

文章编号: 1000-7032(2019)03-0404-09

## 基于荧光分析法和 APTLD 相结合的多环芳烃的检测

杜 云<sup>1</sup>, 王书涛<sup>2</sup>, 郑亚南<sup>2\*</sup>, 朱文浩<sup>2</sup>

(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:** 为准确进行浓度检测,用 Savitzky-Golay (SG) 多项式曲面平滑法去除三维荧光光谱数据的冗余信息,分别采用平行因子法 (PARAFAC) 算法和交替惩罚三线性分解 (APTLD) 算法对光谱数据进行分解。设计多环芳烃类污染物的检测实验,分析了芴 (FLU)、芘 (ANA) 及两者混合溶液的荧光光谱特性。FLU 溶液在  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 302/322$  nm 处存在一个明显的荧光峰,并且存在连续侧峰。ANA 溶液存在两个荧光峰,分别为  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 290/322$  nm 和  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 290/336$  nm。在激发波长 200 ~ 370 nm 扫描范围和发射波长 240 ~ 390 nm 扫描范围内,FLU 和 ANA 荧光光谱重叠严重。结果表明,两种算法均能分辨出 FLU 和 ANA,并取得了很高的回收率,但 APTLD 算法的检测效果更好。

**关键词:** 多环芳烃; 荧光光谱; 浓度检测; Savitzky-Golay; APTLD 算法

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20194003.0404

## Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Combining Fluorescence Analysis with APTLD

DU Yun<sup>1</sup>, WANG Shu-tao<sup>2</sup>, ZHENG Ya-nan<sup>2\*</sup>, ZHU Wen-hao<sup>2</sup>

(1. College 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 detect the concentration accurately, Savitzky-Golay polynomial smoothing method is proposed to remove the redundant information of the three-dimensional fluorescence spectral data. The parallel factor analysis (PARAFAC) and alternating penalty trilinear decomposition (APTLD) are respectively adopted to decompose the spectrum data. The detection experiment of polycyclic aromatic hydrocarbons is designed in this paper. Fluorescence spectrum properties of ANA, NAP and their mixture are analyzed. We found that the main characteristic fluorescence peak of FLU exists in  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 302/322$  nm, and there is a continuous side peaks. The two characteristic fluorescence peaks which exist in ANA are  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 290/322$  nm and  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 290/336$  nm. When the excitation wavelength is 200 ~ 370 nm and the emission wavelength is 240 ~ 390 nm, the fluorescence spectra of FLU and ANA overlap seriously. The experimental results show that both algorithms can all distinguish FLU and ANA, both of them have a high average recovery rate. However, the APTLD algorithm has a better detection result.

**Key words:** polycyclic aromatic hydrocarbons; fluorescence spectra; concentration detection; Savitzky-Golay; APTLD algorithm

收稿日期: 2018-05-01; 修订日期: 2018-08-20

基金项目: 国家自然科学基金(61771419); 河北省自然科学基金(F2017203220)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (61771419); Natural Science Foundation of Hebei Province (F2017203220)

## 1 引言

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 作为大气环境中主要污染物质之一,因其具有较强的致畸性、致癌性和致突变性,而引起了世界各国人们的共同关注<sup>[1]</sup>。多环芳烃是指分子中含有两个及两个以上苯环或杂环的碳氢化合物,包括萘、蒽、芴、苯并类等 150 余种,是一类环境中广泛存在的化学致癌物<sup>[2]</sup>。多环芳烃广泛分布于空气、海洋、土壤中,大多来源于石油产品的泄露或精炼、矿物燃料及有机物的不完全燃烧、火山爆发及森林火灾等,严重危害着人类健康<sup>[3]</sup>。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。PAHs 的稳定性强、同分异构体的种类比较多,检测起来十分不易<sup>[4]</sup>。目前,针对芴 (Fluorene, FLU)、萘 (Acenaphthene, ANA) 等多环芳烃的检测方法,常见的有气相色谱法 (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<sup>[5]</sup>。而荧光光谱法因其具有操作简单、灵敏度高、样本数目比较少、实验数据包含信息量大等无法比拟的优点<sup>[6]</sup>,在实时监测多环芳烃方面显示出巨大的应用潜力。

由于光源、光路等仪器本身噪声,以及外界干扰的存在,会使多环芳烃荧光光谱数据包含一定的噪声,所得光谱图上会带有毛刺,给后续数据分析带来误差,因而将 Savitzky-Golay (SG) 多项式曲面平滑法应用到三维光谱数据预处理过程中,对曲面进行拟合进行光谱平滑处理<sup>[7]</sup>。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。交替惩罚三线性分解算法 (Alternating penalty trilinear decomposition, APTLD) 避免了 PARAFAC 算

法收敛速度慢、对组分数敏感的缺点,并有效防止了双因子退化,是将 PARAFAC 算法与 SWATLD 算法相结合的优化策略<sup>[8]</sup>。我们通过将 APTLD 算法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,取得了较好的回收率。

## 2 方法原理

### 2.1 三线性模型

在  $J$  个发射波长数、 $I$  个激发波长数下对  $K$  个样本 (包括校正样本和预测样本) 进行测定,得到一个大小为  $I \times J \times K$  的三维响应数据阵  $\mathbf{X}$ <sup>[9]</sup>:

