

文章编号 1004-924X(2018)09-2212-10

基于二阶校正法的多环芳烃污染物荧光检测

杜云¹, 郑亚南^{2*}, 王书涛²

(1. 河北科技大学 电气工程学院, 河北 石家庄 050018;

2. 燕山大学 河北省测试计量技术及仪器重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

摘要:为了对复杂体系的多环芳烃进行定性识别和定量分析, 构建了基于二阶校正法的荧光检测系统。利用二阶校正法在三维荧光数据处理中的优势, 达到多种混合多环芳烃分离和鉴别的目的。采用 FS920 荧光光谱仪测量并分析了萘(NAP)、芘(ANA)及两者混合物的荧光光谱特性, 发现 NAP 溶液有一个荧光峰 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 290/322$ nm, ANA 溶液存在两个荧光峰分别为 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 290/322$ nm 和 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 290/336$ nm, NAP 和 ANA 荧光光谱重叠严重, 并且不同浓度配比混合物的荧光光谱具有差异性。通过将二阶校正法与三维荧光光谱法相结合, 实现对多环芳烃混合物的浓度检测。分别采用平行因子(PARAFAC)算法和自加权交替三线线性分解(SWATLD)算法对光谱数据进行分解。结果表明: 两种算法对 NAP 和 ANA 混合物均有较高的分辨能力, 预测平均回收率均在 95%~99%、均方根误差均小于 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。相比之下, SWATLD 算法的检测效果更好。

关键词: 荧光光谱检测; 多环芳烃; 浓度检测; 二阶校正法; PARAFAC 算法; SWATLD 算法

中图分类号: O657.3 文献标识码: A doi: 10.3788/OPE.20182609.2212

Fluorescence detection of polycyclic aromatic hydrocarbon pollutants based on second-order calibration methods

DU Yun¹, ZHENG Ya-nan^{2*}, WANG Shu-tao²

(1. School of Electrical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. Key Lab of Measurement Technology and Instrumentation of Hebei Province, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

* Corresponding author, E-mail: 460480254@qq.com

Abstract: In order to achieve qualitative identification and quantitative analysis of complex systems of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), fluorescence detection based on second-order calibration methods was proposed. The spectral data of complex systems of PAHs were identified and decomposed by exploiting second-order calibration methods to analyze three-dimensional fluorescence data. The fluorescence spectra of acenaphthene (ANA), naphthalene (NAP), and their mixture were obtained using a FS920 steady-state fluorescence spectrometer. Analysis of their fluorescence spectra revealed a characteristic fluorescence peak of NAP at $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 290/322$ nm and the existence of two characteristic fluorescence peaks for ANA at $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 290/322$ nm and $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 290/336$ nm. The

收稿日期: 2018-05-21; 修订日期: 2018-07-02.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 61771419); 河北省自然科学基金资助项目(No. F2017203220)

results indicate that the fluorescence spectra of ANA and NAP overlap significantly. Moreover, when the concentration ratios are different, the fluorescence characteristics of the mixture are different. Second-order calibration methods combined with three-dimensional fluorescence spectroscopy was applied to precisely detect the concentration of the solution. Parallel factor analysis (PARAFAC) and self-weighted alternating trilinear decomposition (SWATLD) were adopted to decompose the spectral data. The experimental results show that both algorithms exhibit a high resolution for the mixture of NAP and ANA, and the average recovery rate is between 95% and 99% with a root mean square error less than 0.2 $\mu\text{g/L}$. However, the SWATLD algorithm shows a better detection result.

Key words: fluorescence spectrum detection; polycyclic aromatic hydrocarbons; concentration detection; second-order calibration method; PARAFAC algorithm; SWATLD algorithm

1 引言

近年来,环境污染问题日益成为人们关注的焦点,大气污染、水环境污染、垃圾处理以及有机物污染等均影响着人们的日常生活。多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是指分子中含有两个及以上苯环或杂环的碳氢化合物^[1-2]。它们广泛分布于空气、海洋、土壤中,大多来源于石油产品的泄露或精炼、有机物的不完全燃烧、火山爆发及森林火灾等。因其致畸、致癌、致突变的特性,多环芳烃类污染物严重危害着动物、植物以及人类健康^[3]。美国环保局已确定16种多环芳烃作为优先检测污染物,其中一些被认为是人类致癌物^[4]。因此,研究一种快速检测多环芳烃化合物的方法具有十分重要的意义。目前,常见的萘(Naphthalene, NAP)、芴(Acenaphthene, ANA)等多环芳烃的检测方法有:气相色谱法(GC)、气相色谱-质谱法(GC-MS)、高效液相色谱法(HPLC)等,但这些方法在应用过程中干扰因素太多,无法进行在线监测^[5-6]。荧光光谱法是一种快速、灵敏、无损的分析技术,在实时监测多环芳烃方面显示出巨大的应用潜力^[7-9]。Nicolas Ferretto等使用荧光光谱法对腐殖质中多环芳烃化合物和农药进行检测,结果显示被测物质的光谱匹配度很高,且能成功完成种类识别^[10]。

生活中多环芳烃大多以混合物的形式存在,所得光谱信号重叠严重,很难用化学或物理方法直接分离或测量^[11-12]。二阶校正法在对三维数据进行分析时,结果具有“唯一性”,并与被测混合物中各组分的定量信息完全对应。本文将二阶校正法和

三维荧光光谱数据相结合,应用于多组分多环芳烃混合物检测,实现了多组分多环芳烃混合体系的定性定量分析。在二阶校正算法中应用最广泛的是平行因子算法(Parallel Factor Analysis, PARAFAC)和自加权交替三线性分解算法(Self-Weighted Alternating Trilinear Decomposition, SWATLD)。其中,SWATLD算法是不加以约束的传统平行因子算法的改进,克服了平行因子算法对组分数不敏感,收敛速度慢的缺点。本文将两种算法分别与三维荧光光谱数据相结合,对多环芳烃混合物进行定性定量分析,并将分析结果进行对比,最终得出了最适合本体系的算法。

