

基于交替惩罚三线性分解的混合油液油种成分的检测

孔德明¹, 张春祥¹, 崔耀耀^{2*}, 李雨蒙¹, 王书涛¹

¹燕山大学电气工程学院, 河北 秦皇岛 066004;

²燕山大学信息科学与工程学院, 河北 秦皇岛 066004

摘要 将三维荧光探测技术与交替惩罚三线性分解算法相结合, 提出一种用于混合油液中油种成分检测的方法。首先利用 FLS920 型荧光光谱仪采集拟进行成分检测的混合油液(航空煤油和润滑油)在不同体积比配制条件下的 20 个样本的三维荧光光谱数据, 利用 Delaunay 插值法对所获得的三维荧光光谱数据进行校正; 然后利用核一致函数确定交替惩罚三线性分解算法解析三维荧光光谱数据时所需的组分数; 最后利用均方根误差和相关系数矩阵, 对交替惩罚三线性分解算法解析三维荧光光谱数据的效果进行评价。结果表明: 在经交替惩罚三线性分解算法解析得到的均方根误差和相关系数矩阵中, 非对角线上的元素值均满足所设阈值 0.05 和 0.95 的要求; 在解决三维荧光光谱严重重叠的问题上, 交替惩罚三线性分解算法优于平行因子算法, 达到了对混合油液中油种成分快速检测的目的。

关键词 光谱学; 油种检测; 交替惩罚三线性分解; 三维荧光光谱

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.1130005

Detection of Oil Species in Mixed Oil Based on Alternating Penalty Trilinear Decomposition

Kong Deming¹, Zhang Chunxiang¹, Cui Yaoyao^{2*}, Li Yumeng¹, Wang Shutao¹

¹School of Electrical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China;

²School of Information Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China

Abstract Based on the combination of the three-dimensional fluorescence detection technique and the alternating penalty trilinear decomposition algorithm, a method is proposed to detect oil species in mixed oils. First, three-dimensional fluorescence spectra of 20 samples of the mixed oil (jet fuel and lube) with different volume ratios are obtained by the FLS920 fluorescence spectrometer, and calibrated by the Delaunay interpolation method. Then, the number of components required for the alternating penalty trilinear decomposition algorithm to analyze three-dimensional fluorescence spectra is determined by the core consistency function. Finally, the effectiveness of the alternating penalty trilinear decomposition algorithm in analyzing three-dimensional fluorescence spectra is evaluated by the root mean square error and the correlation coefficient matrix. The results show that both of the root mean square error and the non-diagonal elements in the correlation coefficient matrix meet the threshold requirements of 0.05 and 0.95, which are obtained by the alternating penalty trilinear decomposition algorithm. As for the solution of the serious overlapping problem of three-dimensional fluorescence spectra, the alternating penalty trilinear decomposition algorithm is superior to the parallel factor algorithm. The purpose of rapid detection of oil species in mixed oils can be achieved by the alternating penalty trilinear decomposition algorithm.

Key words spectroscopy; oil species detection; alternating penalty trilinear decomposition; three-dimensional fluorescence spectrum

OCIS codes 300.2530; 300.6170; 070.4790; 300.6280

1 引言

近年来,随着全球经济的迅速发展,海洋上空的

交通运输更加繁忙,旅客、货物的运输量与飞机的需求量呈现持续增长的态势。而海上恶劣的天气条件及飞机机械故障等因素可能会导致飞机的偶发性失

收稿日期: 2018-04-20; 修回日期: 2018-06-12; 录用日期: 2018-06-18

基金项目: 国家自然科学基金(61501394, 61771419)、河北省自然科学基金(F2016203155)

* E-mail: cuiyaoyao@stumail.ysu.edu.cn

事,造成严重的人员伤亡和财产损失,因此对海上失事飞机的搜救已成为世界各国不断加大投入研究的课题。众所周知,在飞机于海面失事的过程中,机体内的航空煤油与润滑油等油液会溢出机体,漂浮在海面上。如果可以对漂浮于海面上的疑似油液进行有效的检测和辨识,就可对该实际溢油源的性质加以判断,从而为下一步工作提供必要的技术支撑。因此,研究一种快速、高效的混合油液中油种成分的检测手段,对于海上搜救具有重要的现实意义。

目前,对混合油液中油种成分进行检测的方法主要有荧光光谱法^[1]、红外光谱法^[2]、气相色谱法^[3]、气相色谱-质谱法^[4]等。红外光谱法提供的信息较少,且检测精度易受环境和样本温度的影响^[5];气相色谱法可提供精确的样本组分信息,但其所测组分容易受风化的影响,在实际使用中的检测误差较大^[6];气相色谱-质谱法受风化程度的影响较小,但检测过程较繁琐,耗时较长,无法进行在线检测^[7];荧光光谱法具有灵敏度高、选择性好、操作简便,以及可用于多组分混合物成分检测等优点^[8]。鉴于此,本文采用荧光光谱法对航空煤油和润滑油的混合油液样本进行荧光特性分析。石油类物质的荧光光谱由多种多环芳烃的荧光光谱叠加而成,采用传

