

# 一种模拟海面石油与润滑油鉴别技术

霍熠炜 曾晓东 曹长庆 冯喆珺 来志 党文佳

西安电子科技大学物理与光电工程学院, 陕西 西安 710071

**摘要** 提出一种利用532 nm波长激光作为光源,通过后向散射荧光光谱图,识别石油和润滑油的方法。对光谱图进行分析,发现主激光散射强度和荧光强度的比例与油品的种类和入射角有明显的依赖关系。为了强化油品种类特征,分别将45°和60°照射的光谱数据融合在一个二维谱图中,并根据应用需求确定出判别区域。实验结果显示,这种方法用于鉴别润滑油和石油,正确鉴别的概率高达92%,是一种具有很好应用价值的鉴别方法。

**关键词** 光谱学; 油品种类鉴别; 激光诱导荧光探测; 石油和润滑油; 后向散射荧光光谱

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.1015001

## A Technique for Identification of Petroleum and Lubricant on Simulated Sea Surface

Huo Yiwei Zeng Xiaodong Cao Changqing Feng Zhejun Lai Zhi Dang Wenjia

*School of Physics and Optoelectronic Engineering, Xidian University, Xi'an, Shaanxi 710071, China*

**Abstract** A back-scattering fluorescence spectrum technique for recognition of petroleum and lubricant is developed by use of 532 nm exciting wavelength laser. It is shown that the ratio of back-scattering fluorescence intensity to the scattered main laser intensity depends strongly on the oil type and the incident angle. To enhance the feature of oil type, the ratio data of 45° and 60° incidence are fused in a 2D spectrum. Then the 2D spectrum is divided into two areas, the oil type can be determined according to which area the measured ratio data lie in. The experimental results show that the correct identification probability can be as high as 92%. It is expected that the proposed method can be a useful technique for oil type recognition.

**Key words** spectroscopy; oil type recognition; laser-induced fluorescence detection; petroleum and lubricant; back-scattering fluorescence spectra

**OCIS codes** 300.2530; 290.1350; 300.6280; 300.6360

### 1 引言

近年来,海洋污染已经越来越多地受到了人们的关注。在海洋污染中,油污染的范围最广,危害最深。海面上的漏油主要包括钻井平台的漏油和船只泄漏,这对海洋环境造成了巨大的危害,已经成为不可忽视的环境杀手<sup>[1]</sup>。近期在马来西亚航空MH370失联海域,搜救人员发现数条油污带,后经证实部分油污带是往来船只或附近油田的漏油。因此,简便快速地分辨海上油污的种类,不仅可以加快海上事故的搜救,还可以快速地确定漏油地点,从而保护海洋生物和食物链,也在一定程度上挽回了对人类造成的经济损失。

近年国内外的研究已经用紫外波段激光激发油类发出荧光<sup>[2]</sup>,通过荧光光谱的形状进行油品种类区别。激光诱导荧光作为一种非接触遥感测量方式,已引起人们的广泛关注。加拿大环境技术中心最新研制的机载激光荧光遥感环境监测(SLEAF)系统<sup>[3-4]</sup>,将紫外光激发的荧光光谱分成不同的频道进行分析,在实际应用中可以区别重油、轻油和原油。但紫外光在大气中的衰减较大,不利于在海洋和实际情况中的探测。中国海洋大学设计的蓝绿光海洋激光雷达(BLOL)系统可以探测到海面浓度仅为1 mg/m<sup>3</sup>的有机物的荧光,其灵敏度已达到10<sup>-9</sup><sup>[5]</sup>。目前国内外鉴别油品种类的方法还有特征波长强度比值法、荧光比值法等,也都取得了一定的进展<sup>[6-7]</sup>。另外,三维荧光光谱技术以其灵敏度高、选择性好、分析速度快等优点,近年在油污种类

