

DOI: 10.13382/j.jemi.B2104509

三维荧光光谱技术结合交替残差三线线性化算法 检测成品油污染物^{*}

程鹏飞¹ 朱燕萍¹ 潘金燕¹ 王福斌¹ 陈至坤¹ 王玉田²

(1. 华北理工大学电气工程学院 唐山 063210; 2. 燕山大学河北省测试计量技术与仪器重点实验室 秦皇岛 066004)

摘要: 油类污染物是危害生态环境的主要因素之一, 混合油类污染物的精确识别与测量对于环境监测具有重要意义。针对混合油类污染物光谱组分严重重叠, 难以采用化学方法进行分辨的问题, 研究采用三维荧光光谱技术结合交替残差三线线性化 (alternating residuals trilinearization, ART) 算法检测油类污染物。ART 算法是对平行因子的改进, 无需预先设定因子数。搭建三维荧光光谱检测系统, 研究 0#柴油、97#汽油和煤油的三维荧光光谱特征。配置 30 组 0#柴油、97#汽油和煤油的 SDS 胶束溶液, 采用 ART 算法对混合油类污染物散射消除后的三维荧光光谱数据进行解析, 实验结果表明 ART 算法对 0#柴油、97#汽油和煤油的平均回收率分别为 103.6%、97.32% 和 99.86%, 解析得到的 3 种成分光谱与真实光谱吻合度较高, 定性和定量分析均表明, 三维荧光光谱结合 ART 算法是一种有效的成品油污染物检测方法。

关键词: 交替残差三线线性; 三维荧光光谱; 油类污染物; 二阶校正; 检测

中图分类号: X830.2; O657.3

文献标识码: A

国家标准学科分类代码: 460.4030; 150.2520

Detection of refined oil pollutants by three-dimensional fluorescence spectrum combined with alternate residual trilinearization algorithm

Cheng Pengfei¹ Zhu Yanping¹ Pan Jinyan¹ Wang Fubin¹ Chen Zhikun¹ Wang Yutian²

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

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

Abstract: Oil pollutants are one of the main factors that endanger the ecological environment. The accurate identification and measurement of mixed oil pollutants is of great significance for environmental monitoring. In view of the serious overlap of spectral components of mixed oil pollutants, it is difficult to distinguish them by chemical methods. In this study, three-dimensional fluorescence spectrum combined with alternating residuals trilinearization (ART) algorithm is adopted to detect oil pollutants. ART algorithm is an improvement of parallel factor algorithm without presetting factor number. A three-dimensional fluorescence spectrum detection system was built to study the three-dimensional fluorescence spectrum characteristics of 0 # diesel oil, 97 # gasoline and kerosene. 30 groups of SDS micelle solutions of 0 # diesel oil, 97 # gasoline and kerosene were configured, and three-dimensional fluorescence spectral data were obtained. The three-dimensional fluorescence spectrum data of mixed oil pollutants after scattering elimination were analyzed by ART algorithm. The experimental results show that the ART algorithm is effective for 0# diesel, 97# gasoline and kerosene. The average recovery rates of gasoline and kerosene are 103.6%, 97.32%, and 99.86%, respectively. The spectra of the three components obtained by ART algorithm are in good agreement with the real spectrum. Both qualitative and quantitative analysis show that the three-dimensional fluorescence spectrum combined with ART algorithm is an effective method for the detection of oil pollutants.

Keywords: ART; three-dimensional fluorescence spectrum; oil pollutants; second-order calibration; detection

收稿日期: 2021-07-09 Received Date: 2021-07-09

^{*} 基金项目: 国家自然科学基金项目 (61803154)、河北省自然基金项目 (F2019209323, F2019209443)、河北省研究生示范课程建设项目 (KCJSX2021061)、河北省高校基本科研业务费项目 (JQN2021020) 资助

