

三维荧光结合二阶校正快速测定水中酚类

王选瑞¹, 张立娟^{1,2}, 王玉田¹, 商凤凯^{1*}, 孙洋洋¹, 张慧¹, 张艳¹, 王书涛¹

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. 河北环境工程学院, 河北 秦皇岛 066102

摘要 酚类化合物在冶金、炼油、机械制造、医药、农药和油漆等工业有广泛的应用, 但酚类化合物具有毒性, 若不加以处理将会对环境造成污染。水是生命之源, 水环境中酚类化合物检测显得尤为重要。三维荧光光谱分析法具有灵敏度高、检测速度快、预处理方便和痕量检测等特点, 二阶校正分析法可以在混合物中分辨出感兴趣的成分。采用三维荧光光谱结合二阶校正方法对水环境中酚类化合物进行测定。实验选用间甲酚和间苯二酚作为被测物质, 配置添加干扰物和不添加干扰物两类样本, 通过 FLS920 稳态荧光光谱仪测得 8 个校正样本和 8 个预测样本的三维荧光光谱数据, 并对其进行数据预处理, 扣除原始光谱中所包含的散射干扰, 并对原始光谱数据进行激发/发射校正, 然后采用 db3 小波函数生成的小波包对光谱数据进行数据压缩, 去除光谱数据中的冗余信息, 其中压缩分数达到 91.67%, 恢复分数达到 96.62%。然后分别采用平行因子分析(PARAFAC)和自加权交替三线性分解(SWATLD)两种二阶校正方法对预处理后的光谱数据进行定性和定量分析。根据核一致分析法结合残差判别分析法的分析结果, 设定未添加干扰物样品组分数为 2, 添加干扰物样品组分数为 3。定性分析结果显示, 无论有无添加干扰物, 两种二阶校正法都能准确的分辨出样本中的间甲酚和间苯二酚, 其中间甲酚的荧光峰位置为 $\lambda_{em} = 298 \text{ nm}/\lambda_{ex} = 274 \text{ nm}$; 间苯二酚的荧光峰位置为 $\lambda_{em} = 304 \text{ nm}/\lambda_{ex} = 275 \text{ nm}$ 。定量分析结果显示, 用 PARAFAC 算法测定不添加干扰物的样本时, 对间甲酚和间苯二酚浓度的平均回收率分别达到了 $93.37\% \pm 4.92\%$ 和 $95.19\% \pm 5.25\%$; 测定添加干扰物样本时, 对间甲酚和间苯二酚浓度的平均回收率达到 $92.09\% \pm 2.64\%$ 和 $97.08\% \pm 5.26\%$ 。用 SWATLD 算法测定不添加干扰物样本时, 对间甲酚和间苯二酚浓度的平均回收率分别达到了 $93.11\% \pm 4.73\%$ 和 $96.80\% \pm 5.04\%$; 测定添加干扰物样本时, 对间甲酚和间苯二酚浓度的平均回收率达到 $97.30\% \pm 4.52\%$ 和 $96.92\% \pm 5.61\%$, 且两种二阶校正方法得出的预测样本均方差(RMSEP)均小于 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实验结果表明, 在荧光光谱峰位置相近、光谱严重重叠且有干扰物的情况下, PARAFAC 和 SWATLD 两种二阶校正算法都能对水溶液中的酚类化合物进行快速、准确地测定。

关键词 三维荧光; 二阶校正; 酚类化合物; 小波包; 平均回收率

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0113-06

引言

酚类化合物在工业生产中应用广泛, 但是工业废水若处理不当将会污染环境, 且酚类化合物具有毒性, 自然水环境的污染, 将会对生命健康造成危害^[1]。酚类化合物能溶于水, 且在水环境中呈现浓度低, 因此需要一种灵敏度高、选择性好的测量方法。

关于酚类的测定方法较多, 吴宏伟^[2]等用离子色谱-化

学发光法检测水中的间苯二酚和间苯三酚, 取得满意的结果; 龙珍^[3]等通过高效液相色谱-电化学检测(HPLC-ECD)方法测定丹参中 5 种酚类, 回收率达到 95% 以上; 沈丹红^[4]等用高效液相色谱-紫外/质谱检测法联合检测烟叶中的 25 种酚类, 取得了很好的效果; 徐小民^[5]等采用气质联用法检测水产品中酚类物质, 结果较好。这些方法虽然检测结果较好, 但是需要将检查的物质与背景干扰物预先分离^[6], 分离步骤繁琐, 且有时难以实现。

