

基于 PARAFAC 和 ART 算法的油类污染物荧光检测

陈至坤¹, 弭阳^{1*}, 沈小伟¹, 程鹏飞^{1,2}

¹华北理工大学电气工程学院, 河北 唐山 063210;

²燕山大学测试计量技术及仪器河北省重点实验室, 河北 秦皇岛 066004

摘要 采用平行因子分析(PARAFAC)和交替残差三线性(ART)算法,对石油类污染物进行测量与识别,重点对比分析了两种算法对油种鉴别的差异。在实验中,将以 CCl_4 为溶剂的 95 号汽油、0 号柴油与普通煤油溶液作为研究对象,以不同浓度的石油类物质混合液作为实验样本,利用 F-7000 荧光分光光度计对样本进行检测,以得到各样本的三维荧光数据。测量样本的组分数估计值预设 3 时,采用 PARAFAC 算法得到的柴油、汽油和煤油样品的回收率分别为 $(95.60 \pm 3.60)\%$ 、 $(94.67 \pm 3.66)\%$ 和 $(95.49 \pm 4.49)\%$;ART 算法无需预设组分数,其测量得到的柴油、汽油和煤油样品的回收率分别为 $(96.58 \pm 2.17)\%$ 、 $(95.17 \pm 9.17)\%$ 和 $(95.90 \pm 8.90)\%$ 。结果表明:两种算法都可用于三组分石油类污染物的识别与测量,均能得到较高的回收率;ART 算法因无需预先设定组分数而更具优势。

关键词 光谱学; 三维荧光光谱; 石油类污染物; 平行因子分析; 交替残差三线性

中图分类号 O657.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.013004

Fluorescence Detection of Oil Pollutants Based on PARAFAC and ART Algorithms

Chen Zhikun¹, Mi Yang¹, Shen Xiaowei¹, Cheng Pengfei^{1,2}

¹College of Electrical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei 063210, China;

²Measurement Technology and Instrument Key Lab of Hebei Province, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China

Abstract Parallel factor analysis (PARAFAC) and alternating residual tri-linearization (ART) algorithms are used to measure and identify petroleum pollutants. The differences between the two algorithms in oil identification are emphatically compared and analyzed. The CCl_4 solutions of No. 95 gasoline, No. 0 diesel and kerosene are used as the research objects. We take petroleum mixed solutions with different concentrations as samples to measure the three-dimensional fluorescence data of each sample by F-7000 fluorescence spectrometer. When PARAFAC algorithm is applied and the component number is set to 3, the recovery rates of diesel, gasoline and kerosene are $(95.60 \pm 3.60)\%$, $(94.67 \pm 3.66)\%$ and $(95.49 \pm 4.49)\%$, respectively. ART algorithm does not require a preset component number, and the recovery rates of diesel, gasoline and kerosene are $(96.58 \pm 2.17)\%$, $(95.17 \pm 9.17)\%$ and $(95.90 \pm 8.90)\%$, respectively. The results show that the two algorithms can be used for the measurement and identification of three kinds of petroleum pollutants, and high recovery rates can be obtained. ART algorithm does not require presetting component number, so it has more advantages.

Key words spectroscopy; three-dimension fluorescence spectrum; petroleum pollutant; parallel factor analysis; alternating residual tri-linearization

OCIS codes 300.6280; 300.6360

收稿日期: 2017-07-13; 收到修改稿日期: 2017-08-11

基金项目: 国家自然科学基金(61471312)、河北省自然科学基金(F2015203240)

作者简介: 陈至坤(1961—),男,博士,教授,主要从事检测技术及智能装置、荧光光谱检测及视觉测量与控制方面的研究。

E-mail: lgzkchen@163.com

* 通信联系人。E-mail: 18232595806@163.com

1 引言

近年来,人类在生产活动中对海洋造成的污染危及动植物的生存,并间接损害人体健康。水污染的治理显得尤为迫切。由于海上石油泄漏污染事故频发,在水污染治理中,油类污染物的防治是重中之重^[1-4]。

原油及其炼制而成的石油产品中含有大量多环芳烃,具有较强的荧光特性,因此采用荧光分析法对石油类污染物进行测定与识别较为简便。在荧光分析法中,三维荧光光谱法因快速、灵敏的检测优点而在监测领域得到广泛应用^[5-9]。平行因子分析(PARAFAC)算法专门用于解决三线性数据问题,较多地应用在化学分析方面^[10-11]。近几年,有多位学者对此进行了大量实验研究^[12-15]。PARAFAC

算法需要预设组分数,基于此,杜文^[16]提出了交替残差三线性(ART)算法,实现了无需预设组分数的三线性数据分析。本文采用上述两种算法,分别对三组分石油类污染物进行定性识别与定量测定,通过实验结果对比两种算法的优点^[17-20]。

