

三维荧光光谱结合交替加权残差约束四线性分解算法对石油类混合油液的检测

孔德明¹, 张春祥¹, 崔耀耀^{2*}, 李雨蒙¹, 王书涛¹, 史慧超³

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
3. 北京化工大学信息科学与技术学院, 北京 100029

摘要 石油作为重要的能源和工业原料,在造福人类社会的同时,其引起的环境污染问题日益严重。因此针对混合油液快速、准确检测成为鉴别溢油来源和保护生态环境的重要内容。石油类物质一般由具有较强荧光特性的芳香烃成分及其衍生物组成,荧光光谱分析技术以其灵敏度高、分析速度快和受风化影响程度小等优点成为了混合油液检测的重要手段之一,并与二阶校正和三阶校正的各类算法相结合取得了较好的成分鉴别和浓度预测效果。但二阶校正算法普遍存在对噪声的容忍能力弱和对组分敏感、收敛速度慢等不足,限制了在实际混合油液检测中的应用。针对上述存在的问题,将三维荧光光谱技术和交替加权残差约束四线性分解(AWRCQLD)算法相结合,提出一种用于混合油液检测的新方法。首先以乙醇作为溶剂,将航空煤油和润滑油按不同浓度比配制7个校正样本、4个预测样本和3个空白样本;然后利用FLS920荧光光谱仪采集拟进行成分检测的混合油液在不同实验温度条件下共42个样本的荧光光谱数据,并通过空白扣除的方法消除散射的干扰;再利用核一致诊断法和残差分析法估计出最佳的组分数;最后分别利用AWRCQLD算法、4阶平行因子(4-PARAFAC)算法和二阶校正算法解析样本的荧光光谱数据,做出混合油液样本的定性鉴别和定量预测。研究表明,经AWRCQLD算法解析后得到的航空煤油预测样本的回收率为96.7%~102.7%、预测均方根误差为0.015 mg·mL⁻¹;润滑油预测样本的回收率为96.9%~101.7%、预测均方根误差为0.009 mg·mL⁻¹;在不同实验温度条件构建的四维响应数阵能够更为准确地测定出航空煤油和润滑油的组分浓度,其回收率更高和预测均方根误差更小,满足准确定量分析的要求;AWRCQLD算法在航空煤油和润滑油样本的荧光光谱严重重叠的情况下,较之二阶校正算法和4-PARAFAC算法,AWRCQLD算法更能够体现出三阶校正算法所具有的优势,综合预测能力更强,达到了对混合油液进行快速检测的目的。该研究提供了一种不依赖于“物理和化学分离”的快速、准确的对混合油液进行检测的“数学分离”方法,为石油类混合油液检测提供了必要的技术支持。

关键词 三维荧光光谱;三阶校正;交替加权残差约束四线性分解;混合油液检测

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)10-3129-07

引言

近年来,随着对能源需求的不断扩大,海洋运输业和石油开采业迅速发展,海上溢油事故发生的风险亦随之加大^[1]。海上溢油污染严重危害海洋生态环境,极大地影响了海洋经济的发展和海洋环境的保护,对海上溢油污染的研究

已成为世界各国不断加大投入研究的课题^[2]。而解决溢油污染问题的基础是混合油液快速、准确检测^[3]。因此,研究一种快速、高效的混合油液检测手段,对于海洋生态环境的保护具有重要的现实意义。

石油类物质由具有较强荧光特性的芳香烃成分及其衍生物组成,荧光光谱法成为检测石油类物质的重要方法^[4]。程鹏飞等利用三维荧光光谱技术结合自加权交替三线性分解算法对多种石油类物质的混合样本进行了分析,实现了对混合

收稿日期: 2018-08-30, 修订日期: 2018-12-27

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

作者简介: 孔德明, 1983年生, 燕山大学电气工程学院副教授 e-mail: demingkong@ysu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: cuiyaoyao@stumail.ysu.edu.cn

油类物质的定性定量检测^[5]。陈至坤等利用三维荧光光谱技术结合平行因子分析法对多种矿物油的混合样本进行了分析,实现了对矿物油混合物的成分识别和浓度预测^[6]。但上述方法存在对噪声的容忍能力较弱和对组分数敏感、收敛速度慢等缺点,导致在实际使用过程中的稳定性、可靠性不高。近年来发展的三阶校正各类算法,在保持二阶校正各类算法具有的“数学分离”代替“物理或化学分离”优势的基础上,能够在未知干扰和背景下,解决荧光光谱严重重叠甚至共线的问题,具有广阔的应用前景^[7-9]。

