

在线水质荧光指纹预警溯源系统校准方法研究



沙跃兵^{1,2}, 宋晓慧^{1,2}, 吴晨帆^{1,2}

1. 浙江省计量科学研究院, 杭州 310018

2. 浙江省能源与环境保护计量检测重点实验室, 杭州 310018

【摘要】 随着水环境监测从现状监测向预警溯源监测的跨越, 提升水污染预警溯源能力成为构建水环境监测体系的重要构成。在线水质荧光指纹预警溯源系统是快速准确实现水污染预警溯源的关键设备, 其性能的准确可靠直接影响到检测结果的有效性。针对目前国内尚无现行有效的国家计量技术规范对在线水质荧光指纹溯源系统开展有效溯源, 为完善其量值溯源体系, 保障水环境污染监测结果的准确性, 根据在线水质荧光指纹预警溯源系统的结构和工作原理, 提出了信噪比、零点漂移、量程漂移、重复性、测量线性和检出限等校准项目并介绍了其校准方法, 给出了校准实例及检出限测量结果不确定度的评定过程。其中信噪比 S/N 为 259.91; 测量线性为 0.9986; 检出限为 0.0017 mg/L, 其扩展不确定度为 0.0010 mg/L ($k=2$); 零点漂移和量程漂移分别为 0.19% 和 0.40%; 测量重复性为 2.15%。结果表明, 该校准方法能够准确可靠地对在线水质荧光指纹预警溯源系统的综合性能进行评价, 校准过程及不确定度评定范例可为相关仪器的校准工作提供参考。

【关键词】 计量学; 水质指纹; 预警溯源; 不确定度; 校准方法

【中图分类号】 TB99

【文献标识码】 A

【文章编号】 2096-9015(2024)12-0057-06

DOI: 10.12338/j.issn.2096-9015.2024.0146

【引用本文】 沙跃兵, 宋晓慧, 吴晨帆. 在线水质荧光指纹预警溯源系统校准方法研究 [J]. 计量科学与技术, 2024, 68(12): 57-62, 50.

Research on Calibration Methods for Online Water Quality Fluorescence Fingerprint Early Warning and Traceability Systems

SHA Yuebing^{1,2}, SONG Xiaohui^{1,2}, WU Chenfan^{1,2}

1. Zhejiang Province Institute of Metrology, Hangzhou 310018, China

2. Laboratory of Energy and Environmental Protection Metrological Detection, Hangzhou 310018, China

【Abstract】 With the leap from current monitoring to early warning and traceability monitoring in water environment monitoring, Improving the ability of water pollution warning and tracing has become an important component of building water environment monitoring system. The online fluorescence fingerprint warning and tracing system for water quality is key equipment for quickly and accurately realizing water pollution warning and tracing, The accuracy and reliability of its performance directly affect the effectiveness of the detection results. Regarding the current lack of national metrological technical specifications for effective traceability of online water quality fluorescence fingerprint traceability systems in China, In order to improve its traceability system and ensure the accuracy of water environment pollution monitoring results, This article introduces the calibration method of the online water quality warning and traceability system based on its structure and working principle, Calibration projects such as signal-to-noise ratio, zero drift, range drift, repeatability, measurement linearity, and detection limit are proposed. At the same time, calibration examples and the evaluation process of uncertainty in detection limit measurement results are provided. The signal-to-noise ratio S/N is 259.91; The measured linear correlation coefficient is 0.9986; The limit of detection is 0.0017 mg/L with an expanded uncertainty to be 0.0010 mg/L ($k=2$); Zero drift is 0.19%; Range drift is 0.40%; The measurement repeatability is 2.15%. The results indicate that this calibration method can accurately and reliably evaluate the comprehensive performance of the online water ripple

收稿日期: 2024-04-26; 修回日期: 2024-06-06

作者简介: 沙跃兵 (1980-), 浙江省计量科学研究院高级工程师, 研究方向: 化学计量, 邮箱: shaybing@163.com。

warning and traceability system, and the calibration process and uncertainty assessment examples can provide reference for the calibration work of related instruments.