2 基本原理

2.1 PARAFAC 算法

PARAFAC算法广泛应用于三维及多维数据的分析中。三线性数据由某些三维荧光数据组成^[21]。PARAFAC算法的最大优点是其分解结果唯一,但该算法对成分数敏感,需要预先设定组分数。一个三线性数据阵 \mathbf{X} 的 PARAFAC 算法模型如图 1 所示,可以理解为由三个载荷矩阵 \mathbf{A} 、 \mathbf{B} 、 \mathbf{C} 构成。

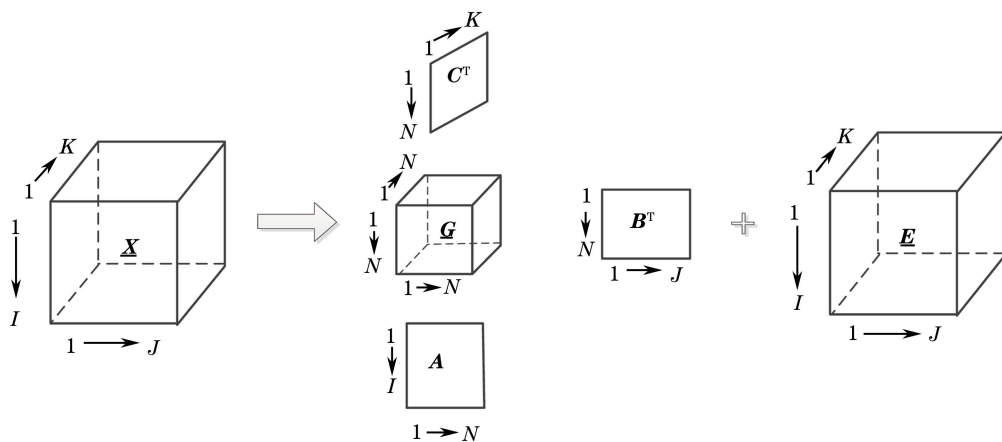


图 1 PARAFAC 算法模型分解示意图

Fig. 1 Model decomposition schematic of PARAFAC algorithm

PARAFAC 算法的数学表达式为

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

式中 x_{ijk} 为三维荧光阵内的元素,在石油类物质混合液三维荧光光谱分析中的实际意义为相对荧光强度(第 k 个样本第 j 个发射波长第 i 个激发波长处); a_{in} 为相对荧光强度(第 n 个组分第 i 个激发波长处); b_{jn} 为相对荧光强度(第 n 个组分第 j 个发射波长处); c_{kn} 为相对浓度(第 k 个样本第 n 个组分处); e_{ijk} 为残差矩阵中的元素; N 为混合液的组分数。(1)式对应到石油类物质混合液荧光数据阵 \mathbf{X} ($I \times J \times K$) 中,样本数量为 K ,激发波长数量为 I ,发射波长数量为 J 。

算法过程:确定模型因子数(即样品组分数) N ,由 \mathbf{X} 和初始化的 \mathbf{B} 、 \mathbf{C} 估计载荷矩阵 \mathbf{A} ;用得到的 \mathbf{A} 的估计值和初始化的 \mathbf{C} ,采用相同的方法估计 \mathbf{B} ;由 \mathbf{A} 的估计值和 \mathbf{B} 的估计值估计 \mathbf{C} ,具体过程见参考文献^[10]。

2.2 ART 算法

相比于传统的 PARAFAC 算法,新的二阶校正方法——ART 算法——不需要预先估计组分数 N ,它在自身收敛过程中即可自行确定。ART 算法是基于三线性模型发展而来的,三线性成分模型还可以用矩阵形式来描述:

$$\mathbf{X}_{..k} = \sum_{n=1}^K c_{kn} \mathbf{a}_n \mathbf{b}_n^T + \mathbf{E}_{..k}, \quad k = 1, 2, \dots, K, \quad (2)$$

式中 $\mathbf{X}_{..k}$ 与 $\mathbf{E}_{..k}$ 分别为立方矩阵 \mathbf{X} 和 \mathbf{E} 在 K 方向的第 k 层, \mathbf{a}_n 为与激发波长相关的荧光强度阵, \mathbf{b}_n 为与发射波长相关的荧光强度阵。

将 PARAFAC 算法中的残差平方和 s_{SSR} 按照组分方向写成:

$$s_{SSR} = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K e_{ijk}^2 = \sum_{k=1}^K \left\| \mathbf{X}_{..k} - \sum_{n=1}^N c_{kn} \mathbf{a}_n \mathbf{b}_n^T \right\|_F^2. \quad (3)$$