统的化学方法检测其混合油液样本的油种成分比较困难^[9],但是可利用二阶校正法具有的“数学分离”代替“物理或化学分离”的优势来加以解析^[10]。二阶校正法与三维荧光光谱分析技术相结合可以实现多组分混合物的检测,该项技术具有广阔的应用前景。

本文利用 FLS920 型稳态荧光光谱仪测定 20 个航空煤油和润滑油混合油液样本的荧光光谱,并在保证不丢失荧光光谱信息的前提下进行激发和发射校正,以有效剔除实验仪器光谱特性带来的干扰;利用交替惩罚三线性分解 (APTLD) 算法和平行因子算法对航空煤油和润滑油混合油液样本检测的结果进行对比分析,以验证 APTLD 算法是否具有更优的检测能力。

2 混合油液中油种成分检测过程的实现

2.1 检测策略

快速、准确地检测混合油液中油种成分的关键在于获取被测混合油液样本的三维荧光光谱数据,并对其进行有效的分析和处理。处理过程的具体流程如图 1 所示,即分为 5 个步骤:样本荧光光谱数据的获取、原始荧光光谱数据的校正、组分数估计、三维荧光光谱数据算法处理、荧光光谱曲线的拟合和分析。

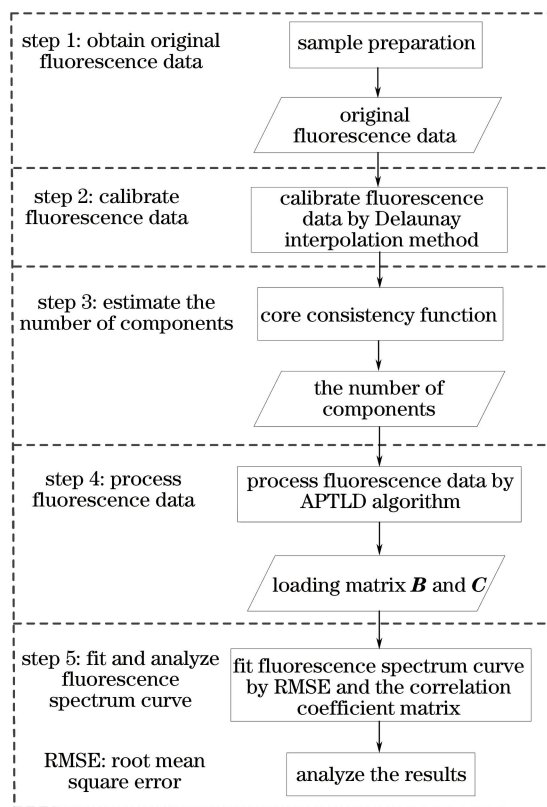


图 1 混合油液中油种成分检测流程图

Fig. 1 Flow chart of oil species detection in mixed oil

2.2 检测基本原理

2.2.1 三线性分解模型

在进行荧光分析时,在选定的 I 个激发波长、 J 个发射波长范围内,对 K 个样本进行扫描,可以得到一个 $I \times J \times K$ 型的三维响应数阵 \mathbf{X} 。三维响应数阵 \mathbf{X} 的分解实现过程可由三线性分解模型^[11]表示,即

$$x_{ijk} = \sum_{n=1}^N a_{in} b_{jn} c_{kn} + e_{ijk}, \quad (1)$$

式中: $i=1, 2, \dots, I; j=1, 2, \dots, J; k=1, 2, \dots, K$;

N 为体系中有荧光贡献的总组分数; x_{ijk} 为三维响应数阵 \mathbf{X} 中的元素(i, j, k),表示第 k 个样本在第 i 个激发波长、第 j 个发射波长时的荧光强度; a_{in} 为相对激发光谱阵 $\mathbf{A}_{I \times N}$ 中的元素(i, n); b_{jn} 为相对发射光谱阵 $\mathbf{B}_{J \times N}$ 中的元素(j, n); c_{kn} 为相对浓度阵 $\mathbf{C}_{K \times N}$ 中的元素(k, n); e_{ijk} 为三维残差阵 $\mathbf{E}_{I \times J \times K}$ 中的元素(i, j, k)。对所得三维响应数阵 \mathbf{X} 进行分解,可以得到具有清晰物理意义的唯一解 \mathbf{A} 、 \mathbf{B} 和 \mathbf{C} 。三线性分解模型的图形表示如图 2 所示,其中 \mathbf{G} 为三维核矩阵。

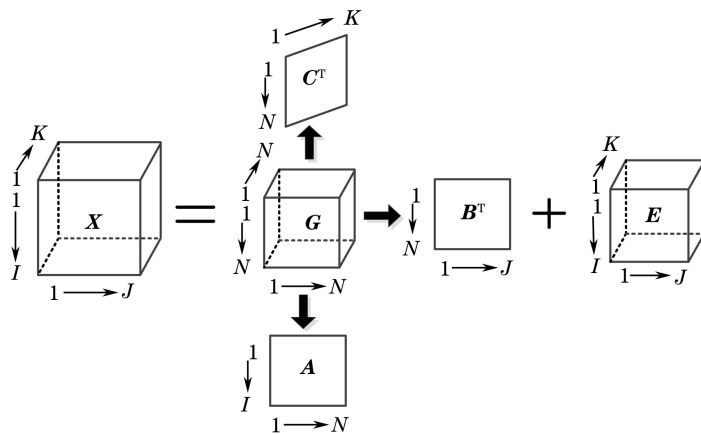


图 2 三线性分解模型

Fig. 2 Trilinear decomposition model

2.2.2 核一致诊断法

核一致诊断法是基于三线性分解模型的化学秩估计方法。利用核一致函数计算经 Tucker 3 模型处理后的核心阵与理想情况下取正确组分数时的核心阵(对角元素为 1,其他元素为 0)之间的拟合程度,即核一致值,对体系的组分数进行估计。核一致函数^[12]为

$$100 \left[1 - \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N (g_{ijk} - t_{ijk})^2}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N t_{ijk}^2} \right], \quad (2)$$

