

三维荧光光谱结合二阶校正法用于石油类污染物的识别和检测

杨丽丽¹ 王玉田¹ 鲁信琼²

(¹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
²清华大学精密仪器与机械学系精密测试技术及仪器国家重点实验室, 北京 100084)

摘要 通过三维荧光光谱技术和平行因子分析法相结合, 提出了一种石油类污染物的识别和检测方法。以 97# 汽油、0# 柴油和普通煤油的不同浓度 CCl₄ 溶液为测量样品, 不考虑每种油的具体成分, 仅将其视为一个整体作为一种组分来研究, 通过汽油、柴油不同比例的混合以及存在煤油作为干扰物的情况下, 利用 FLS920 多功能型荧光光谱仪测量得到样品的三维荧光光谱数据。经过激发与发射校正以及空白扣除, 去除了仪器误差和散射的影响并得到了样品的真实光谱。实验采用基于平行因子的二阶校正算法分析测得的光谱数据, 体现了算法的二阶优势, 验证了在未知干扰存在的情况下依然能够对混合样品各成分进行准确的识别和浓度测量, 并得到满意的回收率。

关键词 光谱学; 三维荧光光谱; 二阶校正; 平行因子分析法; 石油类污染物

中图分类号 O657.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0615002

Identification and Measurement of Petroleum Pollutant by Three-Dimensional Matrix Fluorescence with Second-Order Calibration Methods

Yang Lili¹ Wang Yutian¹ Lu Xinqiong²

¹Key Laboratory of Measurement Technology and Instrumentation of Hebei Province, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China
²State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, Department of Precision Instruments and Mechanology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract The identification and measuring method of petroleum pollutant is proposed by three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with parallel factor analysis. Different concentration solutions of 97# gasoline, 0# diesel and kerosene in CCl₄ are as measuring samples. Every petroleum product as one component is considered as a whole and the specific components are not taken into account. By mixing gasoline and diesel with different concentrations and taking kerosene as interfering substance, the three-dimensional fluorescence spectra of samples are measured with FLS920 fluorescence spectrometer. Instrumental error and effect of scattering are removed and the true spectra are obtained by using excitation and emission correction and blank subtraction. The experiments use the second-order calibration algorithms based on the parallel factor to analyze the spectral data and the second-order advantage is adequately exploited. It is proved that the identification and measurement of different components in mixed sample are achieved accurately in existence of interfering substance and good recovery is obtained.

Key words spectroscopy; three-dimensional fluorescence spectroscopy; second-order calibration; parallel factor analysis; petroleum pollutant

OCIS codes 300.2530; 040.1880; 000.2190

收稿日期: 2013-01-23; 收到修改稿日期: 2013-02-21

基金项目: 国家自然科学基金(60974115, 61071212)资助课题。

作者简介: 杨丽丽(1982-), 女, 博士研究生, 主要从事光电检测和光谱分析等方面的研究。E-mail: lilyysu@126.com

导师简介: 王玉田(1952-), 男, 教授, 主要从事光电检测和环境监测等方面的研究。E-mail: y. t. wang@163.com

1 引 言

近年来,随着石油工业和海上油运的不断发展以及石油产品的广泛使用,使水环境受到了严重的污染,并间接危害着人类的健康,因此对石油类污染物的监测和来源鉴定成为控制环境污染和解决环境纠纷的重要手段^[1]。

石油类污染物主要是石油及其提炼的石油产品,具有基本相同的物理化学性质,都含有具较强荧光特性的芳香烃成分,但是不同的石油污染物所含的芳香烃及其衍生物成分不同,荧光光谱有一定的差异,这为使用荧光法识别和测量石油类污染物提供了重要的依据。三维荧光光谱法具有灵敏度高、选择性好、试样量少、分析速度快和适于现场操作等优点,而且三维荧光光谱表征了更多的荧光信息,已经成为一种重要的多组物质分析手段^[2,3]。当环境中石油类污染物共存时,不同的荧光物质光谱特征不明显、光谱互相重叠,还存在各种噪声和干扰,通常的分析方法难以对其进行区分鉴别和浓度测量。平行因子分析(PARAFAC)是一种针对三线性复杂数据的二阶校正方法,近年来在化学分析领域有较多应用,多位研究者在此方面进行了大量的实验工作^[4~10]。

