

基于交替三线性分解的芳烃类化合物荧光光谱

王玉田**, 刘凌妃*, 王书涛, 张正帅

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 基于交替三线性分解(ATLD)研究了芳烃类化合物的荧光光谱。通过完整集成经验模态分解(CEEMDAN)及小波软阈值算法对荧光光谱进行了去噪处理,处理后信噪比为28.51,均方根误差为 3.52×10^3 。ATLD算法能成功分辨出1-萘酚、2-萘酚和萘,三种物质的回收率分别为96%~103.3%, 97.24%~103.9%和97.2%~103.6%。结果表明,ATLD算法对芳烃类化合物具有良好的预测性能。

关键词 光谱学; 荧光光谱学; 交替三线性分解; 完整集成经验模态分解; 回收率

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.093001

Fluorescence Spectra of Aromatic Hydrocarbons Based on Alternating Trilinear Decomposition

Wang Yutian**, Liu Lingfei*, Wang Shutao, Zhang Zhengshuai

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

Abstract The fluorescence spectra of the aromatic hydrocarbons are investigated by the alternating trilinear decomposition (ATLD) method. The complete ensemble empirical mode decomposition with adaptive noise (CEEMDAN) decomposition and the wavelet soft threshold algorithm are used for spectral denoising, and the signal-to-noise ratio of 28.51 and the root-mean-square error of 3.52×10^3 are obtained after the treatment. With the ATLD algorithm, the 1-naphthol, 2-naphthol and naphthalene are successfully recognized with a recovery rate of 96%-103.3%, 97.24%-103.9%, and 97.2%-103.6%, respectively. The results show that the ATLD algorithm possesses a good predictability for the aromatic hydrocarbons.

Key words spectroscopy; fluorescence spectroscopy; alternating trilinear decomposition; complete ensemble empirical mode decomposition with adaptive noise; recovery rate

OCIS codes 300.6280; 070.6020; 300.6170

1 引言

随着化工工业的发展,大量废水排放对水体造成了严重污染,污水中的芳烃类化合物具有毒性、致癌性等性质^[1],摄入过多会危害人体健康,因此研究高效、快速、精确的芳烃类化合物检测方法十分必要。多数芳烃类化合物在受到激发光源的照射时会发射出荧光,但其结构相似,荧光激发、发射光谱存在严重重叠现象,在荧光检测中易互相干扰,多组分的同时测定十分困难^[2]。化学计量学中的校正法与荧光光谱检测技术的结合可实现混合物中多组分的同时

定性定量分析^[3]。

三维荧光光谱技术能获得荧光物质的激发波长和发射波长,且能得到随激发波长和发射波长同时变化的荧光强度^[4]。三维荧光光谱是由激发波长(y 轴)、发射波长(x 轴)、荧光强度(z 轴)三维坐标所表征的矩阵光谱,包含的物质信息丰富,具有高选择性,因此其被广泛应用于多组分分析中^[5]。受到外界环境的干扰,荧光光谱仪测得的三维荧光光谱含有冗余的噪声信息,这些噪声会影响分析结果。具有全局性特点的傅里叶变换局部性较差,适用于处理平稳信号。在其基础上发展的窗口傅里叶变换

收稿日期: 2018-03-05; 修回日期: 2018-03-09; 录用日期: 2018-04-02

基金项目: 国家自然科学基金(61471312, 61771419)、河北省自然科学基金(F2015203240, F2015203072)

* E-mail: ysulilingfei@163.com; ** E-mail: y.t.wang@163.com

虽然可以通过窗口函数实现局部去噪,但是窗口函数一旦确定,时域、频域大小也将固定,去噪性能受到限制,且难以确定合适的窗口函数。小波分析具有良好的局部去噪特性,但在有效信息与噪声频带相互重叠的情况下,该方法的去噪效果较差,且阈值选取对去噪效果的影响较大,需要根据具体情况确定。Huang 等^[6-7]提出了一种自适应的数据驱动的信号处理算法——经验模态分解(EMD),该算法被广泛应用于信号去噪。EMD 依据信号自身的时间尺度特征对信号进行分解,无需预先设定任何基函数,适用于任何类型信号的分解,但该算法存在模态混淆问题,即 EMD 得到的一个固有模态函数(IMF)分量中可能出现不同尺度或频率的信号^[8]。为了解决这一问题,Yeh 等^[9]提出了完整集成经验模态分解(CEEMDAN)算法,该算法通过在每次 EMD 中添加自适应的白噪声干扰,不但能解决 EMD 算法模态混淆的问题,也尽可能地去除了引入的白噪声对信号的影响,是一种良好的去噪方法。CEEMDAN 得到的 IMF 分量按高频到低频的顺序排列,高频分量中主要为噪声,但也可能包含部分有效信息,直接去除可能导致有效信息损失^[10]。