式中: g_{ijk} 为 Tucker 3 模型中核心阵的元素; t_{ijk} 为理想情况下取正确组分数时核心阵的元素。在实际应用中,一般选取核一致值不小于最大值的 60% 作为体系的组分数估计结果。

2.2.3 APTLD 算法

APTLD 算法利用交替惩罚限制和交替最小二乘原理对 3 个不同的交替惩罚残差(AP 残差)同时进行最小化,从而实现三线性分解^[13]。APTLD 算法的迭代过程如下。

1) 初始化载荷矩阵 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 。

2) 计算载荷矩阵

$$\mathbf{C} = \left\{ \sum_{j=1}^J \{ \mathbf{A} + p (\mathbf{A}^T)^+ \text{diag}[1./\text{diagm}(\mathbf{B}^T \mathbf{B})] \} \text{diag}(\mathbf{b}_j) + p \sum_{i=1}^I \mathbf{X}_i^T (\mathbf{B}^+)^T \text{diag}[1./\text{diagm}(\mathbf{A}^T \mathbf{A})] \text{diag}(\mathbf{a}_i) \right\} \cdot \left\{ \sum_{j=1}^J \text{diag}(\mathbf{b}_j) \{ \mathbf{A}^T \mathbf{A} + p \text{diag}[1./\text{diagm}(\mathbf{B}^T \mathbf{B})] \} \text{diag}(\mathbf{b}_j) + p \sum_{j=1}^J \text{diag}[1./\text{diagm}(\mathbf{A}^T \mathbf{A})] [\text{diag}(\mathbf{a}_i)]^2 \right\}^+, \quad (3)$$

式中: p 为惩罚因子; \mathbf{b}_j 为矩阵 $\mathbf{B}_{J \times N}$ 的第 j 行元素矢量; \mathbf{X}_i 为三维响应数阵 \mathbf{X} 的第 i 个水平面矩阵; \mathbf{a}_i 为矩阵 $\mathbf{A}_{I \times N}$ 的第 i 行元素矢量; 上标 + 为广义逆; diag 为将矢量对角化; diagm 为取矩阵对角元素化为一列向量。

3) 计算载荷矩阵 \mathbf{A} , 并对其进行归一化。 \mathbf{A} 的表达式为

$$\mathbf{A} = \left\{ \sum_{k=1}^K \mathbf{X}_k \{ \mathbf{B} + q (\mathbf{B}^T)^+ \text{diag}[1./\text{diagm}(\mathbf{C}^T \mathbf{C})] \} \text{diag}(\mathbf{c}_k) + q \sum_{k=1}^K \mathbf{X}_j^T (\mathbf{C}^+)^T \text{diag}(1./\text{diagm}(\mathbf{B}^T \mathbf{B})) \text{diag}(\mathbf{b}_j) \right\} \cdot \left\{ \sum_{k=1}^K \text{diag}(\mathbf{c}_k) \{ \mathbf{B}^T \mathbf{B} + q \text{diag}[1./\text{diagm}(\mathbf{C}^T \mathbf{C})] \} \text{diag}(\mathbf{c}_k) + q \sum_{j=1}^J \text{diag}[1./\text{diagm}(\mathbf{B}^T \mathbf{B})] [\text{diag}(\mathbf{b}_j)]^2 \right\}^+, \quad (4)$$

式中: \mathbf{X}_k 为三维响应数阵 \mathbf{X} 的第 k 个水平面矩阵; q 为惩罚因子; \mathbf{X}_j 为三维响应数阵 \mathbf{X} 的第 j 个水平面矩阵; \mathbf{c}_k 为矩阵 $\mathbf{C}_{K \times N}$ 的第 k 行元素矢量。

4) 计算载荷矩阵 \mathbf{B} , 并对其进行归一化。 \mathbf{B} 的表达式为

$$\mathbf{B} = \left\{ \sum_{i=1}^I \mathbf{X}_i \{ \mathbf{C} + r (\mathbf{C}^T)^+ \text{diag}[1./\text{diagm}(\mathbf{A}^T \mathbf{A})] \} \text{diag}(\mathbf{a}_i) + r \sum_{k=1}^K \mathbf{X}_j^T (\mathbf{A}^+)^T \text{diag}(1./\text{diagm}(\mathbf{C}^T \mathbf{C})) \text{diag}(\mathbf{c}_k) \right\} \cdot \left\{ \sum_{i=1}^I \text{diag}(\mathbf{a}_i) \{ \mathbf{C}^T \mathbf{C} + r \text{diag}[1./\text{diagm}(\mathbf{A}^T \mathbf{A})] \} \text{diag}(\mathbf{a}_i) + r \sum_{k=1}^K \text{diag}[1./\text{diagm}(\mathbf{C}^T \mathbf{C})] [\text{diag}(\mathbf{c}_k)]^2 \right\}^+, \quad (5)$$