2 方法原理

2.1 三线性模型

对于三维数据的解析,主要采用二阶校正中的三线性模型。将K个样本(包括校正样本和预测样本)在J个发射波长数、I个激发波长数下进行测定,得到一个大小为 $I \times J \times K$ 的三维响应数据阵 $\bar{\mathbf{X}}$,其三线性模型可以表示为^[13-14]:

$$x_{ijk} = \sum_{n=1}^N a_{in} b_{jn} c_{kn} + e_{ijk},$$

$$i = 1, 2, \dots, I; j = 1, 2, \dots, J; k = 1, 2, \dots, K.$$

(1)

其中: x_{ijk} 表示三维数据阵 $\bar{\mathbf{X}}$ 中的一个元素,它表示第k个样本在第j个发射波长、第i个激发波长下的荧光强度;N表示荧光组分数; a_{in} 表示载荷矩阵 \mathbf{A} (第n个组分的激发光谱阵)中的元素; b_{jn} 表示载荷矩阵 \mathbf{B} (第n个组分的发射光谱阵)中的元素; c_{kn} 表示载荷矩阵 \mathbf{C} (第n个组分的浓度阵)中的元素; e_{ijk} 表示三维残差阵 \mathbf{E} 中的元素。

2.2 平行因子算法(PARAFAC)

PARAFAC 是一种在三线性模型基础上采用交替最小二乘原理实现三线性分解的方法,即通过两个已知的负载矩阵,并保证残差平方和 σ 最小的条件下,来估算第三个负载矩阵^[15]:

$$\sigma = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K e_{ijk}^2 = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K \left(x_{ijk} - \sum_{n=1}^N a_{in} b_{jn} c_{kn} \right)^2, \quad (2)$$

其中: σ 表示残差平方和, N 表示 PARAFAC 算法选用的因子数。

用最小二乘原理求解 PARAFAC 模型,算法流程如下:

- (1) 确定模型因子数 N ;
- (2) 初始化负载矩阵 \mathbf{B} 和 \mathbf{C} ;
- (3) 由 \mathbf{B} 和 \mathbf{C} 估计负载矩阵 \mathbf{A} :

$$\mathbf{A} = \mathbf{XZ}^T (\mathbf{ZZ}^T)^{-1}, \quad (3)$$

$$S(\mathbf{A}) = \sum_{i=1}^I \left(\left\| (\mathbf{B}^+ \mathbf{X}_{i.} - \text{diag}(a_{(i)}) \mathbf{C}^T)^T \times \text{diag}(\text{sqrt}(1./\text{diagm}(\mathbf{C}^T \mathbf{C}))) \right\|_{\text{F}}^2 + \left\| (\mathbf{X}_{i.} (\mathbf{C}^T)^+ - \mathbf{B} \text{diag}(a_{(i)})) \times \text{diag}(\text{sqrt}(1./\text{diagm}(\mathbf{B}^T \mathbf{B}))) \right\|_{\text{F}}^2 \right), \quad (5)$$

$$S(\mathbf{B}) = \sum_{j=1}^J \left(\left\| (\mathbf{C}^+ \mathbf{X}_{.j} - \text{diag}(b_{(j)}) \mathbf{A}^T)^T \times \text{diag}(\text{sqrt}(1./\text{diagm}(\mathbf{A}^T \mathbf{A}))) \right\|_{\text{F}}^2 + \left\| (\mathbf{X}_{.j} (\mathbf{A}^T)^+ - \mathbf{C} \text{diag}(b_{(j)})) \times \text{diag}(\text{sqrt}(1./\text{diagm}(\mathbf{C}^T \mathbf{C}))) \right\|_{\text{F}}^2 \right), \quad (6)$$

$$S(\mathbf{C}) = \sum_{k=1}^K \left(\left\| (\mathbf{A}^+ \mathbf{X}_{.k} - \text{diag}(c_{(k)}) \mathbf{B}^T)^T \times \text{diag}(\text{sqrt}(1./\text{diagm}(\mathbf{B}^T \mathbf{B}))) \right\|_{\text{F}}^2 + \left\| (\mathbf{X}_{.k} (\mathbf{B}^T)^+ - \mathbf{C} \text{diag}(c_{(k)})) \times \text{diag}(\text{sqrt}(1./\text{diagm}(\mathbf{A}^T \mathbf{A}))) \right\|_{\text{F}}^2 \right), \quad (7)$$

其中: 用 3 个权重矩阵 $\text{diag}(\text{sqrt}(1./\text{diagm}(\mathbf{A}^T \mathbf{A})))$, $\text{diag}(\text{sqrt}(1./\text{diagm}(\mathbf{B}^T \mathbf{B})))$, $\text{diag}(\text{sqrt}(1./\text{diagm}(\mathbf{C}^T \mathbf{C})))$ 来平衡每个目标函数中的两个部分。

具体迭代步骤如下:(1)固定 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} , 通过最小化 $S(\mathbf{C})$ 来获得 \mathbf{C} ;(2)然后再固定 \mathbf{B} 和 \mathbf{C} , 通过最小化 $S(\mathbf{B})$ 来获得 \mathbf{B} ;(3)最后固定 \mathbf{C} 和 \mathbf{B} , 通过最小化 $S(\mathbf{A})$ 来获得 \mathbf{A} ;重复以上三个步骤,按照收敛公式,直至收敛。

