

基于三维荧光光谱技术同时测定苯酚、间甲酚和百里酚

王欢博 张玉钧 肖 雪 于绍慧 段静波 刘文清

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要 苯酚、间甲酚和百里酚由于光谱重叠严重,用常规的分析法较难直接检测。采用三维荧光光谱技术与平行因子分析相结合的方法可同时测定苯酚、间甲酚和百里酚。结果表明,在苯酚、间甲酚和百里酚共同存在下,用平行因子算法得到的苯酚和百里酚分辨结果较好,平均回收率分别为 $(95.23 \pm 2.55)\%$ 和 $(102.8 \pm 1.97)\%$;间甲酚得到的分辨质量浓度偏离实际质量浓度较大。同时,研究了 3 种酚类的两两混合物,得到的结果优于 3 种酚类共同存在下得到的结果,用品质因子评估了算法的准确性。实验结果表明,用平行因子算法与三维荧光光谱分析相结合能够同时测定苯酚、间甲酚和百里酚混合物,选择性好,检出限可达 $1 \mu\text{g/L}$ 。

关键词 光谱学;三维荧光光谱;平行因子;苯酚;间甲酚;百里酚

中图分类号 X830.2 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.s100107

Simultaneous Determination of Phenol, M-Cresol and Thymol by Excitation-Emission Matrix Fluorescence

Wang Huanbo Zhang Yujun Xiao Xue Yu Shaohui Duan Jingbo Liu Wenqing

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract It is difficult to determine the mixtures of phenol, m-cresol and thymol directly by routine analytical method since their fluorescent spectra are overlapped closely. Excitation-emission matrix fluorescence technology combined with parallel factor (PARAFAC) algorithm is used to determine phenol, m-cresol and thymol simultaneously. Results show that the concentrations of phenol and thymol resolved by PARAFAC are better than the actual one when three compounds are determined simultaneously, and the average recoveries are $(95.23 \pm 2.55)\%$ and $(102.8 \pm 1.97)\%$ respectively. However, the result of m-cresol is not satisfied, and the resolved concentration deviates from the actual one severely. Moreover, two component compounds mixed with each other among phenol, m-cresol and thymol are also studied, and the result is better than that obtained in the mixtures contained all of three phenolic compounds. In addition, the accuracy of the PARAFAC algorithm is also evaluated through figures of merit. The method using excitation-emission fluorescence combined with PARAFAC algorithm can determine phenol, m-cresol and thymol simultaneously with a good selectivity, and the limit of detection achieves to $1 \mu\text{g/L}$.

Key words spectroscopy; excitation-emission matrix fluorescence; parallel factor (PARAFAC); phenol; m-cresol; thymol

OCIS codes 300.0300; 300.6360; 300.6280; 170.6280

1 引言

在水资源短缺的今天,人们越来越重视水中污

染物的监测。酚类化合物,如苯酚、甲酚等物质就是其中的一类污染物,对人类健康和生态环境具有很

收稿日期: 2010-08-21; 收到修改稿日期: 2010-11-09

基金项目: 国家 863 计划(2007AA061502)和安徽省自然科学基金(090415215)资助课题。

作者简介: 王欢博(1984—),女,博士研究生,主要从事三维荧光光谱在水质监测中的应用方面的研究。

E-mail: hbwang@aiofm.ac.cn

导师简介: 张玉钧(1964—),男,教授,博士生导师,主要从事光电子技术与应用、光学信息处理和新型环境监测技术等方面的研究。E-mail: yjzhang@aiofm.ac.cn (通信联系人)

大的潜在危害。酚类化合物被广泛用于杀虫剂、造纸制药和石化产品等工、农行业^[1~5],由于其具有毒性,且在环境中难降解,11种酚类化合物被美国环保署(EPA)列入了优先污染物黑名单。我国生活饮用水卫生标准中规定苯酚的含量不能超过0.002 mg/L^[6]。