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

其中,  $i = 1, 2, \dots, I; j = 1, 2, \dots, J; k = 1, 2, \dots, K$ ;  $x_{ijk}$  表示三维数据阵  $\mathbf{X}$  中的一个元素;  $n$  表示荧光组分数;  $a_{in}$  表示载荷矩阵  $\mathbf{A}$  中的元素 ( $i, n$ );  $b_{jn}$  表示载荷矩阵  $\mathbf{B}$  中的元素 ( $j, n$ );  $c_{kn}$  表示载荷矩阵  $\mathbf{C}$  中的元素 ( $k, n$ );  $e_{ijk}$  表示三维残差阵  $\mathbf{E}$  中的元素。

### 2.2 交替惩罚三线性分解算法 (APTLD)

APTLD 是在基于 PARAFAC 模型基础上,利用交替最小二乘与交替惩罚限制相结合,通过同时最小化 3 个交替惩罚误差,达到三线性分解的过程<sup>[10]</sup>。三线性模型所得到的目标函数是各元素残差的平方和,如公式(2)所示:

$$\begin{aligned} \sigma_1(\mathbf{A}) &= \sum_{i=1}^I \|\mathbf{X}_{i.} - \mathbf{B} \text{diag}(a_i) \mathbf{C}^T\|^2 F \\ \sigma_2(\mathbf{B}) &= \sum_{j=1}^J \|\mathbf{X}_{.j} - \mathbf{C} \text{diag}(b_j) \mathbf{A}^T\|^2 F, \quad (2) \\ \sigma_3(\mathbf{C}) &= \sum_{k=1}^K \|\mathbf{X}_{.k} - \mathbf{A} \text{diag}(c_k) \mathbf{B}^T\|^2 F \end{aligned}$$

APTLD 算法是在交替最小二乘原理基础上,根据公式(3)同时求得三维数据阵  $\mathbf{X}$  的激发光谱矩阵  $\mathbf{A}$  和发射光谱矩阵  $\mathbf{B}$  以及相对浓度矩阵  $\mathbf{C}$  的过程。

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \left[ \sum_{k=1}^K (\mathbf{X}_{.k} (\mathbf{B} + \alpha (\mathbf{B}^T)^+ \mathbf{W}_C^2) \text{diag}(c_{(k)})) + \alpha \sum_{j=1}^J \mathbf{X}_{.j}^T (\mathbf{C}^+)^T \mathbf{W}_B^2 \text{diag}(b_{(j)}) \right] \times \\ &\quad \left[ \sum_{k=1}^K (\text{diag}(c_{(k)}) \mathbf{B}^T \mathbf{B} \text{diag}(c_{(k)})) + 2\alpha \mathbf{I} \right]^+, \\ \mathbf{B} &= \left[ \sum_{i=1}^I (\mathbf{X}_{i.} (\mathbf{C} + \beta (\mathbf{C}^T)^+ \mathbf{W}_A^2) \text{diag}(a_{(i)})) + \beta \sum_{k=1}^K \mathbf{X}_{i.}^T (\mathbf{A}^+)^T \mathbf{W}_C^2 \text{diag}(c_{(k)}) \right] \times \\ &\quad \left[ \sum_{i=1}^I (\text{diag}(a_{(i)}) \mathbf{C}^T \mathbf{C} \text{diag}(a_{(i)})) + 2\beta \mathbf{I} \right]^+, \\ \mathbf{C} &= \left[ \sum_{j=1}^J (\mathbf{X}_{.j} (\mathbf{A} + \gamma (\mathbf{A}^T)^+ \mathbf{W}_B^2) \text{diag}(b_{(j)})) + \gamma \sum_{i=1}^I \mathbf{X}_{i.}^T (\mathbf{B}^+)^T \mathbf{W}_A^2 \text{diag}(a_{(i)}) \right] \times \\ &\quad \left[ \sum_{j=1}^J (\text{diag}(b_{(j)}) \mathbf{A}^T \mathbf{A} \text{diag}(b_{(j)})) + 2\gamma \mathbf{I} \right]^+, \quad (3) \end{aligned}$$

式中,  $X_{i..}$ 、 $X_{.j}$ 、 $X_{..k}$  分别是三维数据阵  $X$  的第  $i$  个水平矩阵 ( $J \times K$ )、第  $j$  个侧面矩阵 ( $K \times I$ ) 和第  $k$  个正面阵  $I \times J$ ;  $A^+$ 、 $B^+$ 、 $C^+$  分别表示  $A$ 、 $B$ 、 $C$  的 Moore-penrose 广义逆。 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  控制着 PARAFAC 与 SWATLD 的权重, 这 3 个参数的数值越大, APTLD 越靠近 SWATLD, 这样就可避免像 PARAFAC 对预估计组分数的敏感, 同时可在背景干扰下对待测样品进行定性和定量分析。