式中: r 为惩罚因子。

5) 返回步骤 3), 依次迭代, 直至满足收敛条件:

$$| [S_{\text{SSR}(m)} - S_{\text{SSR}(m-1)}] / S_{\text{SSR}(m-1)} | \leq 10^{-6}, \quad (6)$$

式中: SSR 为残差元素平方和; m 为迭代次数。

6) 输出载荷矩阵 \mathbf{A} 、 \mathbf{B} 和 \mathbf{C} 。

2.2.4 评价标准

评价标准能反映所用算法分析结果的优劣, 均方根误差 (RMSE) 和相关系数矩阵中非对角线元素值 R 的计算公式分别为

$$e_{\text{RMSE}} = \sqrt{(y_{\text{mixed}} - y_{\text{pure}})^2 / m'}, \quad (7)$$

$$R = C(1, 2) / \sqrt{C(1, 1)C(2, 2)}, \quad (8)$$

式中: y_{mixed} 和 y_{pure} 分别为混合油液、纯油液经算法分解后的载荷矩阵 \mathbf{B} 、 \mathbf{C} 中的光谱数据; m' 为载荷矩阵 \mathbf{B} 、 \mathbf{C} 中光谱数据的个数; R 为相关系数矩阵中非对角线上的元素值; $C(i, j)$ 为矩阵 (\mathbf{f}, \mathbf{g}) 协方差矩阵中的元素, 其中 \mathbf{f} 为混合油液经算法分解后的载荷矩阵 \mathbf{B} 、 \mathbf{C} 构成的矩阵, \mathbf{g} 为纯油液经算法分解后的载荷矩阵 \mathbf{B} 、 \mathbf{C} 构成的矩阵。

3 实 验

3.1 仪器设备

采用英国 Edinburgh Instruments 公司的 FLS920 型稳态荧光光谱仪测定实验样本的荧光光谱数据, 光谱波长响应范围为 200~900 nm, 分辨率可达 0.1 nm。该光谱仪配有制冷器, 用来降低探测器的热噪声, 液氮制冷范围为 77~320 K, 激发光源采用 450 W 氙灯, 信噪比为 6000:1。所有实验均在室温下进行; 激发与发射端狭缝的宽度为 0.44 mm;

设定激发波长范围为 300~580 nm, 发射波长范围为 320~600 nm, 步长均为 10 nm; 发射起始波长滞后激发起始波长 20 nm, 目的是避免瑞利散射的干扰。

3.2 样本与配制

实验样本为航空煤油、润滑油。在实验设计中, 配制 20 个不同体积比的航空煤油和润滑油混合油液样本。按照表 1 所示的体积比, 使用精密移液枪分别吸取相应体积的航空煤油和润滑油, 并将它们置于烧杯中, 经充分混合后, 将混合油液移入比色皿中, 待测定。

4 结果与讨论

4.1 光谱分析

在实验过程中, 测量仪器的特性使得测量得到的荧光光谱皆为表观光谱, 即未校正过的荧光光谱。因此, 为了尽可能提高最终结果的精度, 需要对光谱仪直接测量得到的光谱进行激发和发射校正。航空煤油和润滑油在校正前后的三维荧光光谱图和等高线图分别如图 3 和图 4 所示, 其中 E_x 、 E_m 分别为激发波长和发射波长。由图 3 和图 4 中航空煤油和润滑油的荧光光谱信息可知: 航空煤油的最佳激发波长和发射波长分别为 320 nm 和 340 nm, 润滑油的最佳激发波长和发射波长分别为 470 nm 和 530 nm; 经激发和发射校正后, 一些强度较弱的假峰得以去除, 并使部分被掩盖的光谱信息凸显出来, 明显消除了测量仪器本身对荧光光谱产生的干扰。

表 1 混合油液中航空煤油和润滑油的配比
Table 1 Ratio of jet fuel to lube in mixed oil

Sample number	Volume of jet fuel /mL	Volume of lube /mL	Sample number	Volume of jet fuel /mL	Volume of lube /mL
1	3.00	0	11	2.70	0.30
2	2.97	0.03	12	2.40	0.60
3	2.94	0.06	13	2.10	0.90
4	2.91	0.09	14	1.80	1.20
5	2.88	0.12	15	1.50	1.50
6	2.85	0.15	16	1.20	1.80
7	2.82	0.18	17	0.90	2.10
8	2.79	0.21	18	0.60	2.40
9	2.76	0.24	19	0.30	2.70
10	2.73	0.27	20	0	3.00

