

激光与光电子学进展

易燃液体无损光谱检测技术综述

章学仕, 刘丽娴, 张乐, 杨威, 邵晓鹏*

西安电子科技大学物理与光电工程学院, 陕西 西安 710071

摘要 易燃液体在食品、化工、能源等领域均有广泛应用, 并创造了巨大的经济价值。然而, 该类液体易燃易爆, 且在使用过程中可能会产生有毒蒸汽, 因而它的无损检测对于促进工业生产和保障人民的人身财产安全具有深远意义。光谱检测技术具有快速、在线检测、无损、样品无需预处理、检测精度高等优点, 在易燃液体检测中发挥了重要作用。本文综述了易燃液体光谱检测技术的原理, 重点介绍了近红外光谱法、拉曼光谱法、紫外光谱法、荧光光谱法和太赫兹时域光谱法等 5 种典型易燃液体光谱检测技术的发展历程和应用现状, 同时结合光谱技术的优缺点, 对其未来发展前景进行了展望。

关键词 光谱学; 无损检测; 易燃液体; 光谱检测技术; 检测灵敏度; 光谱检测应用

中图分类号 O657.3

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.0200002

Nondestructive Spectroscopic Methodologies of Flammable Liquids: A Review

Zhang Xueshi, Liu Lixian, Zhang Le, Yang Wei, Shao Xiaopeng*

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

Abstract Flammable liquids are widely used in food, chemical industry, energy, and other fields, and have created great economic value. However, these liquids are flammable and explosive and sometimes generate toxic vapor, and thus their nondestructive detection is of great importance for promoting industrial production and guaranteeing personal and property safety. Spectroscopic methodologies have the advantages of fast response, online and nondestructive detection, no need of sample pretreatment, and high precision, playing an important role in the detection of flammable liquids. In this paper, we expounded the technical principles of the spectroscopic methodologies for flammable liquids and highlighted the development history and application status of five typical spectroscopic methodologies for flammable liquids, including near-infrared spectrometry, Raman spectrometry, ultraviolet-visible spectrophotometry, fluorescence spectrometry, and terahertz time-domain spectroscopy. Furthermore, we discussed the future potential applications of these spectroscopic methodologies in combination with their advantages and disadvantages.

Key words spectroscopy; nondestructive detection; flammable liquids; spectroscopic methodologies; sensitivity of detection; application of spectroscopy

OCIS codes 300.6170; 120.4290; 120.4630

1 引言

NFPA(美国消防协会)将易燃液体定义为闭杯

试验闪点低于 37.8 °C, 且蒸汽压不高于 276 kPa 绝对压强的液体。闪点是指液体释放出足够浓度的蒸汽从而与液体表面附近的空气形成可燃混合物的最

收稿日期: 2020-03-24; 修回日期: 2020-04-18; 录用日期: 2020-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(61805187, 61801358)、中国博士后科学基金(2019M65346)、陕西省自然科学基金基础研究计划青年项目(2019JQ-615)、中央高校基础研究经费(JB20190412, XJS190505)

*E-mail: xpshao@xidian.edu.cn

低温度。易燃液体,如食用油、原油、乙醇、苯等,是人类生产生活中不可或缺的一类化合物,已被广泛应用于食品、化工、能源、医药等领域。因此,检测易燃液体的浓度和组分等有着重要的现实意义。随着人类社会对石油的需求日益增加,人们需要一种高效率的石油组分分析技术,以完成石油化工产品的生产控制和质量检测。食用油在人们的生活中必不可少,通过检测技术进行食用油掺伪鉴定对于食品生产和安全都有重要意义。同时,该类液体易燃、易爆,并且可能产生有毒蒸汽,造成了许多重大危害和安全隐患。近年来,世界反恐形势日益严峻,安全问题变得日益突出。随着各国安检设施的完善,通过普通炸药作案的难度逐渐加大,恐怖分子将目光转向了体积小且便于伪装的液体炸弹。2006年,英国警方破获了一起企图通过液体炸弹炸毁多架民航飞机的特大恐怖案件,该事件使世界各国意识到通过新的技术手段检测易燃液体迫在眉睫。随着我国工业特别是化工业的发展,重大爆燃事故也呈现快速上升的趋势。2018年我国共接报火灾 23.7 万起,伤亡人数超过 2000 人,遭受直接财产损失达 36.75 亿元,其中在人口稠密的住宅区发生的纵火案导致的损失不可忽视。绝大多数纵火者采用汽油和乙醇等易燃液体作为引燃物,而火场中的引燃液体残留物少、组分复杂,且其成分在火场的多变条件下发生了很大改变。因此,一种有效的用于火灾物证分析的易燃液体检测方法必不可少。工业排放和原油泄漏产生的水中易燃液体污染物会在很大程度上破坏生态环境。2010年,墨西哥湾“深水地平线”号钻井平台发生爆炸并引发漏油事故,事故使周边地区和国家的生态系统和社会经济蒙受了高达 400 亿美元的损失^[1]。由此可见,研究一种有效的水中矿物油检测技术十分必要。

目前用于易燃液体检测的技术有气相色谱法^[2-5]、质谱法^[6-9]、X 射线法^[10]和光谱法^[11-15]等。质谱法被称为化学分析的黄金标准。质谱法具有高选择性、响应时间短、准确度和灵敏度高突出优点。但质谱法因高昂的设备运行成本和较长的检测周期,难以被应用于对时间和成本要求较高的液体安检领域。采用 X 射线检测液体的技术具有成本低、无需接触样品和可成像等优点,已被广泛运用于世界各国的安检领域。常用的 X 射线安检设备只能通过安检员观察显示屏上物品的颜色和形状来分辨检测物中是否含有液体,无法检测液体的具体性质,需要安检人员开包检查。人工检测的不确定性可能导致易燃液体的漏检,对公共安全构成了威胁。

气相色谱法因具有分离效果好、灵敏度高、分析速度快等优点而被应用于易燃液体的定性与定量检测中。但气相色谱仪的价格昂贵且样品预处理复杂,用于工业生产时会对企业造成较大负担。光谱法检测易燃液体具有无损、快速、样品用量少和可同时测定多种元素等优点,且已从对物质的成分分析发展到微观分析和结构分析等特征分析领域。这些优点使光谱检测技术在石油组分分析、食用油掺伪鉴定、液体安检、火场残留易燃物检测和水中矿物油检测等方面得到了广泛应用。

本文就 5 种代表性易燃液体光谱检测技术进行了叙述,着重分析了各类光谱检测技术的原理、发展历程、应用现状以及优缺点,并对易燃易爆液体光谱检测技术的研究方向和应用前景进行了展望。

2 易燃液体光谱检测技术的典型代表

光谱检测技术具有检测过程快速、无损、准确度高和样品需求量少等优点,常用的易燃液体光谱检测技术有近红外光谱(NIRS)法、拉曼光谱(RS)法、紫外光谱(UV-Vis)法、荧光光谱(FS)法、太赫兹时域光谱(THz-TDS)法。

2.1 近红外光谱法

近红外光谱是介于可见光光谱和中红外光谱之间的电磁波谱,ASTM(美国材料实验协会)规定其波长范围为 780~2526 nm。1800年,Herschel^[16-17]在进行太阳光谱测量时意外发现了近红外光谱区。此后,随着计算机技术的进步,近红外光谱法就如 Davies^[18]论述的那样“从沉睡者变为了启明星”,进入了迅猛发展的时代。目前,实际应用的近红外光谱分析通常是指近红外吸收光谱分析。近红外光谱分析主要源于分子中 C—H、O—H、N—H 等含氢基团振动的倍频与合频信息。分子中原子间的键合存在一个能量最低的平衡位置,原子能够近似于弹簧似的在平衡位置附近振动。由这些基团的不同振动方式所组成的振动信息,可以描述含有这些基团的有机物的结构信息,从而使得近红外光谱法能够分析种类繁多的样品。

C—H 和 O—H 等基团在近红外波段有特征吸收峰,而易燃液体中的有机分子大多含有这些基团,这使得近红外光谱法可以分析结构类型广泛的易燃液体样品;近红外光谱法可直接检测带有透明外包装的易燃液体,测量方便且无损环保;近红外光谱法的测量时间较短,多通道近红外光谱仪甚至可以在 1 s 内完成对样品的检测;近红外光谱法可供选择的谱带较多,方便对多个样品进行分析,十分适合效率