3 实验部分

3.1 实验仪器与样品配制

实验仪器主要有英国 Edinburgh Instruments 公司生产的 FS920 荧光光谱仪和精密电子秤(型号为 FA1004)。

式中: \mathbf{X} 为三维矩阵 $\bar{\mathbf{X}}$ 的展开,维数为 $\mathbf{X} \times JK$; \mathbf{Z} 为由列向量 \mathbf{Z}_n 构成的数据矩阵, $\mathbf{Z}_n = b_n \otimes c_n$, \otimes 表示求张量积;

(4)由上一步得到的 \mathbf{A} 和 \mathbf{C} 为基础,用同样的方法估计负载矩阵 \mathbf{B} ;

(5)同理,由 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 估算负载矩阵 \mathbf{C} ;

(6)重复步骤(2)~(5),直至收敛,收敛准则为:

$$\left| \frac{\sigma^{(m)} - \sigma^{(m-1)}}{\sigma^{(m-1)}} \right| \leq \epsilon, \quad (4)$$

其中 σ 表示残差平方和。

2.3 自加权交替三线性分解算法(SWATLD)

自加权交替三线性分解算法是不加任何约束的传统平行因子算法的改进,克服了 PARAFAC 对组分数不敏感,收敛速度慢的缺点。SWATLD 算法通过最小化 3 个具有密切联系并且与三线性模型相关联的目标函数,将三维数据阵分解成功^[16]。3 个具有密切联系的目标函数分别为:

实验样品为上海阿拉丁生化科技公司生产的 NAP 和 ANA 标准样品(纯度大于 99.5%),甲醇(光谱级)和超纯水。

样品配制:用精密电子秤称取 NAP 和 ANA 各 0.01 g,用少量甲醇溶解,分别置于两个 10 mL 的容量瓶中定容,得到 2 种浓度为 1 g/L 的一级储备液;然后分别取 0.1 mL 的两种储备液,置于 2 个 10 mL 的容量瓶中,并用超纯水稀释定容,震荡 5 min,配置成 10 mg/L 的二级储备液;分别再取 0.1 mL 的二级储备溶液,置于 2 个 10 mL 的容量瓶中,并用超纯水稀释定容,震荡 5 min,配制成 100 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液;最后分别取不同体积的 2 种标准溶液,通过用超纯水稀释、混合,配制形成不同浓度和比例的溶液于 14 个 10 mL 容量瓶中。其中, $C_1 \sim C_7$ 为校正样品, $P_1 \sim P_7$ 为不同浓度预测样品,具体样品浓度见表 1。

表 1 样品质量浓度表

Tab. 1 Mass concentration of samples ($\mu\text{g/L}$)

校正样本	NAP	ANA	预测样本	NAP	ANA
C ₁	0.800	0.500	P ₁	0.800	0.700
C ₂	2.700	1.500	P ₂	3.000	2.200
C ₃	2.400	2.200	P ₃	2.600	3.300
C ₄	3.100	2.600	P ₄	3.400	2.900
C ₅	2.600	3.000	P ₅	2.800	3.100
C ₆	4.300	3.500	P ₆	4.700	3.500
C ₇	1.800	4.200	P ₇	1.900	3.800

3.2 参数设置

根据 NAP 和 ANA 的荧光特性,扫描样品的荧光光谱时,选择激发波长的扫描范围为 200~370 nm,步长为 10 nm;发射波长的扫描范围为 240~390 nm,步长为 2 nm。为了避免瑞利散射的影响,设置发射起始扫描波长始终滞后激发起始扫描波长 40 nm。

4 数据分析

4.1 NAP 和 ANA 的荧光分析

甲醇是一种荧光物质,为了解它对 NAP 和 ANA 样品溶液的影响,首先对甲醇溶液的荧光光谱进行分析。图 1 为甲醇的三维荧光光谱和等高线图。甲醇的荧光峰位于 $\lambda_x/\lambda_m=300/350\text{ nm}$,当其激发波长 $\lambda_x > 500\text{ nm}$ 时,光谱中有明显的瑞利散射,为避免瑞利散射对 NAP 和 ANA 荧光光谱的影响,设置 NAP 和 ANA 的激发波长小于 500 nm。

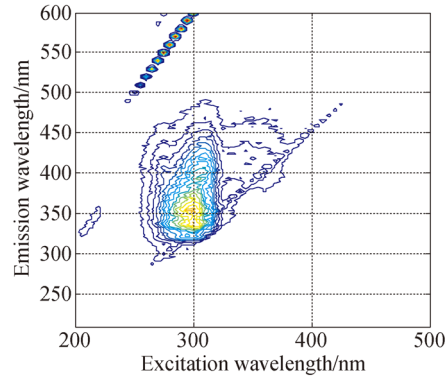
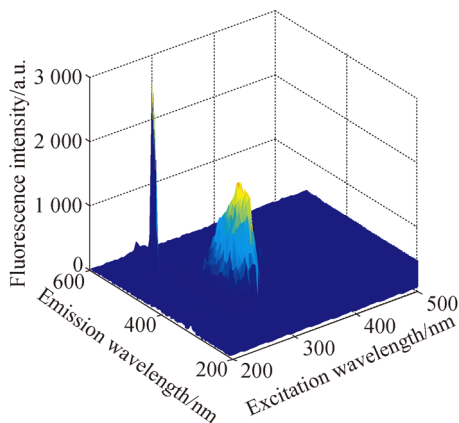


图 1 甲醇的三维荧光光谱和等高线图

Fig. 1 Three-dimensional fluorescence spectrum and contour fluorescence spectra of methanol