0 引言

原油在开采、运输、加工与使用过程中,由于加工水平与运输能力的限制,不可避免地会将含油废水以各种形式排入至水体中,破坏了水资源环境的稳定,准确检测油类污染物对于保护自然生态环境与人类健康具有重要意义。光学方法是检测油类污染物的有效手段,常用的光学检测方法有分光光度法^[1]、气相色谱法^[2]、荧光光谱法^[3-5]等。荧光光谱法基于油类物质中含有的芳香族化合物在受激发光照射时,发射出比激发光波长更长的荧光。在一定浓度范围内,荧光的强度与油类物质的浓度呈正比^[6]。不同种类的矿物油具有不同的荧光光谱。此为荧光法检测油类物质的定量与定性依据。荧光光谱法具有精度高、试样少、选择性好、检测效率高等优点,广泛应用于环境科学^[7]、医疗卫生^[8]、食品安全^[9]等领域。目前国内外现有的检测方法和技术中,荧光光谱分析技术与模式识别方法、多元校正理论、神经网络算法等化学计量学方法的结合为仪器分析的发展提供了一种新的思路,解决了复杂化学系统中无法利用传统方法解决的问题。Guo等^[10]研究了二维(2D)荧光相关光谱与N路偏最小二乘法(N-PLS)的潜力,并分别基于二维相关荧光光谱矩阵和传统EEM光谱矩阵建立了测定水中甲萘威和百菌清的N-PLS模型,比较两种方法的N-PLS模型的性能,实验结果表明二维荧光相关光谱在可预测性方面优于传统的EEM荧光光谱,可作为检测环境中有机污染物的替代方法。申炳俊等^[11]提出一种利用内源荧光光谱、同步荧光光谱、紫外吸收光谱、三维荧光光谱以及分子对接技术,研究了Jug与人血清白蛋白(HSA)之间的作用机理。实验结果表明,Jug能有效静态猝灭HSA内源荧光且对HSA二级结构有轻微影响。该研究有助于从分子水平上了解Jug对蛋白质功能的影响机制以及在人体内的储藏运输过程。Gu等^[12]使用基于探针和非基于探针的荧光光谱和低场核磁共振光谱(low-field NMR)构建融合模型,用于快速评估煎炸油的质量。与使用非融合数据构建的模型相比,融合数据模型实现了更好的回归预测性能和相关系数,满足快速评估煎炸油和其他含油量高的食品的质量的需求。

油类污染物的组成成分复杂,采用化学方法难以精确地进行成分与含量测定^[13]。研究采用化学计量学中的二阶校正方法对多组分样品的三维荧光光谱数据进行解析,在样本中含有未知干扰成分时,仍然能够准确地定量分析,此为“二阶优势”^[14]。平行因子分析(PARAFAC)为二阶校正的经典算法,国内外诸多学者采用三维荧光光谱结合平行因子等三线性分解算法研究多环芳烃等混合荧光类物质的分辨问题,王玉田等^[15]采用

三维荧光光谱与BP神经网络结合交替三线性分解算法研究荧光类物质的成分及其含量。结果表明,BP神经网络具有较好的数据压缩效果,交替三线性分解算法分解得到的两种多环芳烃的激发、发射光谱图与目标光谱非常相似,实现了以“数学分离”代替“化学分离”的效果,进一步将此方法应用于对水中的多环芳烃进行定性和定量的分析中,实现痕量污染物的快速检测。Lea等^[16]采用荧光光谱法结合平行因子分析对蜂蜜进行了表征和分类,通过记录270~640 nm的激发范围,获得了95个不同植物来源的蜂蜜样品(金合欢、向日葵、椴树、草甸和假蜂蜜)的激发发射光谱。基于平行因子得分模型构建的PLSDA分类模型,检测假蜂蜜样品的敏感性和特异性均为100%。平行因子算法在应用时,必须预先设定因子数。而交替残差三线性(ART)算法是对平行因子的改进,无需预先设定因子数。杜文将ART算法应用于多色荧光基团的DNA序列检测中,解决了分子信标荧光光谱的重叠问题^[17]。陈至坤等^[18]将PARAFAC和ART算法分别应用于对石油类污染物的测量与识别中,重点对比分析了两种算法对油种鉴别的差异及回收率。结果表明两种算法均可用于3组分石油类污染物的识别与测量,都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。本文基于荧光光谱技术,搭建成品油的三维荧光光谱检测系统。采用SDS胶束溶液作为成品油污染物的良好溶剂,提高荧光检测强度。配置15组不同浓度的0#柴油、97#汽油和煤油的混合溶液,获取每组样品的三维荧光光谱,将发射波长起始值滞后激发波长10 nm,消除瑞利散射对荧光信号的干扰^[19],采用基于Delaunay三角剖分插值算法对消除散射后的荧光信号数据进行插值处理,恢复三角区域的荧光信号。采用ART算法对处理后的三维荧光光谱数据进行解析,由ART分解算法得到的因子成分光谱与真实光谱吻合度较高。根据ART分解得到的浓度矩阵计算样品回收率,0#柴油、97#汽油和煤油的平均回收率分别为103.6%、97.32%和99.86%,样品识别准确率较高,证明三维荧光光谱技术结合交替残差三线性化算法可有效分辨混合油类污染物。