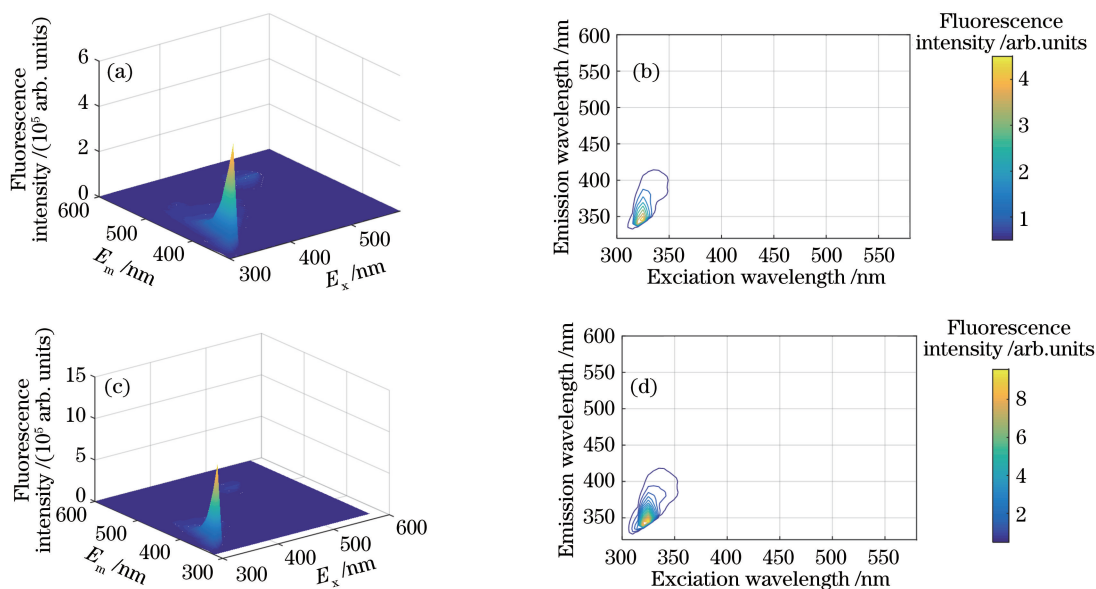


图 3 校正前后航空煤油的三维荧光光谱和等高线图。(a)校正前的三维荧光光谱；(b)校正前的等高线图；(c)校正后的三维荧光光谱；(d)校正后的等高线图

Fig. 3 Three-dimensional fluorescence spectra and contour maps of jet fuel before and after calibration. (a) Three-dimensional fluorescence spectrum before calibration; (b) contour map before calibration; (c) three-dimensional fluorescence spectrum after calibration; (d) contour map after calibration

4.2 组分数估计

在三线性分解模型建立过程中,组分数的准确估计是定性分析的关键。在本实验中,对所测得的前 20 个混合油液样本的荧光光谱数据进行激发和发射校正后,可构成 $29 \times 29 \times 20$ 型三维响应数阵 \mathbf{X} , 然后利用核一致函数对该三维响应数阵 \mathbf{X} 进行组分数估计。航空煤油和润滑油混合油液样本的核一致值、残差平方和随组分数的变化如图 5 所示。当选取的组分数大于正确的组分数时,核一致值接

近于 0 或为负数;当所选取的组分数小于或等于正确的组分数时,核一致值等于 1 或接近于 1。由图 5(a)可知:当组分数为 1 或 2 时,核一致值为 1;当组分数大于 2 时,核一致值开始减小,偏离了三线性分解的模型。由图 5(b)可知,组分数为 2 时的残差平方和显著小于组分数为 1 时的残差平方和,且与组分数为 3 时的残差平方和的差别较小。结合实验样本实际所含油种成分的情况,选择算法解析三维荧光光谱数据所需的组分数为 2。