当 NAP 和 ANA 的质量浓度均为 10 mg/L 时,NAP 和 ANA 的三维荧光光谱和等高线图如图 2和图 3 所示。通过观察可以发现,NAP 溶液在 $\lambda_x/\lambda_m=290/322\text{ nm}$ 处存在一个荧光峰,且峰值处集中着主要的荧光强度。ANA 溶液存在两个荧光峰分别为 $\lambda_x/\lambda_m=290/322\text{ nm}$ 和 $\lambda_x/\lambda_m=290/336\text{ nm}$ 。

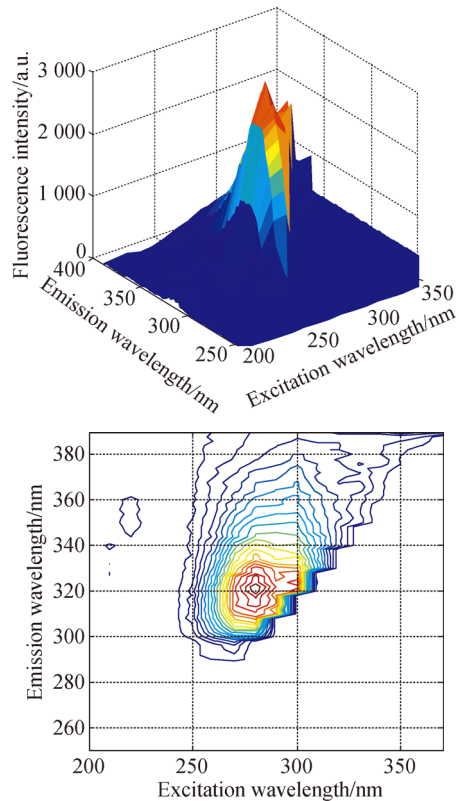


图 2 NAP 的三维荧光光谱和等高线图

Fig. 2 Three-dimensional fluorescence spectrum and contour fluorescence spectra of NAP

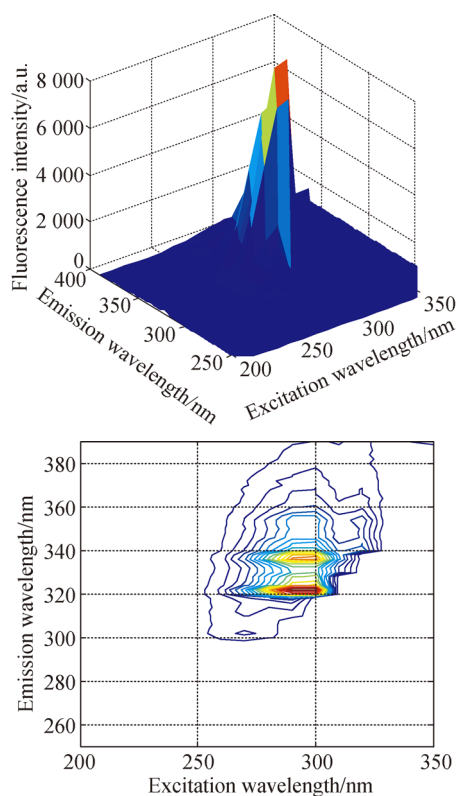
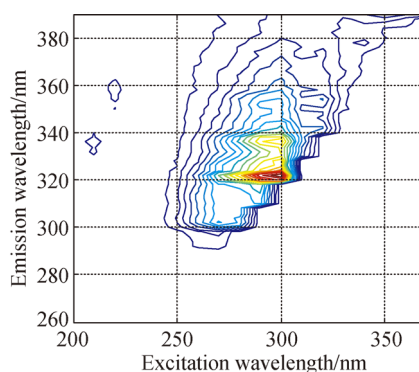
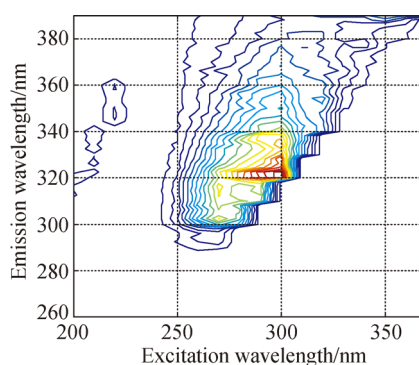
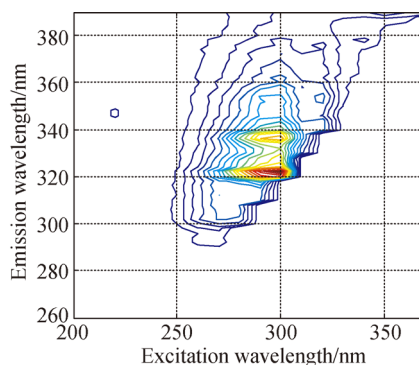
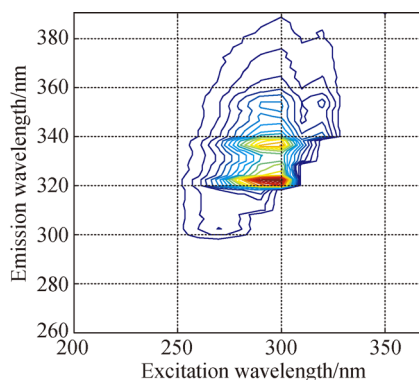


图 3 ANA 的三维荧光光谱和等高线图

Fig. 3 Three-dimensional fluorescence spectrum and contour fluorescence spectra of ANA

通过上述分析,甲醇溶液的荧光特征峰距离 NAP 和 ANA 溶液的荧光特征峰较远,因此甲醇溶液的荧光特性对 NAP 和 ANA 溶液的荧光特性干扰很小。研究发现, NAP 溶液的荧光峰 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=290/322\text{ nm}$ 与 ANA 溶液在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=290/322\text{ nm}$ 和 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=290/336\text{ nm}$ 处的两个荧光峰,位置十分接近甚至重叠。因此, NAP 和 ANA 混合溶液中两种物质的激发波长和发射波长会相互干扰,使 NAP 和 ANA 的荧光重叠比较严重。