### 3 实 验

#### 3.1 实验仪器与参数设置

仪器: 英国 Edinburgh Instruments 公司生产的 FS920 荧光光谱仪, 精密电子秤 (型号为 FA1004)。

参数设置: 将 FS920 光谱仪的实验参数设置如下, 激发波长扫描范围和发射波长扫描范围分别为 200 ~ 370 nm 和 240 ~ 390 nm, 激发波长的步长和发射波长的步长分别为 10 nm 和 2 nm, 仪器的激发狭缝宽度和发射狭缝宽度均为 2.78

mm。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。

#### 3.2 样品配制

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

配置标准溶液: 用精密电子秤称取 FLU 和 ANA 各 0.01 g, 分别用少量甲醇溶液溶解, 并置于两个 10 mL 的容量瓶中进行定容, 得到 2 种被测物的一级储备液, 浓度为 1 g/L; 分别取 0.1 mL 两种物质的一级储备液, 置于 2 个 10 mL 的容量瓶中, 并用超纯水稀释定容, 持续震荡 5 min, 得到两种被测物的二级储备液, 浓度为 10 mg/L; 分别再取 0.1 mL 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, 持续震荡 5 min, 得到两种被测物的标准溶液, 浓度为 100  $\mu$ g/L, 并置于温度为 4  $^{\circ}$ C 的环境中避光保存; 接下来将不同体积各被测样品标准溶液, 以不同比例和浓度混合, 具体浓度配比如表 1 所示。

表 1 样品质量浓度表

Tab. 1 Mass concentration of sample

$\mu$ g  $\cdot$  L $^{-1}$

Calibration sample	FLU	ANA	Prediction sample	FLU	ANA
C1	1.100	0.800	P1	1.200	0.900
C2	1.500	1.500	P2	2.000	1.800
C3	2.300	2.000	P3	2.700	2.400
C4	2.800	2.500	P4	2.600	2.500
C5	3.500	2.800	P5	3.600	3.600
C6	3.300	3.500	P6	3.400	3.400
C7	3.800	4.000	P7	4.000	3.900
C8	4.500	4.500	P8	4.100	4.100

### 4 数据分析

#### 4.1 FLU 和 ANA 的荧光分析

本文选用甲醇作为 3 种被测多环芳烃的溶剂, 而甲醇也是一种具有荧光特性的物质, 为了了解甲醇是否对被测物质的荧光光谱产生影响, 首先需要对溶剂甲醇进行光谱扫描和荧光特性分析。选定甲醇的激发波长扫描范围和发射波长扫描范围分别为 200 ~ 370 nm 和 240 ~ 390 nm, 得到甲醇溶剂的荧光光谱图, 如图 1 所示。通过观察可以得到, 甲醇的荧光峰位于  $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 300/350$  nm, 当其激发波长  $\lambda_{ex} > 500$  nm 时, 光谱中有明显的瑞利散射, 为避免瑞利散射

对被测物质 FLU 和 ANA 荧光光谱的影响, 将 ANA 和 FLU 的激发波长扫描范围均设置为小于 500 nm。

分别取质量浓度 10 mg/L 的 FLU 和 ANA 溶液, 对其进行荧光扫描得到 FLU 和 ANA 的三维荧光光谱和等高线图, 如图 2 和图 3 所示。FLU 溶液在  $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 302/322$  nm 处存在一个明显的荧光峰, 该峰涵盖了被测溶液绝大部分有效荧光信息, 便于对荧光特征更深入地分析。并且当激发波长和发射波长分别在 260 ~ 290 nm 和 300 ~ 320 nm 范围时存在连续侧峰。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。