本文利用 CEEMDAN 结合小波软阈值去噪(WSTD)的算法对荧光光谱进行了去噪处理,该方法利用 WSTD 对 CEEMDAN 的高频分量进行进一步去噪,然后将高频的有效信号与低频信号结合进行信号重构,实现了光谱去噪。交替三线分解(ATLD)是对平行因子(PARAFAC)的一种改进算法,有效地克服了 PARAFAC 对因子数敏感的缺陷,用“数学分离”代替“化学分离”,在存在未知干扰的情况下,也能快速有效地对多组物质实现定性定量分析^[11]。

2 方法原理

2.1 CEEMDAN

CEEMDAN 算法是对 EMD 的一种改进算法,该算法在每次分解中对原始信号 $x(t)$ (t 为时间)添加自适应的高斯白噪声 $\lambda(t)$ ^[12],利用 EMD 得到 IMF 分量,第一个分量取均值记为 $I_1(t)$,余量信号为

$$r_1(t) = x(t) - I_1(t). \quad (1)$$

EMD 得到的第 j 个 IMF 分量记为 $E_j(\cdot)$,得到的第二个 IMF 分量为

$$I_2(t) = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M E_1 \{r_1(t) + \alpha_1 E_1[\lambda(t)]\}, \quad (2)$$

式中 n 为数据点数, $n=1, 2, 3, \dots, M$, α_1 为信噪比控制系数。则第二个余量信号为

$$r_2(t) = r_1(t) - I_2(t). \quad (3)$$

以此类推可知第 k 个余量信号为

$$r_k(t) = r_{k-1}(t) - I_k(t), \quad (4)$$

式中 $r_{k-1}(t)$ 为第 $k-1$ 个余量信号, $I_k(t)$ 为第 k 个 IMF 分量。

第 $k+1$ 个 IMF 分量表示为

$$I_{k+1}(t) = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M E_1 \{r_k(t) + \alpha_k E_k[\lambda(t)]\}, \quad (5)$$

式中 α_k 为信噪比控制系数。

重复循环分解步骤,直到余量信号变为单调函数时停止分解。原始信号 $x(t)$ 分解为

$$x(t) = \sum_{k=1}^K I_k(t) + R(t), \quad (6)$$

式中 K 为样本个数, $R(t)$ 为分解最终得到的余量信号(残余分量)。

2.2 WSTD

小波软阈值算法通过设定阈值处理小波系数来实现信号去噪^[13],WSTD 步骤如下。

1) 对原始信号进行小波分解,得到各尺度系数。

2) 对小波系数 w_j 进行阈值处理,设 λ 为阈值,若小波系数大于阈值则保留或进行收缩处理;若小波系数小于阈值则进行置零处理,小波系数的表达式为

$$w_j = \begin{cases} \text{sgn}(w_j)(|w_j| - \lambda), & |w_j| > \lambda \\ 0, & |w_j| \leq \lambda \end{cases}, \quad (7)$$

式中 $\text{sgn}(\cdot)$ 为符号函数。

3) 利用处理后的系数进行小波重构,得到去噪后信号。

CEEMDAN 算法虽然是基于 EMD 的一种改进算法,但是该算法也是通过经验选择所保留的分量来进行信号重构以实现信号去噪,然而信号和噪声往往混杂在一起,很难通过某种算法将两者完全分开,故只利用 CEEMDAN 去噪可能会损失部分高频有效信息。利用小波阈值去噪对 CEEMDAN 得到的高频分量进行处理,能在尽可能去除随机噪声的同时最大程度地保留有效信息。

2.3 ATLD

使用荧光光谱仪对 K 个样本进行扫描,设置激发波长为 I 个,发射波长为 J 个,得到一系列激发发射荧光的光谱阵,将 K 个光谱阵构成一个三维数阵 \mathbf{X} ,大小为 $I \times J \times K$ 。 x_{ijk} 为 \mathbf{X} 中的元素,可表示为

$$x_{ijk} = \sum_{n=1}^N a_{in} b_{jn} c_{kn} + e_{ijk}, \quad (8)$$

式中 N 为混合物中的总组分数, a_{in} 为相对激发光谱阵 $\mathbf{A}(I \times N)$ 的第 (i, n) 个元素, b_{jn} 为相对发射光