要求较高的工业环境;近红外光在光纤中具有良好的传输特性,便于实现远程在线监测。但近红外光谱法也存在一定的局限性,如:近红外倍频和合频的吸收强度低,谱带强度仅为其基频吸收的 $10^{-4} \sim 10^{-1}$,导致该方法的灵敏度较低。同时,近红外光谱法在分析复杂混合物时普遍存在谱峰混叠的现象,导致该方法在复杂易燃液体混合物的定性分析中效果不佳。由于对称性高的分子在振动时的偶极矩变化小,近红外吸收谱带较弱,因此,近红外光谱法对于所含基团极性较弱的易燃液体(如 CS_2)的检测效果不佳。

近年来,随着电子器件技术的发展,便携式近红外光谱仪被更加广泛地应用于易燃液体的检测。Itozaki 等^[19-22]在易燃液体近红外光谱检测领域进行了许多工作:2015年,他们发明了一种便携式近红外液体炸弹扫描仪,该扫描仪采用发光二极管(LED)作为光源,能够准确分辨易燃液体;同时,该扫描仪具有更小的体积,便于携带,在安全检查等领域有着更加广阔的前景。2018年,Correia 等^[23]利用便携式近红外光谱仪对燃料质量进行了检测,结果表明,利用该方法可以分辨燃油中的多种掺杂物,且都具有较高的精度和准确度。2019年,Sales 等^[24]提出了一种利用手持近红外光谱仪在线监测生物柴油反应精馏塔生产过程的方法。该方法通过

建立偏最小二乘(PLS)法校正模型,对精馏塔底部的烷基酯和乙醇浓度进行了估计;同时,该方法通过建立甘油含量的 PLS 校正模型对烷基酯的产率进行了估算,结果表明,该模型对乙醇、烷基酯和甘油这三种物质都具有较强的定量分析能力。2018年,Douglas 等^[25]利用可见-近红外光谱结合非线性随机森林回归(RF)方法,定量分析了污染土壤中的石油烃含量;结果表明,由于考虑了非线性,该方法与传统的基于线性偏最小二乘回归(PLSR)的方法相比,具有更高的预测精度。

易燃液体实时远程监测是当前近红外光谱检测技术的一个重要研究方向。2018年,黄立贤等^[26]研制了基于轻量化可调谐液晶滤波器(LCTF)的近红外光谱成像系统。为了给近红外光谱成像系统提供足够的训练样本,他们采用海洋光学光纤光谱仪对每种样本的不同位置进行 30 次测量,建立训练样本集;然后利用特征波长优选算法获得了易燃易爆液体和水的光谱的分类精度与波段数之间的关系曲线,结果发现只需 4 个波段就可以实现 98% 以上的分类精度。同时,他们使用 C# 开发了图像处理软件,该软件能够实现每秒 5 组以内图像序列的实时处理,软件实现流程如图 1 所示。他们研制的系统对静态目标的检测精度高达 100%,对速度小于 0.2 m/s 的运动目标也能达到 95% 以上的检测精度。

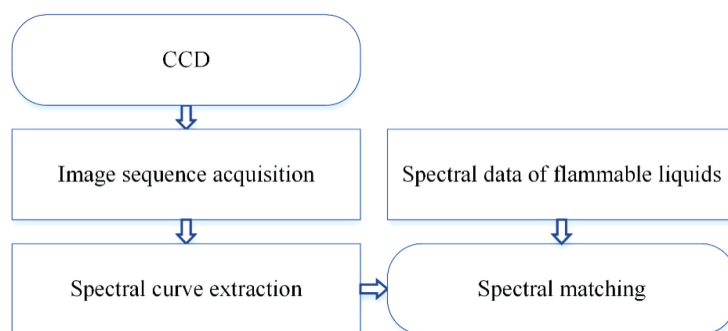


图 1 软件流程图^[26]

Fig. 1 Software flowchart^[26]

近红外光谱法在油品特性分析^[27-29]和油品掺伪鉴定^[30-33]领域受到了世界各国研究人员的关注。2015年,Paiva 等^[34]利用超小型近红外分光光度计(MicroNIR)和傅里叶变换近红外光谱仪(FT-NIR)对掺有植物油的柴油-生物柴油混合物进行了鉴定,他们采用序贯投影算法(SPA)筛选多元线性回归(MLR)模型中正交度最高的变量。实验结果表明,两种方法测得的植物油的预测均方根误差(RMSEP)分别为 0.34% (MicroNIR)和 0.22% (FT-NIR),证明

了便携式近红外光谱仪用于植物油掺假检测的可行性。2016年,Alves 等^[35]基于近红外光谱法,采用 PLS 和支持向量机(SVM)的多元校正模型对混合油中再生柴油和生物柴油的含量进行了预测, RMSEP 为 0.5%,预测相对误差(REP)为 2.7%。

2.2 拉曼光谱法

拉曼光谱法基于拉曼散射对物质进行定量或定性分析。1928年,印度物理学家拉曼(Raman)在研究苯的散射光谱时发现了拉曼散射现象。可以利用

光的量子理论解释拉曼散射现象:当光与物质的分子发生非弹性碰撞时,会导致光子的能量和频率发生改变,从而引起拉曼散射。拉曼散射有两种形式:当处于振动基态的分子受到频率为 ν_0 的光子作用时,就会上升到激发态,之后,若分子回到另一个能量较低的激发态,则散射光频率就会变成 $\nu_0 - \Delta\nu$;当处于较低激发态的分子受到光子碰撞时,就会上升到高激发态,之后,若分子回到基态,散射光的频率就会变为 $\nu_0 + \Delta\nu$ 。拉曼散射的频移 $\Delta\nu$ 一般位于红外波段,因此光子和物质分子间的能量交换过程与分子的振动能级有关,每一种物质的分子都有自己的特征拉曼光谱,可以用它进行物质的分析。

拉曼光谱法检测易燃液体的优点在于:无需将样品离子化,制样简单,样品消耗量小,而且检测透明容器内的液体时可以实现无损检测;拉曼光谱谱峰清晰且尖锐,受水分的干扰小,采用拉曼光谱法可以在 1~10 s 内快速地对可疑液体进行定性,在降低成本的同时极大地提高了效率;拉曼光谱对基团和化学键信息的表现更加丰富,差异度更大,因此,作为物质分子“指纹”的拉曼光谱具有很高的准确度,可以直接将预处理过的石油样品的拉曼谱图与数据库中的参考谱图进行相似度分析,因此特别适用于石油这类成分复杂的混合物的分类;拉曼光谱适用于研究同原子极性键的振动,对含有这类化学键的易燃液体化合物具有良好的检测效果,能够对近红外光谱起到互补作用。

传统的拉曼光谱法存在以下缺点:检测灵敏度低,容易受到荧光的干扰(样品本身和微量杂质受到激光照射后会产生很强的荧光,拉曼光谱会被荧光所湮灭);大多采用可见光激光光源,只能探测样品的表层信息,对包装的适应能力较弱;虽然可以对样品进行非接触无损检测,但这建立在检测人员近距离安置检测仪器的基础上,对于一些危险性较高、检测人员难以近距离安置检测仪器的场合就不适用了^[36]。

最新的空间偏移拉曼光谱(SORS)法^[37]能解决传统拉曼光谱法的上述缺点。然而,空间偏移拉曼光谱法也存在一定的局限性:样品和包装种类繁多,无法得到使空间偏移拉曼光谱频谱信噪比最大的最优空间偏离距离;对包装太薄的样品进行检测时,强烈的荧光或拉曼散射仍会覆盖内部样品的拉曼光谱;对样品定量分析的研究尚不成熟,导致该方法对样品定量分析的精度较低。

