

基于三维荧光光谱法和 PARAFAC 对多环芳烃定性定量分析

王书涛*, 李明珊, 王玉田, 吴兴, 程琪, 车先阁, 朱文浩

燕山大学河北省测试计量技术与仪器重点实验室, 河北 秦皇岛 066004

摘要 三维荧光光谱法在研究多环芳烃(PAHs)类物质的荧光信息时起到了重要作用。多环芳烃类物质具有致癌性, 难降解性, 多由尾气排放, 垃圾焚烧产生, 危害着人类健康及环境, 因此人们不断探索对多环芳烃检测的方法。实验选取多环芳烃中的萘和蒽作为检测物质, 利用 FLS920 荧光光谱仪, 为避免荧光光谱仪本身产生的瑞利散射影响, 设置起始的发射波长滞后激发波长 40 nm, 设置扫描的激发波长(λ_{ex})范围为: 200~370 nm, 发射波长(λ_{em})范围为: 240~390 nm, 对多环芳烃进行荧光扫描获取荧光数据, 采用三维荧光光谱技术结合平行因子算法对混合溶液中的萘和蒽进行定性定量分析。实验选用的萘和蒽均购于阿拉丁试剂官网, 配制浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的一级储备液, 再将一级储备液稀释, 得到萘和蒽浓度为 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4 和 $4.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二级储备液, 并将萘和蒽进行混合。在进行光谱分析前需要对萘和蒽的光谱进行预处理, 采用空白扣除法扣除拉曼散射的影响, 并采用集合经验模态分解(EEMD)消除干扰噪声。实验测得萘存在两个波峰, 位于 $\lambda_{ex}=298 \text{ nm}$, $\lambda_{em}=324/338 \text{ nm}$ 处, 蒽存在一个波峰, 位于 $\lambda_{ex}=280 \text{ nm}$, $\lambda_{em}=322 \text{ nm}$ 处。选用的 PARAFAC 算法对组分数的选择很敏感, 因此采用核一致诊断法预估组分数, 估计值 2 和 3 的核一致值都在 60% 以上, 分别对混合样品进行了 2 因子和 3 因子的 PARAFAC 分解, 将分解后得到的激发发射光谱数据和各组分浓度数据进行归一化处理, 并绘制光谱图, 与归一化处理后的真实的激发发射光谱图和各组分浓度图进行对比。同时将 PARAFAC 得到的混合样品的预测浓度, 通过计算回收率(R)和均方根误差(RMSEP)来判定定量分析的准确度。选择 2 因子时, 各混合样品中萘和蒽拟合度为 95.7% 和 96.7%, 平均回收率分别为 101.8% 和 98.9%, 均方根误差分别为 0.018 7 和 0.031 6; 选择 3 因子时, 各混合样品中萘和蒽拟合度为 95.3% 和 95.8%, 平均回收率分别为 97% 和 102.5%, 均方根误差分别为 0.033 和 0.116, 由三项指标可得选用 2 因子进行定性定量分析的效果明显好于选用 3 因子。分析实验结果表明, 基于三维荧光光谱法和 PARAFAC 算法对混合样品进行定性定量分析, 能够有效的判定混合样品的类别, 同时能够成功的预测出混合样品的浓度。

关键词 三维荧光光谱; 多环芳烃; 集合经验模态; 平行因子算法

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)02-0494-07

引言

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是指分子中存在两个以上苯环以稠环形式相连的碳氢化合物^[1], 目前已经有 200 多种多环芳烃被发现, 第一种被人们发现的多环芳烃是具有强致癌性的苯并[α]芘, 常常作为多环芳烃的代表。多环芳烃一般都具有毒性, 致癌性, 难降解性, 长时间的危害着动物、植物、以及人类的健康^[2]。此类化合物常常含有两个或两个以上的苯环, 相对分子质量较

大, 能够通过各种方式进入到我们人类的身体, 导致体内细胞增值速度加快, 严重失控, 甚至在一定程度上产生基因突变, 从而转变成癌细胞^[3]。多环芳烃的主要来源是由煤、石油、木材以及有机高分子化合物的不充分燃烧, 大多数来自于化学工业、交通运输、日常生活等方面, 普遍存在于我们的生活环境, 甚至作物和食品中^[4]。

目前, 多环芳烃的检测方法有很多, 国内外标准的测量方法——液相色谱法和气相色谱法等。王金虎等采用气相色谱法测定 2,6-二氯苯酚中单氯苯酚的含量, 各已知峰与相邻峰间均能很好分离, 可用于 2,6-二氯苯酚中杂质的测定^[5]。