谱矩阵 $\mathbf{B}(J \times N)$ 的第 (j, n) 个元素, c_{kn} 为相对浓度矩阵 $\mathbf{C}(K \times N)$ 的第 (k, n) 个元素, e_{ijk} 为残差矩阵 $\mathbf{E}(I \times J \times K)$ 的第 (i, j, k) 个元素。

ATLD 算法在 PARAFAC 算法的基础上, 引入切尾奇异值分解的广义逆计算, 若奇异值的容差小于预设值则自动忽略该奇异值, 改善了 PARAFAC 算法对组分数敏感的缺陷^[14]。该算法是以残差元素平方和为目标函数的三线性模型, 基于切片矩阵运算, 其目标函数为

$$\begin{cases} \sigma_1(\mathbf{A}) = \sum_{i=1}^I \|\mathbf{X}_{i..} - \mathbf{B} \text{diag}(\mathbf{a}_i^T) \mathbf{C}^T\|_F^2 \\ \sigma_2(\mathbf{B}) = \sum_{j=1}^J \|\mathbf{X}_{.j.} - \mathbf{C} \text{diag}(\mathbf{b}_j^T) \mathbf{A}^T\|_F^2 \\ \sigma_3(\mathbf{C}) = \sum_{k=1}^K \|\mathbf{X}_{..k} - \mathbf{A} \text{diag}(\mathbf{c}_k^T) \mathbf{B}^T\|_F^2 \end{cases} \quad (9)$$

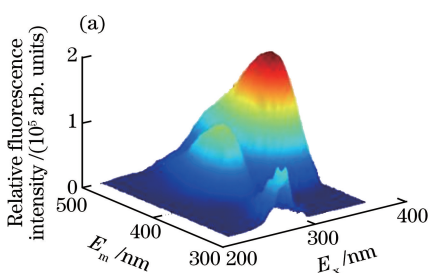
式中 \mathbf{a}_i 、 \mathbf{b}_j 和 \mathbf{c}_k 分别为矩阵 \mathbf{A} 、 \mathbf{B} 、 \mathbf{C} 的行向量, T 代表求转置, diag 代表求对角线, $\|\cdot\|_F$ 表示对矩阵取范数, $\mathbf{X}_{i..}$ 为荧光光谱三维数据阵沿激发方向的第 i 个切片, $\mathbf{X}_{.j.}$ 为荧光光谱三维数据阵沿发射方向的第 j 个切片, $\mathbf{X}_{..k}$ 为荧光光谱三维数据阵沿浓度方向的第 k 个切片。 $\mathbf{X}_{i..}$ 、 $\mathbf{X}_{.j.}$ 、 $\mathbf{X}_{..k}$ 可表示为

$$\begin{cases} \mathbf{X}_{i..} = \mathbf{B} \text{diag}(\mathbf{a}_i) \mathbf{C}^T + \mathbf{E}_{i..}, & i = 1, 2, \dots, I \\ \mathbf{X}_{.j.} = \mathbf{C} \text{diag}(\mathbf{b}_j) \mathbf{A}^T + \mathbf{E}_{.j.}, & j = 1, 2, \dots, J \\ \mathbf{X}_{..k} = \mathbf{A} \text{diag}(\mathbf{c}_k) \mathbf{B}^T + \mathbf{E}_{..k}, & k = 1, 2, \dots, K \end{cases} \quad (10)$$

式中 $\mathbf{E}_{i..}$ 为残差矩阵沿激发方向的第 i 个切片, $\mathbf{E}_{.j.}$ 为残差矩阵沿发射方向的第 j 个切片, $\mathbf{E}_{..k}$ 为残差矩阵沿浓度方向的第 k 个切片。

根据交替最小二乘原理, 对(9)式进行交替最小化运算, 可得到矩阵 \mathbf{A} 、 \mathbf{B} 、 \mathbf{C} 的迭代公式为

$$\begin{cases} \mathbf{a}_i^T = \text{diag}[\mathbf{B}^+ \mathbf{X}_{i..} (\mathbf{C}^T)^+], & i = 1, 2, \dots, I \\ \mathbf{b}_j^T = \text{diag}[\mathbf{C}^+ \mathbf{X}_{.j.} (\mathbf{A}^T)^+], & j = 1, 2, \dots, J \\ \mathbf{c}_k^T = \text{diag}[\mathbf{A}^+ \mathbf{X}_{..k} (\mathbf{B}^T)^+], & k = 1, 2, \dots, K \end{cases} \quad (11)$$