三维荧光光谱数据中常常含有环境噪声等冗余信息^[7],

收稿日期: 2018-11-03, 修订日期: 2019-03-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(61471312, 61771419)和河北省自然科学基金项目(F2017203220)资助

作者简介: 王选瑞, 1993 年生, 燕山大学电气工程学院硕士研究生 e-mail: xuanruiw@163.com

* 通讯联系人 e-mail: shang_f_k@163.com

通过小波包变换能对实验数据进行压缩去除冗余信息。三维荧光光谱法不需要繁琐的样本预处理,且具有灵敏度高、快捷、痕量检测的特点,可用于多组分混合物的测定。二阶校正法具有“二阶优势”,能在多组分混合样本中对感兴趣的组分直接测定。二阶校正法与三维荧光法结合以提高选择性。

本文采用三维荧光光谱分别与 PARAFAC 和 SWATLD 两种二阶校正算法结合,来测定间甲酚和间苯二酚混合液样本,取得较满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器

实验使用的光谱仪器是由 Edinburgh Instruments 公司生产的 FLS920 稳态荧光光谱仪,温度设定为 20 °C,激发波长设定为 240 : 2 : 320 nm,发射波长为 260 : 2 : 360 nm。测量得到的荧光数据在 MATLAB 的环境下进行数据处理。

1.2 材料与样品配制

实验使用的间甲酚、间苯二酚和对苯二酚(干扰物)都是上海阿拉丁生化科技公司的标准样品,纯度大于 99.5%。

样本配制:(1)称取间甲酚、间苯二酚和对苯二酚各 1 g,分别用去离子水溶解并定容于 100 mL 的容量瓶中,得到三种浓度为 10 g · L⁻¹ 的一级储备液。(2)分别取三种一级储备液各 0.1 mL,用去离子水定容于 3 个 100 mL 的容量瓶中,震荡 5 min,得到三种 10 mg · L⁻¹ 的标准溶液。(3)取不同体积的三种标准溶液进行混合,用去离子水定容,形成不同浓度比例混合溶液。如表 1 所示。

表 1 预测样品配制浓度(mg · L⁻¹)

Table 1 Predict samples preparation concentration(mg · L⁻¹)

样本	间甲酚	间苯二酚	样本	间甲酚	间苯二酚	对苯二酚
C1	0.75	0	T1	0.17	0.62	0
C2	0	0.77	T2	0.22	0.52	0
C3	0.15	0.67	T3	0.32	0.42	0
C4	0.25	0.57	T4	0.42	0.32	0
C5	0.35	0.47	T5	0.52	0.22	0
C6	0.45	0.37	L1	0.21	0.41	0.10
C7	0.55	0.27	L2	0.31	0.31	0.20
C8	0.65	0.17	L3	0.41	0.21	0.30

注:校正样本为 C1—C8,待测样本为 T1—T5, L1—L3 是加入了苯二酚作为干扰因子的待测样本。

2 原理

2.1 三线性模型

用 I 个激发波长、 J 个发射波长对 K 个样品进行测定^[8],得到的激发-发射光谱矩阵构成三维荧光光谱矩阵 \mathbf{X} ,这个矩阵满足下面的三线性成分模型

$$x_{ijk} = \sum_{n=1}^N a_{in} b_{jn} c_{kn} + e_{ijk}, \quad i = 1, 2, \dots, I; j = 1, 2, \dots, J; k = 1, 2, \dots, K \quad (1)$$

式(1)中, x_{ijk} 是三维光谱矩阵 \mathbf{X} 的一个元素, N 为实际对荧光有贡献的组分数, 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} 是相对浓度阵 $\mathbf{C}(K \times N)$ 的元素^[8], e_{ijk} 是 \mathbf{X} 的三维残差数据阵, i 代表第 i 个激发波长, j 代表第 j 个激发波长, k 代表第 k 个样本。