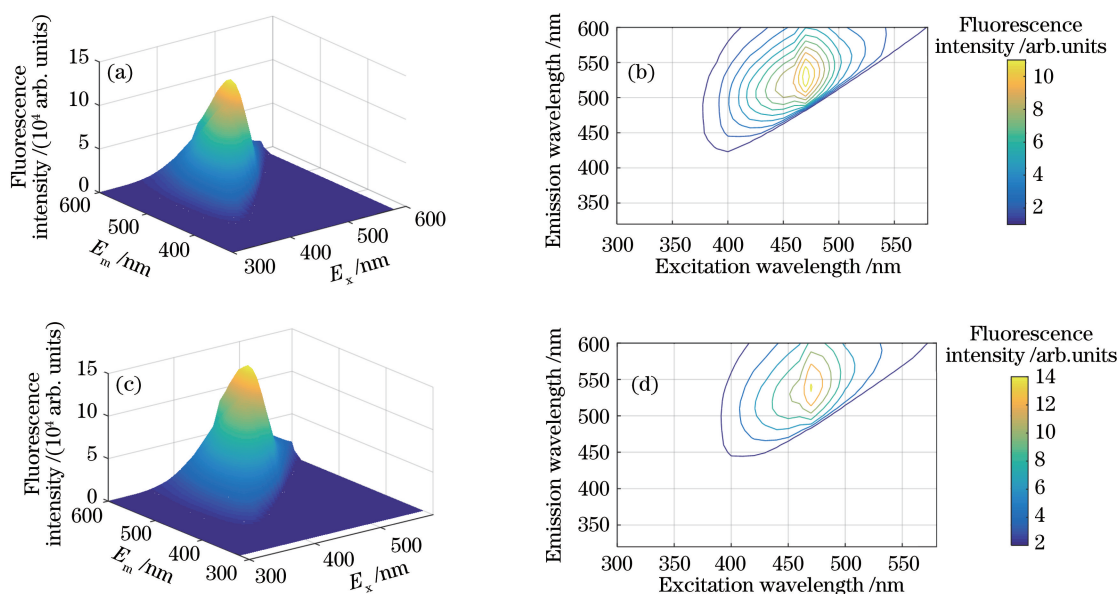


图 4 校正前后润滑油的三维荧光光谱和等高线图。(a)校正前的三维荧光光谱;
(b)校正前的等高线图;(c)校正后的三维荧光光谱;(d)校正后的等高线图

Fig. 4 Three-dimensional fluorescence spectra and contour maps of lube before and after calibration. (a) Three-dimensional fluorescence spectrum before calibration; (b) contour map before calibration; (c) three-dimensional fluorescence spectrum after calibration; (d) contour map after calibration

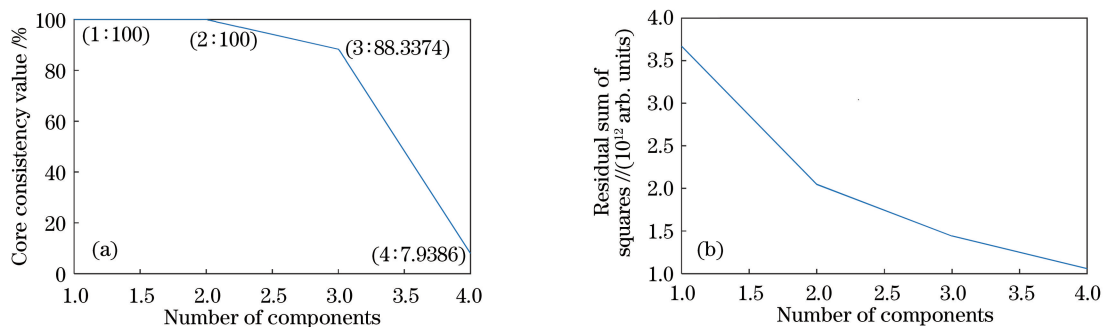


图 5 三维响应数阵 \mathbf{X} 。(a)核一致值;(b)残差平方和

Fig. 5 Three-dimensional response matrix \mathbf{X} . (a) Core consistency value; (b) residual sum of squares

4.3 对比实验分析

4.3.1 基于 APTLD 算法的混合油液中油种成分检测

航空煤油和润滑油混合油液样本的荧光光谱出现了严重重叠,如图 6 所示的样本 16 的三维荧光光谱图,很难分辨出这两个油种的荧光特征峰。为了解决荧光光谱难分辨的问题,需要借助二阶校正法具有的“二阶优势”。利用 4.2 节中分析得到的组分数,对三维响应数阵 \mathbf{X} 进行两因子分析,经 APTLD 算法解析得到的激发光谱和发射光谱如图 7 所示。其中,因子 1 为航空煤油组分,因子 2 为润滑油组分。由图 7 可知,混合油液样本解析后的荧光光谱与航空煤油、润滑油本身真实的荧光光谱的相似度

都较高,说明 APTLD 算法对混合油液中各油种均具有良好的检测能力。

4.3.2 基于平行因子算法的混合油液中油种成分的检测

对三维响应数阵 \mathbf{X} 进行两因子分析,经平行因子算法解析得到的激发和发射光谱谱图如图 8 所示,可见:在混合油液样本解析后的荧光光谱中,因子 2 与润滑油本身真实的荧光光谱的相似度较高,而因子 1 与航空煤油本身真实的荧光光谱的相似度较低。说明平行因子算法对混合油液中润滑油的检测能力与 APTLD 算法相差不大,但对航空煤油的检测能力低于 APTLD 算法。

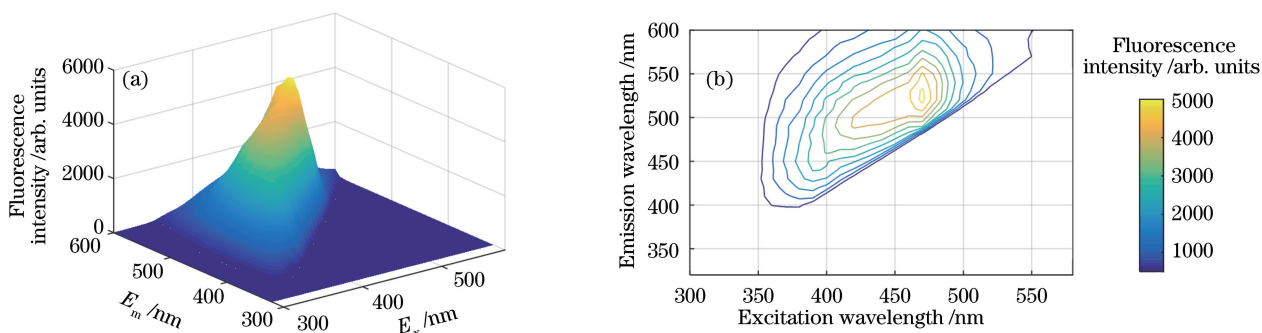


图 6 第 16 个样本的结果。(a)三维荧光光谱;(b)等高线图

Fig. 6 Result for the 16th sample. (a) Three-dimensional fluorescence spectrum; (b) contour map