式中 $(\cdot)^+$ 表示矩阵的广义逆。通过对(11)式进行交替迭代运算, 即可实现对三维数阵 \mathbf{X} 的分解。

3 实验

所用仪器包括荧光光谱仪 (FLS920, Edinburgh Instruments 公司, 英国) 与石英皿。试剂包括萘、1-萘酚、2-萘酚, 溶剂包括甲醇、KOH 水溶液 (浓度为 0.1 mol/L)。

样本制备过程如下。1) 用电子天平称取萘、1-萘酚、2-萘酚各 0.01 g, 萘用甲醇溶解成密度为 1 mg/mL 的储备液, 1-萘酚和 2-萘酚分别用 KOH 水溶液配成密度为 1 mg/mL 的储备液; 2) 分别量取三种储备液各 0.1 mL 加入到三只 10 mL 的容量瓶中, 用水定容, 配成密度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的三种试剂的储备液 2; 3) 在 18 只 10 mL 容量瓶中均加入 1 mL 甲醇和 1 mL KOH 水溶液, 量取不同体积的储备液 2 加入到 18 只容量瓶中, 用水定容, 得到 18 个混合溶液样本, 编号为 1# ~ 18#, 其中样本 1# ~ 12# 为校正样本, 13# ~ 18# 为预测样本; 4) 量取甲醇和 KOH 溶液各 1 mL 加入 10 mL 容量瓶中, 用水定容, 作为空白溶液。

数据获取过程如下。用稳态荧光光谱仪对配制的实验样本进行扫描, 波长测定范围为 200 ~ 900 nm, 信噪比为 6000:1, 狭缝宽度为 1.11 mm, 积分时间为 0.1 s。以功率为 450 W 的氙灯作为激发光源, 激发波长 E_x 的范围为 220 ~ 370 nm, 步长为 5 nm, 发射波长 E_m 的范围为 320 ~ 500 nm, 步长为 1 nm。根据瑞利散射的激发波长和发射波长相等的特点, 扫描时设置发射波长始终滞后激发波长 20 nm, 能有效去除瑞利散射对荧光光谱的影响。获取的三维荧光光谱数据还包含拉曼散射, 拉曼散射主要由溶剂引起, 可以通过扣除空白溶液的方法来去除。样本 8# 去除散射后的三维荧光光谱图与等高线图如图 1 所示。

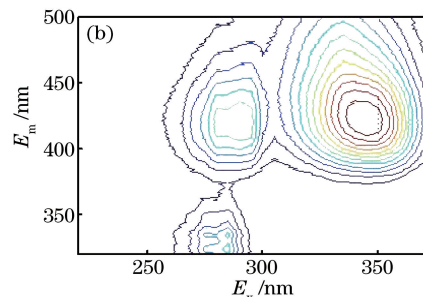


图 1 样本 8# 的荧光光谱图。(a) 三维荧光光谱图; (b) 等高线图

Fig. 1 Fluorescence spectra of sample 8. (a) Three-dimensional fluorescence spectrum; (b) contour map

4 数据处理

4.1 CEEMDAN 去噪

实验扫描得到的荧光光谱受外界环境、仪器等因素影响,会产生噪声干扰,噪声主要为高斯白噪声,故分解光谱前需要对其进行去噪处理。图 2 所示为样本 8# 中激发波长为 265 nm 时的原始发射荧光光谱图。

利用 CEEMDAN 对原始的发射荧光光谱进行分解,设置噪声标准偏差为 0.4,实现次数为 500,最大迭代次数为 5000,分解结果如图 3 所示,其中 R_{es} 表示 CEEMDAN 分解的余量信号。可以看出,CEEMDAN 的 IMF 分量 I_k 是从高频到低频排列的, I_1 、 I_2 中主要为高频噪声, $I_3 \sim I_7$ 中主要为光谱信息。高频分量中也可能包含部分高频有效信息,若直接去除会丢失部分有效信息,故需要对分解