本文将三维荧光光谱技术与化学计量学中的平行因子算法相结合,对测得的汽油、柴油和煤油的 CCl₄ 溶液样品的三维荧光光谱数据进行分析,以数学分离的方式在有未知干扰物存在的情况下实现对混合溶液中不同成分的识别和浓度测量。

2 实 验

2.1 实验仪器与样品配制

采用英国 Edinburgh Instruments FLS920 全功能型荧光光谱仪测量所配样品的三维荧光光谱。设置仪器的激发与发射狭缝宽度为 1.11 mm,对应的光谱分辨力为 2 nm,积分时间为 0.1 s。测量前设置激发波长范围为 300~400 nm,步长为 5 nm; 荧光发射波长范围为 320~500 nm,步长为 5 nm; 发射起始波长始终滞后激发起始波长 20 nm,以避免瑞利散射对光谱的干扰。

采用市场购置的 97# 汽油、0# 柴油和煤油作为污染物质,CCl₄(分析纯)作为溶剂来配制实验样品。取汽油、柴油和煤油各 0.5 g,用少量 CCl₄ 溶解,分别置于 3 个 50 mL 的容量瓶中并用乙醇定容,得到 3 种 10 mg/mL 的储备溶液;然后移取一定量的 3

种储备液,置于 3 个 50 mL 的容量瓶中,并用 CCl₄ 定容,分别配制成 10 μg/mL 的标准溶液;最后,分别取不同体积三种标准溶液,通过稀释、混合配制成不同浓度、不同比例的溶液于 20 个 10 mL 容量瓶中,其中 C1~C7 为校正样品,T1~T5 为与 C1~C7 不同浓度的预测样品,S1~S8 为加入了相同浓度的煤油作为干扰成分的待测样品,各样品浓度如表 1 所示。

表 1 样品质量浓度 (单位: μg/mL)

Table 1 Mass concentration of samples (unit: μg/mL)

Sample	Gasoline	Diesel	Kerosene
C1	10.00	0	0
C2	0	10.00	0
C3	1.00	9.00	0
C4	3.00	7.00	0
C5	5.00	5.00	0
C6	7.00	3.00	0
C7	9.00	1.00	0
T1	2.00	10.00	0
T2	4.00	8.00	0
T3	6.00	6.00	0
T4	8.00	4.00	0
T5	10.00	2.00	0
S1	1.50	8.50	0.50
S2	2.50	7.50	0.50
S3	3.50	6.50	0.50
S4	4.50	5.50	0.50
S5	5.50	4.50	0.50
S6	6.50	3.50	0.50
S7	7.50	2.50	0.50
S8	8.50	1.50	0.50

2.2 数据处理方法

平行因子分析法是化学计量学中的二阶校正方法,是基于三线性模型采用交替最小二乘算法实现的一种多维数据的分解方法,被广泛应用于三维及多维数据的分析中。

实验测得的三维荧光光谱数据 \mathbf{X} 是一个 $I \times J \times K$ 的三维矩阵,其中 I 为样品数目, J 为样品的发射波长扫描个数, K 为样品的激发波长扫描个数。利用平行因子方法将数据矩阵 \mathbf{X} 分解为得分矩阵 \mathbf{A} 和载荷矩阵 \mathbf{B} 、 \mathbf{C} ,如图 1 所示。

模型可表示为:

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk}, \quad (1)$$

$$(i = 1, \dots, I; j = 1, \dots, J; k = 1, \dots, K)$$

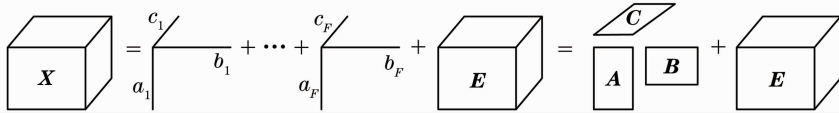


图1 平行因子分解模型图

Fig. 1 Diagram of PARAFAC decomposition

式中 x_{ijk} 是 \mathbf{X} 的元素, 表征第 i 个样品在第 j 个发射波长、第 k 个激发波长处的荧光强度; a_{if} 为矩阵 \mathbf{A} (表示不同样品中各成分的相对浓度矩阵) 中元素, 表征第 i 个样品中所含第 f 个成分的浓度; b_{jf} 为矩阵 \mathbf{B} 中的元素, 表征第 f 个成分在第 j 个发射波长处的相对荧光强度, 可用于估计第 f 个成分的发射光谱; c_{kf} 为矩阵 \mathbf{C} 中的元素, 表征第 f 个成分在第 k 个激发波长处的相对荧光强度, 可用于估计第 f 个成分的激发光谱; F 为各分解所得矩阵 \mathbf{A} 、 \mathbf{B} 、 \mathbf{C} 的列数, 表示成分数; e_{ijk} 是残差, 表示不能够被模型解释的变量的大小。