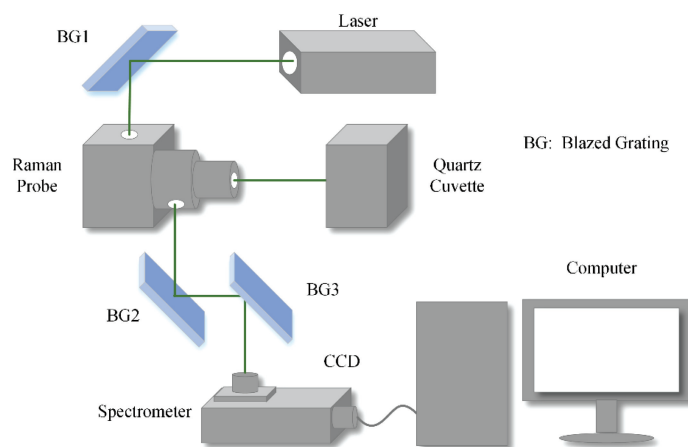
近年来,拉曼光谱法以其无损、快速、准确等优

点被广泛应用于食用油掺伪^[38-42]领域。2018年,Li等^[43]采用便携式拉曼光谱仪对96份含有废弃食用油的橄榄油样品进行了分析,并建立了组合间隔偏最小二乘法(siPLS)和间隔偏最小二乘法(iPLS)定量分析模型。实验结果表明,该方法的应用下限为0.5%,经线性回归计算后,该方法的理论检出限约为0.475%,所建模型能够快速、准确地对食用油掺假进行定量分析。2016年,Huang等^[44]采用便携式拉曼光谱仪对橄榄油、玉米油、花生油和废弃食用油的73个样品进行了拉曼光谱分析,建立了偏最小二乘判别分析(PLS-DA)模型和基于特征波带比值的判别模型。通过分析不同拉曼光谱特征峰的波段特性和强度比发现,所建立的判别模型能够准确地区分新鲜植物油和废弃食用油。实验验证结果表明,基于特征波带比值的判别模型和PLS-DA模型都能够快速准确地进行食用油的鉴别,且前者更简单,具有广阔的应用前景。

由卢瑟福·阿普林顿实验室^[45]于2016年提出的空间偏移拉曼光谱技术已被广泛应用于各大机场的液体安检,包括欧洲十大航空枢纽中的八个。基于该技术的Insight系统可以对不透明容器甚至是金属容器中的液体进行分析,具有极低的虚警率。

2014年,Wang等^[46]提出了一种利用傅里叶变换拉曼光谱(FT-RS)自动校正技术和化学计量法对葡萄酒发酵过程进行监测的新方法。该方法利用参考光路消除环境温度引起的拉曼光谱的频移和强度变化,同时利用主成分分析法和偏最小二乘法确定拉曼光谱与发酵过程中糖、酒精浓度的关系。他们将所提方法与高效液相色谱法进行了比较,结果表明,该方法能够有效识别葡萄酒发酵过程中的关键信息,分析结果与高效液相色谱法的结果一致。

2016年,Chen等^[47]建立了一套基于共焦激光拉曼光谱(CLRS)的液体测试平台(该平台结构如图2所示),并利用该平台对变压器油中糠醛的含量进行了测试,结果发现检测限可达到0.1 mg/L;同时,他们采用外标法和最小二乘(LS)法建立了糠醛浓度与光谱间的定量分析模型,并采用该模型对6种糠醛浓度不同的油样进行检测,最后将检测结果与高效液相色谱法的结果进行了比较。结果表明,该模型能够有效检测变压器油中糠醛的浓度(检测最大误差小于11.7%),从而能鉴别变压器绝缘纸劣化的情况。

图 2 CLRS 液体检测平台^[47]Fig. 2 CLRS configuration for liquid detection^[47]

2.3 紫外光谱法

紫外光谱是分子吸收波长范围为 200~800 nm 的电磁波所产生的光谱。德国物理学家 Ritte 于 1802 年发现了紫外线。贝克曼(Beckman)公司于 1940 年推出了第一台商品化的紫外分光光度计,它的问世标志着紫外光谱技术开始走向成熟。此后,紫外光谱技术和相应的仪器在各个领域都得到了比较完善的发展和运用。紫外光谱是由分子中处于基态的外层电子吸收具有适当能量的辐射从而跃迁至激发态产生的。内部结构不同的分子所具有的电子能级不同,因此紫外光谱法能够检测分子结构各异的物质。

紫外光谱法主要是利用含共轭和双键体系的基团能够发生电子能级跃迁而产生位于紫外或可见光波段光谱的特性对物质进行分析的。对于不能发生电子跃迁的易燃液体,如丙醇、乙醇,可以先通过化学方法将其转化为吸光物质,然后用紫外光谱技术进行检测,同样能获得良好的检测效果。目前,对食用油进行掺伪分析的方法主要为气相色谱法、近红外光谱法、核磁共振法等。这些方法在检测成本、灵敏度和时间上各有不足,而紫外光谱法具有快速、准确、灵敏度高、仪器简单和价格低廉等优势。抗干扰能力强是紫外光谱法的突出优点。火场情况十分复杂,火场中存在的有机物,如报纸、塑料、棉质衣物等,会对助燃剂产生影响。这些常见的干扰物和汽油等助燃物一起燃烧,但仍能在紫外波段表现出较好的特征吸收峰,而单独的干扰物则没有吸收。因此,紫外光谱法对火场常见干扰物的抗干扰能力较强。但不能确定汽油、柴油、煤油中碳的分布是紫外光谱法的一个显著缺点。90 号、93 号和 97 号汽油

燃烧后的紫外吸收光谱非常相似,仅采用紫外光谱法难以完全鉴别这些火场残留助燃物。在精度要求较高时,利用紫外光谱法检测水中矿物油还存在不易提取标准液的问题。同时,在待检测水样复杂或组分变化较大时,紫外光谱法检测结果的准确度较低。

紫外光谱法作为一种低成本、简单的分析方法在油品鉴别领域具有很高的应用价值^[48-50]。2016 年,Shimamoto 等^[51]提出了一种基于紫外光谱的柴油和生物柴油混合物中生物柴油含量的定量分析方法。该方法采用单变量校正,测得实验结果与标准红外光谱法(EN14078)相当。同时,Shimamoto 等^[51]将紫外光谱技术和 PLS 法相结合,成功识别了生物柴油和植物油,这是传统的单变量紫外光谱法和红外光谱法难以做到的。2019 年,余盖文等^[52]通过分析菜籽油的加工、使用和复炼等热处理过程对油脂的影响,实现了快速可靠地辨识餐饮废油的目的。他们利用样品薄膜的紫外吸收光谱获得的特征参数 $D_{245\text{nm}}$ 和 $R_{272\text{nm}}$ 来分别表征样品油中二元和三元共轭结构产物的数量,实验结果表明,菜籽油经过高温氧化后,特征参数 $D_{245\text{nm}}$ 和 $R_{272\text{nm}}$ 大幅上升,而复炼处理后 $R_{272\text{nm}}$ 的值不会降低。因此,可以利用特征参数来区分正常精炼处理的菜籽油、高温氧化油和复炼油。2016 年,Bumbrah 等^[53]通过对比火场燃烧残渣中的汽油、煤油和柴油等以及这些石油产品在纯态下的导数紫外光谱,达到了区分它们的目的。相较于普通的紫外吸收光谱,导数紫外光谱具有更高的分辨率和灵敏度,可以精确地测定吸收峰,能够更好地区分这些石油产品。实验结果表明,该方法检测速度快,适用于调查初期的筛选。同

时,该方法可以排除不同的燃烧基质(如水、丝、布和泡沫等)对光谱分析造成的干扰。

2018 年,曹晨鹏等^[54]将受激布里渊散射(SBS)和紫外吸收光谱用于鉴别橄榄油的等级,他们使用的实验装置如图 3 所示。他们收集了 6 种来自不同品牌的初榨橄榄油和三种精炼橄榄油,通过紫外分光光度计采集了各样品光谱吸收峰的数量与位置信

息,实现了对橄榄油的初步鉴别。在此基础上,他们测量了 4 种不同的橄榄油在 28~40 °C 下的 SBS 光谱,分析了 SBS 光谱频移与温度的变化关系。实验结果表明,同类橄榄油具有相似的紫外吸收光谱,但其 SBS 频移具有独特性,能够通过建立 SBS 频移特性曲线数据库对不同等级的橄榄油进行快速、有效的分析。

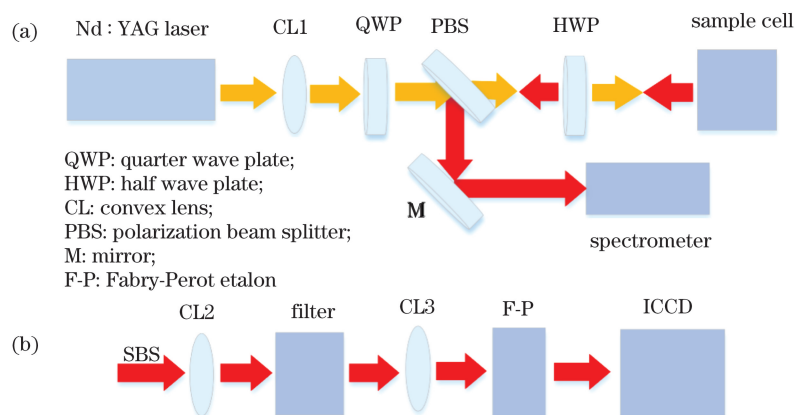


图 3 基于 SBS 的原理图^[54]。(a) SBS 实验系统;(b)基于 Fabry-Perot 标准具和 ICCD 的信号采集图

Fig. 3 Schematic of SBS technology^[54]. (a) SBS setup; (b) signal acquisition system based on Fabry-Perot etalon and ICCD camera