设

$$\mathbf{D}_{..k} = \mathbf{X}_{..k} - \sum_{n=1, n \neq n_0}^N c_{kn_0} \mathbf{a}_{n_0} \mathbf{b}_n^T, k = 1, 2, \dots, K, \quad (4)$$

$$L = \sum_{k=1}^K \|\mathbf{D}_{..k} - c_{kn_0} \mathbf{a}_{n_0} \mathbf{b}_{n_0}^T\|^2 = \sum_{k=1}^K \text{tr}(\mathbf{D}_{..k}^T \mathbf{D}_{..k}) + \mathbf{a}_{n_0}^T \mathbf{a}_{n_0} \mathbf{b}_{n_0}^T \mathbf{b}_{n_0} \mathbf{c}_{n_0}^T \mathbf{c}_{n_0} - 2 \sum_{k=1}^K (c_{kn_0} \mathbf{a}_{n_0}^T \mathbf{D}_{..k} \mathbf{b}_{n_0}), \quad (5)$$

式中 L 为当组分数是 n_0 时对应的损失函数的残差平方和, c_{kn_0} 为第 k 个样本中组分数为 n_0 时浓度阵里的元素, \mathbf{a}_{n_0} 为样品组分数为 n_0 的与激发波长相关的荧光强度阵, \mathbf{b}_{n_0} 为样品组分数为 n_0 的与发射波长相关的荧光强度阵, \mathbf{c}_{n_0} 为组分数为 n_0 的浓度阵。对 \mathbf{a}_{n_0} 求偏导, 可得:

$$\mathbf{a}_{n_0} = \frac{\left[\sum_{k=1}^K c_{kn_0} \mathbf{D}_{..k} \right] \mathbf{b}_{n_0}}{\|\mathbf{a}_{n_0}\|^2 \|\mathbf{c}_{n_0}\|^2}, \quad (6)$$

$$\mathbf{b}_{n_0} = \frac{\left[\sum_{k=1}^K c_{kn_0} \mathbf{D}_{..k}^T \right] \mathbf{a}_{n_0}}{\|\mathbf{a}_{n_0}\|^2 \|\mathbf{c}_{n_0}\|^2}. \quad (7)$$

设 $\lambda = \|\mathbf{a}_{n_0}\|^2 \|\mathbf{b}_{n_0}\|^2 \|\mathbf{c}_{n_0}\|^4$, 则有

$$\lambda \mathbf{a}_{n_0} = \left[\sum_{k=1}^K c_{kn_0} \mathbf{D}_{..k} \right] \left[\sum_{k=1}^K c_{kn_0} \mathbf{D}_{..k}^T \right] \mathbf{a}_{n_0}. \quad (8)$$

这表明 \mathbf{a}_{n_0} 、 \mathbf{b}_{n_0} 分别是 $\sum_{k=1}^K c_{kn_0} \mathbf{D}_{..k}$ 的左右奇异向量, 即

$$[\mathbf{a}_{n_0}, \mathbf{v}, \mathbf{b}_{n_0}] = \text{svd}\left(\sum_{k=1}^K c_{kn_0} \mathbf{D}_{..k}, 0\right), \quad (9)$$

式中 \mathbf{v} 为正交阵。

同理对 c_{kn_0} 求偏导, 可得

$$c_{kn_0} = \frac{\mathbf{a}_{n_0}^T \mathbf{D}_{..k}^T \mathbf{b}_{n_0}}{\|\mathbf{a}_{n_0}\|^2 \|\mathbf{b}_{n_0}\|^2}, \quad (10)$$

$$\mathbf{c}_{n_0} = [c_{1n_0}, c_{2n_0}, \dots, c_{kn_0}, \dots, c_{Kn_0}]^T. \quad (11)$$

由此可以得到 \mathbf{a}_{n_0} 、 \mathbf{b}_{n_0} 和 \mathbf{c}_{n_0} 。

ART 算法的迭代过程如下:

1) 初始化 \mathbf{A} 、 \mathbf{B} 、 \mathbf{C} , 由 \mathbf{A} 、 \mathbf{B} 、 \mathbf{C} 和 (4) 式得到

$\mathbf{D}_{..k}$ 。

2) 初始化 \mathbf{c}_{n_0} , 由 (9) 式和 $\mathbf{D}_{..k}$ 得到 \mathbf{a}_{n_0} 、 \mathbf{b}_{n_0} 。

① 应用 (10) 式和 (11) 式, 由得到的 \mathbf{a}_{n_0} 、 \mathbf{b}_{n_0} 和 $\mathbf{D}_{..k}$ 计算 \mathbf{c}_{n_0} 。