【Key words】 metrology, water quality fingerprint, early-warning and traceability, uncertainty, calibration method

0 引言

水污染防治密切关系着经济社会的发展和人民群众的生命健康。当前我国重要的环境保护任务就是水安全保障和水环境治理,水污染防治主要在于源头监管,而污染源的精准识别即污染溯源是源头监管的关键^[1-3]。近年来,水环境污染在线自动监测在重点监控点已实现全覆盖,可在线监测氨氮、浊度、电导率、总磷(TP)、总氮(TN)、pH、高锰酸盐指数、化学需氧量(COD_{Cr})等指标^[4-5],由于监测指标比较多,监测设备分析时间长,且只能给出污染物的含量,不能实现污染物在线溯源,导致污染溯源周期长,存在污染源头难确定、污染控制不及时突出问题^[6-7],因此水污染监控和治理需要更快速、精准的溯源技术支撑^[8]。在线水质荧光指纹预警溯源系统可以实现对水质的在线监测和预警,并能够快速识别污染源,该系统运用了更为便捷、高效、经济、安全、精准、环保的水质荧光指纹溯源技术^[9-10]。

水质荧光指纹预警溯源采用三维荧光光谱(EEM)方法来判断污染源的浓度和污染源的组成^[11-12]。三维荧光光谱是描述荧光强度随激发波长(Excitation Wavelength,简称Ex)-发射波长(Emission Wavelength,简称Em)变化的矩阵光谱^[13-15],每种水质污染物都有特定的激发波长和发射波长,且水质污染物的浓度与荧光强度正相关,水质的荧光光谱与水质是一一对应的,也称作水质荧光指纹,简称水纹^[16-18]。预警溯源系统主要包括自动进样单元、水质荧光指纹检测单元、总控(系统控制单元、显示查询单元、存储单元和数据处理单元)和污染源水纹数据库等。该系统具有针对不同污染源建立的污染源水纹数据库,将被测水样的测得水纹与指纹库进行比对,通过水纹的相似度高来判断污染物的组成和来源,通过水纹强度的高低来判断污染物浓度的大小^[19]。通常情况下,测得水纹与指纹库比对相似度 $\geq 90\%$ 时,可判定水样受到该污染源的污染^[20]。

在线水质荧光指纹预警溯源系统可实现污染全时段留证,溯源能力全面,结果准确,在工业污染、跨界断面污染、饮用水源地污染等水质监测领域得

到广泛的应用^[21],其性能的准确可靠直接影响到检测结果的有效性。目前国内尚无现行有效的国家计量技术规范对其开展有效溯源,完善其量值溯源体系对水环境污染监测和控制、保护人体生命健康具有重要意义,为我国水污染监管和污染治理提供计量技术支撑和保障。因此,本文对在流水质荧光指纹预警溯源系统的校准方法进行了研究,提出了信噪比、零点漂移、量程漂移、重复性、测量线性和检出限等校准项目,并通过校准实例及检出限测量结果不确定度的评定对校准方法进行了验证,为开展在线水质荧光指纹预警溯源系统的校准工作提供参考。

1 校准条件

1.1 环境条件

环境温度:5℃~40℃;相对湿度:不超过85%;供电电源:电压(220±22)V,(50±0.5)Hz;周围无振动干扰。

1.2 测量标准及其他设备

1.2.1 标准物质的选择

L-色氨酸的主要水质指纹峰位置(激发波长/发射波长)为220/350 nm和275/350 nm,与大部分常见的荧光污染物的水质指纹峰位置接近,具有代表性,因此选取L-色氨酸纯度标准物质作为校准在线水质荧光指纹预警溯源系统的标准。