具体算法如下。

1) 确定模型的因子数 F ;

2) 初始化矩阵 \mathbf{B} 、 \mathbf{C} ; \mathbf{B} 为 $J \times F$ 的矩阵, \mathbf{C} 为 $K \times F$ 的矩阵;

3) 由 \mathbf{X} 、 \mathbf{B} 、 \mathbf{C} 估计载荷矩阵 \mathbf{A} :

$$\mathbf{A} = \mathbf{X}_0 \mathbf{Z} (\mathbf{Z}^T \mathbf{Z})^{-1}, \quad \mathbf{z}_f = \mathbf{b}_f \otimes \mathbf{c}_f, \quad (2)$$

式中 \mathbf{X}_0 是 \mathbf{X} 展开后得到的 $I \times JK$ 的二维矩阵, \mathbf{Z} 是由列向量 \mathbf{z}_f 构成的 $F \times JK$ 阶矩阵; \mathbf{b}_f 和 \mathbf{c}_f 分别为 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 的第 f 个列向量;

4) 用上一步得到的 \mathbf{A} 的估计值和初始化的 \mathbf{C} , 同法估计 \mathbf{B} , 此时 \mathbf{X} 是 $J \times IK$ 的矩阵, \mathbf{Z} 是 $F \times IK$ 的矩阵;

5) 由 \mathbf{A} 的估计值和 \mathbf{B} 的估计值估计 \mathbf{C} , 此时 \mathbf{X} 是 $K \times IJ$ 的矩阵, \mathbf{Z} 是 $F \times IJ$ 的矩阵;

6) 重复步骤 3)~5), 直到收敛。

3 结果与讨论

3.1 光谱校正

通过实验测量分别得到了三种标准溶液的三维荧光光谱, 即未经过校正的表观光谱, 如图 2(a) 所示。由于光源的光谱输出和激发单色仪对激发光谱的影响, 以及发射单色仪和探测器光谱响应对发射光谱的影响, 使得直接测量得到的三维荧光光谱具有一定的仪器系统偏差, 需要经过激发和发射校正才能得到真实的光谱。除此之外, 溶剂的散射光也对光谱分析有一定影响, 特别是对低浓度样品的干扰尤为严重。瑞利散射的波长与激发波长相同, 在仪器扫描设置中设

定发射扫描起始波长滞后激发扫描起始波长 20 nm 的波长间隔, 可以有效地去除一级瑞利散射对光谱特征的影响。拉曼散射光的波长比激发波长稍长一些, 且随着激发波长的改变而改变, 并与激发波长保持一定的频率差, 通过空白扣除的方法可以消除拉曼散射的影响, 用样品的光谱数据与溶剂 CCl_4 的背景光谱数据进行差减。如图 2(b) 所示为经过激发、发射校正和空白扣除后的三种样品的真实光谱。

测量所得表观光谱经过校正后移除了仪器系统偏差和散射引起的强度较弱的假峰, 并使部分被掩盖的光谱信息凸显出来。从图 2 中可以看出, 三种油标准样品光谱的形状和荧光强度都存在一定的差异, 但是每种油样品的荧光峰有明显的重叠区间, 使得不同种类油混合时或者有其他油种污染干扰时, 很难进行定性识别和定量分析。

3.2 平行因子分析结果

实验对配制的校正样品 C1~C7 和预测样品 T1~T5 进行光谱扫描, 每一个样品都得到一个 37×21 的荧光数据矩阵, 12 个样品的光谱数据可构成 $12 \times 37 \times 21$ 的三维数据矩阵 \mathbf{X}_1 , 这个三维数据矩阵中只含有汽油和柴油两个组分的信息, 因此, 在用平行因子分析时取组分数 $N=2$ 。通过 2 因子 PARAFAC 模型分析得到的激发和发射光谱轮廓如图 3 所示。通过分析并与标准样品光谱图对比可知, 因子 1 表征的是汽油的光谱, 因子 2 表征的是柴油的光谱。对预测样品 T1~T5 中两种油的含量的预测浓度和回收率如表 2 所示。对比预测浓度和实际浓度, 表明算法得到了满意的预测结果, 回收率很好。