1 理论分析

1.1 三维荧光光谱检测油类污染物的基本原理

石油类物质所含的芳香族化合物在激发光的照射下,分子吸收光能量,发射出波长比激发光更长的荧光。荧光强度与被测样品浓度 c 遵循Beer-Lambert定律^[20-21],如式(1)所示。

$$I_F = Y_F \cdot A \cdot I_0 (1 - 10^{-\epsilon c L}) \quad (1)$$

式中: A 为仪器常数; Y_F 为荧光量子产率; I_0 为入射光强

度; ε 为油的摩尔吸光系数; L 为荧光在样品中的透射光程。当样品浓度 c 较低时, 用 Taylor 公式将式(1)展开, 并省略高次项, 得到式(2), 表明荧光信号强度与与油类污染物浓度成正比, 这是荧光法检测油类污染物的理论基础。

$$I_F = 2.3Y_F A I_0 \varepsilon c L \quad (2)$$

某一油类物质荧光光谱的形状与分子跃迁的能级有关, 不同种类的油类物质, 其光谱形状不同, 因此可采用荧光光谱法定性鉴别油类污染物的种类。三维荧光光谱表示荧光强度同时随激发波长和发射波长变化的关系图谱。根据此特性, 搭建三维荧光光谱检测系统, 如图 1 所示。搭建的三维荧光光谱检测系统采用模块化结构, 可根据测量对象的不同, 合理地更换和组装系统。根据油类物质的激发与发射波长, 设置测量范围 250~600 nm, 波长分辨率 0.5 nm, 激发、发射扫描步长范围 1~10 nm。

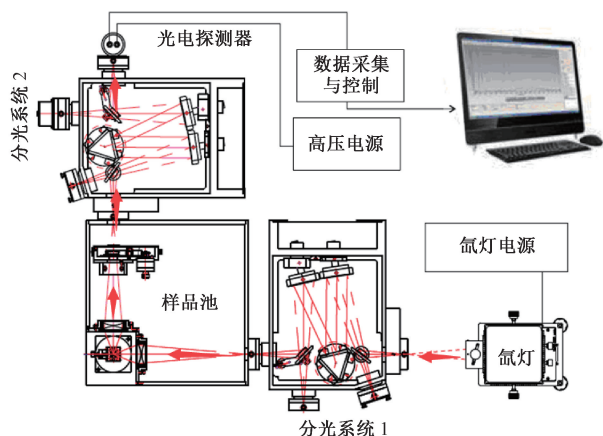


图 1 油类污染物的三维荧光光谱检测系统

Fig. 1 Three-dimensional fluorescence spectrum detection system for oil pollutants

三维荧光检测系统主要由光源、分光系统 1 (入射光分光系统)、样品室、分光系统 2 (出射光分光系统)、光电倍增管、光子计数器和计算机组成。根据光源能量光谱分布特性、光源的功率与转换效率等因素, 选择 Gloria-X500A 型脉冲氙灯作为激发光源, 瞬时功率强, 功耗低、重复频率低、脉冲宽度窄, 可发出从紫外到红外波段的高强度的连续光谱, 受环境温度影响较小, 稳定性好。光源经过分光系统 1 得到单一波长的激发光, 激发光对油类污染物样品进行激发, 发射出荧光, 荧光经过分光系统 2、PMTH-S1-CR131 型光电倍增管 (光电转换效率高、噪声低)、微弱信号处理电路得到反映油类污染物荧光信息的电信号, 电信号经数据采集和控制系统输入计算机中进行数据处理。开发基于 MATLAB 的三维荧光光谱数据处理平台, 实现油类污染物样品的荧光信号检测, 结果以光谱曲线和测量数据两种形式存储、显示或打印。

本文设计的分光系统主要由入射狭缝、准直镜、物镜、光栅和出射狭缝等组成, 可自动控制转换光栅以及波长扫描, 具有较宽的波长扫描范围。光栅采用 1-240-190-800-NP 型全息光栅, 闪耀波长为 250 nm。分光系统 1 的工作原理为由氙灯光源发出的复色光经入射狭缝投射至准直物镜上, 产生平行光束投射至光栅上发生色散, 经色散后的光通过聚焦镜, 成像在出射狭缝处。当光栅按逆时针方向旋转时, 在出射狭缝前得到按波长顺序排列的光谱。调节出射狭缝的宽度至很小, 通过出射狭缝的光束只是光谱宽度很小的一束单色光。

1.2 ART 算法

对多组分油类污染物的荧光光谱分辨, 采用 PARAFAC 的改进算法——ART 算法。平行因子分解模型将一个三维矩阵沿 3 个方向分解成 3 个二维矩阵^[22], 如图 2 所示。

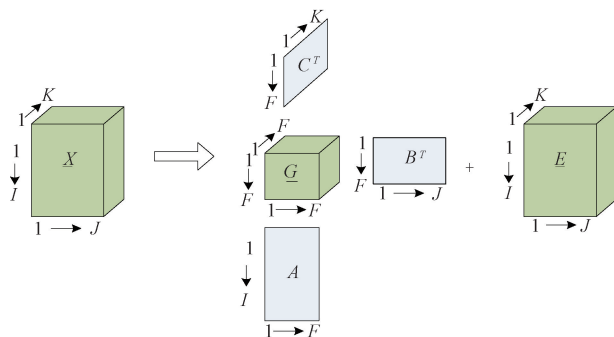


图 2 PARAFAC 分解模型

Fig. 2 PARAFAC decomposition model

对于三维荧光光谱数据阵 X , 其三线性分解模型可以表示为:

$$X_{..k} = \sum_{k=1}^K c_{kn} \times a_n \times b_n^T + E_{..k} \quad k = 1, \dots, K \quad (3)$$