1.2.2 校准设备

a. L-色氨酸纯度标准物质 GBW09233,标准值99.7%,相对扩展不确定度为0.6%($k=2$),中国计量科学研究院。

b. 单标线容量瓶、分度吸量管,A级合格,天津玻璃仪器厂。

c. 电子天平,I级,最大称量210 g,分度值0.1 mg, METTLER TOLEDO。

d. 超纯水,电阻率达到18.2 MΩ·cm(25℃), Milli-Q 超纯水机。

1.3 标准溶液的配制

准确称取10.0 mg的L-色氨酸纯度标准物质 GBW09233,置于100 mL的容量瓶中,再用超纯水定容至刻线,混合均匀,即为100 mg/L的L-色氨酸

标准溶液。

用分度吸量管取 0.2 mL (100 mg/L) L-色氨酸标准溶液于 2000 mL 的容量瓶, 用超纯水定容至刻线, 可得到 0.01 mg/L 的 L-色氨酸标准溶液; 同理, 用分度吸量管取 0.2、0.5、1、5、8 mL (100 mg/L) L-色氨酸标准溶液于 1000 mL 的容量瓶, 可得到 0.02、0.05、0.1、0.5、0.8 mg/L 的 L-色氨酸标准溶液; 用分度吸量管取 6、8 mL (100 mg/L) L-色氨酸标准溶液于 2000 mL 的容量瓶, 可得到 0.3、0.4 mg/L 的 L-色氨酸标准溶液。

2 校准项目的确定

根据在线水质荧光指纹溯源系统的工作原理, 结合中国环境保护产业协会发布的 T/CAEPI 41-2022 有关在线水质荧光指纹溯源系统的技术要求, 确定在线水质荧光指纹溯源系统的校准项目主要有: 信噪比、测量线性、检出限、零点漂移、量程漂移、重复性。

信噪比是衡量噪声对信号强度的干扰程度, 在研究水的拉曼峰时, 信噪比是一个重要指标^[22]。水的拉曼信噪比是把系统的灵敏度和系统噪声的数据同时获取并进行比较, 其值越大表明信号相对于噪声更强, 噪声的影响越小, 它可以真实地反映出整个系统的综合性能^[23]。

在线水质荧光指纹溯源系统的污染物定量分析是通过标准曲线实现的, 因此仪器的测量线性是量值准确的重要保证^[24]。而检出限的确定可以估算待测污染物的测量范围, 是判断测量结果是否可靠的标准^[25]。

漂移是反映仪器性能的重要指标, 用来评价系统的稳定性^[26], 量程漂移也会影响到测量结果的准确性和可靠性。

重复性是测量仪器的重要参数之一, 是衡量测量仪器计量性能的重要指标, 它反映了仪器在测量期间的可靠性能^[27]。在线水质荧光指纹溯源系统经过长时间运行, 其重复性会降低, 影响测量精密度。因此校准测量仪器的重复性对于评价仪器的性能, 评定测量结果的不确定度具有重要意义^[28]。

3 校准方法及校准实例

试验设备: 在线水质荧光指纹溯源系统, 型号 WOT-3000 系列, 聚光科技(杭州)股份有限公司。

试验环境条件: 环境温度 20℃ ~ 26℃, 湿度

45%RH ~ 65%RH。

3.1 信噪比

启动预警溯源仪, 待仪器运行稳定后, 按照预警溯源系统的操作步骤, 在样品瓶中加入高纯水, 设置激发波长 350 nm, 激发狭缝宽度和发射狭缝宽度为 5 nm, 激发波长和发射波长间隔为 1 nm, 对高纯水 (360 ~ 450) nm 的发射波长范围进行扫描, 在谱图上 397 nm 附近的峰即为水的拉曼峰, 通过水的拉曼峰信号强度和背景信号强度, 计算纯水的拉曼信噪比, 重复测量 3 次, 记录测量数据。校准结果见表 1。

表 1 信噪比结果数据

Tab.1 The result data of signal-to-noise ratio

测量次数	第一次	第二次	第三次	平均值
测量结果	262.89	251.67	265.17	259.91

3.2 测量线性

配制浓度为 0.0 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L、0.8 mg/L 的 L-色氨酸标准溶液, 分别量取 250 mL 各浓度标准溶液到样品瓶, 按照预警溯源系统的操作步骤进行测试, 每个浓度点连续测量 3 次, 取平均值作为测量结果, 按式(1)线性回归法拟合计算水质荧光指纹峰强度与浓度的线性相关系数 r 。校准结果见表 2。