收稿日期: 2015-04-06; 收到修改稿日期: 2015-05-20

作者简介: 霍熠炜(1989—),男,硕士研究生,主要从事激光探测技术方面的研究。E-mail: hithuoyiwei@163.com

导师简介: 曾晓东(1956—),男,博士,教授,主要从事激光技术应用方面的研究。E-mail: xdzeng@xidian.edu.cn

鉴别和食物农药残留检测中得到了广泛的应用<sup>[8-10]</sup>。荧光光谱技术还在城市污水鉴别<sup>[11]</sup>,水体浮游藻类鉴别和成分分析<sup>[12-15]</sup>中得到了广泛的应用。

通常根据油品在海水中滞留时间的不同,将油分为持久性油和非持久性油。从海面上很快消失的油为非持久性油,如柴油、汽油等。非持久性油溢出后挥发很快,对环境的影响较小,一般不需处理。但持久性油,如石油和润滑油,便很难挥发,对环境的影响较大,需要采取措施去应对<sup>[2]</sup>。因为石油、润滑油的粘度、降解特性有很大差异,拦截或吸附的手段也完全不同。因此,及时准确地判断漏油种类,对及时降低灾害、后期处理决策有重要参考价值。本文选用 532 nm 激光激发石油和润滑油发出荧光,探讨油品种类对荧光的影响。考虑到实际应用,一般是接收后向散射光。所以,用光谱仪探测石油、润滑油两种油的后向散射荧光光谱,得到了不同厚度不同角度下两种油的荧光光谱图,提出了一种鉴别石油和润滑油的方法,并通过实验验证此方法的可行性。

## 2 理论背景与实验结果

对物质荧光光谱的分析是物质种类鉴别的一个重要手段<sup>[9]</sup>,自然界中的某些物质受激光照射后会发出荧光,发出的荧光波长与该材料的固有属性有关,所以能够利用荧光鉴别材料的种类。油类便是能够发出强烈荧光的材料,油类物质中包含了许多不同的杂环化合物和碳氢化合物<sup>[16-17]</sup>。当适当波长的激光照射这些化合物时,便会发射出具有特定波长的荧光<sup>[17]</sup>,可见荧光光谱与物质的成分相关,这就是激光诱导荧光对海面油污种类进行分辨的理论基础<sup>[3,18]</sup>。当一束激光垂直入射油膜时,回波信号可表示为<sup>[19]</sup>

$$P = \frac{A}{(mH)^2} \left[ \frac{\sigma_o}{a_o} + \left( \frac{\sigma_w}{k_w} - \frac{\sigma_o}{a_o} \right) \exp(-a_o d) \right], \quad (1)$$

式中  $A$  为与探测灵敏度和激光输出功率有关的常数,  $m$  为水的折射率,  $H$  为探测器与油膜的距离,  $\sigma_o$  为油的荧光量子效率,  $\sigma_w$  为水的荧光量子效率,  $a_o$  为油的吸收系数,  $k_w$  为水的吸收系数,  $d$  为油膜厚度。(1)式表明荧光强度与油品种类有关。

芳香烃及其衍生物具有很高的荧光效率,是利用激光诱导荧光光谱进行油品鉴别所依赖的物质。石油中含有多种芳香族化合物,润滑油中也含有多种芳香族化合物,并且润滑油是原油的提取物,还加入了工业中所需的添加剂。因此,二者所含的荧光物质的种类以及各类荧光物质的比例是不同的<sup>[17]</sup>。不同的荧光物质由于分子结构和能量分布的差异,各自会显示出不同的荧光光谱强度和形状。这一点便成为鉴别石油与润滑油的依据。