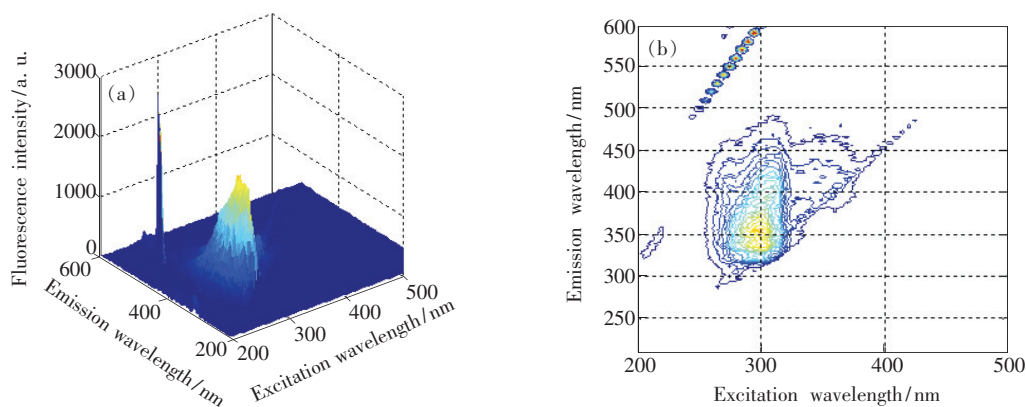


图 1 甲醇的三维荧光光谱和等高线图

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

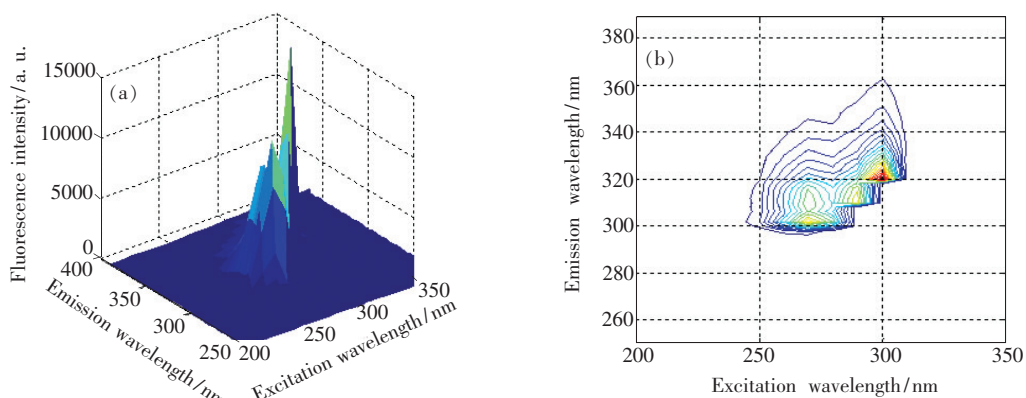


图 2 FLU 的三维荧光光谱和等高线图

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

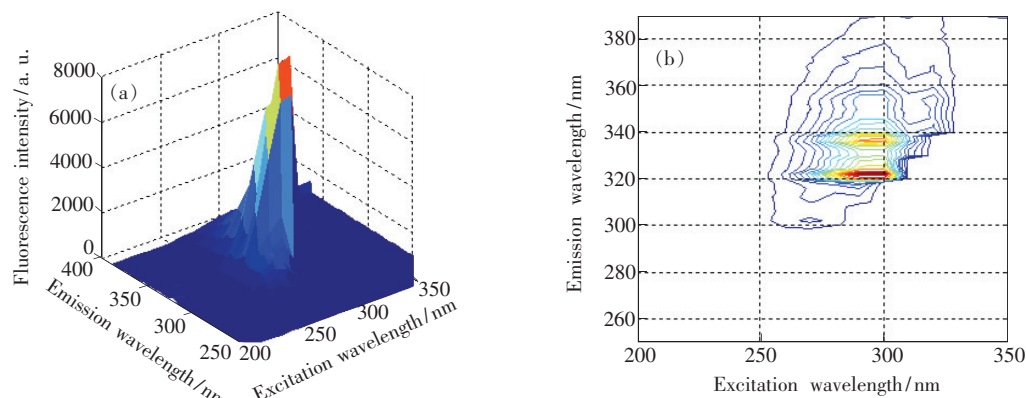


图 3 ANA 的三维荧光光谱和等高线图

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

通过分别观察两种溶液的荧光光谱特性, 我们发现 FLU 溶液和 ANA 溶液在 322 nm 处存在相同的激发波长, FLU 溶液的荧光特征峰  $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 302/322$  nm 与 ANA 溶液的两个荧光特征峰  $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 290/322$  nm 和  $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 290/336$  nm 均相聚较近。因此, FLU 和 ANA 的混合溶液中 FLU 和 ANA 的荧光光谱重叠现象十分严重。

图 4 为 4 组不同浓度配比的 FLU 和 ANA 混合溶液的等高线光谱图。通过观察可以看出, 在发射波长范围为 240 ~ 390 nm、激发波长范围为 200 ~ 370 nm 内, 受浓度配比的影响, 不同浓度配比混合溶液的荧光光谱并不相同, 混合液的光谱并不只是简简单单的线性叠加, 仅根据光谱特性很难对各组分进行光谱分辨及浓度预测。