变压器绝缘油的界面张力(IFT)与其 pH 值及变压器的使用年限有关,可以作为变压器使用情况的判别信号。2015—2016 年,Bakar 等^[55-56]提出了一种通过紫外光谱法测定变压油中界面张力的方法,该方法的测定结果表明,样品油的光谱响应与其 IFT 值有较好的相关性。该方法所用设备成本较低,且无需专家进行检测,能够实现在线检测。2018 年,Liu 等^[57]首次将增量学习支持向量机与紫外光谱结合起来用于鉴别红酒的品牌。该方法通过迭代学习,将新训练样本中包含的特征输入到识别模型中,克服了传统方法更新识别模型时会显著增加训练时间的缺点。测试结果表明,该方法能够很好地兼顾训练效率与识别精度。

2.4 荧光光谱法

1575 年,西班牙的内科医生兼植物学家 N. Monardes 在一种木头切片的水溶液中第一次发现了荧光现象。荧光光谱法又称为分子荧光光谱法或荧光分析法。该方法通过荧光强度与被测物浓度之间的线性关系进行定量分析,通过分析光谱形状与荧光波峰对应的波长对被测物进行定性。荧光是一种光致发光现象。被测物质的分子吸收紫外-可见光后,外层电子吸收能量从基态跃迁至激发态,随后释放吸收的能量,又从激发态返回基态,发出荧光。

物质对紫外-可见光有吸收且物质粒子具有较高的荧光效率是产生荧光的基本条件。荧光效率是衡量物质发射荧光能力的基本参数。荧光效率 η 定义为

$$\eta = \frac{n_1}{n_2}, \quad (1)$$

式中: n_1 表示发射量子数; n_2 表示吸收量子数。荧光光谱法利用荧光效率高的易燃液体受特定波长的光照射后能发出荧光的特性进行检测。

对芳烃类物质敏感性强是荧光光谱法的一大优点。原油富含芳烃类物质,其一般占总烃含量的 10%~45%(质量分数)。原油中的多环芳香烃等化合物是很好的荧光物质,它不易分解,含量在不同的馏分中有很大差异,且光谱形状和强度也有很大不同,而水及其他无机物杂质很难发出荧光,所以荧光光谱法适用于复杂环境下水中矿物油的定性和定量研究,且具有较强的抗干扰能力。由于荧光光谱法在黑暗中测量荧光强度时受杂散光的影响很小,且检测下限较低,故常被用于微量检测。此外,荧光光谱法可以通过选择入射光的波长、引入同步荧光光谱和时间分辨光谱等辅助技术获得较强的选择性。荧光光谱法一般通过校正曲线法进行定量分析,检测速度快且实验装置简单。但荧光光谱法也存在一定局限性:如果探测距离较远,激光诱导产生的荧光

可能由于损失而难以观测到;二维荧光光谱定量数据单一,测量范围较窄;三维荧光光谱描述的物质信息更丰富,但数据的获得和分析处理更加复杂且费时;荧光物质分子可能与溶液中的其他分子发生相互作用,使荧光强度降低,即荧光的猝灭,当荧光物质在溶液中的浓度较高时还可能发生自猝现象;若所测荧光物质为弱酸性或弱碱性,则测量过程可能导致溶液 pH 值发生改变,从而影响荧光光谱。

由于荧光光谱具有很强的抗干扰能力,因此,越来越多的科学家将注意力集中在荧光光谱海面溢油检测领域^[58-60]。2010年, Kim 等^[61]通过荧光光谱法对发生在韩国忠清南道泰安郡大山港的“河北精神”号油轮漏油事故现场进行了残留溢油监测。该方法消除了颗粒大小对沉积物中油污定量的影响,能够更好地分析沙滩上油污的时空分布。2018年,刘德庆等^[62]设计了一种用于港口溢油监测的小型激光荧光遥测系统,该系统通过减背景法消除了环境光对荧光信号的影响。实验结果表明,该系统重复测量的相对标准偏差(RSD)为 2.54%,具有较好的稳定性,有望在港口溢油监测中发挥重要作用。2016年, Li 等^[63]基于油的时间分辨荧光特性,提出了一种用于识别海面溢油的荧光激光雷达。该雷达以 Nd:YAG 激光器为发射源,用增强型 CCD 测量油样荧光的强度和寿命。Li 等^[63]采用该荧光激光雷达得到了 20 种油样的时间分辨荧光光谱,然后采用主成分分析法(PCA)研究了不同延迟时间下的荧光光谱特性,通过增大不同延迟时间下的光谱差异获得了更高的溢油类型识别率。

荧光光谱法被广泛应用于油类组分分析^[64-66]和酒类鉴别^[67],能提供快速有效的分析结果。2015年, Guzmán 等^[68]提出了一种利用荧光光谱法评估橄榄油品质的方法。他们首先采用 300~800 nm 和 300~400 nm 的激发光源,测定了数种橄榄油在自然状态和氧化状态下的荧光光谱,并结合多元分析方法,将荧光光谱与油样的过氧化值、K232、K270 和酸度等主要指标进行了相关性分析;然后利用 PLS、N-way-PLS 和外部验证等方法建立了预测模型,对橄榄油品质进行了全面的鉴别。结果表明,预测 K270 的均方根误差(RMSE)为 0.08,相关系数为 0.924。这表明,该方法能够有效借助油样的过氧化值、K270 等主要指标快速且低成本地评估橄榄油的质量。2016年, Sádecká 等^[69]采用同步荧光光谱法(SFS)结合主成分分析-线性判别分析(PCA-LDA)的方法,鉴别了来自捷克、匈牙利、斯洛伐克的 44 份梅子酒样品。实验结果显示, SFS 结合 PCA-LDA 的方法对三个产地酒样的分类准确度分别为 94%(校正集)和 100%(预测集),高于 PCA-LDA 方法的准确度。

2018年,陈至坤等^[70]利用荧光分光光度计对不同浓度的汽油、煤油和柴油的混合溶液进行了检测,并分别使用平行因子分析(PARAFAC)和交替残差三线性算法(ART)对 11~20 号预测样品进行了数据分析,回收率分析如图 4 所示。实验结果表明,两种算法都能得到较高的回收率,其中交替残差三线性算法无需预设组分数,且收敛速度较快,因而更占优势。

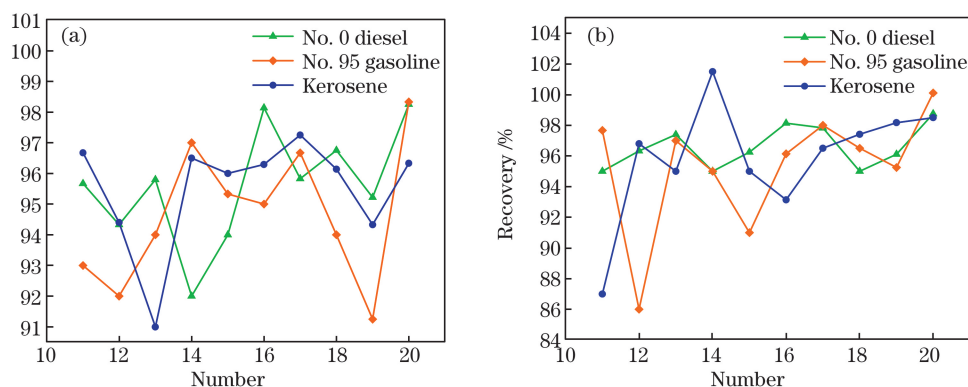


图 4 混合溶液的回收率。(a)采用平行因子分析算法得到的混合溶液的回收率;(b)采用交替残差三线性算法得到的混合溶液的回收率

Fig. 4 Recovery rate of mixed solutions. (a) Recovery rate of mixed solutions obtained by PARAFAC algorithm; (b) recovery rate of mixed solutions obtained by ART algorithm