式中: $X_{..k}$ 、 $E_{..k}$ 依次代表着矩阵 X 、 E 的第 k 层, a_n 为与激发波长相关的荧光强度矩阵; b_n 为与发射波长相关的荧光强度矩阵; c_{kn} 为浓度阵里的元素。

构造残差平方和 (SSR):

$$SSR = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K e_{ijk}^2 = \sum_{k=1}^K \| X_{..k} - \sum_{n=1}^N c_{kn} a_n b_n^T \|_F^2 \quad (4)$$

设:

$$D_{..k} = X_{..k} - \sum_{n=1, n \neq n_0}^N c_{kn} a_n b_n^T \quad k = 1, \dots, K \quad (5)$$

则:

$$L = \sum_{k=1}^K \| D_{..k} - c_{kn_0} a_{n_0} b_{n_0}^T \|^2 = \sum_{k=1}^K \text{tr}(D_{..k}^T D_{..k}) + a_{n_0}^T a_{n_0} b_{n_0}^T b_{n_0} c_{n_0}^T c_{n_0} - 2 \sum_{k=1}^K (c_{kn_0} a_{n_0}^T D_{..k} b_{n_0}) \quad (6)$$

式中: L 为当组分数是 n_0 时损失函数的残差平方和; a_{n_0} 、

b_{n_0} 分别代表激发波长、发射波长处的荧光强度; c_{n_0} 代表浓度矩阵; c_{kn_0} 代表第 k 个样本, 组分数为 n_0 时浓度矩阵里的元素。对 a_{n_0} 求偏导, 可得:

$$a_{n_0} = \frac{\left[\sum_{k=1}^K c_{kn_0} D_{..k} \right] b_{n_0}}{\|a_{n_0}\|^2 \|c_{n_0}\|^2} \quad (7)$$

$$b_{n_0} = \frac{\left[\sum_{k=1}^K c_{kn_0} D_{..k}^T \right] a_{n_0}}{\|a_{n_0}\|^2 \|c_{n_0}\|^2} \quad (8)$$

设 $\lambda = \|a_{n_0}\|^2 \|b_{n_0}\|^2 \|c_{n_0}\|^4$, 则有:

$$\lambda a_{n_0} = \left[\sum_{k=1}^K c_{kn_0} D_{..k} \right] \left[\sum_{k=1}^K c_{kn_0} D_{..k}^T \right] a_{n_0} \quad (9)$$

表明 a_{n_0} 、 b_{n_0} 分别是 $\sum_{k=1}^K c_{kn_0} D_{..k}$ 的左右奇异向量, 即:

$$[a_{n_0}, v, b_{n_0}] = \text{svd}\left(\sum_{k=1}^K c_{kn_0} D_{..k}, 0\right) \quad (10)$$

其中, v 代表正交阵。

同理对 c_{kn_0} 求偏导, 可得:

$$c_{kn_0} = \frac{a_{n_0}^T D_{..k}^T b_{n_0}}{\|a_{n_0}\|^2 \|b_{n_0}\|^2} \quad (11)$$

$$c_{n_0} = [c_{1n_0}, c_{2n_0}, \dots, c_{kn_0}, \dots, c_{Kn_0}]^T \quad (12)$$

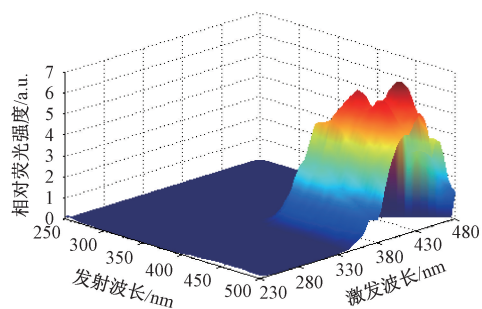
可得: a_{n_0} 、 b_{n_0} 、 c_{n_0} , 得到分解后的二维光谱数据, 即可精确地分辨多组分的荧光光谱。