2.2 平行因子分解

平行因子分析(PARAFAC)算法是基于三线性分解理论,采用交替最小二乘原理的迭代类型三维数据分解算法^[9],将一个三维阵列 \mathbf{X} 分解为三个载荷矩阵 \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} 。

$$\sigma_1(\mathbf{A}) = \sum_{i=1}^I \|\mathbf{X}_{i.} - \mathbf{B} \text{diag}(a_i)(\mathbf{C}^T)^+\|_{F^2} \quad (2)$$

$$\sigma_2(\mathbf{B}) = \sum_{j=1}^J \|\mathbf{X}_{.j} - \mathbf{C} \text{diag}(b_j)(\mathbf{A}^T)^+\|_{F^2} \quad (3)$$

$$\sigma_3(\mathbf{C}) = \sum_{k=1}^K \|\mathbf{X}_{.k} - \mathbf{A} \text{diag}(c_k)(\mathbf{B}^T)^+\|_{F^2} \quad (4)$$

式(2)—式(4)为取得载荷矩阵 \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} 时计算出的残差。

分解过程中的迭代公式如下

$$c_k^T = \text{diag}[\mathbf{A}^+ \mathbf{X}_{.k} (\mathbf{B}^T)^+] \quad (5)$$

$$b_j^T = \text{diag}[\mathbf{C}^+ \mathbf{X}_{.j} (\mathbf{A}^T)^+] \quad (6)$$

$$a_i^T = \text{diag}[\mathbf{B}^+ \mathbf{X}_{i.} (\mathbf{C}^T)^+] \quad (7)$$

2.3 自加权交替三线性分解

自加权交替三线性分解(SWATLD)^[10]是交替三线性分解(ATLD)的基础上发展起来的,在内在关系上交替地最小化三个目标函数。SWATLD 利用式(8)—式(10)对 \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} 进行迭代

$$c_k^T = 0.5[\text{diagm}(\mathbf{B}^+ \mathbf{X}_{.k}^T \mathbf{A}) / \text{diagm}(\mathbf{A}^T \mathbf{A}) + \text{diagm}(\mathbf{A}^+ \mathbf{X}_{.k}^T \mathbf{B}) \cdot / \text{diagm}(\mathbf{B}^T \mathbf{B})] \quad (8)$$

$$b_j^T = 0.5[\text{diagm}(\mathbf{A}^+ \mathbf{X}_{.j}^T \mathbf{C}) / \text{diagm}(\mathbf{C}^T \mathbf{C}) + \text{diagm}(\mathbf{C}^+ \mathbf{X}_{.j}^T \mathbf{A}) \cdot / \text{diagm}(\mathbf{A}^T \mathbf{A})] \quad (9)$$

$$a_i^T = 0.5[\text{diagm}(\mathbf{C}^+ \mathbf{X}_{i.}^T \mathbf{B}) / \text{diagm}(\mathbf{B}^T \mathbf{B}) + \text{diagm}(\mathbf{B}^+ \mathbf{X}_{i.}^T \mathbf{C}) \cdot / \text{diagm}(\mathbf{C}^T \mathbf{C})] \quad (10)$$

2.4 小波包变换

小波包^[11]能在压缩信号的同时保留信号中高频有用成分,是一种很好的数据压缩方法。因此,选用小波包变换对光谱数据进行压缩。

$$\begin{cases} d_k^{i+1, 2n} = \sum_{l \in z} h_{l-2k} d_l^{i, n} \\ d_k^{i+1, 2n+1} = \sum_{l \in z} g_{l-2k} d_l^{i, n} \end{cases} \quad (11)$$

$$d_k^{i, n} = \sum_{l \in z} (h_{k-2l} d_l^{i+1, 2n} + g_{k-2l} d_l^{i+1, 2n+1}) \quad (12)$$

式(11)为小波包分解算法,式(12)为小波包重构函数。式中 $d_k^{i, n}$ 为小波包系数, h_k 和 g_k 分别为正交小波基的滤波器系数, n 为小波包函数振荡次数, k 为位移时间。

3 数据预处理

3.1 去散射和进行校正

荧光光谱仪扫描得到的三维荧光光谱包含着散射光谱以及光谱仪器对光谱的干扰,需要进行光谱数据预处理后才能

进行分析。

实验采用扣除空白样本法去除光谱的拉曼散射；对光谱的瑞利散射带作置零处理，会对混合物的荧光光谱成分分析造成不利影响，故用 Delaunay 插值法对瑞利散射带的数

点进行插值处理，从而去除光谱的瑞利散射。由于光谱受到光谱仪器本身的影响^[7]，所以需要光谱进行激发和发射校正，从而去除仪器影响，得到真实的三维荧光光谱。以表 1 中 C1 样本为例，预处理前后对比如图 1 所示。