实验中,图 1 所用激光器的型号为 Coherent 公司的 verdi II 532 nm 激光器;光谱仪型号为 USB2000+UV-VIS,光谱探测范围为 200~850 nm,光学分辨率为 1.5 nm;所用样品包括产自延长油田的原油样品,长城牌 4404 号润滑油。实验中,每种油制作 6 个厚度不同的样本,分别标号 1、2、3、4、5、6。油膜漂浮于水面上,水的厚度为 10 cm。石油和润滑油在相同的标号下油膜的厚度相同。两种油的 1 号样品的油膜厚度为 2 mm,相邻标号的样品油膜厚度相差 2 mm。

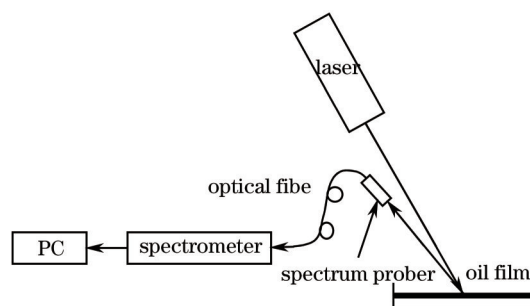


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

如图 1 所示,在光学平台上放置制备好的实验样品,使 532 nm 激光照射油膜,激光照射方向与垂直方向成 45°角。光谱探测头置于激光后向散射方向,距样品 5 cm,并与光谱仪连接,在 PC 机上读出光谱图。然后

使激光照射方向与垂直方向成 60°角,重新测量读出光谱图。

图 2 为润滑油在 6 种不同厚度下 45°和 60°入射角的激光诱导荧光光谱图;图 3 为石油在 6 种不同厚度下 45°和 60°入射角的激光诱导荧光光谱图。图 2 与图 3 中的横坐标为后向散射光的波长,纵坐标为后向散射光的强度。

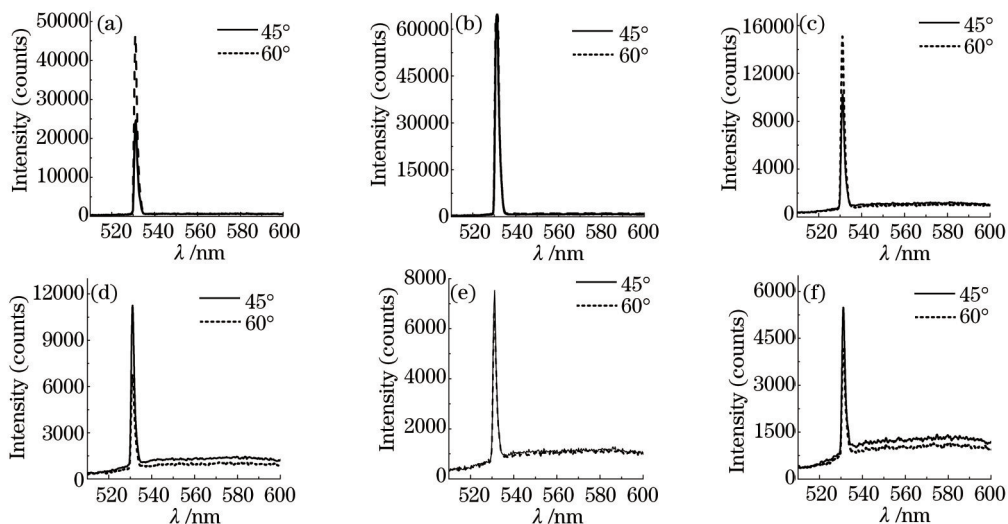


图 2 润滑油在不同厚度不同角度下的激光诱导荧光光谱图。(a) 厚度 1; (b) 厚度 2; (c) 厚度 3; (d) 厚度 4; (e) 厚度 5; (f) 厚度 6

Fig.2 Laser-induced fluorescence spectra of lubricant under different angles and thickness. (a) Thickness 1; (b) thickness 2; (c) thickness 3; (d) thickness 4; (e) thickness 5; (f) thickness 6