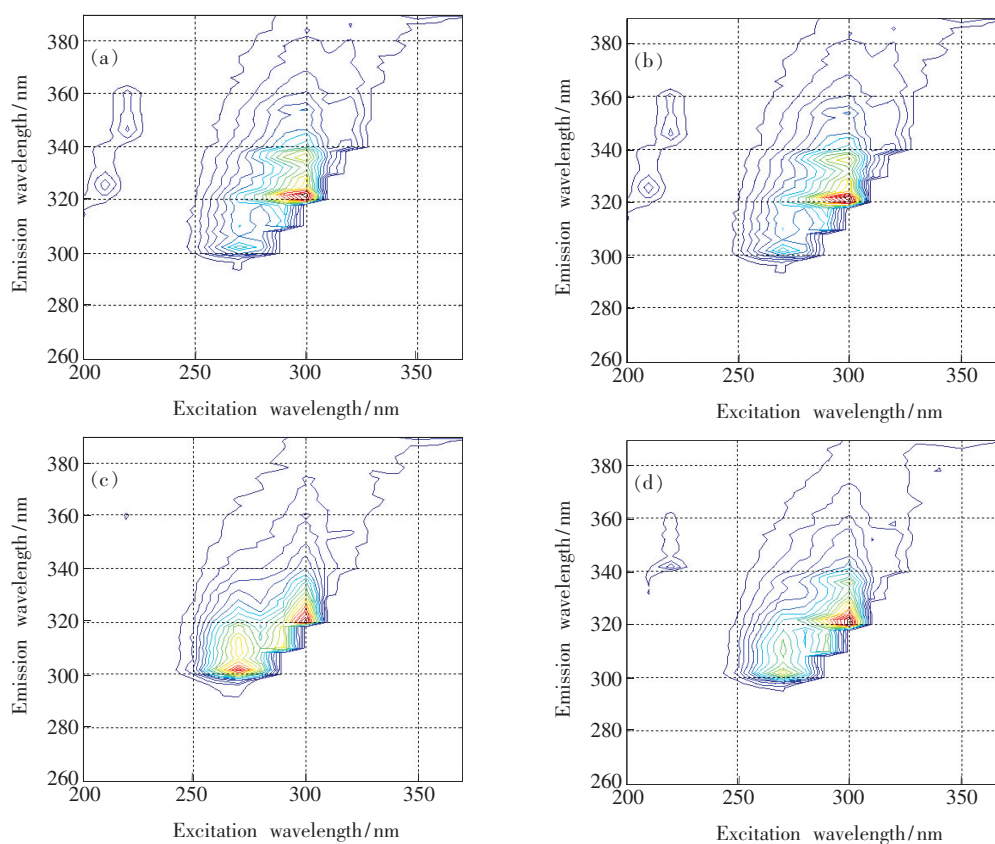


图 4 4 组混合物的等高线光谱图。(a) FLU: 1.1  $\mu\text{g/L}$ , ANA: 0.8  $\mu\text{g/L}$ ; (b) FLU: 4.5  $\mu\text{g/L}$ , ANA: 4.5  $\mu\text{g/L}$ ; (c) FLU: 1.2  $\mu\text{g/L}$ , ANA: 0.9  $\mu\text{g/L}$ ; (d) FLU: 2.0  $\mu\text{g/L}$ , ANA: 1.8  $\mu\text{g/L}$ .

Fig. 4 Contour fluorescence spectra of 4 groups of mixture. (a) FLU: 1.1  $\mu\text{g/L}$ , ANA: 0.8  $\mu\text{g/L}$ . (b) FLU: 4.5  $\mu\text{g/L}$ , ANA: 4.5  $\mu\text{g/L}$ . (c) FLU: 1.2  $\mu\text{g/L}$ , ANA: 0.9  $\mu\text{g/L}$ . (d) FLU: 2.0  $\mu\text{g/L}$ , ANA: 1.8  $\mu\text{g/L}$ .

## 4.2 FLU 和 ANA 的光谱预处理

将 Savitzky-Golay (SG) 多项式曲面平滑法应用于本实验, 以对质量浓度为 10 mg/L 的 ANA 溶液的数据进行平滑处理为例, 得到如图 5、图 6 和图 7 所示的处理结果, 分别为平滑前后的三维荧光光谱、等高线光谱和荧光发射光谱对比图。

通过对比平滑前后的荧光光谱图, 由图 5 我们可以看出, 经 Savitzky-Golay (SG) 多项式曲面平滑处理后, ANA 的荧光光谱变得更加平滑, 光谱形状几乎没有发生改变, 并去掉了部分冗余信息, 使光谱信息更加凸显。由图 6 和图 7 我们可以看到, 平滑处理后, ANA 的荧光光谱中毛刺明显减

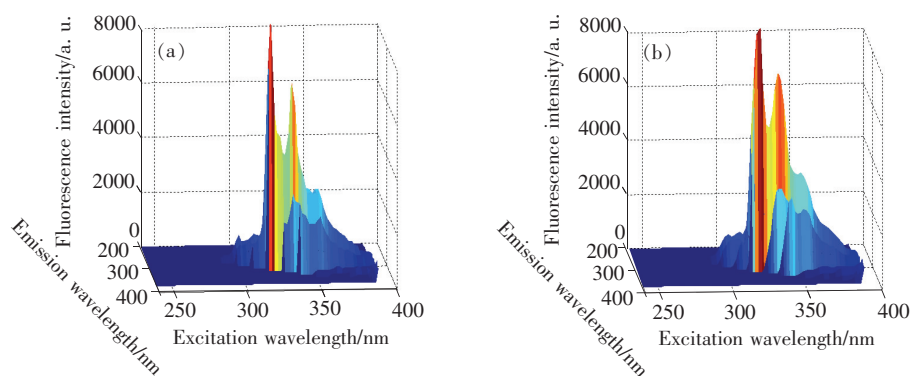


图 5 ANA 平滑前后三维荧光光谱对比图

Fig. 5 Before and after compression of three-dimensional fluorescence spectra of ANA