② 应用 (9) 式, 由得到的 \mathbf{c}_{n_0} 和 $\mathbf{D}_{..k}$ 计算 \mathbf{a}_{n_0} 、 \mathbf{b}_{n_0} 。

③ 重复步骤 ① 和步骤 ②, 直到 \mathbf{c}_{n_0} 收敛为止。

3) 重复步骤 1) 和步骤 2) 得到 \mathbf{a}_{n_0+1} 、 \mathbf{b}_{n_0+1} 和 \mathbf{c}_{n_0+1} 。

4) 重复步骤 2) 和步骤 3), 直到 \mathbf{X} 收敛。

3 实验分析

3.1 样品配制

准备 3 个 100 mL 的容量瓶, 分别加入 0 号柴油、95 号汽油和普通煤油各 1 g, 经溶剂 CCl_4 定容后, 可得到 $10000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 柴油、汽油和煤油的标准溶液。然后取适量标准溶液置于 20 个容量瓶中, 之后加 CCl_4 定容配制制成不同浓度的样品, 各样品的质量浓度如表 1 所示。其中, 1~10 号样品为校正样品, 11~20 号样品为预测样品。

3.2 实验设备

实验仪器采用可快速完成三维扫描的日立 F-7000 型荧光分光光度计。其参数设置如下: 光电倍增管 (PMT) 电压为 400 V, 扫描速率为 $12000 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描步长为 5 nm, 入射狭缝为 10 nm, 出射狭缝为 10 nm, 激发波长、发射波长的扫描范围分别为 250~430 nm 和 310~520 nm, 设置发射起始波长始终超前 20 nm 于激发起始波长, 以消除瑞利散射。响应时间为自动模式。仪器已经经过激发与发射校正处理。

表 1 样品的质量浓度

Table 1 Mass concentration of samples

Number	Mass concentration / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)			Number	Mass concentration / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		
	No. 0 diesel	No. 95 gasoline	Kerosene		No. 0 diesel	No. 95 gasoline	Kerosene
1	0.2	0.1	0.5	11	0.3	0.3	0.3
2	0.1	0.5	0.2	12	0.3	0.1	0.5
3	0.5	0.2	0.1	13	0.5	0.3	0.1
4	0.5	0.5	0.5	14	0.1	0.5	0.2
5	0.8	0.8	0.8	15	0.4	0.3	0.2
6	1.0	1.0	1.0	16	0.7	0.7	0.7
7	0.5	0.8	1.0	17	0.6	0.9	0.8
8	0.8	1.0	0.5	18	0.8	0.6	0.7
9	1.0	0.5	0.8	19	0.9	0.8	0.6
10	0.8	1.0	0.8	20	0.8	0.9	0.6

3.3 软件

采用在 MATLAB 上编写的 PARAFAC 和 ART 算法程序进行处理,算法在 MATLAB8.0 及以上版本上实现。

4 结果与讨论

4.1 标准样品的三维与二维荧光光谱

在以上仪器设定条件下分别测量柴油、汽油、煤油标准溶液,得到其三维光谱如图 2 所示。从图 2

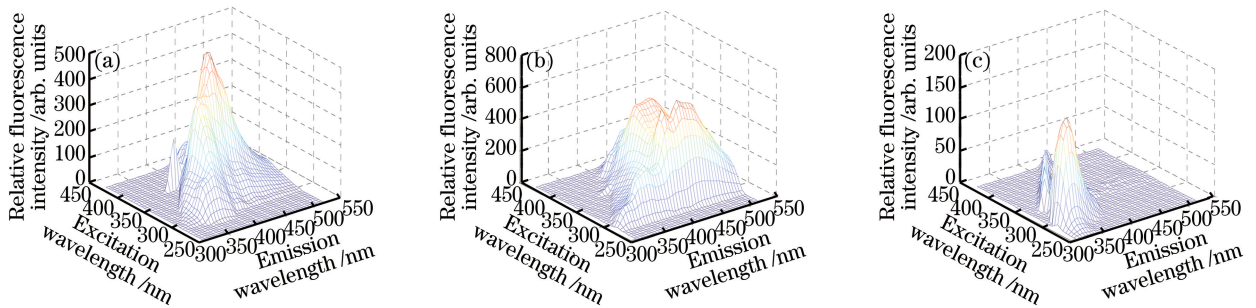


图 2 标准溶液的三维荧光光谱。(a)柴油;(b)汽油;(c)煤油

Fig. 2 Three-dimensional fluorescence spectra of standard solutions.