收稿日期: 2018-12-20, 修订日期: 2019-04-26

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

作者简介: 李明珊, 1994 年生, 燕山大学河北省测试计量技术及仪器重点实验室硕士研究生 e-mail: 798299633@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: wangshutao@ysu.edu.cn

张玮玮等对比采用高效液相色谱示差折光检测器(HPLC)和气相色谱-质谱联用(GC-MS)测定柴油中芳烃含量,结果表明,两种方法均有较好的掺兑准确性^[6]。近年来,很多研究者也都尝试着对这些方法的进行改进,提出了更有效,更灵敏的方法。同时人们也在发展更多新的检测方法,例如,毛细管电泳分析法,表面增强拉曼散射光谱检测(SERS),此方法在很大程度上增强了拉曼强度^[7]。

本文采用三维荧光光谱法,该方法具有灵敏度高、分析速度快、所需的试样量少,并且适用于现场操作的特点。由于不同种类的多环芳烃具有不同数量的苯环数目,因此具有不同的光谱特性,根据这一特点可以成功检测多环芳烃^[8]。实验将三维荧光光谱法与平行因子算法(PARAFAC)相结合,首先在预处理中采用集合经验模态分解算法(EEMD)对蒽和萘的三维荧光光谱数据进行去噪处理,利用平行因子算法在有干扰物的情况下对混合溶液进行成分识别和浓度预测。

1 实验部分

1.1 仪器及参数设置

本实验采用全功能荧光光谱仪(英国 Edinburgh 公司, FS920)对样品进行检测,检测物质的过程为:氙灯光源发出的连续光,通过入射单色器色散分离出特定波长的激发单色光,照射被检测的样品,样品池中的样品被激发出荧光,经由发射单色器得到所需的单色荧光,通过光电检测器将荧光信号放大转换为电信号,之后进行 A/D 转换,将数字信号传输给计算机进行数据处理,得到我们所需要的的光谱数据。

实验前需要对 FS920 光谱仪进行实验参数的设计:激发波长扫描范围 200~370 nm,步长为 10 nm,发射波长扫描范围 240~390 nm,步长为 2 nm,仪器的激发和发射狭缝宽度均为 2.78 mm。为避免仪器本身的瑞利散射的影响,设置起始的发射波长滞后激发波长 40 nm。

1.2 样品及溶液配制

本实验以多环芳烃中的蒽(ANA)和萘(NAP)为例,进行荧光光谱数据的测量,样品均在阿拉丁官网购买。用精密电子秤称取 ANA 和 NAP 各 0.01 g,由于 ANA 和 NAP 具有低溶解性,故选取结构简单的甲醇作为溶剂,稀释定容,得到 10 mg·L⁻¹的一级储备液。将一级储备液,进行不同比例的稀释并混合,得到 ANA 和 NAP 的混合溶液。混合后的浓度配比如表 1。

表 1 混合溶液的浓度配比

Table 1 Concentration of mixed solution

样品/(mg·L)	蒽	萘	样品/(mg·L)	蒽	萘
1	0.5	4.5	7	3.5	1.5
2	1.0	4.0	8	4.0	1.0
3	1.5	3.5	9	4.5	0.5
4	2.0	3.0	10	1.0	0
5	2.5	2.5	11	0	1.0
6	3.0	2.0			

2 基本分析原理

2.1 集合经验模态分解(EEMD)

采用经验模态分解(EMD)降噪时容易产生模态混叠现象,避免此类问题产生,提出了一种新的去噪方法——集合经验模态分解(EEMD)^[9]。

EEMD 的分解过程为:

(1)将原始信号中 $x(t)$ 中加入呈正态分布的白噪声 $v_i(t)$, 即

$$x_i(t) = x(t) + v_i(t) \quad (1)$$

式中, $x_i(t)$ 为第 i 次加入白噪声的信号, $v_i(t)$ 为第 i 次加入的白噪声。

(2)将信号 $x_i(t)$ 采用 EMD 方法进行分解,得到若干 IMF 分量,记为 $I_{ij}(t)$, 和一个余项,记为 $o(t)$ 。其中 $I_{ij}(t)$ 表示第 i 次加入白噪声后分解得到的第 j 个 IMF 分量;

(3)重复上述两个步骤,每次加入新的正态分布的白噪声序列;