选取 4 组不同浓度配比的 NAP 和 ANA 混合溶液进行光谱扫描,得到混合溶液的等高线光谱图,如图 4 所示。通过观察可以看出,在发射波长为 $240\sim 390\text{ nm}$,激发波长为 $200\sim 370\text{ nm}$,不同浓度配比混合溶液的荧光光谱也不尽相同,荧光峰的形状、位置、个数和强度都不相同,并且 4 组混合溶液均在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=290/320\text{ nm}$ 处存在一个荧光特征峰。混合液的光谱并不只是简单的线性叠加,仅根据光谱特性很难对各组分进行光谱分辨及浓度预测。

(a) NAP: 0.8 $\mu\text{g/L}$, ANA: 0.5 $\mu\text{g/L}$ (b) NAP: 2.4 $\mu\text{g/L}$, ANA: 2.2 $\mu\text{g/L}$ (c) NAP: 1.2 $\mu\text{g/L}$, ANA: 4.2 $\mu\text{g/L}$ (d) NAP: 3.0 $\mu\text{g/L}$, ANA: 2.2 $\mu\text{g/L}$

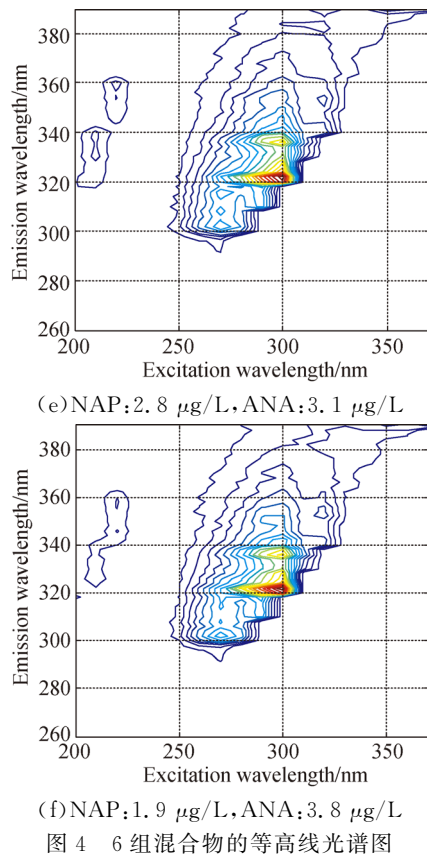


图 4 6 组混合物的等高线光谱图

4.2 NAP 和 ANA 混合样品的定性定量分析

扫描校正和预测样品集中的样本 $C_1 \sim C_7$ 和

样本 $P_1 \sim P_7$, 得到一个 $14 \times 76 \times 18$ 的三维数据矩阵 X_1 。用 PARAFAC 算法和 SWATLD 算法对 NAP 和 ANA 混合溶液进行定性分析, 图 5、图 6 分别为用 PARAFAC 算法和用 SWATLD 算法对 X_1 分解得到的解析图(彩图见期刊电子版), 对应 $N=2, 3, 4$ (N 代表因子数) 时的样本图、发射波长图和激发波长图。其中“蓝色”代表 NAP, “红色”代表 ANA, “草绿色”和“紫色”代表背景(溶剂或其它)。从图 5 可以看出, 当 $N=2$ 时, PARAFAC 算法对 NAP 和 ANA 混合物定性分析的总体实验结果最好。当 $N=3$ 或 $N=4$ 时背景溶剂的光谱曲线对 NAP 和 ANA 的分解光谱曲线造成了不同程度上的影响, 使分解光谱的形状与真实光谱的形状略有偏差。同理, 图 6 当中也是当 $N=2$ 时 SWATLD 算法对 NAP 和 ANA 混合物定性分析的总体实验结果最好。由此可知, 当 $N=2$ 时, PARAFAC 算法和 SWATLD 算法对混合物的分解效果最好。当 $N=2$ 时, 对比图 5 和图 6 可以发现, SWATLD 算法对 NAP 和 ANA 混合物分解得到的光谱曲线比 PARAFAC 算法对 NAP 和 ANA 混合物分解得到的光谱曲线更接近 NAP 和 ANA 的真实标准光谱曲线形状。