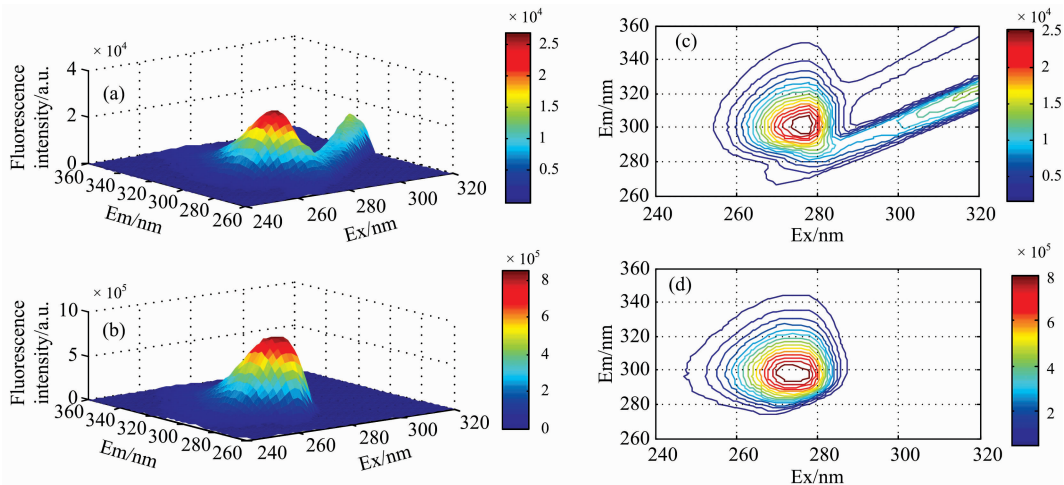


图 1 间甲酚消除散射和校正前后对比

- (a): 去除散射和校正前的三维荧光光谱图；
- (b): 去除散射和校正后的三维荧光光谱图；
- (c): 去除散射和校正前的指纹图；
- (d): 去除散射和校正后的指纹图

Fig. 1 M-cresol eliminates scattering and correction before and after

- (a): The three-dimensional fluorescence spectra before correction and decrease scattering;
- (b): The three-dimensional fluorescence spectra after correction and decrease scattering;
- (c): The fluorescence fingerprint before correction and decrease scattering;
- (d): The fluorescence fingerprint after correction and decrease scattering