(4)将得到的 IMF 分量做总体平均处理后,得到 EEMD 分解后的最终的 IMF 分量,即

$$I_j(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I_{ij}(m) \quad (2)$$

式中, N 为加入高斯白噪声的次数; $I_j(t)$ 为信号经 EEMD 分解后得到的第 j 个 IMF 分量。

EEMD 的最终分解结果为

$$x(t) = \sum_{j=1}^J I_j(t) + o(t) \quad (3)$$

2.2 平行因子分析法

平行因子算法(PARAFAC)是一种经典的迭代求解算法,因其具有方便和高效的特点,在很多的实验研究中应用广泛^[10]。PARAFAC 基于三线性模型,采用的是最小二乘原理实现三线性分解的方法,将本文中经实验得到的三维荧光数据中的多个样本的 EEM 构成一个 $I \times J \times K$ 维的矩阵 \mathbf{X} , 根据平行因子分析原理可以将 \mathbf{X} 矩阵分成 \mathbf{A} (得分矩阵)、 \mathbf{B} 和 \mathbf{C} (载荷矩阵),通过这三个矩阵对三维荧光光谱进行解析。分解公式如式(4)

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^E a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk}, \quad i = 1, 2, \dots, I; j = 1, 2, \dots, K \quad (4)$$

其中, x_{ijk} 为第 i 个样品在发射波长 j 、激发波长 k 处的荧光强度,是矩阵 \mathbf{X} 中的元素; F 为表示组分数; a_{if} 为激发光谱矩阵 \mathbf{A} 中的元素,代表第 k 个成分在第 i 个激发波长处的荧光强度; b_{jf} 为发射光谱矩阵 \mathbf{B} 中的元素,代表第 f 个成分在第 j 个发射波长处的荧光强度; c_{kf} 为相对浓度矩阵 \mathbf{C} 中的元素,代表第 k 个样本中第 f 个成分的相对浓度; e_{ijk} 为三维残差阵 \mathbf{E} 中的元素。

2.3 核一致诊断法(core consistency diagnostic)

当估计组分数与真实组分数差别过大时,会导致误差的产生,因此在采用 PARAFAC 对混合物质进行分析时,需要预估组分数。核一致诊断法,是通过计算平行因子分析模型

中的超对角阵 T 和最小二乘拟合阵 G 之间的相似程度，即核一致值 (core-consistency) 来估计组分分数^[11]

$$\text{core-consistency} = 100\% \times \left[1 - \frac{\sum_{d=1}^F \sum_{e=1}^F \sum_{f=1}^F [(g_{def} - t_{def})^2]}{\sum_{d=1}^F \sum_{e=1}^F \sum_{f=1}^F t_{def}^2} \right] \quad (5)$$

式中 F 为成分数，当成分数 F 大于正确的成分数时，核一致值接近于 0 或为负数；当成分数 F 小于或等于正确的成分数时，核一致函数的值等于 1 或接近 1。规定 60% 作为阈值来确定成分数。