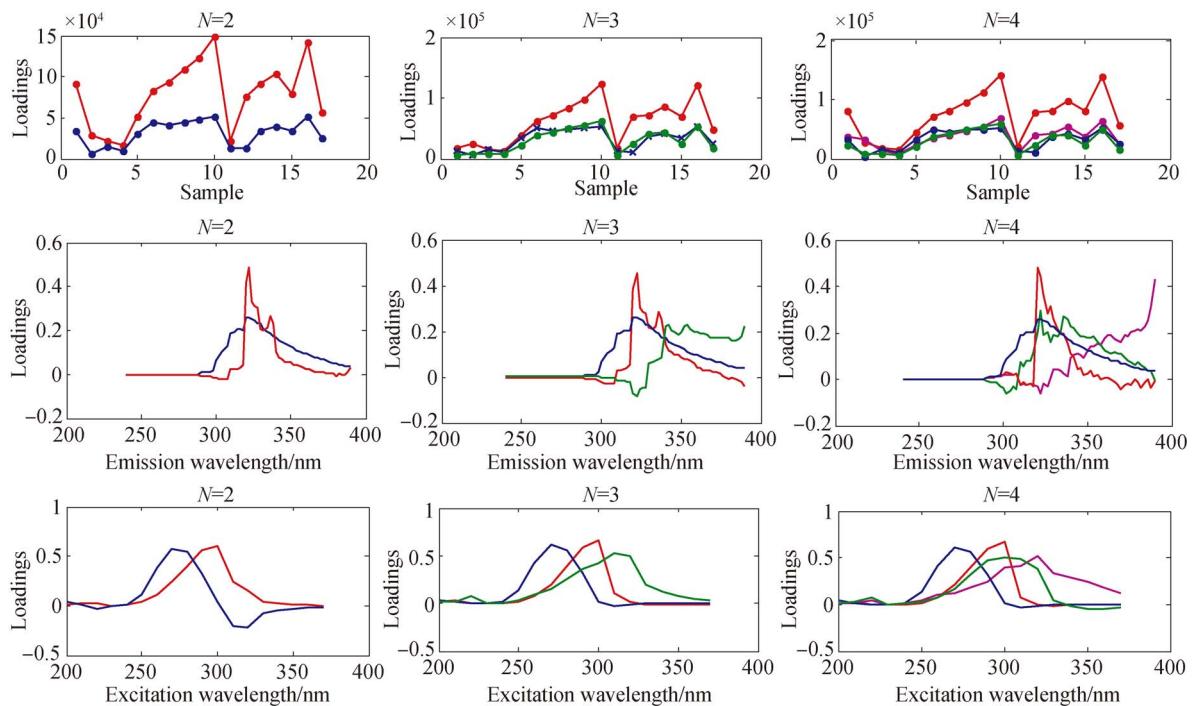


图 5 PARAFAC 算法对混合物定性分析

Fig. 5 Qualitative classification of mixture by PARAFAC

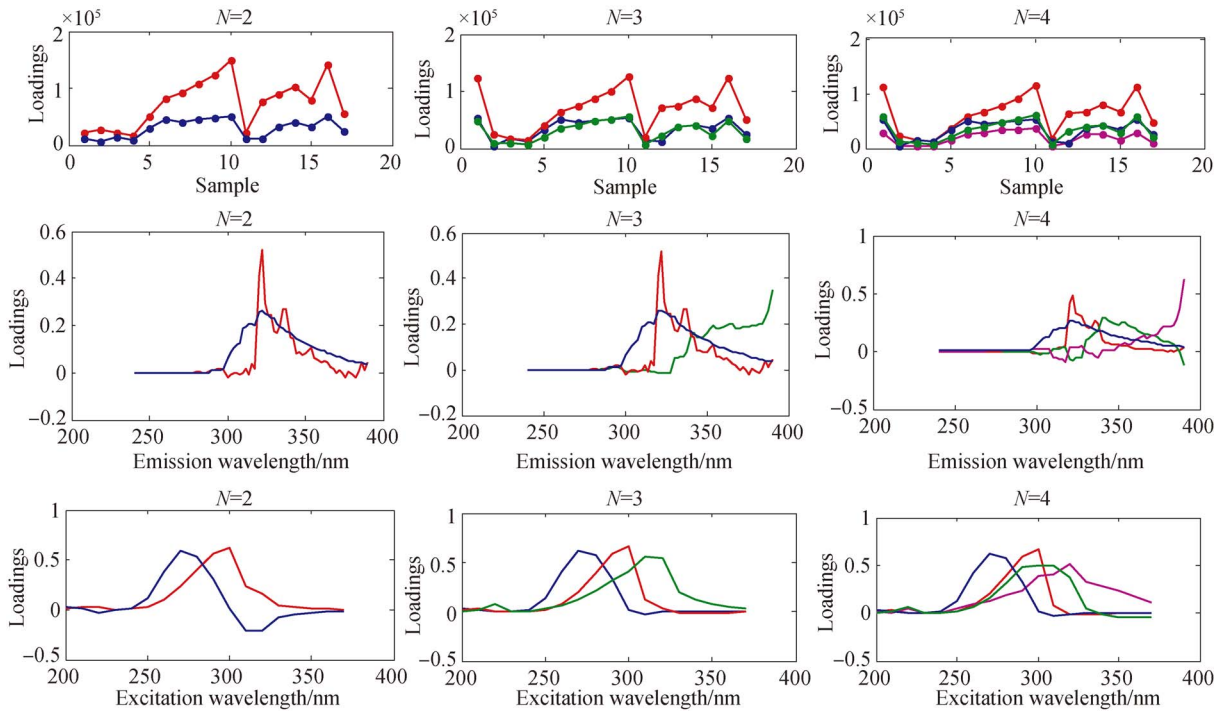
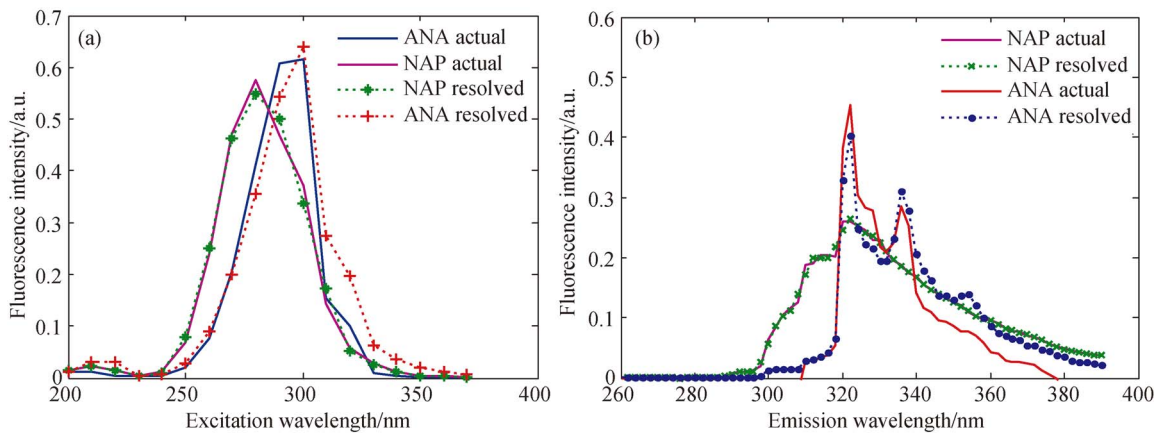