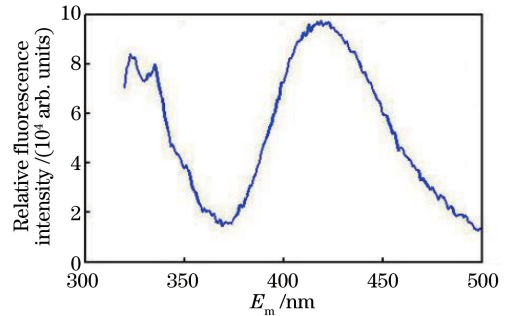


图 2 激发波长为 265 nm 时的原始发射荧光光谱
Fig. 2 Original emission fluorescence spectrum at excitation wavelength of 265 nm

出来的 IMF 分量进行 WSTD。图 4 所示为各分量的自相关曲线,随机噪声的自相关曲线在零点处最大,在其余点处立即衰减接近零,而一般信号的自相关曲线衰减缓慢。由图 4 可知,需要对分量 $I_1 \sim I_4$ 进行阈值去噪。

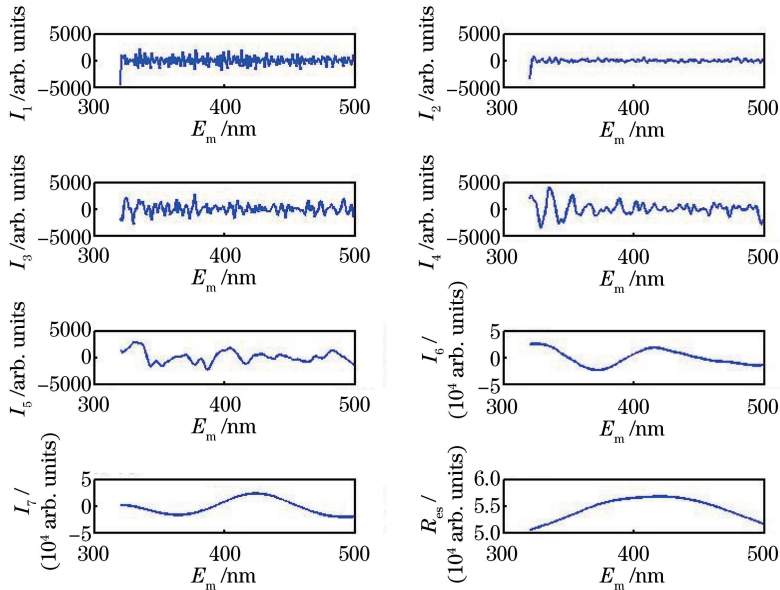


图 3 CEEMDAN 得到的 IMF 分量

Fig. 3 IMF component obtained by CEEMDAN

为了验证 CEEMDAN-WSTD 的性能,将其去噪得到的重构光谱图与只用 CEEMDAN 去噪的效果进行比较,如图 5 所示。CEEMDAN 直接去掉高频分量,高频有效信息丢失,而 CEEMDAN 结合小波阈值去噪正好弥补了这一缺陷。以信噪比(SNR)和均方根误差(RMS)作为去噪性能指标,两种算法的对比数据见表 1。可知 CEEMDAN 去噪后 SNR 为 23.61, RMS 为 4.36×10^3 , CEEMDAN-WSTD 的 SNR 为 28.51, RMS 为 3.52×10^3 ,可见用提出的算法去噪后信噪比明显提高了,且均方根误差比 CEEMDAN 的小,说明改进后的算法去噪效果更好。

表 1 两种算法去噪后的 SNR 和 EMS

Table 1 SNR and EMS after denoising by two algorithms

Algorithm	SNR /dB	RMS / 10^3
CEEMDAN	23.61	4.36
CEEMDAN-WSTD	28.51	3.52

4.2 光谱分解

将去噪后的校正样本(1#~12#)和预测样本(13#~18#)组成三维数阵 \mathbf{X} ,利用 ATLD 算法进行分解。分解前需要采用核一致诊断法对混合系统的因子数进行估计,如图 6 所示,当组分数 N 为 1~3 时,核一致度为 100% 或接近 100%;当组分数