3 结果与讨论

3.1 预处理

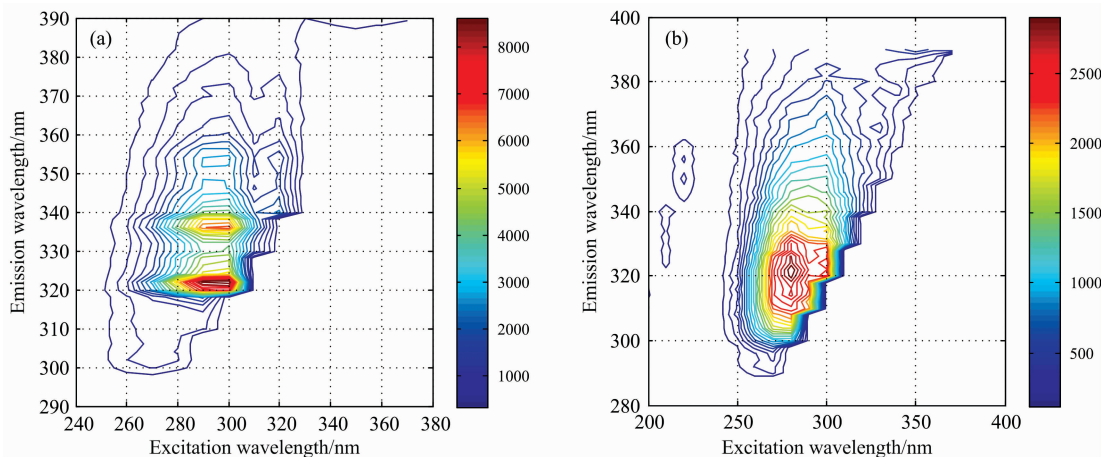


图 1 甲醇中萘 (a) 和萘 (b) 的等高线图

Fig. 1 Contour map of ANA (a) and NAP (b) in methanol

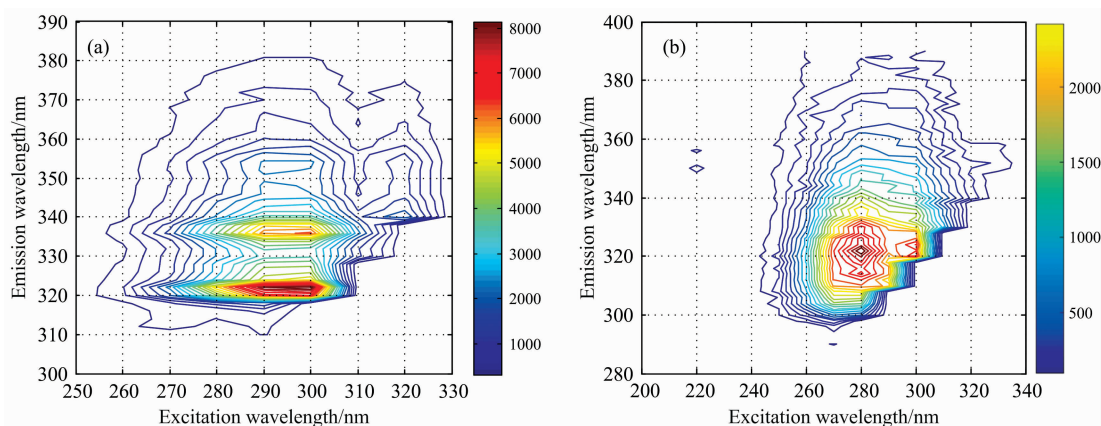


图 2 预处理后萘 (a) 和萘 (b) 的等高线图

Fig. 2 Contour map of ANA (a) and NAP (b) after pretreatment

经过预处理后，光谱形状基本没有发生改变，荧光峰位置和荧光强度也基本保持不变，并且去掉了冗余信息，使毛刺减少，光谱更光滑。

3.2 PARAFAC 分解定性分析

使用 FS920 光谱仪对甲醇中的样本进行三维数据扫描，将得到的光谱数据通过 MATLAB 软件进行处理，生成萘和萘的激发/发射光谱图，三维光谱图和等高线图，图 1 为甲醇溶剂中萘 (a) 和萘 (b) 的等高线图，(a) 中可以看出萘有两个荧光峰，分别位于激发波长为 298 nm，发射波长为 324/338 nm 处，(b) 中可以看出萘的荧光峰位于激发波长为 280 nm 和发射波长为 322 nm 处。图 1 可以看出在萘和萘的溶液中存在着溶剂甲醇的干扰，而且光谱仪本身也存在着干扰，因此需要对光谱数据进行预处理。

本实验采用空白扣除法扣除甲醇拉曼散射的影响，并对系统激发和发射光谱进行校正。并结合集合经验模态分解 (EEMD) 对光谱数据进行去噪处理。

图 2 为经过消除拉曼散射，激发发射校正和 EEMD 去除噪声后的光谱图。

在实验中测得了 9 组荧光光谱数据，根据实验中对激发波长和发射波长范围的设置，得到了 76×18 的二维矩阵，同时构造成三线性模型 X_1 ，其维数为 $9 \times 76 \times 18$ 。由于 PARAFAC 算法在预估计因子数时比较敏感，在对 X_1 进

PARAFAC 解析之前, 需要正确估计样本的成分数, 这对后续的光谱分辨有很大的影响。采用核一致诊断法估计 X_1 的因子数, 如图 3 所示为核一致诊断法估计的因子数, 从图中可知在因子数为 2 之后, 核一致值开始下降到 87%, 因此选择因子数 2 和 3 都可以对 X_1 进行分解。

PARAFAC 算法分解后会产生三组数据, 包括各组分浓度, 分解出的单组分样本的最佳激发和发射波长数据, 将三组光谱数据进行归一化处理, 并与归一化后的真实的组分浓度, 萘和萘的最佳激发和发射波长进行比对。真实的单组分萘和萘的激发发射特征光谱图如图 4 所示。

图 5 为选择因子数 2 时对 X_1 分解, 并进行归一化处理得到的光谱图。与图 5 所示的真实的萘和萘光谱图进行对比, 真实光谱中萘的最佳激发波长在 298 nm, 最佳发射波长在 324/338 nm; 萘的最佳激发波长在 280 nm, 最佳发射波长在 322 nm, 而平行因子分解得到的萘的最佳激发波长在 300 nm, 最佳发射波长在 324/338 nm; 萘的最佳激发波长在