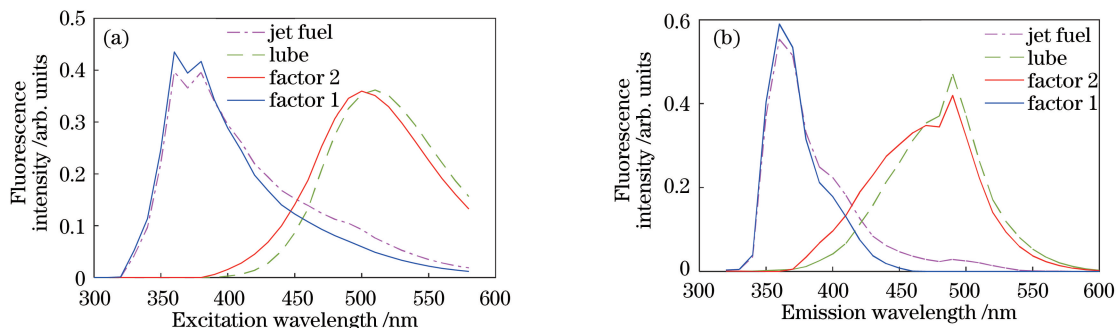


图 7 APTLD 算法解析得到的航空煤油和润滑油的结果。(a)激发光谱;(b)发射光谱

Fig. 7 Results for jet fuel and lube obtained by APTLD algorithm. (a) Excitation spectra; (b) emission spectra

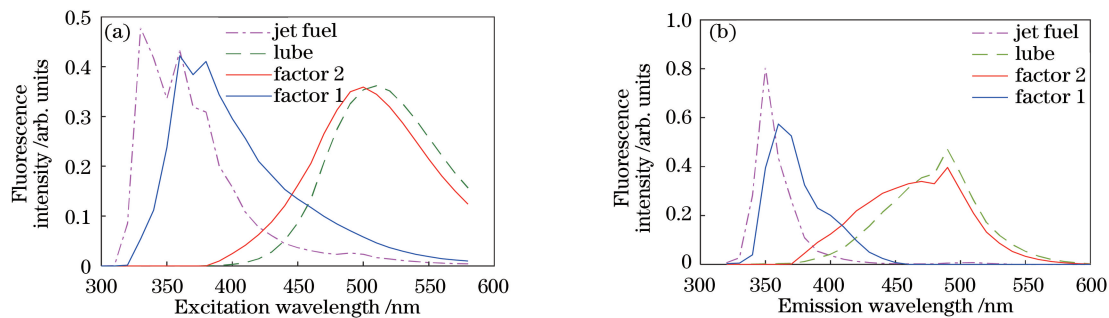


图 8 平行因子算法解析得到的航空煤油和润滑油的结果。(a)激发光谱;(b)发射光谱

Fig. 8 Results for jet fuel and lube obtained by parallel factor algorithm. (a) Excitation spectra; (b) emission spectra

4.3.3 两算法解析结果的对比分析

表 2 所示为经 APTLD 算法、平行因子算法解析后的航空煤油、润滑油纯油样本与其混合油液样本的激发、发射光谱曲线之间的 RMSE 及相关系数矩阵,其中 h_{E_x} 、 h_{E_m} 分别为航空煤油的激发、发射光谱的 RMSE 值, r_{E_x} 、 r_{E_m} 分别为润滑油的激发、发射光谱的 RMSE 值。根据数据冗余度和精度的要求,设定 RMSE 和相关系数矩阵中非对角线元素的阈值分别为 0.05 和 0.95。对于各光谱曲线之间的 RMSE 值,采用 APTLD 算法解析三维荧光光谱数据时,激发、发射光谱中航空煤油、润滑油对应光谱曲线的 RMSE 值均在阈值范围之内;采用平行因子算法解析三维荧光光谱数据时,激发、发射光谱中润

滑油对应光谱曲线的 RMSE 值均在阈值范围之内,且比同种情况下经 APTLD 算法解析后的 RMSE 值大,而航空煤油对应光谱曲线的 RMSE 值均超出所设阈值。对于各光谱曲线之间的相关系数矩阵中的非对角线元素值,采用 APTLD 算法解析三维荧光光谱数据时,航空煤油、润滑油对应光谱曲线的数值均在阈值范围之内;而采用平行因子算法解析三维荧光光谱数据时,航空煤油、润滑油对应光谱曲线的数值均小于所设阈值。

由上述分析结果可知,在检测混合油液中各油种成分的效果方面,相对于平行因子算法,APTLD 算法存在较大的优势,能够实现对混合油液中各油种成分快速检测的目的。

表 2 纯油液与混合油液光谱曲线之间的 RMSE 与相关系数矩阵

Table 2 RMSE and correlation coefficient matrix between spectral curves of pure and mixed oil