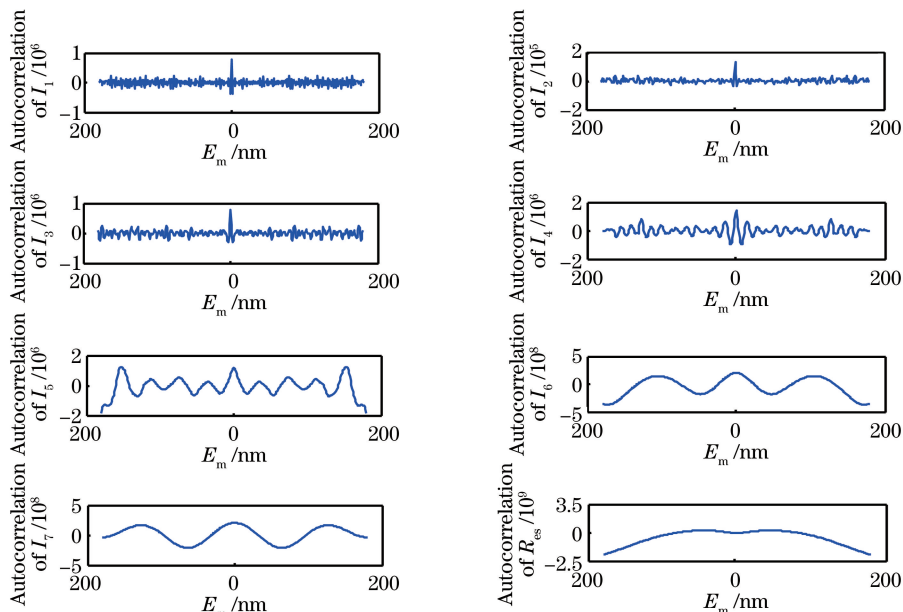


图4 IMF分量的自相关曲线

Fig. 4 Autocorrelation curve of IMF component

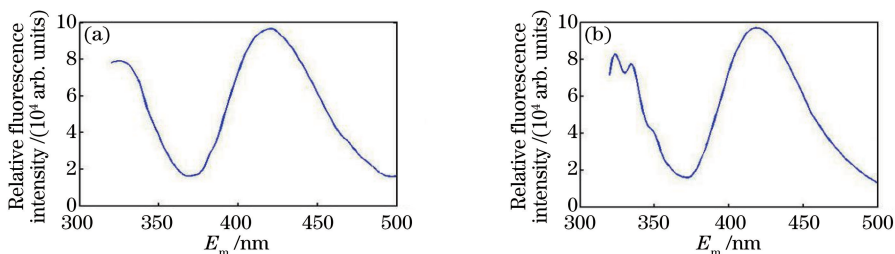


图5 两种算法去噪后的发射光谱。(a) CEEMDAN; (b) CEEMDAN-WSTD

Fig. 5 Emission fluorescence spectra after denoising by two algorithms. (a) CEEMDAN; (b) CEEMDAN-WSTD

取4时,核一致度迅速减小,且小于60%。这说明组分数为4时,建立的模型不再符合三线性模型,故选定混合系统的因子数为3。混合系统中有三种物质,选取因子数为3也是合理的。

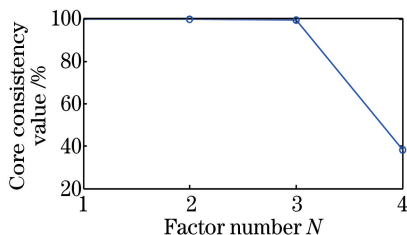


图6 核一致诊断法的估计因子数

Fig. 6 Estimation factor number for core consistency diagnosis

ATLD对混合体系的分解结果如图7所示,将分解得到的荧光光谱和各物质真实的荧光光谱进行对比,可以看出三种物质都被成功识别出,且与真实光谱基本相同,说明ATLD对萘与萘的化合物分辨效果良好。

4.3 定量分析

ATLD在得到激发荧光光谱和发射荧光光谱的同时能得到相对浓度矩阵,该相对浓度矩阵是通过相对荧光强度表示的。利用支持向量回归机(SVR)对浓度进行拟合,将校正样本分解得到的相对浓度矩阵和真实浓度矩阵分别作为SVR的输入输出建立模型,然后将预测样本的相对浓度矩阵输入到模型中,便能得到预测样本的预测浓度。以样品回收率作为预测性能的评价指标,结果见表2。各物质的平均回收率为:1-萘酚96%~103.3%、2-萘酚97.24%~103.9%、萘97.2%~103.6%,预测结果良好,说明ATLD能实现混合物中萘、1-萘酚和2-萘酚的快速有效测定。

为了比较去噪对物质定量分析的影响,利用ATLD算法对未进行去噪的荧光光谱进行分解,并利用SVR实现浓度拟合,得到的结果见表3。通过对比表2和表3中的数据可知,利用CEEMDAN结合WSTD算法对荧光光谱进行去噪,能够提高样品的回收率,使预测的结果更准确。