(a) Diesel; (b) gasoline; (c) kerosene

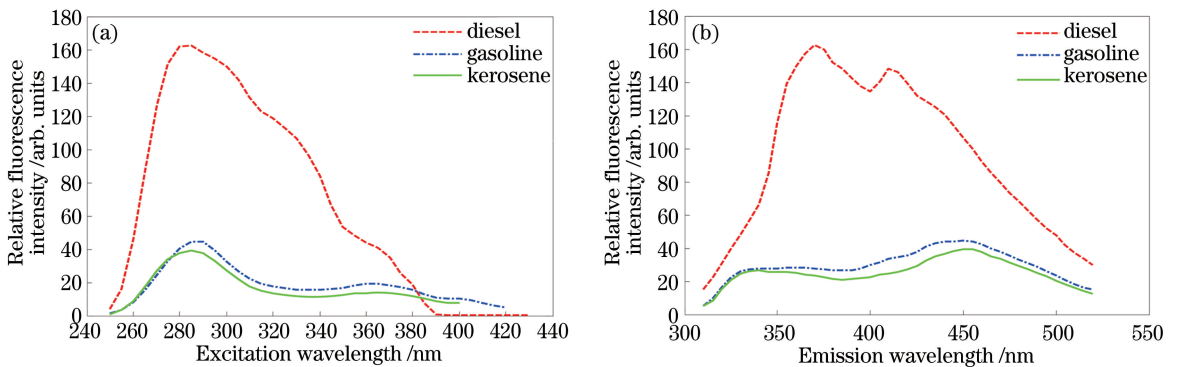


图 3 柴油、汽油、煤油标准溶液的二维荧光光谱。(a)激发光谱;(b)发射光谱

Fig. 3 Two-dimensional fluorescence spectra of diesel, gasoline and kerosene standard solutions.

(a) Excitation spectra; (b) emission spectra

4.2 混合样品的 PARAFAC 分析

利用 F-7000 型荧光分光光度计扫描样品,得到三维光谱。三维荧光光谱的高灵敏度使其自身难以抵御溶剂中杂质的干扰,故采用空白扣除法予以消除。

采用 PARAFAC 模型分析测量得到 $20 \times 43 \times 37$ 的三维数据阵 \mathbf{X} 。为确定模型的组分数,利用核一致诊断方法。组分数为 2 的核一致系数为 77.9%;组分数为 3 的核一致系数为 98.7%。组分数为 2 时,由于实验选取样品中汽油与煤油的荧光光谱形状相似,荧光峰位置接近,以致算法将汽油光谱与煤油光谱混淆,作为一个整体进行分解。因此,

中不难发现,柴油、汽油、煤油标准溶液在其设定范围内都有强度不同的荧光产生,虽然荧光强度的变化范围较大,但每种油的荧光峰均有明显重叠。因此,当溶液中存在三种及以上石油类物质时,利用光谱方法难以定性或定量测定某种油的含量。实验所得三维荧光数据采用 PARAFAC 和 ART 算法分析处理。

图 3 是标准溶液的二维激发与发射光谱,用于石油类物质混合物的定性识别比对。

选定模型的实际组分数为 3。

图 4 为因子数为 3 的三组分样品 PARAFAC 算法模型的分析结果。表 2 显示了三组分样品中柴油、汽油和煤油的预测浓度和回收率。

4.3 混合样品 ART 分析

采用 ART 算法分析测量得到 $20 \times 43 \times 37$ 的三维数据阵 \mathbf{X} 。

ART 算法处理分析数据时,其残差平方和 s_{SSR} 随组分数 N 的变化曲线如图 5 所示。由图 5 可知,当 $N=3$ 时, s_{SSR} 最小,说明 ART 方法不需要预先估计组分数 N ,它能在自身收敛过程中自行确定 N 值的大小。

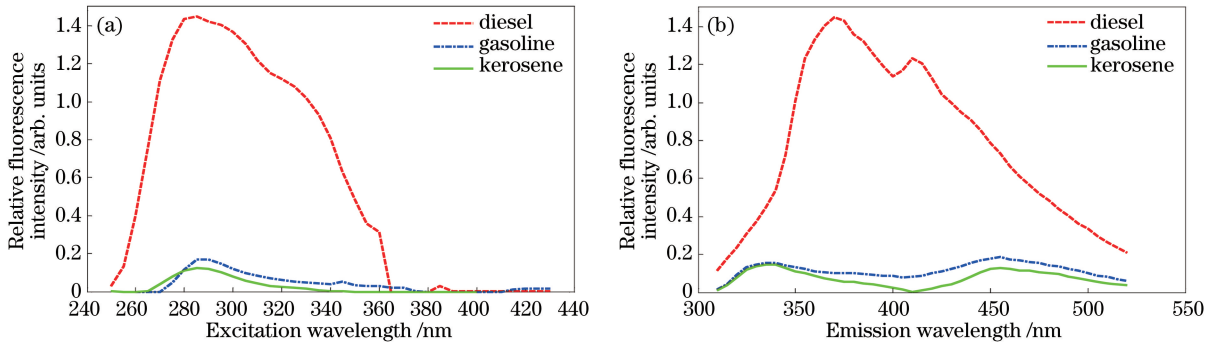


图4 PARAFAC算法模型估计的荧光光谱。(a)激发光谱;(b)发射光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra estimated by PARAFAC algorithm model.