目前,检测酚类化合物的常用方法包括气相色谱法(GC)^[7~9],气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[10,11],高效液相色谱法(HPLC)等^[12~15]。由于水中酚类化合物的含量低,用色谱法测定前需要对样品进行预富集和萃取,这些预处理步骤复杂,费用高,而且要使用大量有机溶剂,致使这些方法的使用受到限制。近年来,荧光光谱法由于其灵敏度高,不破坏样品等特点而被广泛用于环境中污染物的监测^[16,17]。常规的荧光光谱法包括激发光谱法和发射光谱法,即在某一固定的激发波长下获得发射光谱,或者在某一固定的发射波长下获得激发光谱。激发光谱和发射光谱提供的信息量较少,荧光物质的光谱特征不能完全展现出来。三维荧光光谱法能够获得激发波长和发射波长同时变化时的荧光强度信息,由于三维荧光光谱多一个坐标维度,提供的信息量较大,荧光特征较明显,从而提高了方法的选择性,可以用于简单混合物的分离^[18]。但是,对于苯酚、间甲酚和百里酚3种结构相似的酚类化合物,荧光光谱重叠严重,由于缺乏选择性,用单一的荧光光谱法很难对3种混合物进行定量分析。将荧光光谱与化学计量学相结合,解决了光谱重叠问题,提高了选择性,使荧光法广泛应用于复杂化合物的检测。Booksh等^[19]利用自加权平行因子(W-PARAFAC)算法和三维荧光光谱相结合测定环境中的3种多环芳烃;Maggio等^[20]利用动力学演变过程中产生的三维荧光光谱四维数据与平行因子(PARAFAC)算法结合对两种杀虫剂西维因和萘酚进行定量分析;delOlmo等^[21]用偏最小二乘法(PLS)与激发光谱相结合分辨苯酚和甲酚异构体;Pistonesi等^[22]用PLS与同步荧光法相结合检测空气样品中的苯酚和间苯二酚;Bosco等^[23]提出利用三维荧光光谱与PARAFAC算法相结合监测苯酚的光催化降解过程。

本文利用PARAFAC算法与三维荧光光谱法相结合对苯酚、间甲酚和百里酚3种光谱重叠严重的酚类物质进行同时测定。此方法避免了繁琐的分离步骤,以“数学分离”代替“化学分离”,能够直接、快速的对光谱重叠的多组分混合物进行定量分析。

2 方法原理

2.1 平行因子(PARAFAC)算法

PARAFAC算法^[24]是对主成分分析(PCA)的一种推广的分解方法,假设测定的样本数为 K ,激发波长数为 I ,发射波长数为 J ,对于一个收集到的三维响应数据阵 \mathbf{X} ($I \times J \times K$)可满足三线性成分模型

$$x_{IJK} = \sum_{n=1}^N a_{IN} b_{JN} c_{KN} + e_{IJK}, \quad (1)$$

式中 N 为测量体系的总因子数, x_{IJK} 是三维数据阵中的元素, a_{IN} 是相对激发光谱阵 \mathbf{A} ($I \times N$)中的元素, b_{JN} 是相对发射光谱阵 \mathbf{B} ($J \times N$)中的元素, c_{KN} 是相对质量浓度矩阵 \mathbf{C} ($K \times N$)中的元素, e_{IJK} 是残差阵 \mathbf{E} ($I \times J \times K$)中的元素。如果将 \mathbf{X} 展开矩阵利用Khatri-Rao积表示,则该模型可表示为

$$\mathbf{X}^{(K \times IJ)} = \mathbf{C}(\mathbf{A} | \otimes | \mathbf{B})^T + \mathbf{E}^{(K \times IJ)}, \quad (2)$$

对这个模型进行三线性分解之后,得到的两个载荷矩阵 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} ,分别与激发光谱和发射光谱相对应,得到的矩阵 \mathbf{C} 与质量浓度得分矩阵相对应。PARAFAC算法是利用交替最小二乘(ALS)原理,通过三线性分解迭代步骤获得最小二乘解。先合理地假设其中的两个载荷矩阵,然后估计出其余的未知参数。PARAFAC模型根据ALS的求解过程如下:

第一步初始化 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} ,

第二步通过 \mathbf{A}, \mathbf{B} 估算 \mathbf{C} :

$$\mathbf{Z} = (\mathbf{A} | \otimes | \mathbf{B}), \quad (3)$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{X}^{(K \times IJ)} \mathbf{Z}(\mathbf{Z}^T \mathbf{Z})^{-1}, \quad (4)$$