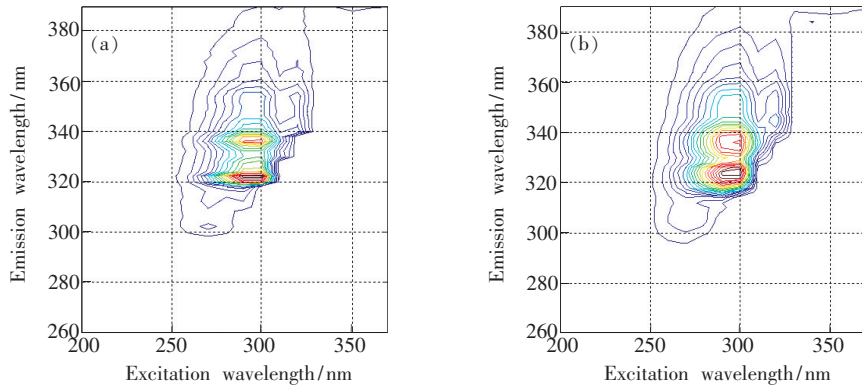


图 6 ANA 平滑前后等高线荧光光谱对比图

Fig. 6 Before and after compression of contour fluorescence spectra of ANA

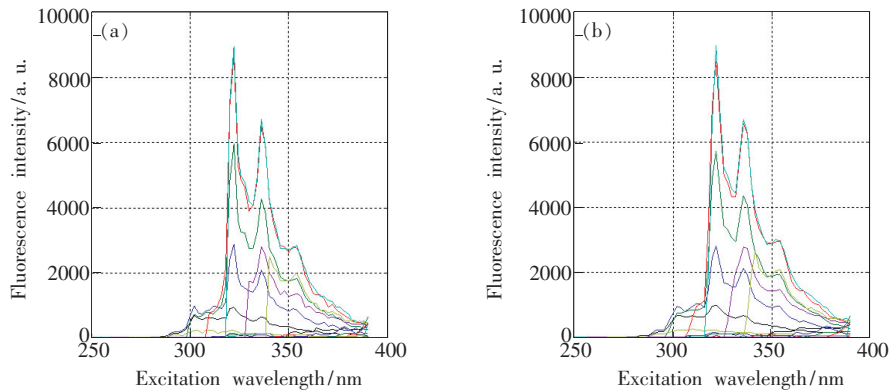


图 7 ANA 平滑前后荧光发射光谱对比图

Fig. 7 Before and after compression of emission fluorescence spectra of ANA

少,光谱曲线也变得相对光滑,荧光特征峰位置和荧光强度也基本保持不变。因此, Savitzky-Golay (SG) 多项式曲面平滑法可以很好地用于多环芳烃的三维荧光光谱预处理,并为后续数据处理分析做铺垫。

### 4.3 FLU 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 C1 ~ C8 和样本 P1 ~ P8,得到一个  $16 \times 76 \times 18$  的三维数据阵  $X_1$ 。在数据解析之前,首先采用核一致诊断法<sup>[11]</sup>对三维数据矩阵  $X_1$  估计因子数,如图 8 所示。

由图可知,当因子数是 1 和 2 时,核一致值是 100%,当因子数超过 2,随着因子数增大,核一致值逐渐减小,直至偏离三线性模型(即核一致值小于 60%),因此选择  $N = 2$  为最佳因子数,其中 2 个组分分别为 FLU 和 ANA 所贡献。

用 PARAFAC 算法和 APTLD 算法分别对 FLU 和 ANA 混合溶液进行定性分析,图 9 为分别用 PARAFAC 算法和 APTLD 算法对  $X_1$  分解得到的解析图,(a1) ~ (a3) 分别为  $N = 2$  ( $N$  代表因子

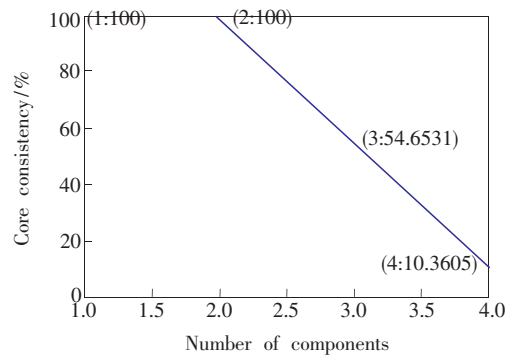


图 8  $X_1$  的核一致值

Fig. 8 Core consistency value of  $X_1$

数) 时 PARAFAC 算法分解的样本图、发射波长图、激发波长图;同上述一样,(b1) ~ (b3) 分别是  $N = 2$  时 APTLD 算法法定性分解的 3 种图。其中“黑色”代表 ANA,“红色”代表 FLU。通过分析发现,两种算法均可将 FLU 和 ANA 从混合物中成功地分辨出来。与 PARAFAC 算法相比 APTLD 算法对 FLU 和 ANA 混合物分解得到的发射光谱曲线形状更接近 FLU 和 ANA 的真实标准发射光