(a) Excitation spectra; (b) emission spectra

表2 采用PARAFAC算法得到的混合溶液的预测质量浓度与回收率

Table 2 Predicted mass concentration and recovery rate of mixed solutions obtained by PARAFAC algorithm

Number	Predicted mass concentration / (mg·L ⁻¹)			Recovery rate / %			Average recovery rate / %		
	No. 0 diesel	No. 95 gasoline	Kerosene	No. 0 diesel	No. 95 gasoline	Kerosene	No. 0 diesel	No. 95 gasoline	Kerosene
11	0.287	0.279	0.290	95.67	93.00	96.67			
12	0.283	0.092	0.472	94.33	92.00	94.40			
13	0.479	0.282	0.091	95.80	94.00	91.00			
14	0.092	0.485	0.193	92.00	97.00	96.50			
15	0.376	0.286	0.192	94.00	95.33	96.00			
16	0.687	0.665	0.674	98.14	95.00	96.29	95.60±3.60	94.67±3.66	95.49±4.49
17	0.575	0.870	0.778	95.83	96.67	97.25			
18	0.774	0.564	0.673	96.75	94.00	96.14			
19	0.857	0.730	0.566	95.22	91.25	94.33			
20	0.786	0.885	0.578	98.25	98.33	96.33			

图6为ART算法对三维数据阵的分析结果。比对比图6与图3中三种石油类产品标准溶液的真实激发、发射光谱可以看到,谱图在荧光强度上发生了

变化,但算法分辨的光谱图吻合得很好。三组分样品中柴油、汽油和煤油的预测质量浓度和回收率如表3所示。

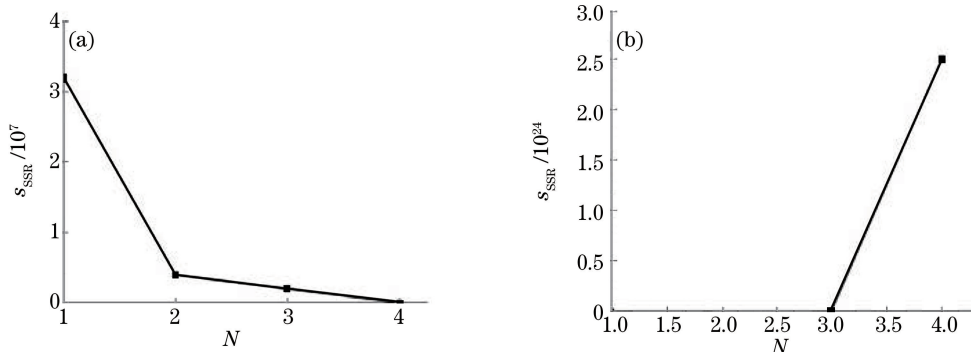


图5 (a) PARAFAC和(b) ART算法残差平方和随组分数的变化

Fig. 5 Residual square sum of (a) PARAFAC and (b) ART algorithms changing with component number

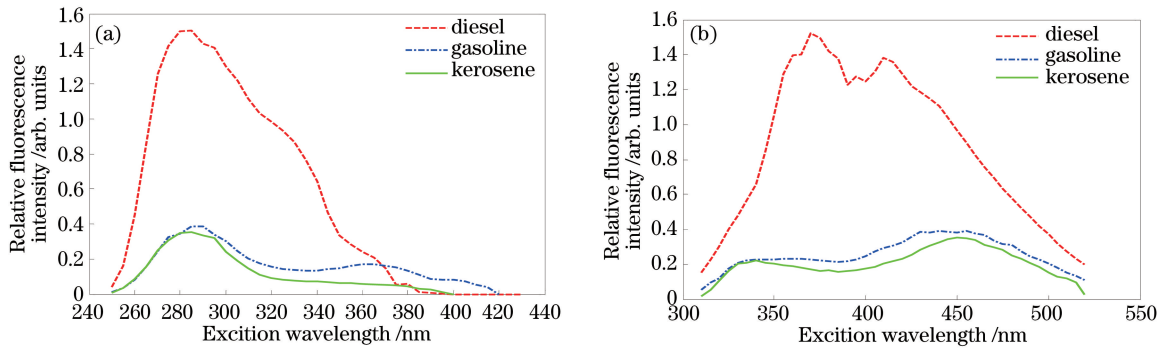


图 6 ART 算法估计的荧光光谱。(a)激发光谱;(b)发射光谱

Fig. 6 Fluorescence spectra estimated by ART algorithm. (a) Excitation spectra; (b) emission spectra