从图 1 中看出，原始光谱数据经过预处理后，光谱的波峰强度明显增强，瑞利散射明显去除，得到真实光谱。

3.2 小波包压缩

预处理后的三维荧光光谱数据还有一定的冗余信息，选用小波函数 db3 生成的小波包对数据进行压缩。以表 1 中 C1 样本为例，压缩结果如图 2 所示。

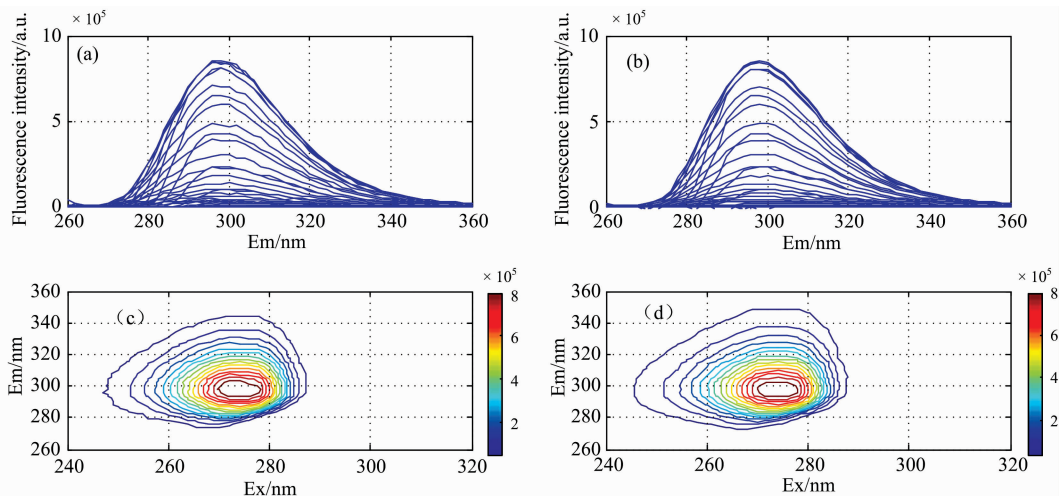


图 2 间甲酚压缩前后对比

- (a): 压缩前发射光谱图；
- (b): 压缩后发射光谱图；
- (c): 压缩前荧光指纹图；
- (d): 压缩后荧光指纹图

Fig. 2 Before and after compression of m-cresol

- (a): The emission spectrum before compression;
- (b): The emission spectrum after compression;
- (c): The fluorescence fingerprint before compression;
- (d): The fluorescence fingerprint after compression

从图 2 中可看出，间甲酚光谱压缩前后的主要光谱信息没有明显变化。压缩分数达到 91.67%，恢复分数达到

96.62%，说明在对间甲酚光谱的分解量化和重构过程中，删掉了一些冗余信息，保留了有用的信息。

4 结果与讨论

4.1 定性分析

用 C1—C8(校正样本)和 T1—T5(测试样本)组成三维数据阵 $X(13 \times 51 \times 41)$, 然后分别用 PARAFAC 和 SWATLD 算法进行分析。本次实验组分数估计采用核一致和残差分析结合。如图 3 所示。

从图 3 中可以看出当组分数超过 2 时, 核一致值急剧下降, 一般认为核一致值大于或等于 60% 时所对应的组分数为正确组分数^[7]; 组分数超过 2 时残差值基本不变, 因此选择组分数为 2。分辨结果如图 4 所示。

用 C1—C8(校正样本)和 L1—L3(测试样本)组成加入干扰时的三维数据阵 $X(11 \times 51 \times 41)$, 组分数为 3。分辨结果如图 5 所示。

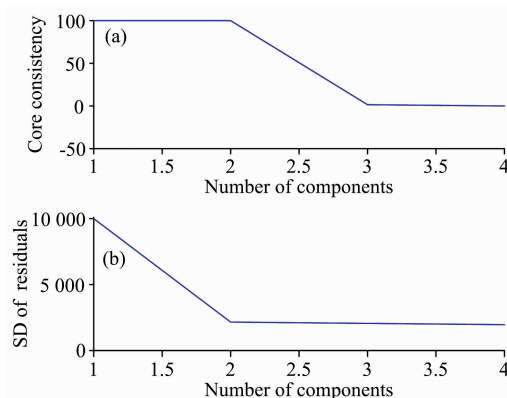


图 3 核一致和残差判别组分数

Fig. 3 Discriminant the number of components by the core consistency diagnostic and residual analysis

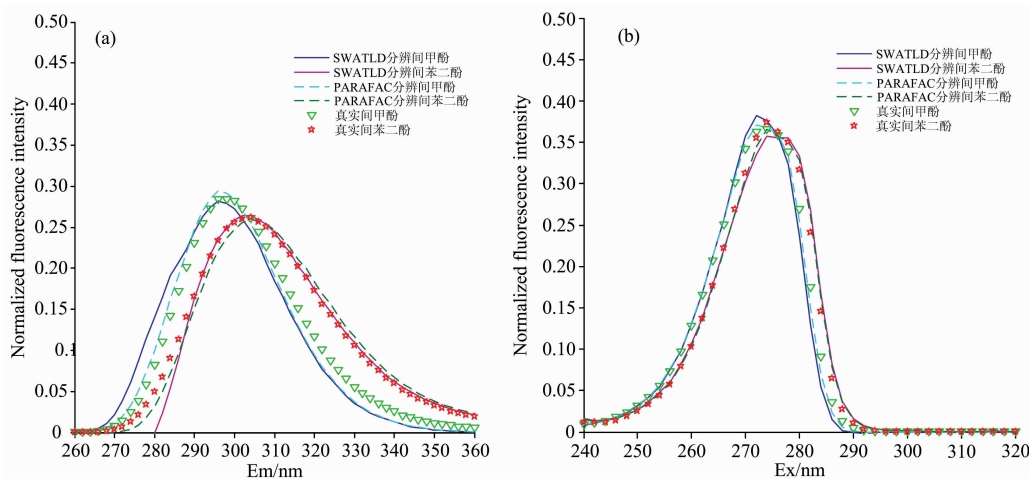


图 4 分辨的发射波长(a)和分辨的激发波长(b)