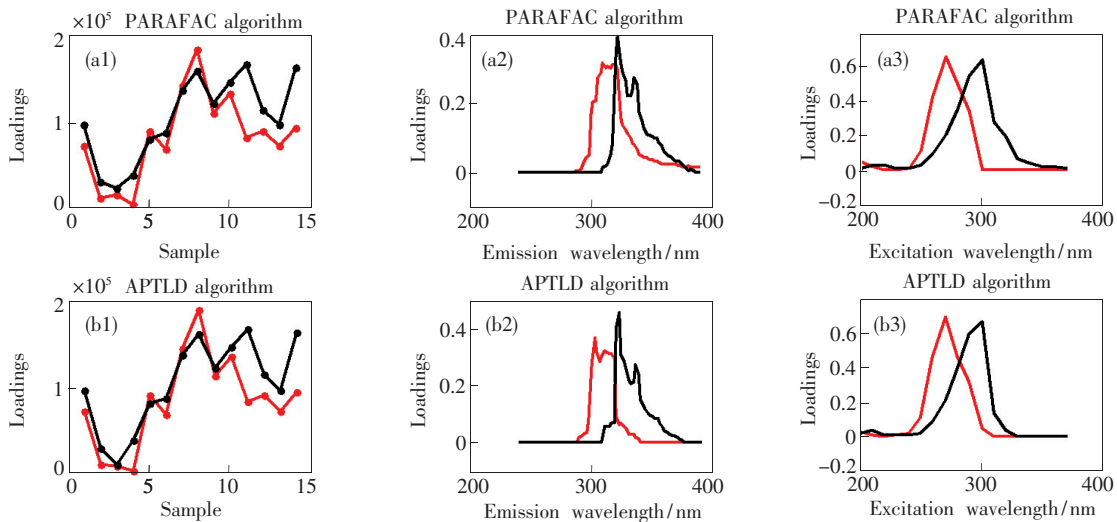


图9 PARAFAC算法和 APTLD算法对混合物的定性分析

Fig. 9 Classify the mixture with PARAFAC and APTLD

谱曲线形状。因此,相对于 PARAFAC 算法来说, APTLD 算法对 FLU 和 ANA 混合物定性分析的总体实验结果略好。

为验证 APTLD 算法对 FLU 和 ANA 混合物分辨效果确实优于 PARAFAC 算法,将 FLU 和 ANA 的二级储备液样本分别作为 FLU 和 ANA 的真实光谱数据,并利用归一化处理等手段对其进行处

理,得到 FLU 和 ANA 的真实激发和发射光谱,然后将其与算法分解得到的激发和发射光谱拟合,拟合曲线如图 10 所示。通过观察发现,PARAFAC 算法对混合物分解得到的发射光谱中,FLU 的分解光谱与真实光谱存在一定偏差;而 APTLD 算法对混合物分解得到的发射光谱中,FLU 的分解光谱与真实光谱吻合程度很高。且 APTLD 算法分解所

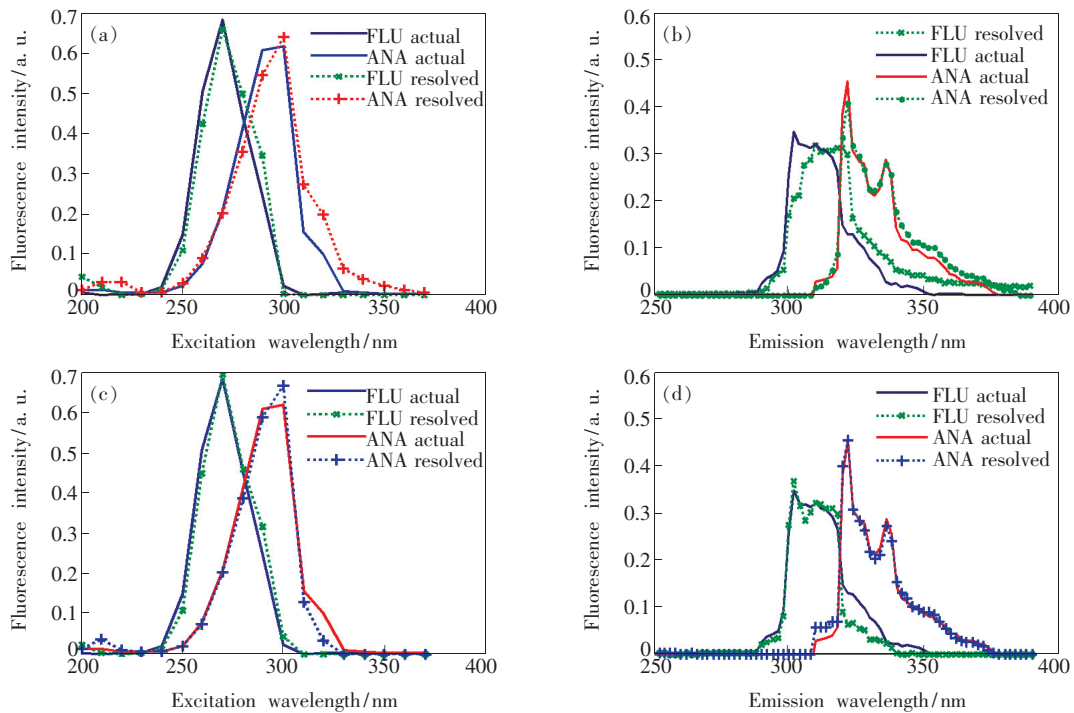


图 10 FLU 和 ANA 的解析光谱与真实光谱拟合曲线。(a, c) PARAFAC 的解析光谱与真实光谱拟合曲线; (b, d) APTLD 的解析光谱与真实光谱拟合曲线。

Fig. 10 Spectra of actual solution and analyzed solution of FLU and ANA. (a, c) Spectra of actual solution and PARAFAC analyzed solution. (b, d) Spectra of actual solution and APTLD analyzed solution.