表 2 测量线性结果数据

Tab.2 The result data of measurement linearity

浓度/ mg/L	编号	荧光峰/ nm	荧光强度	荧光强度平均值
0.0	1	275/350	54	54
	2	275/345	52	
	3	275/345	56	
0.02	4	275/345	300	333
	5	275/350	363	
	6	275/350	338	
0.05	7	275/350	741	672
	8	275/350	643	
	9	275/350	631	
0.1	10	275/345	1192	1201
	11	275/350	1211	
	12	275/350	1199	
0.5	13	275/350	5705	5753
	14	275/350	5808	
	15	275/350	5746	
0.8	16	275/350	8288	8372
	17	275/350	8252	
	18	275/350	8577	

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})(I_i - \bar{I})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}} \quad (1)$$

式中, r 为线性相关系数; C_i 为标准溶液浓度值, mg/L; \bar{C} 为 6 个标准溶液浓度的平均值, mg/L; I_i 为第 i 个标准溶液浓度对应的荧光强度值; \bar{I} 为 6 个标准溶液浓度对应荧光强度的平均值; n 为标准溶液的个数, $n=6$ 。

由表 2 中数据可计算得到, 回归曲线为 $y=b \cdot x+a=10540x+149$, 其中, b 为回归曲线的斜率; a 为回归曲线的截距。线性相关系数 r 为 0.9986。

3.3 检出限

配制浓度为 0.01 mg/L 的 L-色氨酸标准溶液, 按照预警溯源系统的操作步骤进行测试, 重复测量 7 次, 记录 L-色氨酸水质荧光指纹峰的强度。根据式(2)和式(3)计算检出限(MDL)。校准结果见表 3。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \quad (2)$$

式中, s 为水质荧光指纹强度的标准偏差; I_i 为第 i 次测量的水质荧光指纹强度; \bar{I} 为 7 次测量平均值; n 为重复测量次数, $n=7$ 。

$$MDL = 3s/b \quad (3)$$

式中, MDL 为检出限, mg/L; b 为回归曲线斜率。

表 3 检出限结果数据
Tab.3 The result data of detection limit

浓度/(mg/L)	荧光峰/nm	荧光强度	测量浓度/(mg/L)	检出限/(mg/L)
0.01	275/350	257	0.0102	0.0017
	275/345	268	0.0113	
	275/350	277	0.0121	
	275/350	272	0.0117	
	275/345	268	0.0113	
	275/350	270	0.0115	
	275/350	269	0.0114	

3.4 零点漂移

选取空白溶液即高纯水, 按照预警溯源系统的操作步骤进行测试, 平均每间隔 2 小时测量 1 次, 重复测量 10 次, 记录高纯水水质荧光指纹峰的强度, 取前 3 次测量的平均值作为零点平均值, 记作 Z_0 。

根据式(4)计算最大变化幅度相对于量程值的百分比, 即零点漂移值。校准结果见表 4。

$$Z = \frac{\max(|I_i - Z_0|)}{FS} \times 100\% \quad (4)$$

式中, Z 为零点漂移值, %; I_i 为第 i 次测量的荧光强度值, $i=4, 5, \dots, 10$; FS 为水质指纹峰荧光强度满量程, 其值为 9999。

表 4 中, Z_0 为前三次荧光强度测量平均值, $I_i - Z_0$ 为第 $i(i=4, 5, \dots, 10)$ 次荧光强度测量值与 Z_0 的差值, 零点漂移为 $\frac{|I_i - Z_0|}{FS} \times 100\%$ 的最大值, 由表 4 可知, 零点漂移值为 0.19%。

表 4 零点漂移结果数据
Tab.4 The result data of zero drift

测量次数	荧光峰/nm	荧光强度	Z_0	$I_i - Z_0$	$\frac{ I_i - Z_0 }{FS} \times 100\%$
1	220/340	62	/	/	/
2	220/325	60	61	/	/
3	220/335	61	/	/	/
4	225/335	58	/	-3	0.03%
5	225/345	42	/	-19	0.19%
6	220/340	61	/	0	0.00%
7	225/340	60	/	-1	0.01%
8	225/335	53	/	-8	0.08%
9	225/335	51	/	-10	0.10%
10	225/335	58	/	-3	0.03%