表 3 ART 算法得到的混合溶液的预测质量浓度与回收率

Table 3 Predicted mass concentration and recovery rate of mixed solutions obtained by ART algorithm

Number	Predicted mass concentration / (mg·L ⁻¹)			Recovery rate / %			Average recovery rate / %		
	No. 0 diesel	No. 95 gasoline	Kerosene	No. 0 diesel	No. 95 gasoline	Kerosene	No. 0 diesel	No. 95 gasoline	Kerosene
11	0.285	0.293	0.261	95.00	97.67	87.00			
12	0.289	0.086	0.484	96.33	86.00	96.80			
13	0.487	0.291	0.095	97.40	97.00	95.00			
14	0.095	0.470	0.203	95.00	94.00	101.50			
15	0.385	0.273	0.190	96.25	91.00	95.00			
16	0.687	0.673	0.652	98.14	96.14	93.14	96.58 ± 2.17	95.17 ± 9.17	95.90 ± 8.90
17	0.587	0.882	0.772	97.83	98.00	96.50			
18	0.760	0.579	0.682	95.00	96.50	97.42			
19	0.865	0.762	0.589	96.11	95.25	98.17			
20	0.790	0.901	0.591	98.75	100.11	98.50			

4.4 PARAFAC 与 ART 算法分析结果的比较

与经典的 PARAFAC 算法相比,ART 算法不需要预先估计组分数 N ,从图 5 中可以看出 ART 算法在处理分析数据时 s_{SSR} 随 N 的变化趋势,在 $N=3$ 处出现了最小的 s_{SSR} ,这是因为其计算过程中各组分是交替迭代收敛的,当分解组分数高于体系中的实际组分数时,分解残差急剧变大,从而识别出真实的组分数。因此,ART 算法可推广到 4 组分以及更高分数的石油类物质混合物的同时定量检测中。PARAFAC 算法得到的 s_{SSR} 随 N 的增大而减小,因而无法自行确定正确的 N 。

将图 4、图 6 与图 3 的标准二维光谱进行比较,由实验结果可知,在对石油类物质混合物的定性分析上,PARAFAC 和 ART 两种算法都能达到识别的效果,但 ART 算法分解得到的激发光谱比 PARAFAC 算法分解得到的激发光谱拟合得更好,可得到更多的光谱信息。因此,定性分析时选择 ART 算法较好。

PARAFAC 和 ART 算法得到的预测样品的质量

浓度和回收率分别见表 2 和表 3,分析表 2 和表 3 可得到以下结论:1) PARAFAC 算法得到柴油、汽油和煤油的平均回收率分别为 $(95.60 \pm 3.60)\%$ 、 $(94.67 \pm 3.66)\%$ 和 $(95.49 \pm 4.49)\%$,这表明 PARAFAC 算法能够测定三组分石油类物质混合液中各组分的浓度,但需预设组分数,且收敛速率缓慢;2) ART 算法得到柴油、汽油和煤油的平均回收率分别为 $(96.58 \pm 2.17)\%$ 、 $(95.17 \pm 9.17)\%$ 和 $(95.90 \pm 8.90)\%$,这表明 ART 算法能够同时直接快速测量三组分石油类物质混合液中各组分的浓度,其预测浓度和真实浓度很接近,结果较为理想。

5 结 论

分析石油类物质混合液时采用 PARAFAC 和 ART 算法均能达到预期目的,但 ART 算法的残差平方和 s_{SSR} 随着组分数 N 的增大而增大,可自行确定正确的组分数而无需预设组分数 N ,且收敛速率快;两种算法在同时直接定量测定石油类污染物浓