2019年,孔德明等^[71]将小波压缩和交替惩罚三线性分解算法(APTL)与三维荧光光谱技术相结

合,提出了一种新的芝麻油掺伪鉴定方法。他们先利用荧光光谱仪测量掺伪芝麻油样本的三维荧光

光谱数据,再采用激发校正和发射校正对光谱数据进行预处理,以消除测量仪器产生的误差,然后利用小波压缩对三维荧光光谱数据进行处理,以尽可能降低环境噪声等因素引入的信息冗余。在后续的数据处理过程中,他们对三维响应数据矩阵进行了三线形分解,并基于三线形模型引入 APTLD 算法对

掺伪芝麻油样本进行定性和定量分析。同时,他们还将分析结果与自加权交替三线形分解 (SWATLD) 和 PARAFAC 算法的结果进行了比较,比较结果如图 5 所示。由图 5 可见,APTLD 算法的分析结果明显好于 SWATLD 和 PARAFAC 算法。

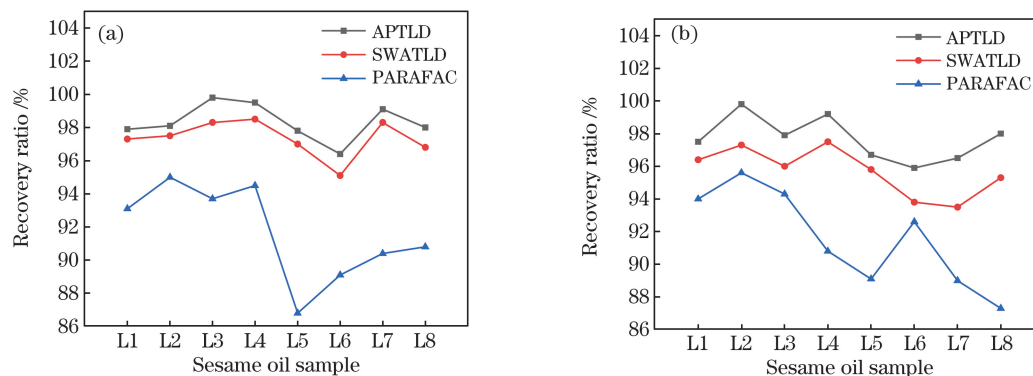


图 5 掺伪芝麻油 L1~L8 中各组分的回收率。(a) 芝麻香精的回收率;(b) 玉米油的回收率

Fig. 5 Recovery rate of each component of adulterated sesame oil samples L1-L8. (a) Recovery rate of sesame essence; (b) recovery rate of corn oil

2019 年,左兆陆等^[72]利用三维荧光光谱对土壤中的矿物油进行了分类识别。他们采集了含有不同类型润滑油、机油、柴油和汽油的土壤样品,分别提取它们的三维荧光光谱,计算各样品的 7 个特征参数:荧光强度均值、标准差、中心横坐标、相关系数、长轴斜率、偏度和峰值,并将它们作为油品类型的识别标志。他们对特征参数进行主成分分析后发现,前三个主成分的累计贡献率为 88.97%。为解决两类相似润滑油的主成分混叠问题,他们引入了反向传输神经网络(BPNN)进行油类识别,所得综合识别率为 95.6%,证明了利用三维荧光光谱进行土壤中油类的识别具有较高的实用价值。同年,Zhang 等^[73]利用浓度分辨荧光光谱法(CRFS)对非常规油样品中多环芳烃的多维荧光光谱特性进行了研究。他们设计了热演化和生物降解的模拟实验环境,利用双树复小波分析和主成分分析法去除了 CRFS 谱中的冗余信息,然后采用广义回归神经网络(GRNN)对不同的油样品进行分类识别,并将实验结果与气相色谱-火焰离子化、气相色谱-质谱法的结果进行比较。结果表明,该分类识别方法的准确度高达 100%,且比传统方法更快速、经济。

2015 年,唐远河等^[74]研发了一套基于荧光光谱和物联网技术的智能监测水中矿物油浓度的系统,该系统集成了控制和无线通信模块,能够实现实时监测、数据处理和远程控制等功能,具有较高的精度

和稳定性。他们利用平行因子算法和化学校正分析理论,有效降低了矿物油成分不同造成的误差。他们还利用该系统测量了不同浓度的原油、机油、柴油,结果表明,三种油样品的检出限分别为 0.06, 0.04, 0.03 mg/L,相对误差分别为 2.8%、1.0%、2.1%。

2.5 太赫兹时域光谱法

太赫兹是介于远红外和毫米波之间的一段电磁频谱。对于太赫兹的频段至今还没有一个标准的定义,通常认为其频谱范围是 0.1~10 THz。关于太赫兹的研究,通常认为是 20 世纪 90 年代开始的。事实上,早在 19 世纪末,德国的海因里希·鲁本斯(Heinrich Rubens)就开始了该领域的研究。透射型太赫兹时域光谱法是目前最常用的一种太赫兹光谱技术。该方法的工作原理如下:利用太赫兹电磁辐射短脉冲透过参考或被测样品,检测脉冲的变化,用两者时域光谱的幅值和相位信息反映样本的特征信息。透射型太赫兹时域光谱法的测量方式有两种:单一厚度法和双厚度法。单一厚度法利用太赫兹光分别透过厚度为 d 的待测介质和空样品池,记录样本与参考脉冲信号比值的幅值和相位。当介质对太赫兹脉冲的吸收很少时,就会得到近似的介质光学参数。与单一厚度法不同,双厚度法的参考光路厚度 d_r 和测量光路厚度 d_s 不同,且 $d_r < d_s$ 。此方法无需近似处理,对所有物质都适用,且计算更加简单。

太赫兹时域光谱法主要有以下优点:太赫兹辐射对很多非金属和非极性介质(如塑料、衣服、木头和瓷器等)具有很强的穿透能力,这些物质在光学波段是不透明的,而大多数极性分子(如有机分子)在太赫兹波段有特征吸收谱;太赫兹时域光谱法不受油品中石蜡等污染物的影响,这是其他波段的光波所不具备的;由于太赫兹辐射具有很强的时间和空间相干性,太赫兹时域光谱法能够同时获得太赫兹辐射经过易燃液体样品后的振幅和相位信息,易于提取出样品的折射率和吸收系数等光学参数,从而达到分析易燃液体的目的;由于太赫兹光谱法响应的是氢键、范德瓦耳斯力、晶格的低频振动等分子之间的弱相互作用力,所以它能更好地区分分子结构间的细微差别,甚至能够区分同分异构体,而这是质谱法、红外光谱法等传统方法做不到的;太赫兹脉冲的脉冲宽度大多在亚皮秒量级,具有良好的瞬态性,可以有效抑制背景噪声的干扰,从而获得高信噪比的太赫兹时域光谱;与 X 射线相比,太赫兹光子的能量仅为其光子能量的 $1/10^6$,不会产生对生物组织有害的光致电离;因测量的是样品信号与参考信号之间的比值,太赫兹时域光谱法克服了传统方法由于清洁不到位而导致油品黏附对测量结果造成影响的问题。

太赫兹时域光谱法作为一种近 30 年才开始迅猛发展的新兴技术,仍存在一些不完善之处:由于待测样品光学参数中的吸收系数主要受振幅的影响,因此测量结果受激光器的稳定性和水蒸气等环境因素的影响较大;含水、分子极性的物体对太赫兹有很强的吸收,用透射式太赫兹时域光谱法测量时需要制备很薄的样品,加工难度较大,而利用太赫兹反射系统能更准确地测量这些物质的光学参数。但是,目前太赫兹反射式光谱提取物质光学参数的算法仍不成熟,还需进一步研究。

太赫兹光谱法能够很好地分析分子结构,因此在油品识别与组分检测领域具有很强的优越性。2016 年, Yin 等^[75-76]总结了太赫兹时域光谱法在液体石油化工领域进行分子性质分析、定性分析和定量分析的应用,并于同年提出了利用太赫兹光谱技术结合遗传算法(GA)和偏最小二乘判别分析法(PLS-DA)对食用油进行分析识别的方法。为了评估所建模型的鲁棒性, Yin 等将基于 GA-PLS-DA 方法与 fsPLS、iPLS 和 biPLS 算法建立的模型进行了比较,实验结果表明,基于 GA-PLS-DA 方法建立的模型具有较小的预测均方根误差、较大的预测相