第三步通过 \mathbf{B}, \mathbf{C} 估算 \mathbf{A} :

$$\mathbf{Z} = (\mathbf{B} | \otimes | \mathbf{C}), \quad (5)$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{X}^{(I \times JK)} \mathbf{Z}(\mathbf{Z}^T \mathbf{Z})^{-1}, \quad (6)$$

第四步通过 \mathbf{A}, \mathbf{C} 估算 \mathbf{B} :

$$\mathbf{Z} = (\mathbf{C} | \otimes | \mathbf{A}), \quad (7)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{X}^{(J \times IK)} \mathbf{Z}(\mathbf{Z}^T \mathbf{Z})^{-1}, \quad (8)$$

第五步返回到第二步,直到目标函数收敛为止。

2.2 数据分析

预测样本均方根误差(x_{rmsep})和相对误差(x_{rep}):

$$x_{\text{rmsep}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{c}_i - c_i)^2}{N}}, \quad (9)$$

$$x_{\text{rep}} = \frac{|\hat{c}_i - c_i|}{c_i} \times 100, \quad (10)$$

式中 N 为预测样集总的样品数, \hat{c}_i 和 c_i 分别为第 i 个预测样品的预测质量浓度和真实质量浓度。选择

性(f_{SEL})^[25],

$$f_{SEL} = \{[(A^T A)^{-1}] * [(B^T B)^{-1}]\}_m^{-1/2}, \quad (11)$$

式中下标 $n n$ 代表矩阵的第 (n, n) 个元素, A 和 B 分别为激发光谱和发射光谱数据阵, 符号 $*$ 表示 Hadamard 乘积. 检出限(f_{LOD})^[26] 为

$$f_{LOD} = 3.3 \times s(0), \quad (12)$$

式中 $s(0)$ 为 3 个背景空白样本的预测质量浓度偏差.

3 实验

3.1 主要仪器与试剂

实验中使用带有 150 W 氙灯的日立 F-7000 型荧光分光光度计和 1 cm 石英比色皿扫描样品的激发—发射光谱; 苯酚和间甲酚(上海化学试剂有限公司); 百里酚(天津市光复化工精细研究所); 乙醇为色谱

纯; 实验用水为超纯水器(Molecular)自制的超纯水.

3.2 实验方法

储备液的配制: 分别称取苯酚、间甲酚和百里酚 0.250 g 于 250 mL 容量瓶中, 用色谱纯乙醇配制成 1000 mg/L 一级储备液, 避光保存; 取出一定体积的一级储备液, 用超纯水均配制成 10 mg/L 的二级储备液.

苯酚、间甲酚和百里酚人工合成样的配制: 取 15 个 100 mL 容量瓶, 分别将苯酚、间甲酚和百里酚的二级储备液用超纯水稀释至所需质量浓度(见表 1); 实验中苯酚、间甲酚和百里酚的校正样和预测样的质量浓度范围为 0~1.0 mg/L, 均在 3 种酚类物质的线性范围内. 其中 1[#]~9[#] 为校正样, 10[#]~15[#] 为预测样.

表 1 校正样本和预测样本的质量浓度

Table 1 Mass concentration of calibration and prediction samples

Calibration samples	Added mass concentration / (mg/L)			Prediction samples	Added mass concentration / (mg/L)		
	Phenol	m-cresol	Thymol		Phenol	m-cresol	Thymol
1 [#]	0	0.3	1.0	10 [#]	0.05	0.4	1.0
2 [#]	0.05	0.5	0.8	11 [#]	0.1	1.0	0.8
3 [#]	0.08	0.2	0.5	12 [#]	0.25	0.05	0.6
4 [#]	0.1	0.8	0.3	13 [#]	0.4	0.2	0.5
5 [#]	0.2	0.08	0.2	14 [#]	0.5	0.5	0.35
6 [#]	0.3	1.0	0.1	15 [#]	0.7	0.1	0.25
7 [#]	0.5	0	0.08				
8 [#]	0.8	0.1	0.05				
9 [#]	1.0	0.05	0				

对以上样品进行三维荧光扫描, 以超纯水为空白样, 扣除空白样的响应值, 尽可能的消除荧光测定中拉曼散射的影响.