Fig. 4 Resolved emission wavelengths (a) and resolved excitation wavelengths (b)

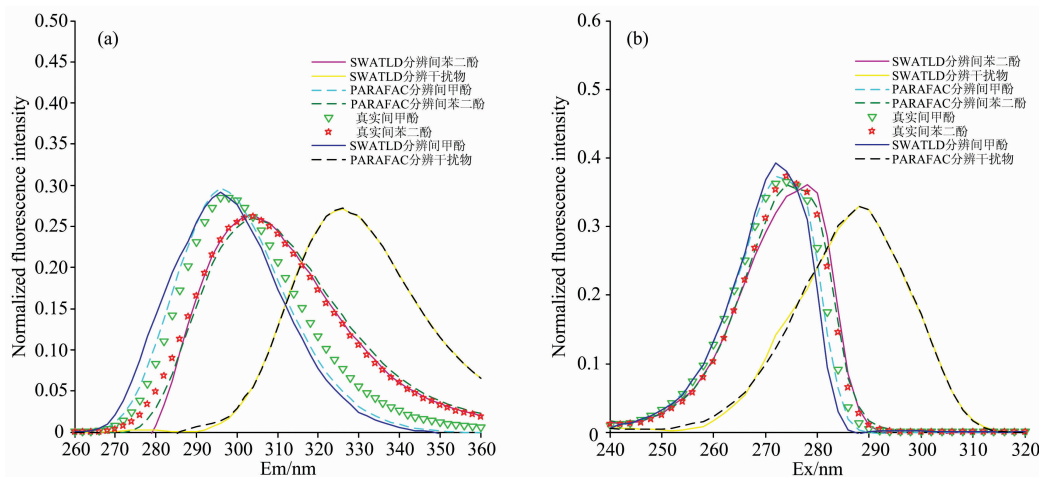


图 5 分辨的发射波长(a)和分辨的激发波长(b)

Fig. 5 Resolved emission wavelengths (a) and resolved excitation wavelengths (b)

图 4 和图 5 中的(a)为荧光发射光谱图, (b)为荧光激发光谱图, 从(a)和(b)中可以看出, 间甲酚的荧光峰波长位置为 $\lambda_{em} = 298 \text{ nm} / \lambda_{ex} = 274 \text{ nm}$; 间苯二酚的荧光峰波长位置为

$\lambda_{em} = 304 \text{ nm} / \lambda_{ex} = 275 \text{ nm}$ 。

从图 4 和图 5 中可以看出两种算法都能对严重重叠的复杂光谱体系进行正确分解, 在荧光峰值附近两种算法分辨结

果都接近真实光谱,说明两种算法都能有效准确的分辨出混合样本中的间甲酚和间苯二酚。

4.2 定量分析

分别用 PARAFAC 和 SWATLD 算法得到的归一化相对荧光强度和组分浓度的线性回归方程见表 2,浓度预测结果见表 3。

从表 3 中可以看出,PARAFAC 算法对间甲酚的回收率

达到 87.50%~99.41%,对间苯二酚的回收率达到 88.65%~103.81%;SWATLD 算法对间甲酚的回收率达到 87.88%~103.33%,对间苯二酚的回收率达到 89.02%~101.82%;SWATLD 的平均回收率比 PARAFAC 的更好,但是两种算法预测结果差异较小。说明两种二阶校正方法都能准确的定量分析混合物中的间甲酚和间苯二酚。

表 2 归一化相对荧光强度和组分浓度的线性回归方程

Table 2 Linear regression equation of normalized relative fluorescence intensity and component concentration

样本类型	感兴趣组分	PARAFAC		SWATLD	
		回归方程	相关系数	回归方程	相关系数
未加干扰物	间甲酚	$y=0.2933c+0.0095$	0.9987	$y=0.2889c+0.0112$	0.9981
	间苯二酚	$y=0.2714c+0.0134$	0.9979	$y=0.2576c+0.0191$	0.9971
加干扰物	间甲酚	$y=0.3136c+0.0015$	0.9989	$y=0.2929c+0.0097$	0.9982
	间苯二酚	$y=0.3238c-0.0082$	0.9982	$y=0.3465c-0.0222$	0.9978