度时,在可接受误差范围内均能得到较好的回收率。

参 考 文 献

- [1] Gao L H. Research on coordinative of development assessment and optimization of marine ecological-economic system in China [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.
高乐华. 我国海洋生态经济系统协调发展测度与优化机制研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [2] 常江. 水中矿物油的 FTIR-ATR 光谱分析[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2014.
- [3] Pan Z, Wang Y T, Shao X Q, *et al.* Application of PARAFAC method and 3-D fluorescence spectra in petroleum pollutant measurement and analysis [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(3): 714-718.
潘钊, 王玉田, 邵小青, 等. 三维荧光光谱及平行因子分析在石油类污染物检测分析中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3): 714-718.
- [4] Zhou B B. Fluorescence detection and study of mineral oil in water [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2015.
周冰冰. 荧光光谱法水中矿物油的检测及研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2015.
- [5] Hu Y J, Chen G Q, Zhu C, *et al.* Fluorescence spectra characteristics and pattern recognition of orange juice beverages [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2013, 34(8): 1066-1072.
胡扬俊, 陈国庆, 朱纯, 等. 橙汁饮品的荧光光谱特性及模式识别[J]. 发光学报, 2013, 34(8): 1066-1072.
- [6] Jin D, Zhang Y J, Li G G, *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.
- [7] Cui Z C, Liu W Q, Zhao N J, *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.
- [8] Xi L H, Chen G Q, Zhu Z W, *et al.* Determination of vintages of sesame flavor liquors by three-dimensional fluorescence spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(12): 123002.
奚留华, 陈国庆, 朱焯炜, 等. 基于三维荧光光谱测定芝麻香型白酒的年份[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(12): 123002.
- [9] Pan Z, Wang Y T, Wu X J, *et al.* Identification and concentration measurement of petroleum in water based on micelle sensitization fluorescence method [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2013, 34(12): 2839-2845.
潘钊, 王玉田, 吴希军, 等. 胶束增敏荧光方法测定水中石油类成分及其含量[J]. 仪器仪表学报, 2013, 34(12): 2839-2845.
- [10] Yang L L, Wang Y T, Lu X Q. Identification and measurement of petroleum pollutant by three-dimensional matrix fluorescence with second-order calibration methods [J]. Chinese Journal of Lasers, 2013, 40(6): 0615002.
杨丽丽, 王玉田, 鲁琼琼. 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[J]. 中国激光, 2013, 40(6): 0615002.
- [11] Liu J, Wu H L, Fang D M, *et al.* Rapid determination of daunomycin hydrochloride in plasma and urine using three-dimensional fluorescence coupled with second-order calibration [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(3): 316-320.
刘佳, 吴海龙, 方冬梅, 等. 三维荧光二阶校正法用于血浆和尿液中柔红霉素的快速测定[J]. 分析化学, 2008, 36(3): 316-320.
- [12] Lü G C, Zhao W H, Wang J T. Applications of parallel factor analysis in feature extraction of excitation-emission matrix spectrum of dissolved organic matter in red tide algae growth process [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38(8): 1144-1150.
吕桂才, 赵卫红, 王江涛. 平行因子分析在赤潮藻滤液三维荧光光谱特征提取中的应用[J]. 分析化学, 2010, 38(8): 1144-1150.
- [13] 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.
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.
- [14] Guo W D, Yang L Y, Wang F L, *et al.* Parallel factor analysis for excitation emission matrix

- fluorescence spectroscopy of dissolved organic matter from a reservoir-type river [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(2): 427-430.
- 郭卫东, 杨丽阳, 王福利, 等. 水库型河流溶解有机物三维荧光光谱的平行因子分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(2): 427-430.
- [15] Christensen J H, Tomasi G. Practical aspects of chemometrics for oil spill fingerprinting [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1169(1/2): 1-22.
- [16] Du W. Missing data recovery and alternating residual trilinearization applied to multivariate calibration and calibration transfer [D]. Changsha: Hunan University, 2016.
- 杜文. 多元校正及模型转移中的缺损数据重构和交替残差多线性方法研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
- [17] Zhang Y. Applications of second-order calibration methods in fluorometric and chromatographic analysis [D]. Changsha: Hunan University, 2009.
- 张燕. 化学计量学二阶校正法在荧光和色谱分析中的应用[D]. 长沙: 湖南大学, 2009.
- [18] Liu J. Second-order calibration methods applied to determination of antitumor drugs in complex systems [D]. Changsha: Hunan University, 2008.
- 刘佳. 化学计量学二阶校正法用于复杂体系抗癌药物的定量分析[D]. 长沙: 湖南大学, 2008.
- [19] Deng H, Shang L P. Comparison between PARAFAC and SWATLD based on four components simultaneous determination [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(4): 1088-1092.
- 邓琥, 尚丽平. 基于四组分同时测定的 PARAFAC 和 SWATLD 算法及比较[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(4): 1088-1092.
- [20] Kang C. Chemical multi-way calibration fundamental theories and their applications to quantitative analysis in complex systems [D]. Changsha: Hunan University, 2015.
- 康超. 化学多维校正基础理论及其在复杂体系中的定量应用研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.
- [21] Du S X, Du Y F, Yuan Z B. Characteristic region selection methods for three-dimensional fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2012, 33(3): 341-345.
- 杜树新, 杜阳锋, 袁之报. 三维荧光光谱的特征区域选择方法[J]. *发光学报*, 2012, 33(3): 341-345.