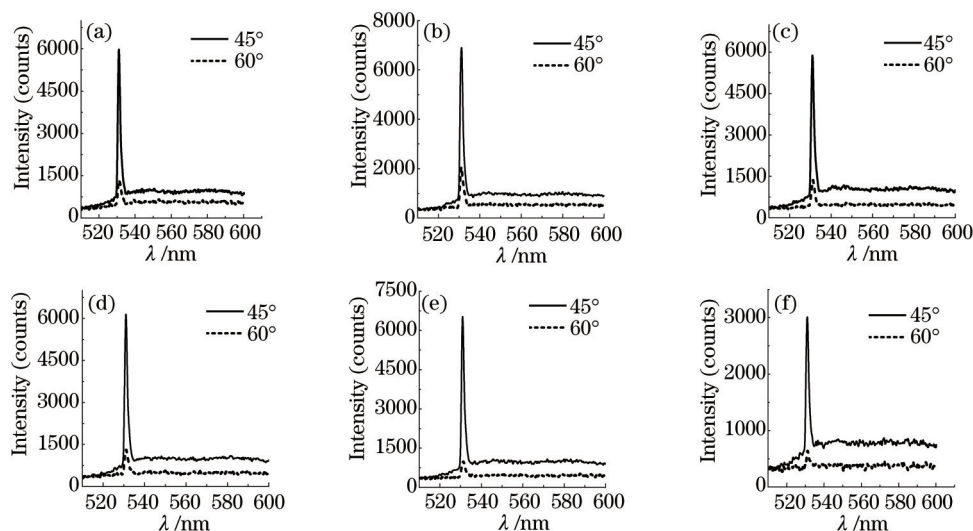


图 3 石油在不同厚度不同角度下的激光诱导荧光光谱图。(a) 厚度 1; (b) 厚度 2; (c) 厚度 3; (d) 厚度 4; (e) 厚度 5; (f) 厚度 6

Fig.3 Laser-induced fluorescence spectra of petroleum under different angles and thickness. (a) Thickness 1; (b) thickness 2; (c) thickness 3; (d) thickness 4; (e) thickness 5; (f) thickness 6

### 3 实验分析和讨论

从图 2 和图 3 可以看出,石油和润滑油的后向散射荧光中,除了入射激光波长,还包括丰富的荧光成份。有两个特点值得注意:1) 主激光散射强度和荧光强度的比例与油品有明显的依赖关系;2) 主激光散射强度与荧光强度的比例与入射角有明显依赖关系。因此,可以利用这些信息对油品种类进行判断。

从图中可以看出丰富的荧光谱呈平台状,选取 580~585 nm 波长范围的谱线平均值作为参考,记为  $I_{avg}$ 。为了强化油品种类特征,引入参数  $P = I_{avg} / I_{532}$ ,其中  $I_{532}$  是主激光后向散射光的强度。在改变光强、不改变其他测量条件的情况下得到了同种油品同样厚度的 4 组数据。并将实验获得的比值  $P$  列于表 1 中。其中石油的比值为  $P_1$ ,润滑油的比值为  $P_2$ 。

表 1 不同光强和角度下参数  $P$  的值

Table 1  $P$  values under different intensity and angles

Type	Ratio	Change intensity	Angle $I(^{\circ})$	1	2	3	4	5	6		
Petroleum	$P_1$	1	45	0.1732	0.1498	0.1855	0.1737	0.1578	0.2827		
			60	0.4900	0.2786	0.3669	0.3814	0.5159	0.6889		
		2	45	0.1180	0.1468	0.1968	0.1539	0.0973	0.2051		
			60	0.1006	0.1648	0.2253	0.2280	0.2671	0.3358		
		3	45	0.2245	0.1330	0.1556	0.1601	0.2161	0.2103		
			60	0.1562	0.1128	0.0669	0.6552	0.2850	0.3704		
		4	45	0.6338	0.4527	0.5084	0.6464	0.5765	0.8106		
			60	0.3815	0.4775	0.4990	0.5953	0.6634	0.711		
		Lubricant	$P_2$	1	45	0.0307	0.0142	0.1204	0.1245	0.1618	0.2474
					60	0.0181	0.0175	0.0736	0.1562	0.1892	0.2693
				2	45	0.0621	0.0946	0.1034	0.1120	0.1204	0.1263
					60	0.0307	0.0142	0.1204	0.1245	0.1618	0.2474
3	45			0.0156	0.0259	0.0322	0.0679	0.1493	0.2273		
	60			0.0150	0.0255	0.0792	0.0775	0.1272	0.2361		
4	45			0.0156	0.0259	0.0322	0.0679	0.1493	0.2273		
	60			0.0277	0.0293	0.1143	0.1857	0.2506	0.4024		