3.3 仪器参数设置

激发波长 λ_{EX} : 220~290 nm, 每间隔 2.0 nm 取一个数据; 发射波长 λ_{EM} : 291~400 nm, 每间隔 1.0 nm 取一个数据; 狭缝宽度均为 5.0 nm; 扫描速度为 12000 nm/min. 在所选取的激发发射波长范

围内, 最大限度地避免了瑞利散射的影响.

4 实验结果与分析

4.1 苯酚、间甲酚和百里酚的荧光光谱

图 1 为苯酚、间甲酚和百里酚的三维荧光光谱图. 3 种物质的三维荧光光谱形状极为相似, 在所选取的波长范围内, 均存在两个荧光峰区域, 且荧光峰的位置较为接近. 苯酚、间甲酚和百里酚荧光峰位置

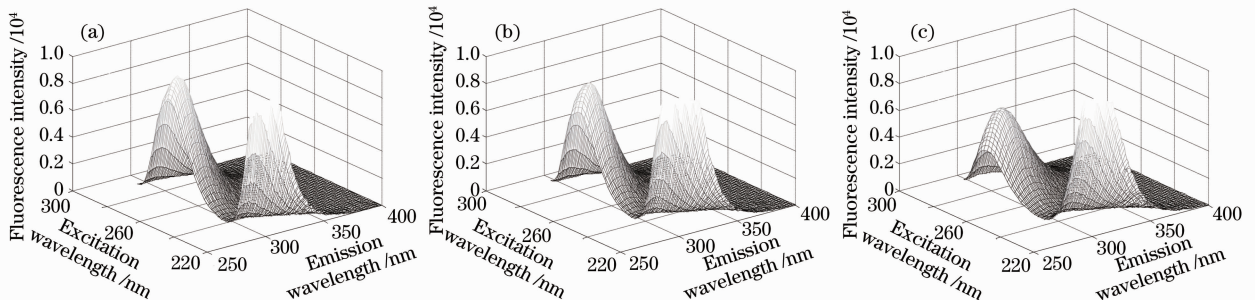


图 1 苯酚(a)、间甲酚(b)和百里酚(c)的三维荧光光谱

Fig. 1 Three-dimensional fluorescence spectra of (a) phenol, (b) m-cresol and (c) thymol

处的激发/发射波长($\lambda_{EX}/\lambda_{EM}$)分别为 272/298, 274/298和 276/304 nm。利用 PARAFAC 算法对三维荧光光谱数据解析,得到的 3 种酚类物质的激发光谱和发射光谱图如图 2 所示。由图 2 可知,3 种酚类

物质的激发光谱和发射光谱重叠严重,尤其是苯酚和间甲酚的发射光谱,两种物质几乎重叠在一起,因此用常规的激发光谱或发射光谱很难对苯酚、间甲酚和百里酚进行直接测定。

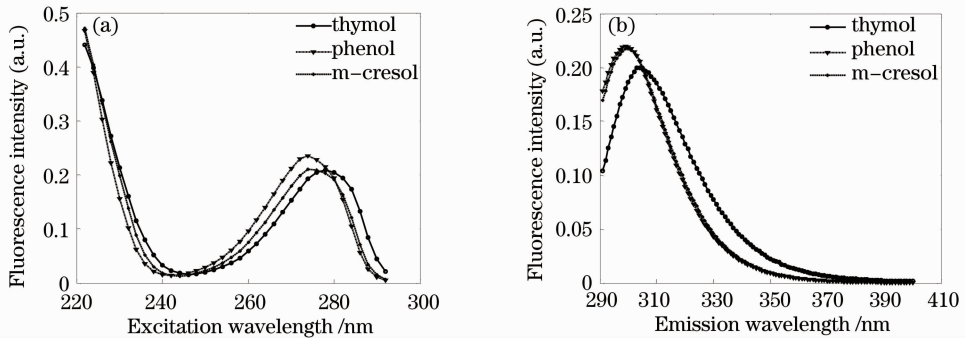


图 2 苯酚、间甲酚和百里酚的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig. 2 (a) Excitation spectra and (b) emission spectra of phenol, m-cresol and thymol resolved by PARAFAC