270 nm, 最佳发射波长在 322 nm。根据数据对比可以得出, 采用的选择因子数 2 时 PARAFAC 算法能够成功的将混合的多环芳烃分解出来。

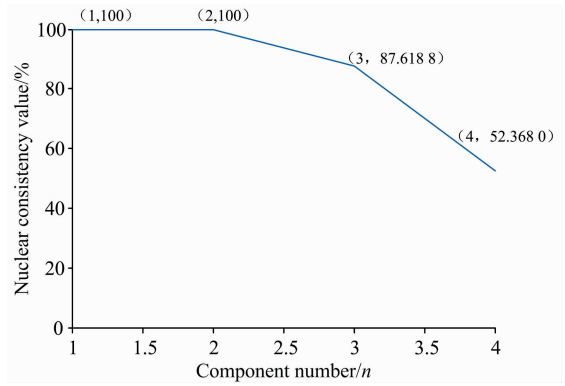


图 3 核一致诊断法估计因子数

Fig. 3 Nuclear consensus diagnosis method

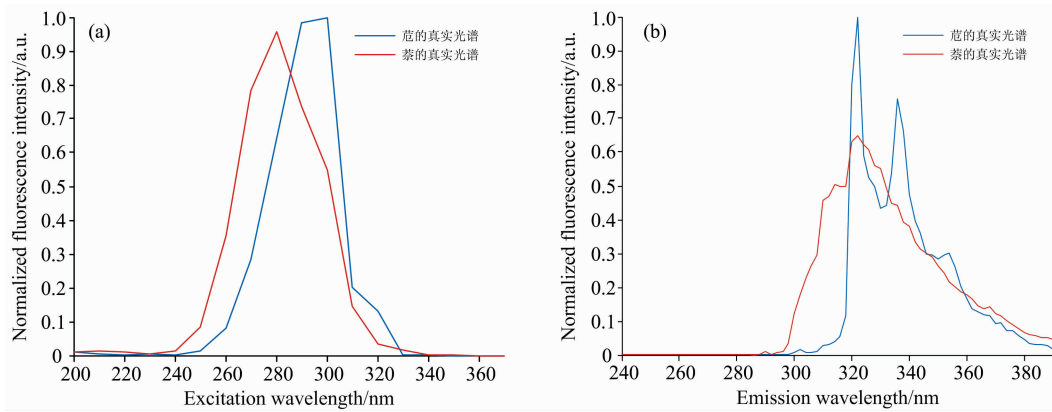


图 4 真实归一化激发 (a) 和发射 (b) 特征光谱

Fig. 4 True normalized excitation (a) and emission (b) characteristic spectrum

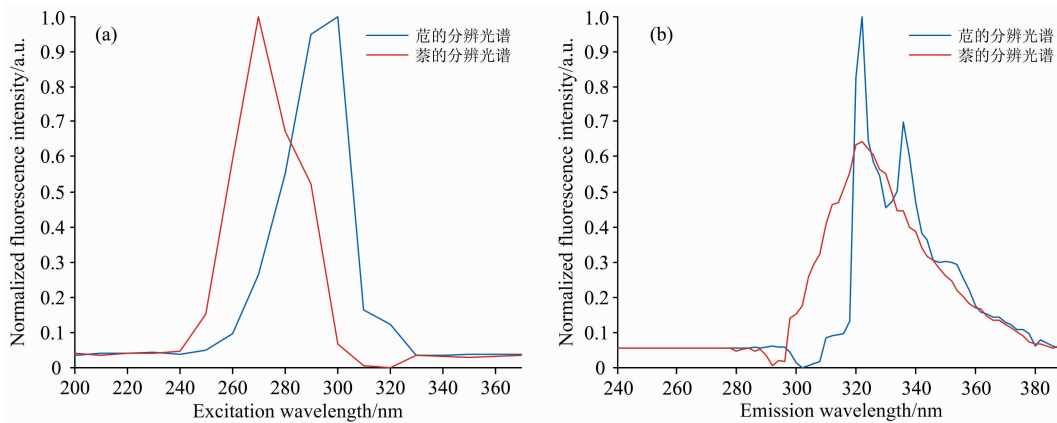


图 5 2 因子 PARAFAC 分解后的激发 (a) 和发射 (b) 特征光谱

Fig. 5 Excitation (a) and emission (b) characteristic spectrum after decomposition of 2-factor PARAFAC

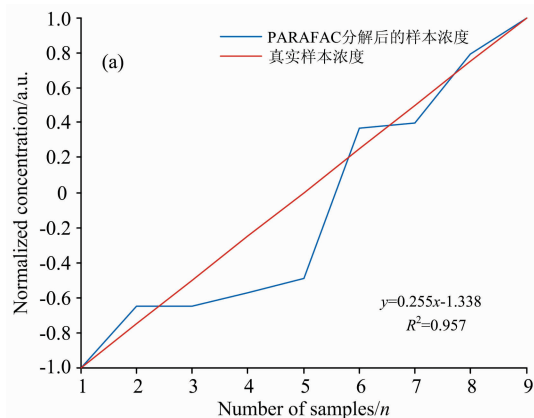
将 PARAFAC 算法分解出来的样本浓度进行归一化处理并且与归一化以后的真实浓度进行拟合, 如图 6 所示萘的拟合度为 95.7%, 萘的拟合度为 96.7%, 拟合程度较高, 可