2 实验与数据处理

2.1 纯油类污染物的三维荧光光谱测量

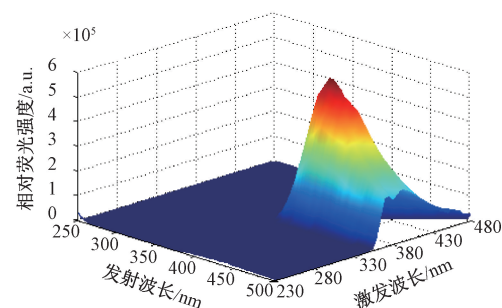
采用搭建的三维荧光检测系统对纯种油类污染物进行测量, 计算机设置分光系统的入射与出射狭缝宽度均为 1.11 mm, 对应分辨率为 2 nm, 积分时间为 0.1 s。激发波长 E_x 范围为 230 ~ 480 nm, 发射波长 E_m 范围为 250 ~ 500 nm, 步长均为 5 nm。发射起始波长始终滞后激发起始波长 20 nm, 以避免瑞利散射的干扰。

发射波长的滞后使荧光光谱矩阵产生了一块空白的三角区域, 为了准确反映被测样品的荧光信息, 需对空白区域进行插值处理, 基于 Delaunay 三角剖分插值算法采用曲面逼近插值的离散点, 对上下两侧的相对荧光强度进行线性拟合, 以替换散射区域内的光谱数据, 恢复真实荧光光谱信息。如图 3 所示。实验测定 3 种油的荧光峰位置如表 1 所示。获取的成品油类荧光峰位置为光谱成分分辨提供实验数据支持, 荧光光谱亦可为油类污染物的光谱特性研究、光谱仪的研制等提供参考。



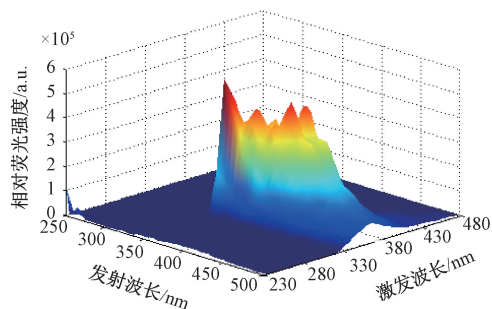
(a) 97#汽油的三维荧光光谱

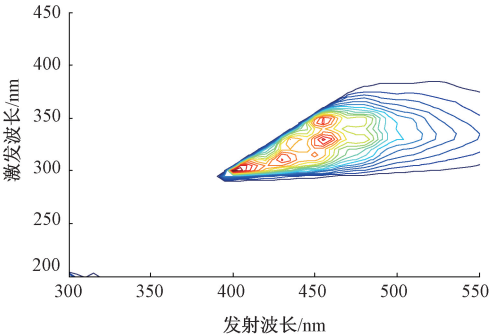
(a) Three-dimensional fluorescence spectrum of 97# gasoline



(b) 0#柴油的三维荧光光谱

(b) Three-dimensional fluorescence spectrum of 0# diesel





(c) 煤油的三维荧光光谱

(c) Three-dimensional fluorescence spectrum of kerosene

图 3 成品油的三维荧光光谱

Fig. 3 Three-dimensional fluorescence spectra of refined oil

表 1 3 种成品油的荧光峰位置

Table 1 Fluorescence peak position of three oil products

油品种类	荧光峰位置(E_x/E_m)/nm
97#汽油	375/415、410/450、430/475
0#柴油	385/415
煤油	300/410、305/440、330/450、345/450

表 2 待测成品油污染物样品浓度

Table 2 Sample concentration of finished oil pollutants to be tested

样本	0#柴油/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	97#汽油/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	煤油/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	样本	0#柴油/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	97#汽油/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	煤油/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	90	0	0	16	10	95	0
2	0	90	0	17	15	90	0
3	95	90	0	18	20	85	0
4	90	85	0	19	25	80	0
5	85	80	5	20	30	75	0
6	80	0	10	21	35	70	90
7	75	0	15	22	40	65	80
8	70	0	20	23	45	60	70
9	65	75	25	24	50	55	60
10	60	70	30	25	55	50	50
11	55	65	35	26	60	45	40
12	50	60	40	27	65	40	30
13	45	55	45	28	70	35	20
14	10	25	50	29	80	20	10
15	5	30	55	30	90	10	5

的 3 种成品油的荧光光谱进行比较,组分 1 的荧光峰位于 380/410 nm 左右,而 97#汽油在 375/415 nm 处存在一个较强的荧光峰,据此可分辨出此组分为 97#汽油。组分 2 的荧光峰位于 400/410 nm 左右,而 0#柴油的荧光峰位于 385/415 nm 处,表明组分 2 为 0#柴油。组分 3 的荧光峰位于 300/450 nm 左右,而煤油在 305/440 nm 处存在一较强的荧光峰,判定组分 3 为煤油样品。