分别将  $45^{\circ}$  的光强值  $I_{\text{avg}}$  与  $I_{532}$  的比值  $X$  设为横坐标,  $60^{\circ}$  的光强值  $I_{\text{avg}}$  与  $I_{532}$  的比值  $Y$  设为纵坐标, 绘出各点的分布, 如图 4 所示。从图 4 可以看出, 由于光强和油膜厚度不同, 比值点散布在很宽的区域, 但分布有一定规律: 润滑油的比值较小, 而石油的比值较大, 很明显地看到代表两种油比值的点主要分布在不同的区域。

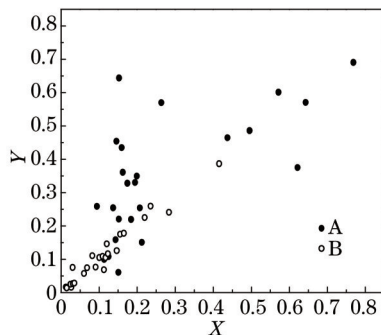


图 4  $(X, Y)$  在坐标系中的分布 (A: 石油; B: 润滑油)

Fig.4 Distribution of  $(X, Y)$  in the coordinate system (A: petroleum; B: lubricant)

本文提出一种简单鉴别两种油的方法, 为了自动鉴别油品种类, 可以对区域进行划分。以原点为圆心,  $a$  为半径, 画一个圆弧, 如图 5 所示。比值点落在弧线以内认为是润滑油, 落在弧线以外认为是石油。

圆弧半径  $a$  可根据实际需求而定。譬如希望对两种油判错的概率相同, 则要求在此圆弧以内出现实心圆点的概率与弧线外出现空心圆点的概率相等, 即

$$\frac{n_s}{N_s} = \frac{N_o - n_o}{N_o} \quad (2)$$

式中  $n_s, n_o$  分别表示圆弧内的实心点和空心点数, 而  $N_s, N_o$  分别表示实心点和空心点总的点数。这个规则隐含了对石油和润滑油判错的概率相同。按此规则,  $a=0.26$ 。当然也可以根据实际应用的需求提出适当的准则, 譬如判错的概率总小于正确判断的概率, 或对石油的判错概率小于 10% 等。

因为实际海水中的油污可能没有明显的油-水界面, 加之波浪影响, 常常是油-水混合物, 这种用概率判决的方式更具有实用性。

按这种方法对实验数据进行了验证。如图 6 所示, 对 12 个样品重新进行了 100 次测量, 每次测量都是随机改变油膜的种类、光强的大小和油膜的厚度, 92 次成功判断了油膜的种类, 8 次判断错了油膜的种类。其



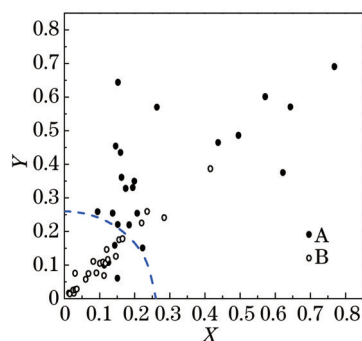


图5 圆弧在坐标系中的位置(A: 石油; B: 润滑油)