以验证 PARAFAC 算法分解得到的分辨光谱与真实光谱有很高的拟合度, 可将萘和萘两种物质成功的分辨出来。

核一致诊断法判断当选择因子 3 时仍能采用 PARAFAC

算法分解混合样本，图 7 为选择因子数 3 时对 X_1 分解，并进行归一化处理得到的光谱图。

将 PARAFAC 算法分解出来的样本浓度进行归一化处理



理并且与归一化以后的真实浓度进行拟合，如图 8 所示范的拟合度为 95.3%，萘的拟合度为 95.8%，能够分辨出混合样本，但是拟合程度低于选择 2 因子。

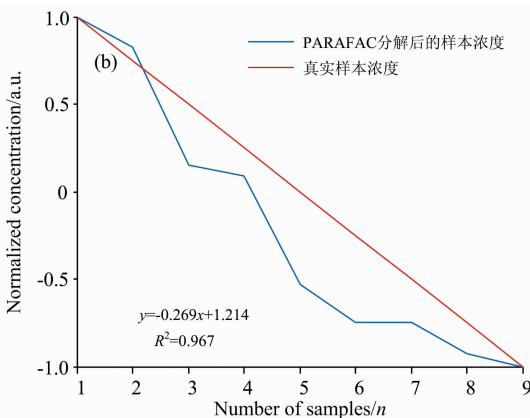


图 6 2 因子范(a)和萘(b)的拟合图

Fig. 6 Fitting map of ANA (a) and NAP (b) of 2-factor

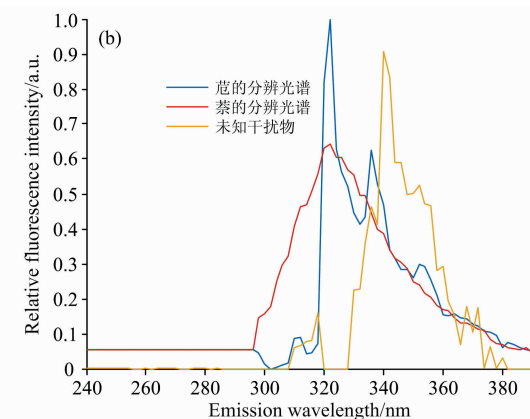
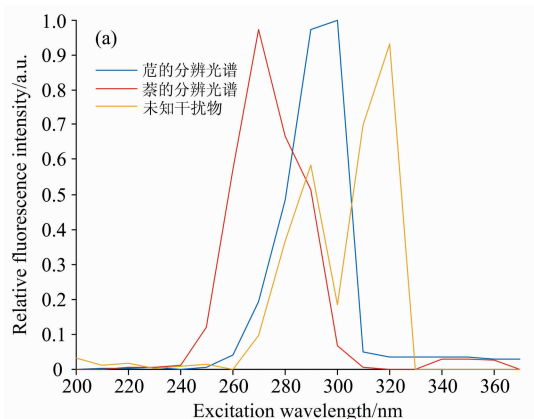


图 7 3 因子 PARAFAC 分解后的激发(a)和发射(b)特征光谱

Fig. 7 Excitation (a) and emission (b) characteristic spectrum after decomposition of 3-factor PARAFAC

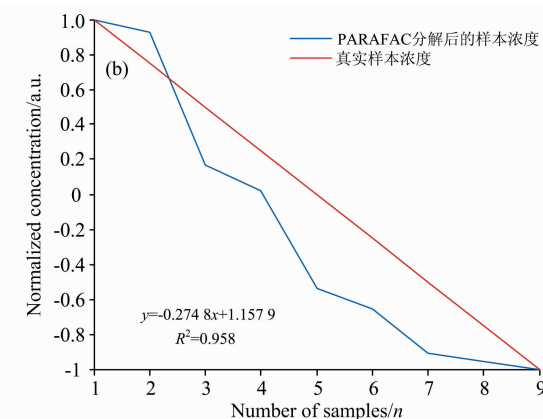
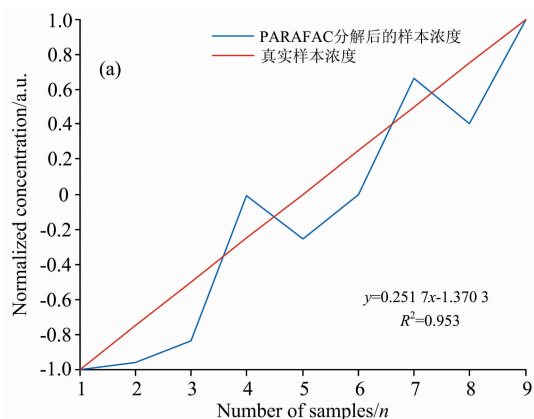