2.2 样品配制

油类物质在水中的溶解度较低,采用十二烷基硫酸钠(SDS)胶束溶液作为溶剂,可显著提高油类物质的溶解度和稳定性,增大荧光强度。文献[20]研究表明,97#汽油、0#柴油和煤油在 0~100 mg/L 浓度范围内具有较高的线性度,遵循 Beer-Lambert 定律。按照油类物质与 SDS 胶束溶液的体积为 1 : 1 000 的比例配制样品的母液,将母液进行逐步稀释得到浓度各异的 30 个待测样本,1~20 号样本为训练样本,21~30 号样本为测试样本,浓度配制如表 2 所示。重复扫描两次,获取油类样品的三维荧光光谱数据。图 4 所示为消除散射和噪声的 3 号样品柴油和汽油混合溶液的三维荧光光谱,两种油类物质光谱严重重叠,虽然荧光强度不同,但采用化学分离的方法难以进行分辨。其他编号的样品光谱不再列出。

2.3 ART 算法结果分析

采用 ART 算法对此 30 组混合油类样品的三维荧光光谱数据进行解析,可得到 3 组分的光谱,如图 5 所示,左边为某一组分的等高线光谱,右边为此组分的激发光谱与发射光谱。将此光谱荧光峰的位置与第 2.1 节得到

对 21~30 号测试样本经 ART 算法分解得到的浓度矩阵进行分析,计算每组样品中 3 种成品油的回收率和平均回收率,结果如表 3 所示,算法对 0#柴油、97#汽油和煤油的分辨率分别为 103.6%、97.32%和 99.86%。数据分析表明,ART 算法能够比较准确地分辨油类污染物的组分及其含量,是一种有效混合微量油类污染物鉴别方法。

表 3 ART 算法分解得到的预测样品浓度及回收率

Table 3 Predicted sample concentration and recovery obtained by ART algorithm

样本	预测浓度/(mg·L ⁻¹)			回收率/%			平均回收率/%		
	0#柴油	97#汽油	煤油	0#柴油	97#汽油	煤油	0#柴油	97#汽油	煤油
21	33.15	76.29	98.52	94.7	108.9	109.4			
22	45.88	60.25	87.49	114.7	92.7	109.3			
23	49.56	66.48	65.72	110.1	110.8	93.9			
24	47.25	50.49	64.55	94.5	91.8	107.6			
25	51.84	46.31	47.28	94.2	92.6	94.6			
26	56.33	43.85	42.63	93.9	97.4	106.6	103.6	97.32	99.86
27	61.28	37.44	28.71	94.2	93.6	95.7			
28	66.58	33.19	18.57	95.1	94.8	92.9			
29	76.41	17.82	9.34	95.5	94.1	93.4			
30	87.15	9.65	4.76	96.7	96.5	95.2			

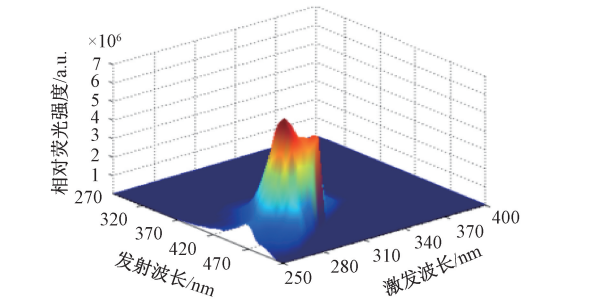


图 4 0#柴油和 97#汽油的三维荧光光谱
Fig. 4 The Three-dimensional fluorescence spectroscopy of 0#Diesel and 97# gasoline mixed solution

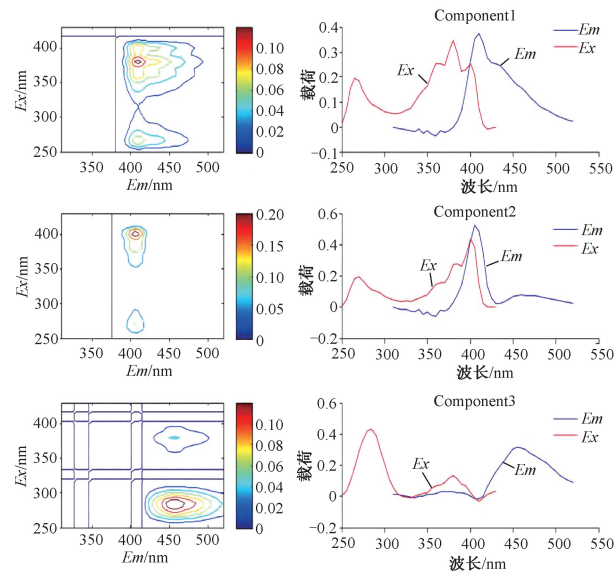


图 5 混合油类污染物 ART 算法解析后的光谱
Fig. 5 The spectra of mixed oil pollutants decomposed by ART algorithm