在汽油和柴油混合溶液中加入一定浓度的煤油作为干扰成分, 即表 1 中的 S1~S8 的 8 个待测样品, 分别对其进行光谱扫描得到三维荧光光谱数据并进行数据预处理。将校正样品 C1~C7 和待测样品 S1~S8 的光谱数据构成 $15 \times 37 \times 21$ 的三维数据矩阵 \mathbf{X}_2 。对 \mathbf{X}_2 用核一致诊断法分析^[7], 当 $N=3$ 时残差最小, 因此, 在用 PARAFAC 分析时, 模型的组分数取 3, 其中两个组分是汽油和柴油贡献的, 另一个组分是干扰物质煤油贡献的。在有干扰物质存在的情况下, 用常规的方法无法对待测组分进行定性和定量的分析。

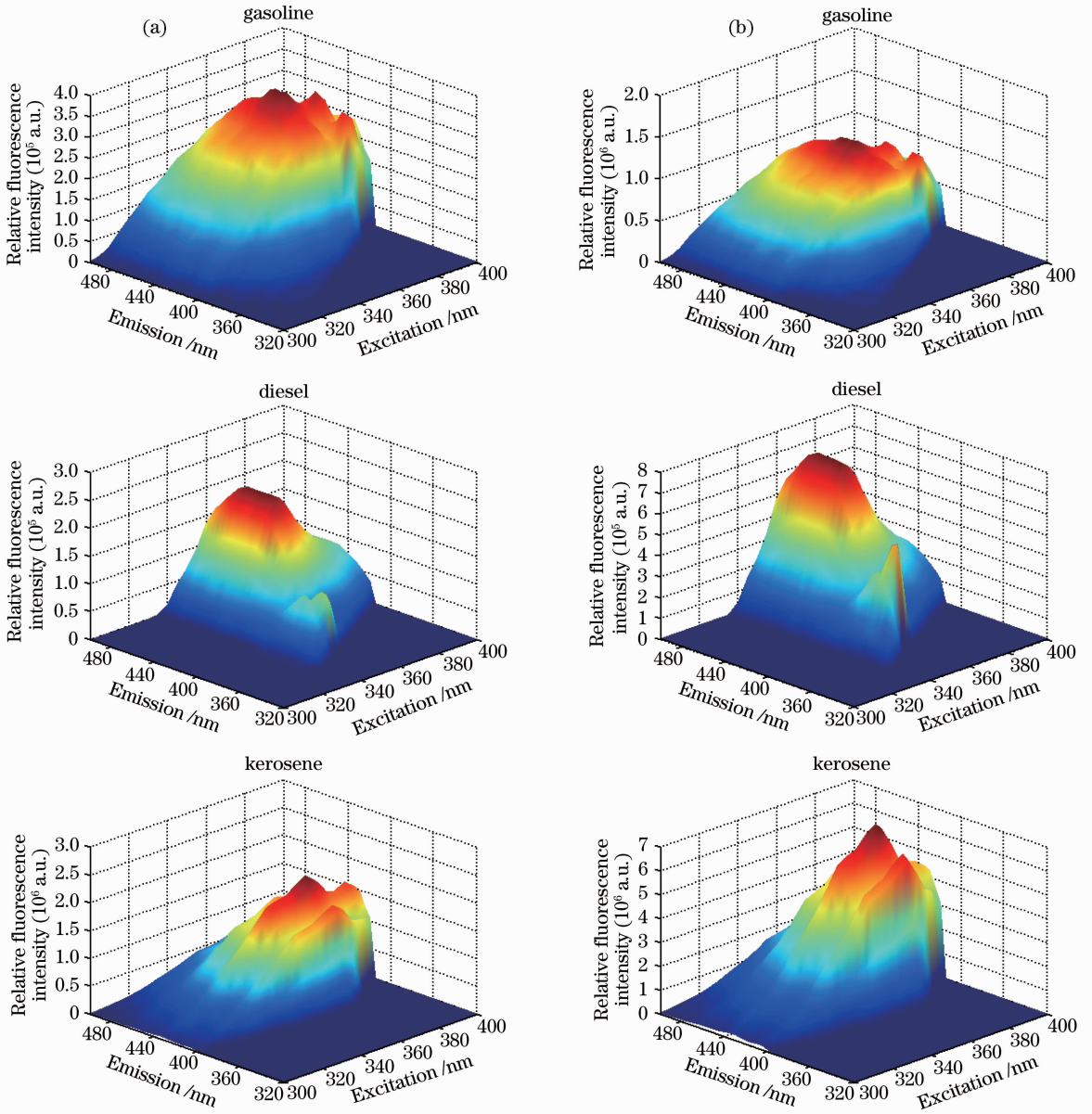


图 2 三种标准样品的(a)原始和(b)校正三维荧光光谱

Fig. 2 (a) Raw and (b) corrected three-dimensional fluorescence spectra of three standard samples

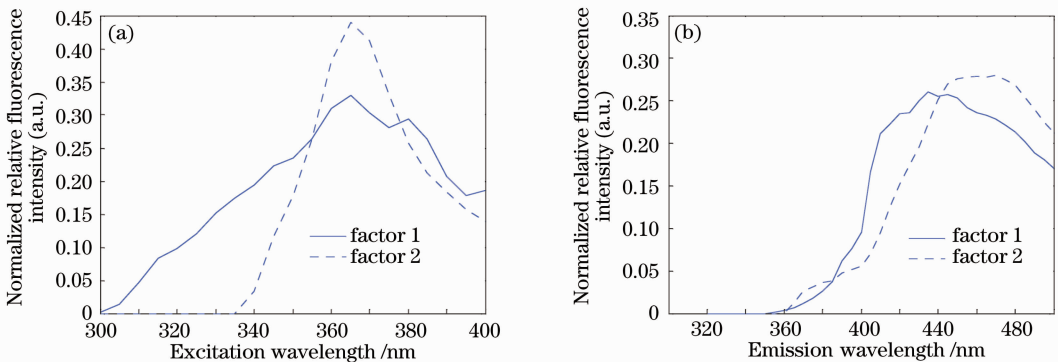