得的估计光谱与真实光谱的整体拟合度也略高于 PARAFAC 算法。

对预测样本 P8 ~ P15 进行浓度估计,得到 FLU 和 ANA 的预测浓度、回收率等定量结果,如表 2 所示。从表 2 中可以看出两种算法对 FLU

和 ANA 含量预测均取得了很高的回收率,预测得到的结果与真实浓度十分接近。FLU 和 ANA 的均方差关系为: APTLD < PARAFAC, APTLD 的稳定性更好一点。因此,可以得出结论, APTLD 算法更适合本体系的检测。

表 2 FLU 和 ANA 的浓度预测和回收率表

Tab.2 Concentration prediction and recovery of FLU and ANA

Added/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	FLU		Added/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	ANA	
	PARAFAC	APTLD		PARAFAC	APTLD
2.400	1.179(49.13)	2.343(97.03)	1.800	1.640(91.11)	1.776(98.67)
1.800	1.980(110)	1.844(102.44)	1.700	1.784(104.94)	1.772(104.24)
2.500	2.618(104.72)	2.545(101.80)	2.400	2.456(102.33)	2.445(101.67)
2.600	2.651(101.96)	2.588(99.54)	2.500	2.40(96.0)	2.487(99.48)
3.800	3.735(98.29)	3.772(99.26)	3.600	3.633(100.92)	3.624(100.67)
3.900	3.517(90.18)	3.891(99.77)	3.700	3.403(91.97)	3.78(102.16)
4.100	4.065(99.15)	4.125(100.61)	3.900	3.980(102.05)	3.963(101.62)
4.300	4.261(99.10)	4.35(101.16)	4.100	4.187(102.12)	4.179(101.93)
Average recovery/%	99.27	100.20		98.93	101.18
RMSEP/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.18	0.04		0.14	0.06

## 5 结 论

设计了多环芳烃类污染物的检测实验,获得 FLU、ANA 及两者混合溶液的荧光光谱,并进行荧光分析。针对多环芳烃类混合溶液不易检测的问题,提出 APTLD 与三维荧光光谱法相结合的方法,以数学分离代替化学分离。首先利用 Savitzky-Golay (SG) 多项式曲面平滑法去除三维荧光光

谱数据的冗余信息,进而分别采用平行因子法 (PARAFAC) 算法和交替惩罚三线性分解 (APTLD) 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 FLU 和 ANA,均取得了很高的回收率,但 APTLD 算法分解所得的估计光谱与真实光谱的整体拟合度略高于 PARAFAC 算法。因此, APTLD 算法的检测效果更好,更适合对 FLU 和 ANA 的检测。

## 参 考 文 献:

- [1] 杨发忠, 颜阳, 张泽志, 等. 多环芳烃研究进展 [J]. 云南化工, 2005, 32(2): 44-48.  
YANG F Z, YAN Y, ZHANG Z Z, et al.. Research advance of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Yunnan Chem. Technol.*, 2005, 32(2): 44-48. (in Chinese)
- [2] 马小惠, 张杰, 鲁英. 环境样品中多环芳烃分析预处理的研究进展 [J]. 中国民族民间医药, 2015(9): 24-25.  
MA X X, ZHANG J, LU Y. Progress on sample pretreatment techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental matrix [J]. *Chin. J. Ethnomed. Ethnopharm.*, 2015(9): 24-25. (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<sub>2.5</sub> from Southern European cities [J]. *Sci. Total Environ.*, 2017, 595: 494-504.
- [4] LENHARDT L, ZEKOVIĆ I, DRAMIĆ ANIN T, et al.. Characterization of cereal flours by fluorescence spectroscopy



- coupled with PARAFAC [J]. *Food Chem.*, 2017,229:165-171.
- [ 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*, 2016,24(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.*, 2016,24(11):2665-2671. (in Chinese)
- [ 6 ] 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.
- [ 7 ] 杜树新,杜阳锋,武晓莉. 基于 Savitzky-Golay 多项式的三维荧光光谱的曲面平滑方法 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011,31(2):440-443.  
DU S X,DU Y F,WU X L. The surface smoothing methods for three-dimensional fluorescence spectrometry based on Savitzky-Golay polynomial smoothing [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2011,31(2):440-443. (in Chinese)
- [ 8 ] 吴海龙,方冬梅,丁玉洁,等. 荧光二阶校正法用于氟喹诺酮类药物定量分析 [J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2005,32(3):6-9.  
WU H L,FANG D M,DING Y J,*et al.*. Determination of fluoroquinolones by using matrix fluorescence spectrum coupled with second-order calibration algorithm [J]. *J. Hunan Univ. Nat. Sci.*, 2005,32(3):6-9. (in Chinese)
- [ 9 ] 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]. *Sci. Total Environ.*, 2017,584-585:1212-1220.
- [ 10 ] 蔡晴,吴海龙,李元娜,等. 三维荧光二阶校正法同时测定水果样中  $\alpha$ -萘乙酸和吡啶-3-乙酸 [J]. *化学通报*, 2011,74(1):47-53.  
CAI Q,WU H L,LI Y N,*et al.*. Rapid determination of  $\alpha$ -naphthylacetic acid and indole-3-acetic acid in fruits extract by using three-dimensional fluorescence coupled with second-order calibration method [J]. *Chemistry*, 2011,74(1):47-53. (in Chinese)
- [ 11 ] 程朋飞,王玉田,陈至坤,等. 基于自加权交替三线性分解的荧光检测油类污染物 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2016,36(7):2162-2168.  
CHENG P F,WANG Y T,CHEN Z K,*et al.*. The fluorescence detection of oil pollutants based on self-weighted alternating trilinear decomposition [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2016,36(7):2162-2168. (in Chinese)



杜云(1975 -),女,河北石家庄人,硕士,副教授,硕士研究生导师,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



郑亚南(1991 -),女,河北石家庄人,硕士研究生,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