3 结 论

本文采用三维荧光光谱技术结合交替残差三线线性化算法对混合油类污染物进行了种类分辨与浓度测量。基于荧光机理和 Beer-Lambert 定律,搭建了三维荧光光谱检测系统,获取油类污染物的三维荧光光谱及其荧光峰位置。针对油类污染物在水中的溶解度低,荧光强度较弱的问题,研究应用 SDS 胶束溶液作为成品油的良好溶剂,增大了荧光强度,提高了荧光信号的检测精度。油类污染物组成成分复杂,荧光光谱严重重叠,难以应用化学分离的方法进行分辨,提出了 PARAFAC 的改进算法—ART 算法,无需预先设定因子数,采用 ART 算法对混合油类污染物的三维荧光光谱数据进行解析,实现了油类污染物的成分识别与浓度测量,定性和定量分析均表明 ART 算法是一种有效的油类污染物分辨方法。

参考文献

[1] 杜文韬, 马嫣, 施晓雯, 等. 基于分光光度法测量 PM_{2.5} 中铬浓度方法的设计与评估[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 746-754.
DU W T, MA Y, SHI X W, et al. Development and evaluation of a method for measurement of chromium in fine particulate matter based on spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 746-754.
[2] POOLE C F, ATAPATTU S N. Determination of physicochemical properties of ionic liquids by gas chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2021, 1644: 461964.
[3] 凌丽青, 黄立华, 郭凯, 等. 基于紫外光诱导荧光的渗透性纸张上微量物证检测技术研究[J]. 仪器仪表学报, 2021, 42(1): 165-173.
LING L Q, HUANG L H, GUO K, et al. Research on

- trace evidence detection on the porous paper based on ultraviolet laser-induced fluorescence technology [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2021, 42(1): 165-173.
- [4] 付广伟, 陈翰, 张宏扬, 等. 基于紫外/三维荧光的海水总有机碳浓度测量 [J]. 仪器仪表学报, 2020, 41(12): 192-198.
- FU G W, CHEN H, ZHANG H Y, et al. Measurement of total organic carbon concentration in seawater based on ultraviolet three-dimensional fluorescence [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2020, 41 (12): 192-198.
- [5] MICHAEL V, HADI M, ANDREW A, et al. Rapid and non-destructive determination of protein and starch content in agricultural powders using near-infrared and fluorescence spectroscopy, and data fusion [J]. Powder Technology, 2021, 381: 620-631.
- [6] 胡钰, 魏丹, 李艳, 等. 基于荧光光谱技术研究增效肥料对土壤富里酸荧光特性的影响 [J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(5): 1360-1366.
- HU Y, WEI D, LI Y, et al. Impact of synergistic fertilizer on the fluorescence characteristics of soil fulvic acid based on the fluorescence spectroscopy technique [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41 (5): 1360-1366.
- [7] 吴伟, 傅宇, 任俊丽, 等. 取代基及 pH 对水溶态多环芳烃荧光光谱特性影响 [J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(10): 3108-3112.
- WU W, BO Y, REN J L, et al. Influences of substituents and pH on fluorescence characteristics of water-soluble polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40 (10): 3108-3112.
- [8] 王帆, 陈建国, 高跃明, 等. LED 诱导与 CCD 采集的基因芯片扫描仪设计 [J]. 电子测量与仪器学报, 2018, 32(5): 68-73.
- WANG F, CHEN J G, GAO Y M, et al. Design of gene chip scanner based on LED induction and CCD collection [J]. Journal of Electronic Measurement and Instrumentation, 2018, 32(5): 68-73.
- [9] LIU H, YOSHITO S, DIMAS F A I R, et al. Rapid evaluation of quality deterioration and freshness of beef during low temperature storage using three-dimensional fluorescence spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2019, 287: 369-374.
- [10] GUO Z Y, LIU C Y, YANG R J, et al. Detection of pesticide in water using two-dimensional fluorescence correlation spectroscopy and N-way partial least squares [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 229: 117981.
- [11] 申炳俊, 柳婷婷. 光谱法和分子对接技术研究胡桃醌与人血清白蛋白的相互作用 [J]. 分析化学, 2020, 48(10): 1383-1391.
- SHEN B J, LIU T T. Spectroscopy and molecular docking technique for investigation of interaction between juglone and human serum albumin [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(10): 1383-1391.
- [12] GU H Y, HUANG X Y, SUN Y H, et al. Intelligent evaluation of total polar compounds (TPC) content of frying oil based on fluorescence spectroscopy and low-field NMR [J]. Food Chemistry, 2021, 342: 128242.
- [13] KONG D M, CUI Y Y, KONG L F, et al. Classification of oil pollutants based on excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy and two-dimensional discriminant analysis [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 228: 117799.
- [14] 李雷, 韩彩芹, 刘莹, 等. 三维同步荧光结合二阶校正算法研究三七的荧光特征 [J]. 光电子·激光, 2020, 31(12): 1348-1354.
- LI L, HAN C Q, LIU Y, et al. Study of fluorescence spectroscopy characteristics of radix notoginseng powder using three-dimensional synchronous fluorescence combined with second-order calibration [J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2020, 31(12): 1348-1354.
- [15] 王玉田, 张艳, 商凤凯, 等. BP 神经网络结合 ATLD 与三维荧光光谱法测量水中多环芳烃 [J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(11): 3420-3425.
- WANG Y T, ZHANG Y, SHANG F K, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by BP neural network combined with ATLD and three-dimensional fluorescence spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39 (11): 3420-3425.
- [16] LEA L, RASMUS B, IVANA Z, et al. Fluorescence spectroscopy coupled with PARAFAC and PLS DA for characterization and classification of honey [J]. Food Chemistry, 2015, 175: 284-291.
- [17] 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.
- DU W. Missing data recovery and alternating residual trilinearization applied to multivariate calibration and calibration transfer [D]. Changsha: Hunan University, 2016.
- [18] 陈至坤, 弭阳, 沈小伟, 等. 基于 PARAFAC 和 ART 算法的油类污染物荧光检测 [J]. 激光与光电子学进