图 3 2 因子平行因子模型分解的(a)激发与(b)发射光谱轮廓图

Fig. 3 Resolved (a) excitation and (b) emission profiles of two factors PARAFAC models

用 3 因子 PARAFAC 模型对 X_2 进行分析, 可得到各组分的激发和发射的光谱轮廓, 如图 4 所示。通过与各标准溶液光谱对比可知, 因子 1 表征的是汽油的光谱, 因子 2 表征的是柴油的光谱, 因子 3 表征背景干扰组分煤油的光谱。用 PARAFAC 算法

对待测样品 S1~S8 的浓度进行预测的结果和回收率如表 2 所示。结果表明, 在存在少量煤油干扰成分时, 用 PARAFAC 仍然能比较准确的预测混合物中感兴趣组分汽油和柴油的浓度。

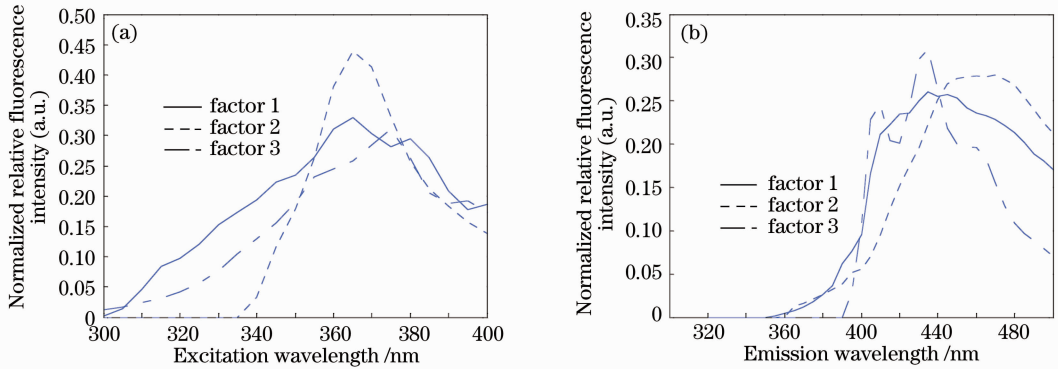


图 4 3 因子平行因子模型分解的(a)激发与(b)发射光谱轮廓图

Fig. 4 Resolved (a) excitation and (b) emission profiles of three factors PARAFAC models