关系数和识别精度。2018 年, Liu 等^[77]基于太赫兹光谱技术对多种化学计量方法的组合方法进行了对比,以获得最佳的橄榄油产地判别模型。结果表明,利用最小二乘支持向量机(LS-SVM)和遗传算法(GA)相结合的方法能够获得较好的分类识别精度,其预测集准确度可达 96.25%。2018 年, 聂美彤等^[78]提出了一种基于衰减全反射式太赫兹时域光谱技术研究食用油光学特性的方法,该方法能避免样品池对测量的影响,并能准确地获得样品油的光学参数,对食用油成分的定性和定量研究具有重要的指导意义。

2015 年, Zhan 等^[79]采用聚类分析(CA)和主成分分析方法,建立了不同产地的原油与其太赫兹光谱参数(如折射率和吸收系数)之间的关系模型,提供了一种快速有效鉴别不同产地和性质原油的方法。一年后, Zhan 等^[80]利用太赫兹光谱技术对含有不同添加剂的润滑油、柴油、汽油进行了鉴别。他们首先采集了汽油、柴油、硫磺、甲基丙烯酸甲酯(MMA)的太赫兹光谱,然后使用人工神经网络与支持向量机等相结合的化学计量方法,检测了汽油中的微量硫含量和 MMA 含量,结果发现,该方法能够检测出汽油中质量分数低至 10^{-6} 量级的硫,以及柴油中质量分数低至 0.5% 的 MMA。2018 年, Zhan 等^[81]发现页岩中的芳香族和脂肪族化合物具有较高的分子内相互作用,这使得太赫兹时域光谱能够直接检测页岩油,页岩油含量可由吸收系数表征。这一发现有助于将太赫兹时域光谱技术应用于地质勘测,从而提高页岩油的检测效率。

2017 年, Tan 等^[82]提出了一种用于易燃易爆液体安检的太赫兹时域光谱检测方法。他们利用反射式太赫兹时域光谱法对壁厚为 1.25 mm 的红外石英玻璃池(IQSC)中的 19 种不同液体进行了检测,然后采用主成分分析法对检测结果进行时域分析,其中第一主成分的贡献率为 96.5%。研究结果表明,该方法进行易燃液体识别具有较强的可行性。2009 年, Krumbholz 等^[83]提出了一种工作中心波长为 1550 nm 的手持式光纤耦合太赫兹光谱仪,他们采用该光谱仪成功区分了易燃危险液体与非危险液体,表明整个系统具有较好的鲁棒性。

2.6 小 结

综上所述,随着人们对光谱检测技术的不断探索与研究,其应用范围在不断地拓宽,光谱检测技术在众多易燃液体检测领域已处于领先地位。各类光谱检测技术的优缺点和适用范围简要归纳如下。

近红外光谱法具有样品穿透能力强、分析处理速度快、在线无损检测能力强等优点,适用于工业中石油产品特性的在线分析以及易燃液体的安检与远程监测等领域。但其存在检测灵敏度较低的问题,且不适用于复杂混合物的定性分析以及非极性易燃液体的检测。

拉曼光谱法具有无损方便、不易受水分干扰、定性准确度高、可检测非极性分子等优点,与近红外光谱法具有很好的互补作用,适用于易燃液体安检、食用油掺伪的快速鉴别、油品组分分析等领域。最新的空间偏移拉曼光谱技术解决了传统拉曼光谱检测灵敏度低、包装适应能力差等缺点,但仍存在无法得到最优信噪比、难以进行薄包装样品的无损检测、定量分析精度不高等问题。

紫外光谱法具有简单、快速、高灵敏度、低成本、抗干扰等优点,适用于火场易燃液体鉴定、水中油类物质检测等领域;但其难以分辨组分相似的易燃液体,在高精度测量中难以提取标准液,不适用于组分复杂多变的水样。

荧光光谱法对芳烃类物质的敏感性强,具有优异的抗干扰能力、灵敏度和选择性,检测过程简单、快速,适用于油类混合物组分鉴别和海面溢油检测等领域;但该方法的探测距离受限,检测结果易受环境影响,扩展性有限。此外,二维荧光光谱定量数据单一,测量范围较窄,而三维荧光光谱数据的获得和分析处理比较复杂。

太赫兹时域光谱法具有穿透力强、相干性好、准确度高、瞬态性好和使用安全、方便等优点,适用于石油勘探与开采、易燃危险液体安检、油品识别与组分检测等领域;但该方法易受激光器稳定性和环境因素的影响,且发展得较晚,技术尚不成熟。

3 结束语

光谱检测技术因具有快速、无损、样品量需求少和准确高等优点而在石油组分分析、食用油掺伪鉴定、液体安检、火场残留易燃物检测和水中矿物油检测等领域发挥了重要作用。新时代下,光谱检测技术的发展充满了机遇和挑战。本文通过分析近年来光谱检测技术的发展,并综合考虑易燃液体检测环境的需求,认为其检测灵敏度和适用范围可通过以下三个方面来进一步提高:

1) 单一光谱检测技术在应用中具有较大的局限性,光谱法和其他光谱或非光谱技术的联用可以大大拓宽其应用范围。例如:将气相色谱-质谱(GC-

MS)技术和气相色谱-红外光谱(GC-IR)技术的联用用于热裂解汽油馏分中组分的分离和定性分析,可以较好地解决红外光谱在复杂混合物定性中存在的问题;红外光谱和拉曼光谱的联用在重质矿物油的区分检验中也起到了很好的互补作用,极大地提高了准确度。因此,光谱技术与其他技术的联用是提高其检测适用性和准确度的主要方向之一。

2) 利用化学计量法建立校正模型是光谱检测技术进行数据处理的一大难题。近年来,人工智能飞速发展,利用误差反向传播神经网络、遗传算法等能够快速有效地完成建模和相关数学运算,提高校正模型的准确度。但现有的人工智能方法仍存在缺陷,如误差反向传播神经网络易陷入局部最小和训练麻痹。将人工智能与光谱检测技术相结合,并研究更好的数据处理方法以提高光谱检测技术的稳定性和准确度将是未来重要的发展方向。

3) 光谱检测技术最突出的优点就是快速无损,特别适合在线分析。随着科技的发展以及工业生产过程监测、安全检查、环境质量检测等领域实际应用的需要,光谱检测仪呈现出向便携化、小型化发展的趋势,这对电子器件技术提出了新的要求。但是,高昂的价格限制了便携式光谱检测仪的应用范围,因此,进行光谱检测仪的轻量化研究以满足市场需求具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Allan S E, Smith B W, Anderson K A. Impact of the deepwater horizon oil spill on bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons in Gulf of Mexico coastal waters[J]. *Environmental Science Technology*, 2012, 46(4): 2033-2039.
- [2] Toraman H E, Dijkmans T, Djokic M R, et al. Detailed compositional characterization of plastic waste pyrolysis oil by comprehensive two-dimensional gas-chromatography coupled to multiple detectors[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1359: 237-246.
- [3] Onorevoli B, Machado M E, Dariva C, et al. A one-dimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography study of the oil and the bio-oil of the residual cakes from the seeds of *Crambe abyssinica* [J]. *Industrial Crops and Products*, 2014, 52: 8-16.
- [4] Biedermann M, Munoz C, Grob K. Update of on-line coupled liquid chromatography - gas chromatography for the analysis of mineral oil hydrocarbons in foods and cosmetics [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1521: 140-149.
- [5] Lopatka M, Sampat A A, Jonkers S, et al. Local Ion Signatures (LIS) for the examination of comprehensive