Fig.5 Position of arc in the coordinate system

(A: petroleum; B: lubricant)

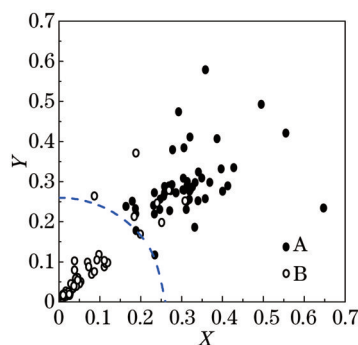


图6 判决结果的实验验证(A: 石油; B: 润滑油)

Fig.6 Experimental results of the decision method

(A: petroleum; B: lubricant)

中有 50 次实验样品为石油,判断结果也都为石油;有 50 次实验样品为润滑油,但判断结果有 42 次判断为润滑油,有 8 次判断错误。这表明该方法正确判断的概率很大,具有实际应用价值。

## 4 结 论

介绍了一种可用于舰载的油品种类鉴别方法。通过对两种入射角照射情况下油品后向散射荧光谱的分析,提出了一种增强油品特征的信息处理方法。分别将 45°和 60°照射的光谱数据融合在一个二维谱图中,并根据应用需求确定出判别区域。实验结果显示,这种方法用于鉴别润滑油和石油,正确的概率高达 92%,是一种具有很高应用价值的鉴别方法。实验结果为海洋油污非接触鉴别提供了一种新的技术途径。实际油膜状况十分复杂,甚至没有油膜,而是油水混合物。因此,利用更多特征参量融合来鉴别油品将是后续研究的重要内容。

## 参 考 文 献

- 1 Kuang Weiming. Studies on the Fingerprints Distinction of Spilled Oil by GC-MS[D]. Xiamen: Third Institute of Oceanography State Oceanic Administration, 2012: 1-3.  
邝伟明. 溢油指纹的 GC\_MS 鉴别研究[D]. 厦门: 国家海洋局第三研究所, 2012: 1-3.
- 2 Pang Shiping. Monitoring Marine Oil Pollutant with IR Technology[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2006: 1-18.  
庞士平. 红外光谱法监测海洋石油污染物[D]. 福州: 福州大学, 2006: 1-18.
- 3 Ding Ning. The Research for Detecting the Information of Oil Spills on the Sea Surface by Using Fluorescence Lidar[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009: 3-14.  
丁 宁. 激光雷达探测海面油荧光信息提取研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009: 3-14.
- 4 Brown C E, Fingas M, Marois R, *et al.*. Laser fluorosensor demonstration flights around the southern coast of Newfoundland[C]. International Oil Spill Conference, 2005: 1001-1005.
- 5 Lu Huazhang, Tang Jingsheng, Tang Weijie, *et al.*. A preliminary discussion on application of laser radar in atmospheric and ocean pollution detection and its development trend[J]. Chinese Journal of Engineering Geophysics, 2007, 4(6): 556-557.  
鲁华章, 汤京生, 汤伟杰, 等. 激光雷达在大气和海洋污染探测中的应用及其发展趋势初探[J]. 工程地球物理学报, 2007, 4(6): 556-557.
- 6 Guan Shen, Wu Dong, Zhang Bo, *et al.*. Studies on distinguishing oil on surface of ocean by ocean fluorescence lidar[J]. Journal of Ocean University of Qingdao, 2002, 32(2): 305-306.  
官 晟, 吴 东, 张 博, 等. 海洋激光荧光雷达海面油膜种类鉴别研究[J]. 青岛海洋大学学报, 2002, 32(2): 305-306.
- 7 O'Neil R A, Buja-Bijunas L, Rayner D M. Field performance of laser fluorosensor for the detection of oil spills[J]. Applied Optics, 1980, 19(6): 863-870.
- 8 Wang Yutian, Xu Jing, Zhou Yanling. Study on mineral oil identification based on a dimension reduction method of three dimensional fluorescence spectra[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(12): 1215002.  
王玉田, 徐 婧, 周艳玲. 基于三维荧光谱降维处理的矿物油识别研究[J]. 中国激光, 2014, 41(12): 1215002.
- 9 Yang Lili, Wang Yutian, Lu Xinqiong. Identification and measurement of petroleum pollutant by three-dimensional matrix fluorescence