图 8 3 因子范(a)和萘(b)的拟合图

Fig. 8 Fitting map of ANA (a) and NAP (b) of 3-factor

由分解的激发发射光谱图和样本浓度拟合图可知，选择 3 因子对 X_1 进行分解时，分解效果欠佳。

3.3 PARAFAC 分解定量分析

在与实验测得的真实浓度线性回归的同时可以得到范和

萘的预测浓度,通过计算得到回收率(R)和均方根误差(RMSEP)。回收率表示预测浓度相对真实浓度的准确度,均方根误差对预测浓度中的特大误差或者特小误差比较敏感,能够很好地反映出预测的精密度,其中回收率和均方根误差公式为

$$\text{RESEP} = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{\text{act}} - x_{\text{pred}})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$R = \frac{x_{\text{pred}}}{x_{\text{act}}} \times 100\% \quad (7)$$

式中, n 为样本数; x_{act} 和 x_{pred} 分别为样本的真实浓度和预测浓度。

表 2 2 因子浓度预测表

Table 2 Concentration prediction of 2-factor

样本	真实浓度		预测浓度		回收率/%	
	萘	萘	萘	萘	萘	萘
P1	0.5	4.5	0.533	4.445	106.6	98.8
P2	1.0	4.0	1.118	4.107	111.8	102.5
P3	1.5	3.5	1.481	3.401	98.7	97.1
P4	2.0	3.0	1.957	2.907	97.9	96.9
P5	2.5	2.5	2.401	2.408	96.0	96.3
P6	3.0	2.0	3.077	1.969	102.6	98.5
P7	3.5	1.5	3.464	1.479	99.0	98.6
P8	4.0	1.0	4.044	0.989	101.1	98.9
P9	4.5	0.5	4.593	0.511	102.1	102.2
RMSEP	—	—	0.018 7	0.031 6	—	—
平均回收率	—	—	—	—	101.8	98.9

选择 2 因子进行 PARAFAC 定量分析时结果如表 2,萘和萘的平均回收率分别是 101.8%和 98.9%,均方根误差为 0.0187 和 0.0316,样本的预测浓度有较好的回收率和较低的均方根误差,能够准确判断出混合样本的各部分浓度。选

择 3 因子时结果如表 3,萘和萘的回收率较低,均方根误差分别为 0.033 和 0.1163,两个指标均低于选择 2 因子时的结果。

表 3 3 因子浓度预测表

Table 3 Concentration prediction of 3-factor

样本	真实浓度		预测浓度		回收率/%	
	萘	萘	萘	萘	萘	萘
P1	0.5	4.5	0.574	4.939	114.8	109.7
P2	1.0	4.0	0.865	3.772	86.5	94.3
P3	1.5	3.5	1.323	3.725	88.2	106.4
P4	2.0	3.0	2.214	3.421	110.7	114.0
P5	2.5	2.5	2.323	2.823	105.3	113.3
P6	3.0	2.0	2.652	1.829	61.0	91.5
P7	3.5	1.5	3.822	1.298	109.2	86.5
P8	4.0	1.0	3.698	0.822	92.5	82.2
P9	4.5	0.5	4.732	0.621	105.1	124.2
RMSEP	—	—	0.033	0.1163	—	—
平均回收率	—	—	—	—	97.0	102.5

4 结 论

由于多环芳烃长期危害人类健康,为有效地对多环芳烃进行检测,本研究以萘和萘为例采用三维荧光光谱法对这两种物质进行分析。首先采用 EEMD 对光谱数据进行预处理,去掉光谱噪声的干扰,然后基于 PARAFAC 算法对萘和萘多组分体系进行有效的定性定量分析,得到较好的拟合度,高回收率和低均方根误差。结果表明三维荧光光谱法结合 PARAFAC 算法能够有效地检测环境中的多环芳烃,为环境检测提供了依据。