4.2 苯酚、间甲酚和百里酚的定量测定

图 3 显示了预测样本中苯酚、间甲酚和百里酚的预测质量浓度与实际质量浓度值。由图 3 可知,用 PARAFAC 算法解析得到的苯酚和百里酚的质量浓度值与实际质量浓度值较接近,相关系数分别为 $r_1=0.9988$ 和 $r_2=0.9995$;间甲酚解析得到的质量浓度值与实际质量浓度值偏差较大,这主要是由于苯酚与间甲酚的光谱重叠太严重,从图 2 中可以看出苯酚和间甲酚的发射光谱几乎重叠在一起。另外,校正样本中不同物质质量浓度的相关性也是导致预测质量浓度偏离实际质量浓度的主要原因。间甲酚质量浓度与百里酚质量浓度之间的相关系数 $r=0.138$,而间甲酚与苯酚质量浓度之间的相关系数 $r=0.444$,相关系数越接近 1,数据的共线性越大,致使 PARAFAC 得到的结果越不好,从而使间

甲酚的分辨质量浓度偏离实际值较大。预测样本中三种酚类物质的回收率如表 2 所示。

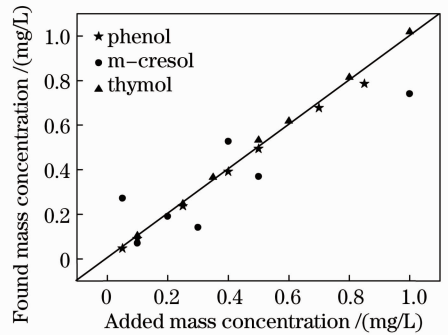


图 3 苯酚、间甲酚和百里酚用 PARAFAC 算法解析得到的质量浓度与加入质量浓度值

Fig. 3 Added mass concentration and found mass concentration resolved by PARAFAC of phenol, m-cresol and thymol

表 2 预测样本的回收率

Table 2 Recoveries of predicted samples

Recovery /%	10 [#]	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]	Average recovery /%
Phenol	93.85	89.27	94.92	97.87	98.74	96.78	95.23±2.55
m-cresol	131.7	74.14	544.4	95.02	73.80	69.88	---
Thymol	101.8	101.8	103.1	106.6	104.7	98.97	102.8±1.97

4.3 两组份混合物的定量测定

用 PARAFAC 算法同时测定苯酚、间甲酚和百里酚 3 种酚类混合物时,得到的间甲酚分辨质量浓度与实际质量浓度差值较大。因此,本研究对 3 种物质的两两混合物进行分析,得到的结果如图 4 所示。3 组实验的混合物分别为苯酚与百里酚的混合物,间甲酚与百里酚的混合物以及苯酚与间甲酚的混合。由图 4 可知,用 PARAFAC 算法分离两组分

酚类的混合物得到的结果比 3 组分的同时测定得到的结果好,由此可知,组分数越多,光谱重叠越严重,得到的分离结果越不好。

4.4 品质因子

为了评估算法的准确性,计算出 PARAFAC 算法定量分析两组份酚类混合物的品质因子,包括均方根误差(x_{rmsep}),检出限(f_{LOD})和选择性(f_{SEL})等,其结果如表 3 所示。由表 3 可知,对于同一物质,与