3.5 量程漂移

选取浓度为 0.4 mg/L 的 L-色氨酸标准溶液, 按照预警溯源系统的操作步骤进行测试, 在零点漂移校准前, 重复测量 3 次, 得到 L-色氨酸水质荧光指纹峰的强度, 取平均值为 S_0 。在零点漂移校准后, 重复测量 3 次, 得到 L-色氨酸水质荧光指纹峰的强度, 取平均值为 S_t 。按式(5)计算量程漂移。校准结果见表 5。

$$S_d = \left| \frac{S_t - S_0}{R - Z_0} \right| \times 100\% \quad (5)$$

表 5 量程漂移结果数据
Tab.5 The result data of range drift

测量次数	荧光峰/nm	荧光强度	荧光强度平均值	量程漂移
1	275/350	5214	5221	0.40%
2	275/350	5214		
3	275/350	5236		
1	275/345	5235	5261	
2	275/345	5238		
3	275/345	5311		

式中, S_d 为量程漂移值, %; R 为量程均值, 取值为 9999; Z_0 为零点漂移校准测量中前 3 次测量的水质荧光指纹峰强度的平均值。

3.6 重复性

选取浓度为 0.3 mg/L 的 L-色氨酸标准溶液, 按照预警溯源系统的操作步骤进行测试, 重复测量 7 次, 记录 L-色氨酸水质荧光指纹峰强度, 按式(6)计算相对标准偏差, 即重复性。校准结果见表 6。

$$RSD = \frac{1}{\bar{I}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (6)$$

式中, RSD 为水质荧光指纹峰强度的相对标准偏差, %; I_i 为第 i 次测量的水质荧光指纹峰强度; \bar{I} 为 7 次测量水质荧光指纹峰强度的平均值; n 为重复测量次数, $n=7$ 。

表 6 重复性结果数据
Tab.6 The result data of repeatability

测量次数	荧光峰/nm	荧光强度	荧光强度平均值	重复性
1	275/345	3896		
2	275/345	3862		
3	275/345	3826		
4	275/350	3855	3919	2.15%
5	275/345	3938		
6	275/350	3992		
7	275/350	4062		

4 检出限测量结果不确定度评定

4.1 检出限不确定度评定方法分析

由式(3)可知, 检出限测量结果不确定度主要来源有测量标准偏差 s 引入的标准不确定度和回归曲线斜率 b 引入的标准不确定度。

4.1.1 s 引入的标准不确定度的评定方法

a. 将 $u(s)$ 直接等同于单次检出限测量值的标准偏差 $u(x)$ 引入的不确定度^[29], 这种方法是不科学的。测量标准偏差 s 不是直接测量值, 而是由 n 次空白溶液或低浓度标准溶液测量响应值的标准偏差, $u(s)$ 与 $u(x)$ 的两者单位不一致。

b. 通过多次测量空白溶液或者低浓度标准溶液的标准偏差, 用 s 的单次测量标准偏差计算 $u(s)$ 。该方法测量次数较多, 在测量条件允许的情况下可采用此方法。

c. 通过统计学计算^[30] 得到, $u(s) = \frac{s}{\sqrt{2(n-1)}}$ 。

结合在线水质荧光指纹预警溯源系统检出限校

准的实际情况, 标准不确定度分量 $u(s)$ 采用统计学方法进行评定。

4.1.2 斜率 b 引入的标准不确定度的评定方法

斜率 b 引入的不确定度包括标准溶液定值引入的不确定度、标准溶液配制引入的不确定度、曲线斜率引入的不确定度和标准溶液测量重复性引入的不确定度^[31-33]。此类评定方法案例最多, 但该方法中各不确定度分量之间没有系数关系, 无法消除各分量单位不一致的影响, 最终合成标准不确定度是由各标准不确定度分量简单的拼凑得到, 该评定方法不科学。

斜率 b 是反映 x 与 y 的线性关系, 所以斜率引入的不确定度与单独 x 值的大小及其不确定度无关。检出限是反映能识别信号的最小浓度, 与 x 值的测量结果的准确性也无关, 因此没必要再考虑标准溶液的定值、标准溶液的配制以及标准溶液测量重复性引入的不确定度^[30]。