表 3 间甲酚和间苯二酚的浓度预测和回收率

Table 3 Concentration prediction and recovery of m-cresol and resorcinol

样本	样本浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		PARAFAC		SWATLD	
	间甲酚	间苯二酚	预测浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ [回收率/%]		预测浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ [回收率/%]	
			间甲酚	间苯二酚	间甲酚	间苯二酚
T1	0.17	0.62	0.169[99.41]	0.627[101.12]	0.169[99.41]	0.628[101.29]
T2	0.22	0.52	0.218[99.09]	0.461[88.65]	0.216[98.18]	0.466[89.62]
T3	0.32	0.42	0.290[90.63]	0.378[90.0]	0.289[90.31]	0.386[91.91]
T4	0.42	0.32	0.379[90.24]	0.305[95.31]	0.377[89.76]	0.318[99.38]
T5	0.52	0.22	0.455[87.50]	0.222[100.91]	0.457[87.88]	0.224[101.82]
	平均回收率/%		93.37±4.92	95.19±5.25	93.11±4.73	96.80±5.04
	RMSEP/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		0.024	0.022	0.024	0.020
L1	0.21	0.41	0.200[95.24]	0.373[90.98]	0.217[103.33]	0.365[99.02]
L2	0.31	0.31	0.286[92.26]	0.299[96.45]	0.298[96.13]	0.311[100.32]
L3	0.41	0.21	0.364[88.78]	0.218[103.81]	0.379[92.44]	0.213[101.43]
	平均回收率/%		92.09±2.64	97.08±5.26	97.30±4.52	96.92±5.61
	RMSEP/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		0.015	0.013	0.010	0.020

注: T1—T5 是未加干扰物的预测样本; L1—L3 是加入干扰物的预测样本; RMSEP: 预测样本均方 RMSEP = $\left[\frac{1}{K} \sum_{k=1}^K (c_{\text{act}} - c_{\text{pred}})^2 \right]^{1/2}$,

K: 样本数; c_{act} : 实际浓度; c_{pred} : 预测浓度。

5 结论

实验采用 db3 小波函数生成的小波包对光谱数据进行压缩变换,压缩分数达到 91%,恢复分数达到 96%,表明小波包压缩变换能有效去除光谱数据中冗余信息。

实验采用三维荧光光谱法分别与 SWATLD 和

PARAFAC 两种二阶校正算法相结合来测定间甲酚和间苯二酚的混合样本,SWATLD 和 PARAFAC 算法均能准确分辨出混合物样本中被测物质,且对预测样本中被测物质浓度预测取得较好结果,预测均方差(RMSEP)小于 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实验表明三维荧光光谱结合二阶校正算法能快速、准确测定水环境中的酚类化合物。

References

- [1] CHEN Jie-xia, WEI En-ze, XIAN Qi-ming(陈洁霞, 韦恩泽, 鲜啟鸣). Chinese Journal of Chromatography(色谱), 2014, 32(8): 843.
- [2] WU Hong-wei, CHEN Mei-lan, SHOU Dan, et al(吴宏伟, 陈梅兰, 寿旦, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2012, 40(11): 1747.
- [3] LONG Zhen, GAMACHE Paul, GUO Zhi-mou, et al(龙珍, GAMACHE Paul, 郭志谋, 等). Chinese Journal of Chromatography(色谱), 2017, 35(8): 897.

- [4] SHEN Dan-hong, LU Xin, CHANG Yu-wei, et al(沈丹红, 路鑫, 常玉玮, 等). Chinese Journal of Chromatography(色谱), 2014, 32(1): 40.
- [5] XU Xiao-min, ZHU Yan, LI Rui, et al(徐小民, 朱岩, 李蕊, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2011, 39(2): 253.
- [6] CAI Qing, WU Hai-long, LI Yuan-na, et al(蔡晴, 吴海龙, 李元娜, 等). Chemistry(化学通报), 2011, 74(1): 47.
- [7] WANG Yu-tian, LIU Ting-ting, LIU Ling-fei, et al(王玉田, 刘婷婷, 刘凌妃, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(4): 1171.
- [8] Li Y N, Wu H L, Qing X D, et al. Talanta, 2011, 85(1): 325.
- [9] WANG Juan, ZHANG Fei, WANG Xiao-ping, et al(王娟, 张飞, 王小平, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2017, 37(7): 0730003.
- [10] YU Li-li, WU Hai-long, FU Hai-yan, et al(于丽丽, 吴海龙, 付海燕, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2011, 39(1): 27.
- [11] YUE Zhu-feng, WANG Ying(岳著风, 王颖). Journal of Beijing University of Chemical Technology • Natural Science Edition(北京化工大学学报 • 自然科学版), 2013, 40(6): 100.