图 6 SWATLD算法对混合物定性分析

Fig. 6 Qualitative classification of mixture by SWATLD

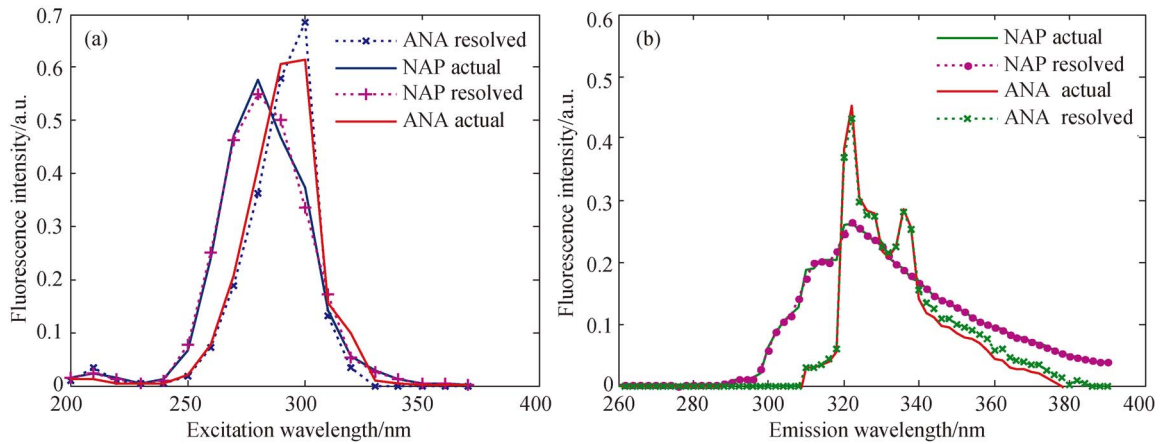
对三维数据阵 X_1 进行 2 因子 PARAFAC 算法和 SWATLD 算法分辨,并把校正样本集中的 C_1 和 C_2 分别作为 NAP 和 ANA 的真实光谱数据,通过运用归一化等手段处理,得到 NAP 和 ANA 的真实激发和发射光谱。将算法分解得到的光谱与真实光谱进行拟合,得到激发光谱、发射光谱的估

计光谱与真实光谱的拟合曲线,如图 7 所示。通过观察可得,PARAFAC 算法和 SWATLD 算法分解所得的估计光谱与真实光谱具有很高的相似度, SWATLD 算法分解得到的光谱与真实光谱的拟合度高于 PARAFAC 算法分解得到的光谱与真实光谱的拟合度。



(a)PARAFAC 分析结果与真实光谱

(a)Spectra of actual solution and PARAFAC analyzed solution



(b)SWATLD 分析结果与真实光谱

(b)Spectra of actual solution and SWATLD analyzed solution

图 7 NAP 和 ANA 的解析光谱与真实光谱拟合曲线

Fig. 7 Fitting curves of spectra between actual solution and analyzed solutions of NAP and ANA respectively

计算得到 NAP 和 ANA 的预测浓度、回收率等定量结果如表 2 所示。从表 2 可以得到,两种算法对 ANA 和 NAP 预测浓度的平均回收率都在 95% 以上,预测均方根误差均小于 0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$,且

SWATLD 的回收率和预测均方根误差均小于 PARAFAC, SWATLD 相对于 PARAFAC 有更好的稳定性。因此, SWATLD 更适合用于本体系的检测。

表 2 NAP 和 ANA 的浓度预测和回收率

Tab. 2 Concentration prediction and recovery of NAP and ANA

实际浓度	NAP/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$		实际浓度	ANA/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	
	PARAFAC	SWATLD		PARAFAC	SWATLD
0.800	0.610(76.25)	0.83(104.25)	0.800	0.667(83.34)	0.851(106.38)
2.700	2.565(95.0)	2.632(97.41)	3.000	2.803(93.43)	2.912(97.07)
2.400	2.532(105.5)	2.412(100.5)	2.600	2.766(106.38)	2.651(101.96)
3.100	3.184(102.71)	3.153(101.71)	3.400	3.478(102.29)	3.421(100.62)
2.600	2.429(93.42)	2.433(93.58)	2.800	2.654(94.79)	2.559(91.39)
4.300	4.172(97.02)	4.212(97.95)	4.700	4.556(96.93)	4.623(98.36)
1.800	1.627(90.39)	1.701(94.5)	1.900	1.777(93.53)	1.802(90.48)
平均回收率/%	95.61	98.58		95.81	98.03
均方根误差/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.14	0.08		0.13	0.11

5 结 论

本文使用 FS920 荧光光谱仪测量获得 NAP、ANA 及两者混合溶液的荧光光谱,通过光谱分析可得,两种标准溶液的光谱形状和强度存在着

一定差异,但荧光峰位置相距较近,光谱重叠严重。针对多环芳烃类混合溶液不易区分的问题,提出二阶校正法与三维荧光光谱法相结合,实现数学分离代替化学分离。分别采用平行因子法(PARAFAC)算法和自加权交替三线性分解(SWATLD)算法对光谱数据进行分解,对混合物

进行定性的分类鉴别和定量的浓度预测。实验结果表明,两种算法均能分辨出 NAP 和 ANA,预

测平均回收率均在 95%~99%、均方根误差小于 0.2 $\mu\text{g/L}$,但 SWATLD 算法的检测效果更好。

参考文献:

- [1] 陈建平,于森,于萍萍,等. 重点成矿带大中比例尺三维地质建模方法与实践[J]. 地质学报,2014(6): 1187-1195.
CHEN J P, YU M, YU P P, *et al.*. Method and practice of 3D geological modeling at key metallogenic belt with large and medium scale [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2014(6):1187-1195. (in Chinese)
- [2] 史晓凤,孟辰,马丽珍,等. 应用球形和海胆状金混合 SERS 基底检测高环多环芳烃[J]. 光谱学与光谱分析,2016(7):2128-2133.
SHI X F, MENG CH, MA L ZH, *et al.*. Detection of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in mixed colloid solution of spherical au and urchin-like au-ag alloy with surface-enhanced raman scattering [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016(7):2128-2133. (in Chinese)
- [3] ALVES C A, VICENTE A M, CUSTÓDIO D, *et al.*. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs, oxygenated PAHs, and azaarenes) in PM 2.5, from Southern European cities [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 595:494.
- [4] NCUBE S, KUNENE P, TAVENGWA N T, *et al.*. Synthesis and characterization of a molecularly imprinted polymer for the isolation of the 16 US-EPA priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in solution [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 199:192-200.
- [5] 杨仁杰,董桂梅,杨延荣,等. 土壤粒径大小对蒽荧光特性的影响及校正[J]. 光学精密工程,2016(11):2665-2671.
YANG R J, DONG G M, YANG Y R, *et al.*. Effect of soil particle size on fluorescence characteristics of anthracene and its correction [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2016(11):2665-2671. (in Chinese)
- [6] 蔡小琼,王伯光,唐小东,等. 大气气溶胶中多环芳烃的特征光谱检测技术研究[J]. 分析测试学报, 2010(9):888-894.
CAI X Q, WANG B G, TANG X D, *et al.*. Study on characteristic spectral detection techniques of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosol [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2010(9):888-894. (in Chinese)
- [7] 乔晓艳,王艳景,李刚. 偏最小二乘法荧光光谱预测啉虫脒农药残留[J]. 光学精密工程, 2010, 18(11):2369-2374.
QIAO X Y, WANG Y J, LI G. Prediction of acetamiprid residues by fluorescence spectroscopy based on PLS method [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010, 18(11):2369-2374. (in Chinese)
- [8] PELEATO N M, SIDHU B S, LEGGE R L, *et al.*. Investigation of ozone and peroxone impacts on natural organic matter character and biofiltration performance using fluorescence spectroscopy [J]. *Chemosphere*, 2017,172:225-233.
- [9] 李杰,李晓龙,唐秋华,等. 基于 PCA 的时间分辨油荧光光谱分析及优化[J]. 光学精密工程, 2017, 25(4):884-890.
LI J, LI X L, TANG Q H, *et al.*. Spectral analysis and optimization of time-resolved oil fluorescence based on PCA [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2017, 25(4):884-890. (in Chinese)
- [10] FERRETTO N, TEDETTI M, GUIGUE C, *et al.*. Identification and quantification of known polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in complex mixtures using fluorescence excitation-emission matrices and parallel factor analysis [J]. *Chemosphere*, 2014, 107:344-353.
- [11] 陈慧,林瓚,谭超,等. 荧光光谱组合二阶校正的芳香族化合物同时测定[J]. 计算机与应用化学, 2014(7):865-868.
CHEN H, LIN Z, TAN CH, *et al.*. Simultaneous determination of aromatic compounds based on fluorescence spectroscopy combined with second-order calibration [J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2014(7):865-868. (in Chinese)
- [12] LENHARDT L, ZEKOVIC I, DRAMICANIN T, *et al.*. Characterization of cereal flours by fluorescence spectroscopy coupled with PARAFAC [J]. *Food Chemistry*, 2017, 229:165-171.
- [13] GHOLAMI A, MASOUM S, MOHSENIKIA A, *et al.*. Chemometrics-assisted excitation-emission fluorescence analytical data for rapid and selective determination of optical brighteners in the presence of uncalibrated interferences [J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2016, 153(2):108-117.

- [14] VERA M, CRUZ S, BOLEDA M R, *et al.*. Fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis as a dissolved organic monitoring tool to assess treatment performance in drinking water trains [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, s584-585;1212-1220.
- [15] 刘海龙, 吴希军, 田广军. 三维荧光光谱技术及平行因子分析法在绿茶分析及种类鉴别中的应用[J]. *中国激光*, 2008, 35(5):685-689.
LIU H L, WU X J, TIAN G J. Three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with parallel factor analysis as a complementary technique for green tea characterization [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2008, 35(5):685-689. (in Chinese)
- [16] 黄蕾, 吴海龙, 聂瑾芳, 等. 三维荧光光谱结合二阶校正算法用于化妆品中芦丁含量的测定[J]. *计算机与应用化学*, 2010, 27(7):893-896.
HUANG L, WU H L, NIE J F, *et al.*. Determination of rutin in cosmetics using second-order calibration methods coupled with excitation-emission fluorescence spectra [J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2010, 27(7):893-896. (in Chinese)

作者简介:



杜云(1975—),女,河北石家庄人,副教授,硕士生导师,1997年于河北科技大学获得学士学位,2002年于华中科技大学获得硕士学位,主要从事环境监测、智能控制理论及应用等方面的研究。E-mail:yunny7503@163.com

通讯作者:



郑亚南(1991—),女,河北石家庄人,硕士,2015年于燕山大学里仁学院获得学士学位,主要从事环境监测、光电检测和信号处理技术等方面的研究。E-mail:460480254@qq.com