- two-dimensional gas chromatography applied to fire debris analysis[J]. *Forensic Chemistry*, 2017, 3: 1-13.
- [6] McKenna A M, Nelson R K, Reddy C M, et al. Expansion of the analytical window for oil spill characterization by ultrahigh resolution mass spectrometry: beyond gas chromatography [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (13): 7530-7539.
- [7] Black C, Chevallier O P, Elliott C T. The current and potential applications of ambient mass spectrometry in detecting food fraud [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 82: 268-278.
- [8] Chiaberge S, Leonardi I, Fiorani T, et al. Bio-oil from waste: a comprehensive analytical study by soft-ionization FTICR mass spectrometry [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(3): 2019-2026.
- [9] Staš M, Chudoba J, Auersvald M, et al. Application of orbitrap mass spectrometry for analysis of model bio-oil compounds and fast pyrolysis bio-oils from different biomass sources [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 124: 230-238.
- [10] Yangdai T Y, Zhang L. Research on ethanol solution detection using X-ray diffraction [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2016, 50(4): 725-731. 杨戴天, 张丽. X 射线衍射技术用于酒精检测的实验研究 [J]. *原子能科学技术*, 2016, 50(4): 725-731.
- [11] Karunathilaka S R, Kia A R F, Srigley C, et al. Nontargeted, rapid screening of extra virgin olive oil products for authenticity using near-infrared spectroscopy in combination with conformity index and multivariate statistical analyses [J]. *Journal of Food Science*, 2016, 81(10): C2390-C2397.
- [12] Jentzsch P V, Gualpa F, Ramos L A, et al. Adulteration of clove essential oil: detection using a handheld Raman spectrometer [J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2017, 33(2): 1-7.
- [13] Parker T, Limer E, Watson A D, et al. 60 MHz ¹H NMR spectroscopy for the analysis of edible oils [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2014, 57: 147-158.
- [14] Popescu R, Costinel D, Dinca O R, et al. Discrimination of vegetable oils using NMR spectroscopy and chemometrics [J]. *Food Control*, 2015, 48: 84-90.
- [15] Basri K N, Hussain M N, Bakar J, et al. Classification and quantification of palm oil adulteration via portable NIR spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 173: 335-342.
- [16] Herschel W. XIII. Investigation of the powers of the prismatic colours to heat and illuminate objects; with remarks that prove the different refrangibility of radiant heat: to which is added, an inquiry into the method of viewing the sun advantageously, with telescopes of large apertures and high magnifying powers [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1800, 90: 255-283.
- [17] Herschel W. XIV. Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the sun [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1800, 90: 284-292.
- [18] Davies T. The history of near infrared spectroscopic analysis: past, present and future “from sleeping technique to the morning star of spectroscopy” [J]. *Analisis*, 1998, 26(4): 17-19.
- [19] Itozaki H, Ono M, Ito S, et al. Portable NIR bottled liquid explosive detector [C]//Sensing for Agriculture and Food Quality and Safety VIII, April 20-21, 2016, Baltimore, Maryland, USA. [S. 1.]: International Society for Optics and Photonics, 2016, 9864: 98640F.
- [20] Itozaki H, Sato-Akaba H. Handheld detector using NIR for bottled liquid explosives [J]. *Proceedings of SPIE*, 2014, 9253: 925306.
- [21] Itozaki H, Ito S, Sato-Akaba H, et al. Liquid explosive detection using near infrared LED [J]. *Proceedings of SPIE*, 2015, 9652: 965207.
- [22] Itozaki H. Near infrared inspection technology of bottled explosive liquid in airports [J]. *NIR News*, 2020, 31(1/2): 9-15.
- [23] Correia R M, Domingos E, Cáo V M, et al. Portable near infrared spectroscopy applied to fuel quality control [J]. *Talanta*, 2018, 176: 26-33.
- [24] Sales R, da Silva N C, da Silva J P, et al. Handheld near-infrared spectrometer for on-line monitoring of biodiesel production in a continuous process [J]. *Fuel*, 2019, 254: 115680.
- [25] Douglas R K, Nawar S, Alamar M C, et al. Rapid prediction of total petroleum hydrocarbons concentration in contaminated soil using vis-NIR spectroscopy and regression techniques [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616/617: 147-155.
- [26] Huang L X, Li D P, Wu F, et al. Near infrared multi-spectral imaging system for flammable liquid detection [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2018, 30(1): 30019001. 黄立贤, 李大鹏, 吴凡, 等. 近红外光谱成像系统在液体安检中的应用 [J]. *强激光与粒子束*, 2018, 30 (1): 30019001.
- [27] Balabin R M, Safieva R Z. Biodiesel classification by base stock type (vegetable oil) using near infrared spectroscopy data [J]. *Analytica Chimica Acta*,

- 2011, 689(2): 190-197.
- [28] Cayuela J A, García J F. Nondestructive measurement of squalene in olive oil by near infrared spectroscopy[J]. LWT, 2018, 88: 103-108.
- [29] da Costa G B, Fernandes D D S, Gomes A A, et al. Using near infrared spectroscopy to classify soybean oil according to expiration date[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 539-543.
- [30] Picouet P A, Gou P, Hyypiö R, et al. Implementation of NIR technology for at-line rapid detection of sunflower oil adulterated with mineral oil [J]. Journal of Food Engineering, 2018, 230: 18-27.
- [31] Mendes T O, Rocha R A, Porto B L S, et al. Quantification of extra-virgin olive oil adulteration with soybean oil: a comparative study of NIR, MIR, and Raman spectroscopy associated with chemometric approaches[J]. Food Analytical Methods, 2015, 8 (9): 2339-2346.
- [32] Yuan J J, Wang C Z, Chen H X, et al. Identification and detection of adulterated *Camellia oleifera* Abel. oils by near infrared transmittance spectroscopy[J]. International Journal of Food Properties, 2016, 19 (2): 300-313.
- [33] Hussain M N, Khir M F A, Hisham M H, et al. Feasibility study of detecting canola oil adulteration with palm oil using NIR spectroscopy and multivariate analysis[C]//Proceedings of International Conference on Information, Communication Technology and System (ICTS), September, 24, 2014, Surabaya, Indonesia. New York: IEEE Press, 2014: 111-114.
- [34] Paiva E M, Rohwedder J J R, Pasquini C, et al. Quantification of biodiesel and adulteration with vegetable oils in diesel/biodiesel blends using portable near-infrared spectrometer[J]. Fuel, 2015, 160: 57-63.
- [35] Alves J C L, Poppi R J. Quantification of conventional and advanced biofuels contents in diesel fuel blends using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration[J]. Fuel, 2016, 165: 379-388.
- [36] Zhu T, Liu Y, Wu J, et al. Development and application of spatially offset Raman spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39 (4): 997-1004.
朱婷, 刘洋, 吴军, 等. 空间偏移拉曼光谱技术的发展及应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(4): 997-1004.
- [37] Asiala S M, Shand N C, Faulds K, et al. Surface-enhanced, spatially offset Raman spectroscopy (SESORS) in tissue analogues [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(30): 25488-25494.
- [38] Jiménez-Sanchidrián C, Ruiz J R. Use of Raman spectroscopy for analyzing edible vegetable oils [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2016, 51(5): 417-430.
- [39] Hu R, He T, Zhang Z W, et al. Safety analysis of edible oil products via Raman spectroscopy [J]. Talanta, 2019, 191: 324-332.
- [40] Tiryaki G Y, Ayvaz H. Quantification of soybean oil adulteration in extra virgin olive oil using portable Raman spectroscopy[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2017, 11(2): 523-529.
- [41] de Lima T K, Musso M, Menezes D B. Using Raman spectroscopy and an exponential equation approach to detect adulteration of olive oil with rapeseed and corn oil [J]. Food Chemistry, 2020, 333: 127454.
- [42] Georgouli K, Martinez del Rincon J, Koidis A. Continuous statistical modelling for rapid detection of adulteration of extra virgin olive oil using mid infrared and Raman spectroscopic data[J]. Food Chemistry, 2017, 217: 735-742.
- [43] Li Y P, Fang T, Zhu S Q, et al. Detection of olive oil adulteration with waste cooking oil via Raman spectroscopy combined with iPLS and SiPLS [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 189: 37-43.
- [44] Huang F R, Li Y P, Guo H X, et al. Identification of waste cooking oil and vegetable oil via Raman spectroscopy [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2016, 47(7): 860-864.
- [45] Loeffen P W, Maskall G, Bonthron S, et al. The performance of spatially offset Raman spectroscopy for liquid explosive detection [C] // Optics and Photonics for Counterterrorism, Crime Fighting, and Defence XII, September 26-27, 2016, Edinburgh, United Kingdom. [S. l.]: International Society for Optics and Photonics, 2016, 9995: 99950D.
- [46] Wang Q Y, Li Z G, Ma Z H, et al. Real time monitoring of multiple components in wine fermentation using an on-line auto-calibration Raman spectroscopy [J]. Sensors and Actuators B, 2014, 202: 426-432.
- [47] Chen W G, Gu Z L, Zou J X, et al. Analysis of furfural dissolved in transformer oil based on confocal laser Raman spectroscopy [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(2): 915-921.
- [48] Milanez K D T M, Nóbrega T C A, Nascimento D S, et al. Multivariate modeling for detecting adulteration of extra virgin olive oil with soybean oil using fluorescence and UV-Vis spectroscopies: a preliminary approach [J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 85: 9-15.