Rapid Determination of Phenol in Water by Three-Dimensional Fluorescence Combined with Second-Order Calibration

WANG Xuan-rui¹, ZHANG Li-juan^{1,2}, WANG Yu-tian¹, SHANG Feng-kai^{1*}, SUN Yang-yang¹, ZHANG Hui¹, ZHANG Yan¹, WANG Shu-tao¹

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

2. Hebei University of Environmental Engineering, Qinhuangdao 066102, China

Abstract Phenolic compounds are widely used in metallurgy, oil refining, machinery manufacturing, medicine, pesticide and paint industries, but they are toxic, if not treated properly they will pollute environment. Water is the source of life, and the detection of phenols in the water environment is particularly important. Three-dimensional fluorescence spectrometry has the characteristics of highly sensitivity, fast detection speed, convenient pretreatment and tracing detection. The second-order correction method can identify the interesting components in compounds. In this paper, three-dimensional fluorescence spectroscopy will be combined with second-order correction method to test phenols in the water. *m*-cresol and resorcinol were selected as the tested substances in this experiment, and they were divided into two kinds of samples: adding interference and without interference. The data of three-dimensional fluorescence spectra of eight corrected samples and eight predicted samples were measured by FLS920 steady-state fluorescence spectrometer, and the data above were preprocessed; scattering interference contained in the original spectrum was removed; corrected by the excitation/emission correction. Then, the spectral data were compressed by the wavelet packet generated by db3 wavelet function, and the redundant information in the spectral data was removed through this approach. The compression score achieved 91.67%, and the recovery score achieved 96.62%. Then two second-order calibration methods: parallel factor analysis (PARAFAC) and self-weighted alternating trilinear decomposition (SWATLD) were used to analyse the preprocessed data qualitatively and quantitatively separately. According to the results of consistency analysis combined with residual discriminant analysis, the component number of samples without interference was chose as 2, and the samples with interference was chosen as 3. Qualitative analysis showed that regardless of the existing or inexisting interference, these two second-order calibration methods all could identify *m*-cresol and resorcinol in samples accurately. The fluorescence peak position of *m*-cresol and resorcinol were located at $\lambda_{em} = 298 \text{ nm} / \lambda_{ex} = 274 \text{ nm}$ and $\lambda_{em} = 304 \text{ nm} / \lambda_{ex} = 275 \text{ nm}$ separately. The quantitative analysis results show that the average recovery rate of *m*-cresol and resorcinol reached $93.37\% \pm 4.92\%$ and $95.19\% \pm 5.25\%$ respectively by PARAFAC without adding interference and under interference, meanwhile the average recovery rate of *m*-cresol and resorcinol were $92.09\% \pm 2.64\%$ and $97.08\% \pm 5.28\%$. Under the same conditions, when we chose SWATLD, the average recovery rate of *m*-cresol and resorcinol reached $93.11\% \pm 4.73\%$ and $96.80\% \pm 5.04\%$ respectively, meanwhile the average recovery rate of *m*-cresol and resorcinol were $97.30\% \pm 4.52\%$ and $96.92\% \pm 5.61\%$ respectively. The root mean square error of prediction (RMSEP) of the two methods are all less than $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The experimental results show that two second-order calibration algorithms: PARAFAC and SWATLD can all quickly and accurately test phenols in water when the fluorescence peaks are contiguous, and the spectra overlap seriously meanwhile there are interference in the compounds.

Keywords Three-dimensional fluorescence; Second-order correction; Phenolic compounds; Wavelet packet; Average recovery rate

* Corresponding author

(Received Nov. 3, 2018; accepted Mar. 16, 2019)