- with second-order calibration methods[J]. Chinese J 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.
- 10 Xiao Haibin, Zhao Jinhui, Liu Muhua, *et al.*. Application study of three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with PLSR for carbaryl residues in duck meat[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(4): 043001.
- 肖海斌, 赵进辉, 刘木华, 等. 三维荧光光谱技术结合 PLSR 在鸭肉中西维因残留检测的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(4): 043001.
- 11 Lai Bo, Zhou Yuexi, Dou Lianfeng, *et al.*. Variation trend of three-dimensional fluorescence characteristics of aromatic organic pollutants in the ABS wastewater treatment process[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(1): 0130001.
- 赖 波, 周岳溪, 窦连峰, 等. ABS 废水处理过程中芳香类有机污染物三维荧光特性的变化规律[J]. 光学学报, 2011, 31(1): 0130001.
- 12 Zhang Cui, Su Rongguo, Zhang Shanshan, *et al.*. Fluorescence discrimination and determination method for phytoplankton composition by SA4 multiwavelet[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(7): 0715003.
- 张 翠, 苏荣国, 张珊珊, 等. SA4 多小波在浮游藻荧光识别测定技术中的应用[J]. 中国激光, 2011, 38(7): 0715003.
- 13 Huang Changchun, Li Yunmei, Sun Deyong, *et al.*. Research of scattering spectrum characteristic and formative mechanism of Taihu Lake waters[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(5): 0501003.
- 黄昌春, 李云梅, 孙德勇, 等. 太湖水体散射光谱特性及其形成机理研究[J]. 光学学报, 2011, 31(5): 0501003.
- 14 Yu Xiaoya, Zhang Yujun, Yin Gaofang, *et al.*. Feature wavelength selection of phytoplankton fluorescence spectra based on partial least squares[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(9): 0930002.
- 余晓娅, 张玉钧, 殷高方, 等. 基于偏最小二乘回归的藻类荧光光谱特征波长选取[J]. 光学学报, 2014, 34(9): 0930002.
- 15 Liu Jing, Liu Wenqing, Zhao Nanjing, *et al.*. Phytoplankton chlorophyll fluorescence characteristics excited by various light qualities and intensities[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(9): 0930001.
- 刘 晶, 刘文清, 赵南京, 等. 浮游植物在不同光质和光强激发下的叶绿素荧光特性[J]. 光学学报, 2013, 33(9): 0930001.
- 16 Chen Hongyu. Harbor Oil Spill Short-Distance Monitoring and Alarm System Based on Fluorescence Spectroscopy[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2013: 9-13.
- 陈虹宇. 基于荧光光谱法港口近距溢油监测报警系统[D]. 大连: 大连海事大学, 2013: 9-13.
- 17 Zhang Yanlin. Study of Oil Identification Technique Based on Three-Dimensional Fluorescence Spectra[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2010: 9-24.
- 张艳林. 矿物油三维荧光光谱识别技术及研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2010: 9-24.
- 18 Lennon M, Babichenko S, Thomas N, *et al.*. Detection and mapping of oil slicks in the sea by combined use of hyperspectral imagery and laser induced fluorescence[J]. EARSeL eProceedings, 2006, 5(1): 120-128.
- 19 Hengsternmann T, Reuter R. Lidar fluorosensing of mineral oil spills on the sea surface[J]. Applied Optics, 1990, 29(22): 3218-3227.

栏目编辑: 吴秀娟