References

- [1] Yin S, Yao T, Wu T, et al. Talanta, 2017, 174: 14.
- [2] WANG Chao, ZHANG Lin-lin, DAO Xu(王超,张霖琳,刁谔,等). China Environmental Science(中国环境科学), 2015, (1): 1.
- [3] YANG Ren-jie, DONG Gui-mei, YANG Yan-rong(杨仁杰,董桂梅,杨延荣). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 2016, 24(11): 2665.
- [4] ZHANG Xiao-xia, CHENG Jia-yi, SHAO Mi-hua(张晓霞,程嘉熠,邵秘华). China Environmental Science(中国环境科学), 2016, (5): 1540.
- [5] WANG Jin-hu, XIAN Jing, ZHANG Yun(王金虎,鲜婧,张云). Central South Pharmacy(中南药学), 2018, (9): 1272.
- [6] ZHANG Yi-wei, ZHU Xin-yi, LIU Ze-long(张祎玮,祝馨怡,刘泽龙). Petroleum Processing and Petrochemicals(石油炼制与化工), 2018, 49(6): 87.
- [7] SHI Xiao-feng, ZHANG Xin-min, YAN Xia(史晓凤,张心敏,严霞). Acta Optica Sinica(光学学报), 2018, 38(7): 724001.
- [8] Kim K, Jahan S A, Kabir E, et al. Environment International, 2013, 60: 71.
- [9] DENG Kai, DING Jian-li, YANG Ai-xia(邓凯,丁建丽,杨爱霞,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2015, 35(1): 162.
- [10] WANG Juan, ZHANG Fei, WANG Xiao-ping(王娟,张飞,王小平,等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2017, 37(7): 730003.
- [11] YANG Cheng, LI Zhi-nong(杨诚,李志农). Journal of Huaqiao University · Natural Science(华侨大学学报 · 自然科学版), 2018, 39(3): 337.

Qualitative and Quantitative Analysis of PAHs Based on Three-Dimensional Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC

WANG Shu-tao*, LI Ming-shan, WANG Yu-tian, WU Xing, CHENG Qi, CHE Xian-ge, ZHU Wen-hao
Measurement Technology and Instrument Key Lab of Hebei Province, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

Abstract Three-dimensional fluorescence spectroscopy plays an important role in studying the fluorescence information of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). PAHs are carcinogenic and refractory. They are mostly produced by exhaust emissions and waste incineration, which endanger human health and the environment. Therefore, people are constantly exploring the detection methods of PAHs. ANA and NAP in PAHs were selected as detection substances and FLS920 fluorescence spectrometer was used in the experiment. In order to avoid the influence of Rayleigh scattering produced by the fluorescence spectrometer itself, the initial emission wavelength was set at 40 nm, and the excitation wavelength was lagged behind, and the scanning excitation wavelength (λ_{ex}) was set at 200~370 nm, and the emission wavelength (λ_{em}) was set at 240~390 nm. Then we could gain the fluorescence data of PAHs obtained by fluorescence scanning, and we could analyze ANA and NAP qualitatively and quantitatively in mixed solution by the three-dimensional fluorescence spectroscopy and PARAFAC. The ANA and NAP used in the experiment were purchased from the Aladdin reagent official website, and we prepared a stock solution with a concentration of $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and we should dilute the stock solution, and we can get 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of secondary stock solution, which obtain a concentration of ANA and NAP, Then we mixed the solution of ANA and NAP. Before spectral analysis, the spectra of ANA and NAP needed to be pretreated, and we should eliminate the effect of Raman scattering by blank subtraction method, and adopt the way of ensemble empirical mode decomposition (EEMD) to eliminate interference noise. In this experiment, there are two peaks in ANA, located at $\lambda_{ex} = 298 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 324/338 \text{ nm}$, and the peaks of NAP at $\lambda_{ex} = 280 \text{ nm}$ and $\lambda_{em} = 322 \text{ nm}$. The PARAFAC algorithm selected in this paper was very sensitive to the choice of component number, therefore, using the method of nuclear consistency diagnosis to estimate the number of components, and the nuclear consistency values of the estimated values 2 and 3 were all over 60%, then decomposed the mixed samples by PARAFAC of 2 and 3 factors respectively. After decomposition, the data of excitation emission spectra and concentration of each component were normalized, and we can draw the spectrogram, and compare with the real excitation emission spectrogram and concentration map of each component. At the same time, the predicted concentration of mixed samples obtained by PARAFAC was used to determine the accuracy of quantitative analysis by calculating the recovery rate (R) and root mean square error (RMSEP). When choosing two factors, the fitness of ANA and NAP was 95.7% and 96.7%, the average recovery was 101.8% and 98.9%, the root mean square error was 0.0187 and 0.0316, and choosing three factors, the fitness of ANA and NAP was 95.3% and 95.8%, the average recovery was 97% and 102.5%, the root mean square error was 0.033 and 0.116. Because of the three indicators, the effect of qualitative and quantitative analysis with two factors was better than that with three factors. The experimental results showed that the qualitative and quantitative analysis of mixed samples based on three-dimensional fluorescence spectrometry and PARAFAC algorithm can effectively determine the type of mixed samples, and its can successfully predict the concentration of mixed samples.

Keywords Three-dimensional fluorescence spectroscopy; Polycyclic aromatic hydrocarbons; EEMD; PARAFAC

(Received Dec. 20, 2018; accepted Apr. 26, 2019)

* Corresponding author