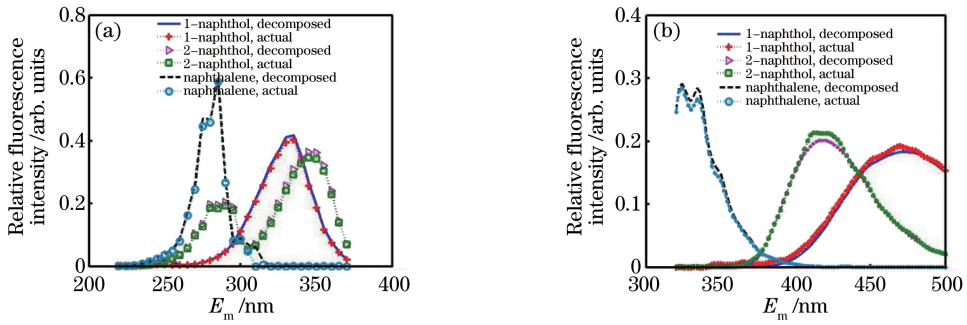
图7 ATLD后的荧光光谱图($N=3$)。(a)激发光谱图;(b)发射光谱图Fig. 7 Fluorescence spectrum after ATLD ($N=3$). (a) Excitation spectrum; (b) emission spectrum

表2 预测样本的预测结果及回收率

Table 2 Recovery rate and prediction results for test samples

Sample No.	Actual density / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)			Predicted density / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (recovery rate)		
	1-naphthol	2-naphthol	Naphthalene	1-naphthol	2-naphthol	Naphthalene
13	3.50	2.50	7.00	3.60(102.8%)	2.45(97.87%)	7.22(103.1%)
14	2.00	5.00	7.50	2.04(102.0%)	4.93(98.62%)	7.61(101.5%)
15	4.00	3.00	9.00	4.13(103.3%)	2.92(97.24%)	9.32(103.6%)
16	4.00	7.00	8.00	3.84(96.00%)	6.90(98.65%)	7.86(98.25%)
17	4.50	3.50	10.0	4.37(97.11%)	3.58(102.3%)	9.72(97.20%)
18	5.50	4.50	9.00	5.41(98.36%)	4.67(103.9%)	8.83(98.11%)

表3 未去噪样本的预测结果及回收率

Table 3 Recovery rate and prediction results of samples without denoising

Sample No.	Actual density / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)			Predicted density / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (recovery rate)		
	1-naphthol	2-naphthol	Naphthalene	1-naphthol	2-naphthol	Naphthalene
13	3.50	2.50	7.00	3.72(106.3%)	2.58(103.2%)	7.38(105.4%)
14	2.00	5.00	7.50	2.09(104.5%)	4.79(95.80%)	7.84(104.5%)
15	4.00	3.00	9.00	3.74(93.50%)	2.86(95.33%)	9.39(104.3%)
16	4.00	7.00	8.00	4.13(103.3%)	6.78(96.86%)	7.67(95.88%)
17	4.50	3.50	10.0	4.28(95.11%)	3.41(97.43%)	9.60(96.00%)
18	5.50	4.50	9.00	5.32(96.73%)	4.73(105.1%)	8.59(95.44%)

5 结论

采用 CEEMDAN-WSTD 算法对三维荧光光谱进行去噪处理,去噪后的 SNR 为 28.51,EMS 为 3.52×10^3 ,与 CEEMDAN 去噪 (SNR 为 23.61,EMS 为 4.36×10^3) 进行对比,验证了 CEEMDAN-WSTD 算法的可行性,且该算法对光谱信号的去噪效果更好。利用 ATLD 对去噪后的三维荧光光谱进行分解,成功分辨出了 1-萘酚、2-萘酚、萘,同时对三种物质进行定量分析,得到的回收率分别为 1-萘酚 96%~103.3%、2-萘酚 97.24%~103.9%、萘 97.2%~103.6,预测效果良好。这表明 ATLD 算法能实现对萘及萘化合物快速有效的定性定量分析。比较去噪前后预测样品的回收率可知,去噪处理能够提高预测精度,该算法效果显著。

参考文献

- [1] Xie Q, Li F S. QSAR study on acute toxicity of aromatic compounds to photobacterium phosphoreum [J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition), 2012, 34(3): 84-87.
谢卿, 李方实. 芳烃类化合物对发光菌急性毒性的 QSAR 研究 [J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2012, 34(3): 84-87.
- [2] Li Z, Shang L P, Deng H, *et al.* Extraction of characteristic parameters of three-dimensional fluorescence spectra of tyrosine and tryptophan [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(7): 1925-1928.
李朕, 尚丽平, 邓虎, 等. 色氨酸和酪氨酸的三维荧光光谱特征参量提取 [J]. 光谱学与光谱分析, 2009,