- [49] Uncu O, Ozen B. A comparative study of mid-infrared, UV-visible and fluorescence spectroscopy in combination with chemometrics for the detection of adulteration of fresh olive oils with old olive oils[J]. *Food Control*, 2019, 105: 209-218.
- [50] Ok S. Detection of olive oil adulteration by low-field NMR relaxometry and UV-Vis spectroscopy upon mixing olive oil with various edible oils[J]. *Grasas y Aceites*, 2017, 68(1): 173.
- [51] Shimamoto G G, Tubino M. Alternative methods to quantify biodiesel in standard diesel-biodiesel blends and samples adulterated with vegetable oil through UV-Visible spectroscopy[J]. *Fuel*, 2016, 186: 199-203.
- [52] Yu G W, Liu Y, Wang M M, et al. Ultraviolet spectroscopic identification of refined waste rapeseed oil[J]. *Food Science*, 2019, 40(20): 311-317.
余盖文, 刘晔, 王明明, 等. 复炼菜籽废油的紫外光谱辨识指标[J]. *食品科学*, 2019, 40(20): 311-317.
- [53] Bumrah G S, Sarin R K, Sharma R M. Derivative ultraviolet spectrophotometry: a rapid, screening tool for the detection of petroleum products residues in fire debris samples[J]. *Malaysian Journal of Forensic Sciences*, 2016, 7(1): 17-26.
- [54] Cao C P, Hao S G, Luo N N, et al. Authentication and analysis of olive oil based on stimulated Brillouin scattering and UV-visible absorption spectrum [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(9): 0911016.
曹晨鹏, 郝仕国, 罗宁宇, 等. 基于受激布里渊散射及紫外-可见吸收光谱的橄榄油等级鉴别与分析[J]. *中国激光*, 2018, 45(9): 0911016.
- [55] Bakar N A, Abu-Siada A, Islam S, et al. A new technique to measure interfacial tension of transformer oil using UV-Vis spectroscopy[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2015, 22(2): 1275-1282.
- [56] Bakar N A, Abu-Siada A. A novel method of measuring transformer oil interfacial tension using UV-Vis spectroscopy[J]. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2016, 32(1): 7-13.
- [57] Liu J, Pan T J, Zhang Z Y. Incremental support vector machine combined with ultraviolet-visible spectroscopy for rapid discriminant analysis of red wine[J]. *Journal of Spectroscopy*, 2018, 2018: 1-5.
- [58] Bayona J M, Domínguez C, Albaigés J. Analytical developments for oil spill fingerprinting[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2015, 5: 26-34.
- [59] Conmy R N, Coble P G, Farr J, et al. Submersible optical sensors exposed to chemically dispersed crude oil: wave tank simulations for improved oil spill monitoring[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(3): 1803-1810.
- [60] D'Sa E J, Overton E B, Lohrenz S E, et al. Changing dynamics of dissolved organic matter fluorescence in the northern gulf of Mexico following the deepwater horizon oil spill [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(10): 4940-4950.
- [61] Kim M, Yim U H, Hong S H, et al. Hebei Spirit oil spill monitored on site by fluorometric detection of residual oil in coastal waters off Taean, Korea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010, 60(3): 383-389.
- [62] Liu D Q, Luan X N, Guo J J, et al. A small LIF remote detection system for port oil spill monitoring [J]. *Marine Sciences*, 2018, 42(1): 65-69.
刘德庆, 栾晓宁, 郭金家, 等. 一种面向港口溢油监测的小型激光荧光遥测系统[J]. *海洋科学*, 2018, 42(1): 65-69.
- [63] Li X L, Chen Y H, Li J, et al. Time-resolved fluorescence spectroscopy of oil spill detected by ocean lidar [C] // *Optical Measurement Technology and Instrumentation*, May, 9-11, 2016, Beijing, China. [S. l.]: International Society for Optics and Photonics, 2016, 10155: 101550Q.
- [64] Liu K Y, George S C, Lu X S, et al. Innovative fluorescence spectroscopic techniques for rapidly characterising oil inclusions[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 72: 34-45.
- [65] Xu J, Liu X F, Wang Y T. A detection method of vegetable oils in edible blended oil based on three-dimensional fluorescence spectroscopy technique[J]. *Food Chemistry*, 2016, 212: 72-77.
- [66] Gu H Y, Sun Y H, Liu S L, et al. A feasibility study of the rapid evaluation of oil oxidation using synchronous fluorescence spectroscopy [J]. *Food Analytical Methods*, 2018, 11(12): 3464-3470.
- [67] Markechová D, Májek P, Sádecká J. Fluorescence spectroscopy and multivariate methods for the determination of brandy adulteration with mixed wine spirit[J]. *Food Chemistry*, 2014, 159: 193-199.
- [68] Guzmán E, Baeten V, Pierna J A F, et al. Evaluation of the overall quality of olive oil using fluorescence spectroscopy [J]. *Food Chemistry*, 2015, 173: 927-934.
- [69] Sádecká J, Jakubíková M, Májek P, et al. Classification of plum spirit drinks by synchronous fluorescence spectroscopy [J]. *Food Chemistry*, 2016, 196: 783-790.
- [70] Chen Z 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): 013004.
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): 013004.
- [71] Kong D M, Li Y M, Cui Y Y, et al. Application in identification of adulterated sesame oil for three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with wavelet compression and APTLD [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(3): 0330004.
孔德明, 李雨蒙, 崔耀耀, 等. 结合小波压缩和 APTLD 的三维荧光光谱技术在掺伪芝麻油鉴别中的应用[J]. *光学学报*, 2019, 39(3): 0330004.
- [72] Zuo Z L, Zhao N J, Meng D S, et al. Identification of petroleum organic matter in soil based on three-dimensional fluorescence spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(22): 222601.
左兆陆, 赵南京, 孟德硕, 等. 基于三维荧光光谱的土壤中石油类有机物分类识别[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(22): 222601.
- [73] Zhang L J, Huang X D, Wang C Y, et al. Insight into polycyclic aromatic hydrocarbons in unconventional oil via concentration-resolved fluorescence spectroscopy coupled with data mining techniques [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(8): 7206-7215.
- [74] Tang Y H, Liu Q S, Meng L, et al. Study on the concentration of mineral oil in water by online intelligent detection based on fluorescence spectrum [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(2): 424-428.
唐远河, 刘青松, 蒙磊, 等. 荧光光谱智能监测水中矿物油浓度的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(2): 424-428.
- [75] Yin M, Tang S F, Tong M M. The application of terahertz spectroscopy to liquid petrochemicals detection: a review [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2016, 51(5): 379-396.
- [76] Yin M, Tang S F, Tong M M. Identification of edible oils using terahertz spectroscopy combined with genetic algorithm and partial least squares discriminant analysis [J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(13): 2794-2798.
- [77] Liu W, Liu C, Yu J, et al. Discrimination of geographical origin of extra virgin olive oils using terahertz spectroscopy combined with chemometrics [J]. *Food Chemistry*, 2018, 251: 86-92.
- [78] Nie M T, Xu D G, Wang Y Y, et al. Investigation on characteristics of edible oil spectra with terahertz time-domain attenuated total reflection spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(7): 2016-2020.
聂美彤, 徐德刚, 王与焯, 等. 基于衰减全反射式太赫兹时域光谱技术的食用油光谱特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(7): 2016-2020.
- [79] Zhan H L, Wu S X, Bao R M, et al. Qualitative identification of crude oils from different oil fields using terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Fuel*, 2015, 143: 189-193.
- [80] Zhan H L, Zhao K, Zhao H, et al. The spectral analysis of fuel oils using terahertz radiation and chemometric methods [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49(39): 395101.
- [81] Zhan H L, Chen M X, Zhao K, et al. The mechanism of the terahertz spectroscopy for oil shale detection [J]. *Energy*, 2018, 161: 46-51.
- [82] Tan X H, Huang S S, Zhong Y H, et al. Detection and identification of flammable and explosive liquids using THz time-domain spectroscopy with principal component analysis algorithm [C] // 2017 10th UK-Europe-China Workshop on Millimetre Waves and Terahertz Technologies (UCMMT), September 11-13, 2017, Liverpool, United Kingdom. New York: IEEE Press, 2017: 1-4.
- [83] Krumbholz N, Jansen C, Scheller M, et al. Handheld terahertz spectrometer for the detection of liquid explosives [J]. *Proceedings of SPIE*, 2009, 7485: 748504.