表 2 实验样品的预测质量浓度和回收率

Table 2 Predicted mass concentrations and recovery rates of samples

Sample	Gasoline			Diesel		
	Added / ($\mu\text{g} / \text{mL}$)	Prediction / ($\mu\text{g} / \text{mL}$)	Recovery rate /%	Added / ($\mu\text{g} / \text{mL}$)	Prediction / ($\mu\text{g} / \text{mL}$)	Recovery rate /%
T1	2.00	2.04	102.00	10.00	9.92	99.20
T2	4.00	4.05	101.25	8.00	7.90	98.75
T3	6.00	6.07	101.17	6.00	5.91	98.50
T4	8.00	8.08	101.00	4.00	3.90	97.50
T5	10.00	10.08	100.80	2.00	1.93	96.50
Average recovery			101.24 \pm 0.46			98.09 \pm 1.08
S1	1.50	1.59	106.00	8.50	8.42	99.06
S2	2.50	2.59	103.60	7.50	7.40	99.07
S3	3.50	3.60	102.86	6.50	6.36	98.31
S4	4.50	4.62	102.67	5.50	5.38	98.36
S5	5.50	5.63	102.36	4.50	4.39	98.00
S6	6.50	6.66	102.46	3.50	3.40	97.71
S7	7.50	7.65	102.00	2.50	2.41	97.60
S8	8.50	8.68	102.12	1.50	1.42	95.33
Average recovery			103.01 \pm 1.31			97.39 \pm 1.38

4 结 论

通过三维荧光光谱法研究了汽油、柴油和煤油不同比例 CCl_4 混合溶液的荧光光谱特性, 经过激发、发射校正和背景扣除得到了真实的荧光光谱。三种标准溶液的光谱强度和形状存在一定的差异, 光谱位置重叠严重, 很难进行定性和定量分析。通过使用平行因子分析, 并采用核一致诊断法确定合适的成分数, 即使在有未知干扰煤油存在的情况下,

仍然能够准确地预测感兴趣组分汽油和柴油的浓度, 并得到满意的回收率。对于复杂背景干扰环境下的石油污染物测量, 可以采用平行因子分析法, 以数学分离代替化学分离, 实现石油类污染物质的鉴别和浓度测量。

参 考 文 献

1 P. Lambert. A literature review of portable fluorescence-based

- oil-in-water monitors [J]. *J. Hazardous Materials*, 2003, **102**(1): 39~35
- 2 Jin Dan, Zhang Yujun, Li Guogang *et al.*. Study on three-dimensional fluorescence spectra of phenanthrene [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(5): 1319~1322
金 丹, 张玉钧, 李国刚 等. 菲的三维荧光光谱特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, **29**(5): 1319~1322
- 3 Cui Zhicheng, Liu Wenqing, Zhao Nanjing *et al.*. Study on the method for rapid determination of oil concentration in water[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(6): 1332~1335
崔志成, 刘文清, 赵南京 等. 水中油浓度快速测量方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(6): 1332~1335
- 4 Liu Hailong, Wu Xijun, Tian Guangjun. Three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with parallel factor analysis as a complementary technique for green tea characterization[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(6): 685~689
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**(6): 685~689
- 5 Xu Bingjiu. *Instrumental Analysis* [M]. Beijing: Peking University Medical Press, 2005
徐秉玖. *仪器分析*[M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2005
- 6 Rasmus Bro. PARAFAC tutorial and applications [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, **38**(2): 149~171
- 7 Rasmus Bro, Henk A. L. Kiers. A new efficient method for determining the number of components in PARAFAC models[J]. *J. Chemometrics*, 2003, **17**(5): 274~286
- 8 Jan H. Christensen, Giorgio Tomasi. Practical aspects of chemometrics for oil spill fingerprinting[J]. *J. Chromatography A*, 2007, **1169**(1-2): 1~22
- 9 Renee D. Jiji, Gary A. Cooper, Karl S. Booksh. Excitation-emission matrix fluorescence based determination of carbamate pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, **397**(1-3): 61~72
- 10 R. David Holbrook, James H. Yen, Thomas J. Grizzard. Characterizing natural organic material from the Occoquan Watershed (Northern Virginia, US) using fluorescence spectroscopy and PARAFAC [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **361**(1-3): 249~266

栏目编辑: 李文喆