- 29(7): 1925-1928.
- [3] Gu H W. Determination of complex system based on high-level instruments combined with chemical multi-dimensional calibration [D]. Hunan: Hunan University, 2016: 41-57.
谷惠文. 高阶仪器结合化学多维校正用于复杂体系定量分析研究[D]. 湖南: 湖南大学, 2016: 41-57.
- [4] 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, 鲁信琼. 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.
- [5] Li H B, Liu W Q, Wang Z G, *et al.* Concentration calibration of multi-component analysis based on three-dimensional fluorescence spectroscopy [J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2007, 24(3): 306-310.
李宏斌, 刘文清, 王志刚, 等. 基于三维荧光光谱技术的多组分分析浓度校准方法研究 [J]. 量子电子学报, 2007, 24(3): 306-310.
- [6] Huang N E, Shen Z, Long S R, *et al.* The empirical mode decomposition and the Hilbert spectrum for nonlinear and non-stationary time series analysis [J]. Proceedings Mathematical Physical & Engineering Sciences, 1998, 454(1971): 903-995.
- [7] Yuan Y Y, Wang S T, Wang Y T, *et al.* Denoising of polycyclic aromatic hydrocarbons spectra based on EMD and mathematical morphology [J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(6): 0630001.
苑媛媛, 王书涛, 王玉田, 等. 基于 EMD 和数学形态学的多环芳烃光谱去噪 [J]. 光学学报, 2017, 37(6): 0630001.
- [8] Zheng J D, Cheng J S, Yang Y. Modified EEMD algorithm and its applications [J]. Journal of Vibration and Shock, 2013, 32(21): 21-27.
郑近德, 程军圣, 杨宇. 改进的 EEMD 算法及其应用研究 [J]. 振动与冲击, 2013, 32(21): 21-27.
- [9] Yeh J R, Shieh J S, Huang N E. Complementary ensemble empirical mode decomposition: A novel noise enhanced data analysis method [J]. Advances in Adaptive Data Analysis, 2010, 2(2): 135-156.
- [10] Wang J, Li Z C, Wang D Y, *et al.* A method for wavelet threshold denoising of seismic data based on CEEMD [J]. Geophysical Prospecting for Petroleum, 2014, 53(2): 164-173.
王皎, 李振春, 王德营, 等. 基于 CEEMD 的地震数据小波阈值去噪方法研究 [J]. 石油勘探, 2014, 53(2): 164-173.
- [11] Wang Y, Wu H L, Yu Y J, *et al.* Simultaneous determination of three anticancerogens in plasma samples using second-order calibration method based on alternating trilinear decomposition coupled with fluorescence spectroscopy [J]. Scientia Sinica: Chimica, 2012, 42(8): 1226-1233.
王予, 吴海龙, 于永杰, 等. 三维荧光光谱结合交替三线形分解二阶校正法同时测定血浆样中三种抗癌药物含量 [J]. 中国科学: 化学, 2012, 42(8): 1226-1233.
- [12] Han Q Y, Sun Q, Wang X D, *et al.* Application of CEEMDAN in Raman spectroscopy denoising [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(11): 113003.
韩庆阳, 孙强, 王晓东, 等. CEEMDAN 去噪在拉曼光谱中的应用研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(11): 113003.
- [13] Zhou C, Liu N W, Z S, *et al.* Application of wavelet threshold denoising technique in expired gas analysis based on laser spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(11): 1111003.
周超, 刘宁武, 周胜, 等. 小波阈值去噪技术在呼出气体激光光谱诊断中的应用研究 [J]. 中国激光, 2017, 44(11): 1111003.
- [14] Su Z Y, Wu H L, Liu Y J, *et al.* Simultaneous determination of main effective constituents in traditional Chinese medicine Kudzuvine Root using HPLC-DAD coupled with second-order calibration based on alternating trilinear decomposition [J]. Acta Chimica Sinica, 2012, 70(4): 459-464.
苏志义, 吴海龙, 刘亚娟, 等. HPLC-DAD 结合交替三线形分解二阶校正方法进行中药葛根中主要有效成分同时测定 [J]. 化学学报, 2012, 70(4): 459-464.