不同种物质混合时得到的结果稍有差异,如苯酚与百里酚混合时得到的检出限要高于苯酚与间甲酚混合时得到的检出限,其它品质因子也略有不同。但

从总体上看,用 PARAFAC 算法分离两组份酚类化合物,检出限较低,能达到 $1 \mu\text{g/L}$,选择性较好,可直接定量分析两组份酚类化合物。

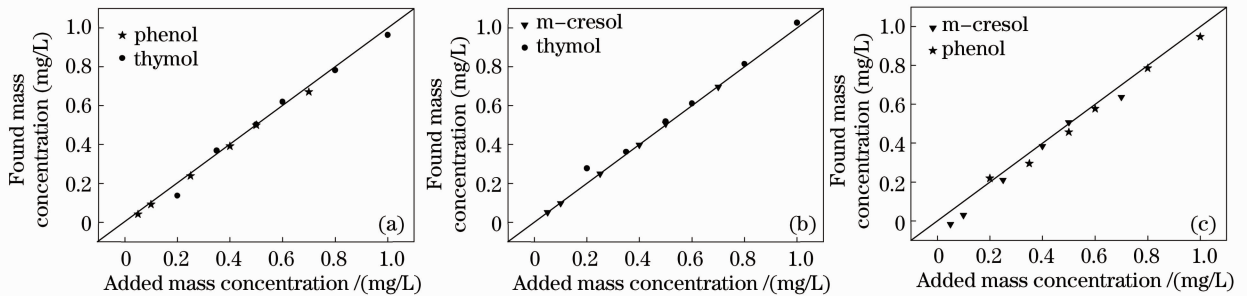


图 4 两组份混合物中苯酚、间甲酚和百里酚的分辨质量浓度和实际质量浓度

Fig. 4 Added mass concentration and found mass concentration resolved by PARAFAC of phenol, m-cresol and thymol in two component mixtures

表 3 两组份混合物中的品质因子

Table 3 Quality factors of merit in two component mixtures

		r	Recovery / %	$x_{\text{rmsep}} / (\text{mg/L})$	$x_{\text{rep}} / \%$	$f_{\text{LOD}} / (\text{mg/L})$	f_{SEL}
First	Phenol	0.99989	99.6 ± 1.65	0.0088	1.652	0.0033	0.100
	Thymol	0.99973	98.9 ± 1.97	0.0084	1.971	0.0389	0.095
Second	m-cresol	0.99986	99.3 ± 1.84	0.0057	1.844	0.0010	0.032
	Thymol	0.99939	103.2 ± 3.59	0.0110	3.203	0.0050	0.032
Third	Phenol	0.99326	85.75 ± 13.2	0.0392	14.24	0.0017	0.007
	m-cresol	0.99302	85.40 ± 15.6	0.0359	14.62	0.0037	0.007

5 结 论

采用三维荧光光谱与 PARAFAC 算法相结合的方法测定苯酚、间甲酚和百里酚 3 组分混合物,由于苯酚与间甲酚的光谱重叠非常严重,在 3 种酚类共存下,间甲酚得到的分辨质量浓度偏离真实质量浓度较大;当只有苯酚和间甲酚两种物质存在时,得到的分辨结果较好。

参 考 文 献

- 1 Y. Fan, Y. Q. Feng, S. L. Da. On-line selective solid-phase extraction of 4-nitrophenol with beta-cyclodextrin bonded silica [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2003, **484**(2): 145~153
- 2 A. Navalon, O. Ballesteros, R. Blanc *et al.*. Determination of ciprofloxacin in human urine and serum samples by solid-phase spectrofluorimetry[J]. *Talanta*, 2000, **52**(5): 845~852
- 3 R. Gatti, M. G. Gioia, A. M. D. Pietra, *et al.*. Analysis of phenols in pharmaceuticals by liquid chromatography after pre-column labelling and on-line post-column photochemical derivatization[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2001, **447**(1): 89~99
- 4 P. Kuban, H. Flowers. On-line preconcentration for the ion chromatographic determination of chlorophenolic and phenolic compounds in environmental samples using electrochemical detection[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2001, **437**(1): 115~122
- 5 T. Saitoh, Y. Nakayama, M. Hiraide. Concentration of chlorophenols in water with sodium dodecylsulfate-gamma-alumina admicelles for high-performance liquid chromatographic analysis[J]. *J. Chromatogr. A*, 2002, **972**(2): 205~209

- 6 Drinking water regular indices [S]. Health Standards of the Drinking Water, GB5749-85
- 7 X. M. Chen, T. Z. Zhang, P. Liang. Application of continuous-flow liquid phase microextraction to the analysis of phenolic compounds in wastewater samples[J]. *Microchim Acta*, 2006, **155**(3): 415~420
- 8 X. P. Lee, T. Kumazawa, K. Saito *et al.*. Determination of cresol isomers and phenol in human body fluids by capillary gas chromatography with cryogenic oven trapping [J]. *Anal. Lett.*, 2002, **35**(13): 2093~2103
- 9 M. P. Llompart, R. A. Lorenzo, R. Cela *et al.*. Optimization of a microwave-assisted extraction method for phenol and methylphenol isomers in soil samples using a central composite design [J]. *Analyst*, 1997, **122**(2): 133~137
- 10 A. Kovacs, A. Kende, M. Mortl *et al.*. Determination of phenols and chlorophenols as trimethylsilyl derivatives using gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr. A*, 2008, **1194**(1): 139~142
- 11 S. Fustinoni, R. Mercadante, L. Campo *et al.*. Determination of urinary ortho- and meta-cresol in humans by headspace SPME gas chromatography/mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr. B*, 2005, **817**(2): 309~317
- 12 A. Asan, I. Isildak. Determination of major phenolic compounds in water by reversed-phase liquid chromatography after pre-column derivatization with benzoyl chloride[J]. *J. Chromatogr. A*, 2003, **988**(1): 145~149
- 13 R. A. King, B. L. May, D. A. Davies *et al.*. Measurement of phenol and p-cresol in urine and feces using vacuum microdistillation and high-performance liquid chromatography[J]. *Anal. Biochem.*, 2009, **384**(1): 27~33
- 14 K. R. Rogers, J. Y. Becker, J. Wang *et al.*. Determination of