结合 CNAS-GL06 化学分析中不确定度的评估指南, 斜率 b 的不确定度是通过统计推导得到^[34], 检出限的不确定度应根据数学模型通过直接被测量量进行评定更加合理。

4.2 测量模型和灵敏系数

测量模型按式(3), 得到检出限的不确定度为式(7)。

$$u(\text{MDL}) = \sqrt{c_1^2 u^2(s) + c_2^2 u^2(b)} \quad (7)$$

$$\text{灵敏系数: } c_1 = \frac{\partial \text{MDL}}{\partial s} = \frac{3}{b}, c_2 = \frac{\partial \text{MDL}}{\partial b} = -\frac{3s}{b^2}。$$

根据 3.2 中回归曲线及表 3 检出限的结果数据, 得到:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} = 6.05$$

$$b = 10540$$

4.3 标准不确定度的计算

4.3.1 单次测量标准偏差引入的不确定度 $u(s)$

s 是浓度为 0.01 mg/L 的 L-色氨酸标准溶液测量列水质荧光指纹强度测量值的标准偏差, 其标准不确定度为式(8)。

$$u(s) = \frac{s}{\sqrt{2(n-1)}} = \frac{6.05}{\sqrt{2 \times (7-1)}} = 1.75 \quad (8)$$

4.3.2 斜率 b 引入的不确定度 $u(b)$

$u(b)$ 由统计学方法^[34-35] 得到, 如式(9)。

$$u(b) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2}{(n-2) \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (9)$$

其中,

$$a = 149,$$

$$b = 10\,540,$$

$$n = 6,$$

$$\bar{x} = \frac{0 + 0.02 + 0.05 + 0.1 + 0.5 + 0.8}{6} = 0.245 \text{ mg/L},$$

计算得: $u(b)=275.56$ 。

4.4 合成标准不确定度

根据不确定度传播定律, 得到:

$$\begin{aligned} u(\text{MDL}) &= \sqrt{\left(\frac{\partial \text{MDL}}{\partial s}\right)^2 u^2(s) + \left(\frac{\partial \text{MDL}}{\partial b}\right)^2 u^2(b)} \\ &= \sqrt{c_1^2 u^2(s) + c_2^2 u^2(b)} \\ &= \sqrt{\left(\frac{3}{b}\right)^2 u^2(s) + \left(-\frac{3s}{b^2}\right)^2 u^2(b)} \\ &= \sqrt{\left(\frac{3}{10540}\right)^2 \times 1.75^2 + \left(\frac{3 \times 6.05}{10540^2}\right)^2 \times 275.56^2} \\ &= 0.0005 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

4.5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 则检出限的测量不确定度为:

$$U=k \cdot u(\text{MDL})=0.0010 \text{ mg/L}.$$

5 结论

本文根据在线水质荧光指纹预警溯源系统的工作原理及结构对其校准方法进行了初步研究, 确定了在线水质荧光指纹预警溯源系统的校准项目, 形成了在线水质荧光指纹预警溯源系统的校准方法, 讨论了检出限测量结果不确定度评定方法, 通过校准实例给出了信噪比 $S/N \geq 250$; 测量线性 r 为 0.9986; 检出限为 0.0017 mg/L, 其扩展不确定度为 0.0010 mg/L; 零点漂移和量程漂移分别为 0.19% 和 0.40%; 测量重复性为 2.15%。该校准方法科学合理, 可为在线水质荧光指纹预警溯源系统提供科学合理的量值溯源依据, 对水污染监控提供技术支持, 以满足在线水质荧光指纹预警溯源系统的