Sample	APTLD algorithm		Parallel factor algorithm	
	RMSE	Correlation coefficient matrix	RMSE	Correlation coefficient matrix
Jet fuel	$h_{E_x}=0.0223$	$\begin{bmatrix} 1.0000 & 0.9826 \\ 0.9826 & 1.0000 \end{bmatrix}$	$h_{E_x}=0.1232$	$\begin{bmatrix} 1.0000 & 0.7862 \\ 0.7862 & 1.0000 \end{bmatrix}$
	$h_{E_m}=0.0286$		$h_{E_m}=0.1249$	
Lube	$r_{E_x}=0.0265$	$\begin{bmatrix} 1.0000 & 0.9777 \\ 0.9777 & 1.0000 \end{bmatrix}$	$r_{E_x}=0.0370$	$\begin{bmatrix} 1.0000 & 0.8148 \\ 0.8148 & 1.0000 \end{bmatrix}$
	$r_{E_m}=0.0357$		$r_{E_m}=0.0497$	

5 结 论

本课题组利用三维荧光光谱技术和 APTLD 算法对混合油液中油种的成分进行了检测。研究表明,采用 APTLD 算法解析三维荧光光谱数据后,得到的 RMSE 和相关系数矩阵中非对角线上的元素值均满足所设阈值(0.05 和 0.95)的要求。在解决三维荧光光谱严重重叠的问题上,APTLD 算法优于平行因子算法,能够实现对混合油液中油种成分的快速、准确检测。本研究提供了一种二阶校正法与荧光光谱分析技术相结合的方法,为判定实际溢油源的性质提供了必要的技术支持。

参 考 文 献

- [1] Yang R J, Dong G M, Sun X S, *et al.* Feasibility of the simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on two-dimensional fluorescence correlation spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2018, 190: 342-346.
- [2] Sun T, Wu Y Q, Li X Z, *et al.* Discrimination of camellia oil adulteration by NIR spectra and subwindow permutation analysis [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(6): 0630005.
孙通, 吴宜青, 李晓珍, 等. 基于近红外光谱和子窗口重排分析的山茶油掺假检测[J]. *光学学报*, 2015, 35(6): 0630005.
- [3] Bagur-González M G, Pérez-Castaño E, Sánchez-Viñas M, *et al.* Using the liquid-chromatographic-fingerprint of sterols fraction to discriminate virgin olive from other edible oils [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1380: 64-70.
- [4] Tseng W C, Chen P S, Huang S D. Optimization of two different dispersive liquid-liquid microextraction methods followed by gas chromatography-mass spectrometry determination for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) analysis in water[J]. *Talanta*, 2014, 120: 425-432.
- [5] Han Y L. Study on the identification of oil spill fingerprints [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2008: 12-15.
- [6] 韩云利. 海上溢油的油指纹鉴定研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2008: 12-15.
- [6] Bao M T, Wen Q, Cui W L, *et al.* Chromatogram fingerprint extraction of n-alkane of six product oils and identification of them[J]. *Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition)*, 2007, 22(1): 87-90, 125.
包木太, 文强, 崔文林, 等. 六种成品油的正构烷烃色谱指纹提取与鉴别[J]. *西安石油大学学报(自然科学版)*, 2007, 22(1): 87-90, 125.
- [7] Liu M Y, Xu H Z. Rapid identification technology for oil spill sources on water [M]. Beijing: China Environmental Press, 2014: 3-6.
刘敏燕, 徐恒振. 水上溢油源快速鉴别技术[M]. 北京: 中国环境出版社, 2014: 3-6.
- [8] Yi Y, Zhou Y W, Bridgeman J, *et al.* Determination of organic pollutants in municipal sewage by three-dimensional fluorescence spectroscopy [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2017, 29(5): 37-39, 71.
易莹, 周艳伟, Bridgeman J, 等. 三维荧光光谱法测定市政污水中有机污染物[J]. *环境监测管理与技术*, 2017, 29(5): 37-39, 71.
- [9] Cheng P F, Wang Y T, Chen Z K, *et al.* The fluorescence detection of oil pollutants based on self-weighted alternating trilinear decomposition [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(7): 2162-2168.
程朋飞, 王玉田, 陈至坤, 等. 基于自加权交替三线性分解的荧光检测油类污染物[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(7): 2162-2168.
- [10] Wu H L, Li Y, Kang C, *et al.* Research progress of three-dimensional fluorescence coupled with chemical multiway calibration [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(11): 1629-1637.
吴海龙, 李勇, 康超, 等. 三维荧光化学多维校正方法研究新进展[J]. *分析化学*, 2015, 43(11): 1629-1637.
- [11] Li Y N, Wu H L, Qing X D, *et al.* The maintenance of the second-order advantage: second-order

- calibration of excitation-emission matrix fluorescence for quantitative analysis of herbicide napropamide in various environmental samples [J]. *Talanta*, 2011, 85(1): 325-332.
- [12] Bai X M, Liu T, Liu D L, *et al.* Simultaneous determination of α -asarone and β -asarone in *Acorus tatarinowii* using excitation-emission matrix fluorescence coupled with chemometrics methods[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2018, 191: 195-202.
- [13] Cai Q, Wu H L, Li Y N, *et al.* Rapid determination of α -naphthylacetic acid and indole-3-acetic acid in fruits extract by using three-dimensional fluorescence coupled with second-order calibration method [J]. *Chemistry*, 2011, 74(1): 47-53.
蔡晴, 吴海龙, 李元娜, 等. 三维荧光二阶校正法同时测定水果样中 α -萘乙酸和吲哚-3-乙酸[J]. *化学通报*, 2011, 74(1): 47-53.