- phenols in environmentally relevant matrices with the use of liquid chromatography with an enzyme electrode detector [J]. *Field Anal. Chem. Tech.*, 1999, **3**(3): 161~169
- 15 Y. Tsuruta, S. Watanabe, H. Lnous. Fluorometric determination of phenol and p-cresol in urine by precolumn high-performance liquid chromatography using 4-(N-phthalimidinyl) benzenesulfonyl chloride [J]. *Anal. Biochem.*, 1996, **243**(1): 86~91
- 16 Chen Yang, Zhang Taining, Guo Peng *et al.*. Quantitative analysis for nonlinear fluorescent spectra based on principal component analysis [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **25**(9): 1285~1291
陈 扬, 张太宁, 郭 澎. 基于主成分分析的复杂光谱定量分析方法的研究 [J]. *光学学报*, 2009, **25**(9): 1285~1291
- 17 Chen Maofu, Wu Jing, Lü Yanli *et al.*. Fluorescence properties of municipal waste water [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(3): 578~582
陈茂福, 吴 静, 律严励 等. 城市污水的三维荧光指纹特征 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(3): 578~582
- 18 Karl S. Booksh, R. Allen. Single-measurement excitation/emission matrix spectrofluorometer for determination of hydrocarbons in ocean water. 2. calibration and quantitation of naphthalene and styrene [J]. *Anal. Chem.*, 1996, **68**(20): 3539~3544
- 19 R. D. Jiji, G. G. Andersson, Karl S. Booksh. Application of PARAFAC for calibration with excitation-emission matrix fluorescence spectra of three classes of environmental pollutants [J]. *J. Chemometr.*, 2000, **14**(3): 171~185
- 20 R. M. Maggio, P. C. Damiani, Alejandro C. Olivien *et al.*. Four-way kinetic-excitation-emission fluorescence data processed by multi-way algorithms. determination of carbaryl and 1-naphthol in water samples in the presence of fluorescent interferents [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2010, **677**(2): 97~107
- 21 M. del Olmo, C. Diez, A. Noblina *et al.*. Resolution of phenol, o-cresol, m-cresol and p-cresol mixtures by excitation fluorescence using partial least-squares (PLS) multivariate calibration [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1996, **335**(1): 23~33
- 22 M. F. Pistonesi, M. S. DiNezio, M. E. Centurion *et al.*. Determination of phenol, resorcinol and hydroquinone in air samples by synchronous fluorescence using partial least-squares (PLS) [J]. *Talanta*, 2006, **69**(5): 1265~1268
- 23 M. V. Bosco, M. Garrido, M. S. Larrechi. Determination of phenol in the presence of its principal degradation products in water during a TiO₂-photocatalytic degradation process by three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2006, **559**(2): 240~247
- 24 R. A. Harshman. Foundations of the PARAFAC procedure: models and conditions for an 'exploratory' multi mode factor analysis [J]. *UCLA Working Papers in Phonetics*, 1970, **16**(1): 1~84
- 25 P. C. Damiani, A. J. Nepote, M. Bearzotti *et al.*. A test field for the second-order advantage in bilinear least-squares and parallel factor analyses: Fluorescence determination of ciprofloxacin in human urine [J]. *Anal. Chem.*, 2004, **76**(10): 2798~2806
- 26 A. Lorber, K. Faber, B. R. Kowalski. Net analyte signal calculation in multivariate calibration [J]. *Anal. Chem.*, 1997, **69**(8): 1620~1626