计量溯源和质量控制的需求。

参考文献

- [1] 王英俊, 沈莹, 王文霞, 等. 水质荧光指纹污染溯源技术在跨界断面污染监管中的应用 [J]. 环境监控与预警, 2023, 15(2): 2-6.
- [2] SHEN J, DENG S B, WU J, *et al.* Identifying Pollution Sources in Surface Water Using a Fluorescence Fingerprint Technique in an Analytical Chemistry Laboratory Experiment for Advanced Undergraduates[J]. *Journal of Chemical Education*, 2022, 99(2): 932-940.
- [3] 张丽峰. 国家重污染事故频发河流水体污染防治战略研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012.
- [4] 翁建中, 王亚超, 李继影, 等. 荧光技术在太湖蓝藻水华预警监测中的应用 [J]. *中国环境监测*, 2009, 25(4): 23-26.
- [5] 王欣, 高贝贝, 李慧, 等. 某城市河道溯源案例的研究 [J]. *环境科学与管理*, 2021, 46(8): 61-65.
- [6] 胡冠九, 周春宏, 厉以强, 等. 江苏省饮用水环境安全问题及对策研究 [J]. *中国环境监测*, 2005, 21(5): 49-51.
- [7] 龙颖贤, 张玉环, 卢加伟, 等. 珠三角地区水环境质量变化趋势及成因 [J]. *环境影响评价*, 2018, 40(5): 30-33, 42.
- [8] 杜树新, 杜阳锋, 武晓莉. 基于三维荧光导数光谱的水体有机污染物浓度检测 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(12): 3268-3271.
- [9] Baker A. Fluorescence Excitation-emission Matrix Characterization of Some River Waters Impacted by a Tissue Mill Effluent[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(7): 1377-1382.
- [10] Carstea E M, Baker A, Bierzoza M, *et al.* Continuous Fluorescence Excitation-emission Matrix Monitoring of River Organic Matter[J]. *Water Research*, 2010, 44(18): 5356-5366.
- [11] 吕清, 顾俊强, 徐诗琴, 等. 水纹预警溯源技术在地表水水质监测的应用 [J]. *中国环境监测*, 2015, 31(1): 152-155.
- [12] SHEN J, SONG Y M, CHENG C, *et al.* Spectroscopic and Compositional Profiles of Dissolved Organic Matters in Urban Snow from 2019 to 2021: Focusing on Pollution Features Identification[J]. *Water Research*, 2023, 229: 119408.
- [13] 戴源, 谢继征, 袁静, 等. 紫外光诱导荧光分析仪结合多元线性回归算法在城市河流常规污染指标监测中的应用 [J]. *环境监控与预警*, 2021, 13(2): 29-33.
- [14] 李宏斌, 刘文清, 张玉钧, 等. 三维荧光光谱技术在水监测中的应用 [J]. *光学技术*, 2006, 32(1): 27-30.
- [15] 罗澍, 蒋珊, 蒋冰艳. 科技赋能强化深圳市水污染预警溯源能力和应用的研究 [J]. 中文科技期刊数据库 (全文版) 自然科学, 2022(5): 145-147.
- [16] 梁鸿, 王文霞, 蒋冰艳, 等. 水污染预警溯源技术应用案例研究 [J]. *环境影响评价*, 2021, 43(2): 56-59.
- [17] 赵庄明, 林巧云. 珠江口入海排污口三维荧光光谱溯源技术应用 [J]. *环境保护*, 2023, 51(19): 31-33.
- [18] 李训周, 李杰, 李守彪, 等. 三维荧光光谱技术在分析溶解性有机物中的应用进展 [J]. *山东化工*, 2023, 52(7): 104-107.
- [19] 罗楠, 方群, 李琳, 等. 基于河湖长制管理信息系统的水污染溯源技术 [J]. *中国科技信息*, 2023(14): 140-142.
- [20] 刘传肠, 柴一荻, 徐宪根, 等. 南方某河水水质荧光指纹特征及污染溯源 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(7): 2142-2147.