展, 2018, 55(1): 430-437.

CHEN ZH K, MI Y, SHEN X W, et al. Fluorescence detection of oil pollutants based on PARAFAC and ART algorithms[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(1): 430-437.

- [19] 孔德明, 李雨蒙, 崔耀耀, 等. 海面溢油三维荧光光谱消除瑞利散射方法的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(9): 2791-2797.

KONG D M, LI Y M, CUI Y Y, et al. Correction methods of rayleigh scattering of three-dimensional fluorescence spectra of spilled oil on sea [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(9): 2791-2797.

- [20] TAN C W, ZHANG P P, ZHOU X X, et al. Quantitative monitoring of leaf area index in wheat of different plant types by integrating NDVI and Beer-Lambert law[J]. Scientific Reports, 2020, 10(1).

- [21] SANCHEZ H R. Seven derivations of the beer-lambert law[J]. Spectroscopy Letters, 2021, 54(2).

- [22] 靳百川, 蒋梦云, 白文荣, 等. 三维荧光光谱-平行因子法解析再生水补给人工湿地 DOM 的光谱特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(4): 1240-1245.

JIN B CH, JIANG M Y, BAI W R, et al. Fluorescence spectra characteristics of reclaimed water to replenish constructed wetlands using EEM-PARAFAC [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(4): 1240-1245.

作者简介



程朋飞, 2017 年于燕山大学获得博士学位, 现为华北理工大学讲师, 主要研究方向为荧光光谱检测技术和光电检测与图像处理技术。

E-mail: chengpengfei@ncst.edu.cn

Cheng Pengfei received his Ph. D. degree from Yanshan university in 2017. Now he is a lecturer at North China University of Science and Technology. His main research interests include fluorescence spectrum detection technology and photoelectric detection and image processing technology.



朱燕萍, 2020 年于临沂大学获得学士学位, 现为华北理工大学硕士研究生, 主要研究方向为荧光光谱检测技术和光电检测与图像处理技术。

E-mail: YanpingZhu2021@163.com

Zhu Yanping received her B. Sc. degree from Linyi University in 2020. Now she is a M. Sc. candidate at North China University of Science and Technology. Her main research interests include Fluorescence spectrum detection technology and photoelectric detection and image processing technology.



潘金燕(通信作者), 分别在 2011 年和 2014 年于燕山大学获得学士学位和硕士学位, 现为华北理工大学讲师, 主要研究方向为荧光光谱检测技术和光电检测与图像处理技术。

E-mail: panjinyan@ncst.edu.cn

Pan Jinyan (Corresponding author) received her B. Sc. and Ph. D. degrees all from Yanshan university in 2011 and 2014. Now she is a lecturer at North China University of Science and Technology. Her main research interests include fluorescence spectrum detection technology and photoelectric detection and image processing technology.



王福斌, 2012 年于东北大学获得博士学位, 2016 年 5 月至 2017 年 5 月加拿大卡尔加里大学激光系统实验室, 访问学者。现为华北理工大学副教授, 硕士生导师, 主要研究方向为荧光光谱检测技术和光电检测与图像处理技术。

E-mail: wfb2313@126.com

Wang Fubin received his Ph. D. degree from Northeastern University in 2012. He was a visiting scholar at the Laboratory of Laser Systems, University of Calgary, Canada, from May 2016 to May 2017. Now he is an associate professor and a M. Sc. supervisor at North China University of Science and Technology. His main research interests include fluorescence spectrum detection technology and photoelectric detection and image processing technology.