear regression curve of humic acid standard substance within the range of 10 mg/L

检出限、定量限、精密度、准确度和加标回收率是验证方法可靠性的关键评判依据。荧光光谱-KNN算法对水体中6种腐殖酸的检出限范围为0.001~0.002 mg/L,定量限范围为0.003~0.006 mg/L,浓度阈值满足饮用水等低污染水体中腐殖酸的

定量要求<sup>[13]</sup>。该方法的精密度范围为0.29%~1.80%,准确度范围为1.3%~3.6%,符合分析化学在定量过程中准确度和精密度均控制在5%<sup>[10,14]</sup>的要求。该方法的加标回收率范围为86.5%~110%,符合分析化学中80%~120%的要求<sup>[11]</sup>。综上,采用稳态瞬态荧光光谱-KNN算法对水中腐殖酸进行定量是可靠的。

### 2.3 实际水样中腐殖酸的种类识别和定量

为验证荧光光谱-KNN算法在各类水样中的应用效果,对14个生活饮用水及水源水中的腐殖酸进行种类识别与定量分析。通过将实际水样与标准物质的批量三维荧光光谱图比对发现,14个实际水样中腐殖酸的主荧光峰位置均在 $E_x/E_m=340\text{ nm}/450\text{ nm}$ 处,与腐殖酸标准物质1R110N和2R101N最为接近。提取14个水样中腐殖酸的特征值[见图2(b)]建立KNN分类模型,进行腐殖酸的种类识别,结果见表2。可以看出,14个实际水样中的腐殖酸均与标准物质1R110N同属一类,最近欧氏距离范围为0.563~1.121。

表2 实际水样中腐殖酸的种类识别

Tab.2 Identification of humic acid in actual water samples

实际水样	最近邻元素( $K=3$ )			最近欧氏距离		
	1	2	3	1	2	3
C1	1R110N-6	1R110N-3	1R110N-4	0.563	0.652	0.890
J1	1R110N-1	1R110N-3	1R110N-5	1.121	1.211	1.278
C2	1R110N-6	1R110N-3	1R110N-7	0.908	1.285	1.428
J2	1R110N-3	1R110N-6	1R110N-4	0.831	1.001	1.122
C3	1R110N-6	1R110N-3	1R110N-4	0.847	1.066	1.297
J3	1R110N-6	1R110N-3	1R110N-4	0.629	0.778	1.053
C4	1R110N-6	1R110N-3	1R110N-4	0.817	0.989	1.237
J4	1R110N-3	1R110N-6	1R110N-4	0.645	0.781	0.938
C5	1R110N-6	1R110N-3	1R110N-4	1.074	1.123	1.367
J5	1R110N-6	1R110N-3	1R110N-4	0.634	0.704	0.985
C6	1R110N-6	1R110N-3	1R110N-4	1.004	1.159	1.376
J6	1R110N-6	1R110N-3	1R110N-4	0.778	0.913	1.171
G9	1R110N-6	1R110N-3	1R110N-4	0.671	0.882	1.109
LT	1R110N-6	1R110N-3	1R110N-4	0.906	1.044	1.294

注: “1R110N- $n$ ”表示1R110N标准物质特征值的第 $n$ 次检测结果。

使用1R110N标准物质在浓度范围为0~10 mg/L的回归方程对14个水样中的腐殖酸进行定量分析,结果见表3。可以看出,哈尔滨、济南、上海、武汉、重庆、珠海等地水源水中的腐殖酸浓度范围为

1.922~9.157 mg/L,其中哈尔滨地区的浓度最高;出厂水中的腐殖酸浓度范围为0.382~2.108 mg/L,其中济南地区的浓度最低,其次是北京地区。大部分水厂对腐殖酸的去除率在70%~80%之间,其中济南某水厂对腐殖酸的去除率最高,通过调查发现该水厂采用的是双膜净水工艺,即采用超滤膜和反渗透膜进行深度处理,可以更好地去除原水中的有机质、藻类、细菌、病毒等,对腐殖酸的去除效果也很显著。武汉市某水厂对腐殖酸的去除率最低,仅为44.02%,该水厂采用混凝、沉淀、过滤、消毒常规处理工艺。由此可见,双膜净水工艺对腐殖酸的去除率远高于常规处理工艺。在此基础上,使用标准物质1R110N对实际水样进行加标回收实验,加标回收率范围为82.2%~119%,满足文献中80%~120%的范围要求<sup>[15-16]</sup>,进一步证实了定量结果的可靠性。

表3 实际水样中腐殖酸浓度  
Tab.3 Concentration of HA in actual water samples

水样编号	采样点	荧光强度	HA 浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	HA 去除 率/%
C1	哈尔滨某水厂	44 220	2.108	76.50
J1		188 200	9.157	
C2	济南某水厂	8 960	0.382	83.78
J2		55 250	2.648	
C3	上海某水厂	44 130	2.104	46.66
J3		82 740	3.994	
C4	武汉某水厂	39 730	1.889	44.02
J4		70 970	3.418	
C5	重庆某水厂	17 290	0.790	74.76
J5		68 510	3.297	
C6	珠海某水厂	12 040	0.533	70.21
J6		40 420	1.922	
G9	北京某管网	9 968	0.432	—
LT		11 240	0.494	