- [13] Hepburn, J. R. I., The vapour pressure of water over sulphuric acid-water mixtures at 25°C., and its measurement by an improved dew-point apparatus [J]. Proc. Phys. Soc. 1927(1): 249-256.
- [14] Robinson, R. A., Sinclair, D. A. The Activity Coefficients of the Alkali Chlorides and of Lithium Iodide in Aqueous Solution from Vapor Pressure Measurements [J]. J. Am. Chem. Soc. 1934(9): 1830-1835.
- [15] Scatchard, G., Hamer, W. J., Wood, S. E. Isotonic Solutions. I. The chemical potential of water in aqueous solutions of sodium chloride, potassium chloride, sulfuric acid, sucrose, urea and glycerol at 25° [J]. J. Am. Chem. Soc., 1938(12): 3061-3070.
- [16] Robinson, R. A. The activity coefficients of some alkali halides at 25° [J]. Trans. Faraday Soc., 1939: 1217-1220.
- [17] Janis, A. A., Ferguson, J. B., Sodium chloride solutions as an isopiestic standard [J]. Canadian J. Res., 1939(8): 215-230.
- [18] Robinson, R. A. The vapor pressures of solutions of potassium chloride and sodium chloride [J] Trans. Proc. Roy. Soc. New Zealand, 1945(2): 203 -217.
- [19] International standard organization. microbiology of food and animal feeding stuffs-determination of water activity: ISO 21807[S]. Geneva: International standard organization, 2004-09-29.
- [20] 郑涵, 王海峰, 张艾蕊, 等. 系列水分活度标准物质的研制 [J]. 化学试剂, 2024(3): 105-111.
- [21] 国家标准化委员会. 食品安全国家标准 生乳冰点的测定: GB 5413.38-2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [22] The United States Pharmacopeial Convention. United States Pharmacopeia, Physical tests, 785, Osmolality and osmolarity, USP 41, 6527-6529 [S]. Rockville: The United States Pharmacopeial Convention, 2024.

本文编辑: 江迪

(上接第 62 页)

- [21] 方小云, 王木平, 檀海兵, 等. 污染预警溯源仪在水污染排查中的应用研究 [J]. 区域治理, 2021(2): 140-143.
- [22] 黄彦捷, 李成辉, 周瑾艳, 等. 荧光光谱仪的校准方法研究及不确定度评定 [J]. 化学试剂, 2019, 41(5): 495-501.
- [23] 庞华锋, 姚辉璐, 杨庆怡, 等. 激光光镊拉曼光谱仪信噪比测量研究 [J]. 物理与工程, 2008, 18(5): 24-26.
- [24] 孙凤, 张佳仁, 庞永敏, 等. 光电比色多元素分析仪校准方法 [J]. 化学分析计量, 2019, 28(Z1): 75-77.
- [25] 林荣校. 环境监测结果低于最低检出限数据统计方法 [J]. 资源与环境, 2022, 48(10): 183-185.
- [26] 国家质量监督检验检疫总局. 测量仪器特性评定: JJF 1094-2002[S]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- [27] 陈利娟, 张天华, 陈涛, 等. 自动气象站蒸发示值重复性指标及校准方法研究 [J]. 气象科技, 2015, 43(3): 430-433.
- [28] 陈莉杰, 丁振良. 对测量仪器“示值重复性”评定方法的探讨 [J]. 仪器仪表学报, 2004, 25(6): 760-762.
- [29] 吴晓惠, 黄彬磊, 张佳仁, 等. 直接测汞仪的校准及检出限不确定度评定 [J]. 化学分析计量, 2019, 28(4): 103-106.
- [30] 张国城. 化学分析中检出限不确定度评定存在的误区 [J]. 计量技术, 2016(6): 71-73.
- [31] 林国辉. 冷原子吸收测汞仪检出限测量不确定度分析与评定 [J]. 计量与测试技术, 2020, 47(10): 108-112.
- [32] 蒋智慧, 刘聪云, 赵帅, 等. 离子色谱法测定矿井水中氰化物及不确定度评定 [J]. 给水排水, 2023, 59(S1): 266-272.
- [33] 李林璘, 李韬, 魏明明. 气相分子吸收光谱仪测定氨氮的检出限的不确定度评定 [J]. 工业计量, 2023, 33(S1): 87-88.
- [34] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南: CNAS-GL06[R]. 北京: 中国合格评定国家认可委员会, 2019.
- [35] 汪斌, 卢晓华. 一元线性校准曲线不确定度评定与适用条件的讨论 [J]. 计量科学与技术, 2022, 66(7): 45-49,44.

本文编辑: 江迪