3 结论

荧光光谱-KNN算法充分利用腐殖酸荧光特征值的指纹识别作用和KNN算法的数据统计分类功能,实现了准确识别生活饮用水及水源水中腐殖酸的种类和精准定量的目的。定性结果表明,水源水和出厂水中的腐殖酸与标准物质1R110N同属一类。定量结果显示,水源水与出厂水中腐殖酸的浓度范围分别为1.922~9.157 mg/L和0.382~2.108 mg/L,掌握了一定区域内水源水、出厂水中腐殖酸的浓度水平;并以腐殖酸浓度量值评价了工艺去除

率,最高为83.78%,最低为44.02%,采用双膜净水工艺对腐殖酸的去除率远高于常规处理工艺,可为自来水厂工艺改进提供重要参考。

目前,国际腐殖酸协会等科研、计量机构能够提供的腐殖酸标准物质种类有限,但后续可以通过对地表水、出厂水等水体中腐殖酸的提取纯化进一步丰富,形成腐殖酸标准样品库,扩展应用领域,发现新的腐殖酸输入源,进而为后续水质指标限值的建立和工艺流程优化提供更好的技术和数据支撑。

参考文献:

[1] KUMKE M U, SPECHT C H, BRINKMANN T, *et al.* Alkaline hydrolysis of humic substances — spectroscopic and chromatographic investigations [J]. *Chemosphere*, 2001, 45(6): 1023-1031.

[2] 韩海洪, 张德. 现代红外光谱分析中的试样制备技术 [J]. *青海师范大学学报(自然科学版)*, 2003(1): 47-52.

HAN Haihong, ZHANG De. The preparation technology of test sample in infrared absorption spectroscopy analysis [J]. *Journal of Qinghai Normal University (Natural Science)*, 2003(1): 47-52(in Chinese).

[3] 万俊力, 金鹏康, 王晓昌. 荧光淬灭法探讨三氯化铁与腐殖酸的混凝机理 [J]. *中国给水排水*, 2010, 26(23): 76-78.

WAN Junli, JIN Pengkang, WANG Xiaochang. Study on coagulation mechanism of ferric chloride with humic acids using fluorescence quenching method [J]. *China Water & Wastewater*, 2010, 26(23): 76-78 (in Chinese).

[4] MCKNIGHT D M, BOYER E W, WESTERHOFF P K, *et al.* Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(1): 38-48.

[5] HUGUET A, VACHER L, RELEXANS S, *et al.* Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(6): 706-719.

[6] ZSOLNAY A, BAIGAR E, JIMENEZ M, *et al.* Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying [J]. *Chemosphere*, 1999, 38(1): 45-50.

[7] 朱彪, 杨俊, 吕伟涛, 等. 基于KNN的地基可见光云图分类方法 [J]. *应用气象学报*, 2012, 23(6):

- 721-728.
- ZHU Biao, YANG Jun, LÜ Weitao, *et al.* Ground-based visible cloud image classification method based on KNN algorithm [J]. *Journal of Applied Meteorological Science*, 2012, 23 (6): 721-728 (in Chinese).
- [8] CORY R M, MCKNIGHT D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (21): 8142-8149.
- [9] GAJRA B, PATEL M, PATEL D A. Validation of analytical procedures: methodology ICH-Q2B [J]. *Federal Register*, 2011(2): 45-50.
- [10] LI H Y, ZHENG B, LI C F, *et al.* Trace element determination in high-salinity water using an online ion imprinted helical tube demineralizer combined with ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(7): 1306-1315.
- [11] 武汉大学. 分析化学[M]. 6版. 北京: 高等教育出版社, 2016: 68-69.
- Wuhan University. *Analytical Chemistry* [M]. 6th ed. Beijing: Higher Education Press, 2016: 68-69 (in Chinese).
- [12] STEDMON C A, NELSON N B. The optical properties of DOM in the ocean [J]. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, 2015, 2: 481-508.
- [13] 鲁静, 付凌燕, 王旭. 质量分析方法验证中检出限和定量限测定方法探讨[J]. *中国药品标准*, 2012, 13 (1): 33-35.
- LU Jing, FU Lingyan, WANG Xu. Discussion on the detecting methods for limit of detection and limit of quantification in validation of analytical method [J]. *Drug Standards of China*, 2012, 13 (1): 33-35 (in Chinese).
- [14] ZHENG B, LI W T, LIU L, *et al.* Determination of phenols isomers in water by novel nanosilica/polydimethylsiloxane-coated stirring bar combined with high performance liquid chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 8697.
- [15] 夏新, 米方卓, 康晓风, 等. 地表水中51种有机污染物加标回收率的质量控制[J]. *四川环境*, 2012, 31 (4): 1-6.
- XIA Xin, MI Fangzhuo, KANG Xiaofeng, *et al.* Quality control of spike recoveries for 51 organic pollutants in surface water [J]. *Sichuan Environment*, 2012, 31(4): 1-6 (in Chinese).
- [16] 李长秀, 王亚敏, 金珂. 气相色谱法测定汽油馏分中微量小分子含氧化合物[J]. *石油炼制与化工*, 2016, 47(8): 102-108.
- LI Changxiu, WANG Yamin, JIN Ke. Determination of trace level light oxygenates in gasoline by gas chromatography [J]. *Petroleum Processing and Petrochemical*, 2016, 47(8): 102-108 (in Chinese).
- 
- 作者简介:**刘梓晶(1997-),女,天津人,硕士研究生,主要研究方向为光催化氧化技术、分析化学。
- E-mail:**3037933687@qq.com
- 收稿日期:**2021-12-28
- 修回日期:**2022-04-18

(编辑:刘贵春)

落实绿色发展理念,全面推行河长制