将三维荧光光谱技术与三阶校正的交替加权残差约束四线性分解(alternating weighted residue constraint quadrilinear decomposition, AWRCQLD)算法相结合,以“数学分离”的方式实现对混合溶液中各油种的成分识别和浓度预测。实验对比了 AWRCQLD 算法、4 阶平行因子(quadrilinear parallel factor analysis, 4-PARAFAC)算法和 2 种二阶校正算法分别对航空煤油和润滑油混合油液样本的解析效果,表明 AWRCQLD 算法具有更优的检测能力,达到了对航空煤油和润滑油混合油液样本进行快速定性定量分析的目的。

1 混合油液检测的基本原理

1.1 四线性分解模型

荧光光谱分析中,在选定的 I 个激发波长、 J 个发射波长范围内,对 K 个样本在 L 个不同实验条件下进行扫描,可得到一个大小为 $(I \times J \times K \times L)$ 的四维响应数阵 X_q 。四维响应数阵 X_q 的分解实现过程可由下面的四线性分解模型^[10]表示

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

其中, $i=1, 2, 3, \dots, I$; $j=1, 2, 3, \dots, J$; $k=1, 2, 3, \dots, K$; $l=1, 2, 3, \dots, L$ 。 N 是体系中有荧光贡献的总组分数; x_{ijkl} 是四维响应数阵 X_q 中的元素; a_{in} 是相对浓度矩阵 $A (I \times N)$ 中的元素; b_{jn} 是相对激发光谱阵 $B (J \times N)$ 中的元素; c_{kn} 是相对发射光谱矩阵 $C (K \times N)$ 中的元素; d_{ln} 是第四维度矩阵 $D (L \times N)$ 中的元素; e_{ijkl} 是四维残差矩阵 $E_q (I \times J \times K \times L)$ 中的元素。四线性分解模型的图形表示如图 1 所示。

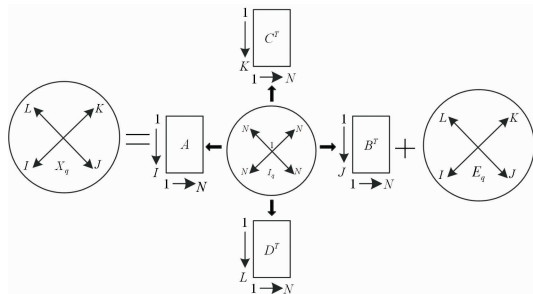


图 1 四线性分解模型

Fig. 1 Quadrilinear decomposition model

1.2 AWRCQLD 算法

AWRCQLD 算法通过将加权残差函数作为四线性分解

模型的损失函数的约束项,构建四个目标函数。实现四线性模型分解的四个目标函数如下^[11]

$$\sigma(A) = \sum_{l=1}^L \| X_{i,\dots,l}^{I \times J \times K \times L} - A \text{diag}(d_{(l)}) (C \odot B)^T \|_F^2 + \lambda_A \sum_{i=1}^L \| (X_{i,\dots,l}^{I \times J \times K \times L} ((C \odot B)^T)^+ - A \text{diag}(d_{(l)})) W_D \|_F^2 \quad (2)$$

$$\sigma(B) = \sum_{i=1}^I \| X_{i,\dots}^{J \times K \times L \times I} - B \text{diag}(a_{(i)}) (D \odot C)^T \|_F^2 + \lambda_B \sum_{i=1}^I \| (X_{i,\dots}^{J \times K \times L \times I} ((D \odot C)^T)^+ - B \text{diag}(a_{(i)})) W_A \|_F^2 \quad (3)$$

$$\sigma(C) = \sum_{j=1}^J \| X_{j,\dots}^{K \times L \times I \times J} - C \text{diag}(b_{(j)}) (A \odot D)^T \|_F^2 + \lambda_C \sum_{j=1}^J \| (X_{j,\dots}^{K \times L \times I \times J} ((A \odot D)^T)^+ - C \text{diag}(b_{(j)})) W_B \|_F^2 \quad (4)$$

$$\sigma(D) = \sum_{k=1}^K \| X_{\dots,k}^{L \times I \times J \times K} - D \text{diag}(c_{(k)}) (B \odot A)^T \|_F^2 + \lambda_D \sum_{k=1}^K \| (X_{\dots,k}^{L \times I \times J \times K} ((B \odot A)^T)^+ - D \text{diag}(c_{(k)})) W_C \|_F^2 \quad (5)$$

其中,式(2)中 $X_{i,\dots,l}^{I \times J \times K \times L}$ 是将四维响应数阵 X_q 部分拓展所得三维响应数阵 $X^{I \times J \times K \times L}$ 的第 l 个前向切片; $a_{(i)}$ 为载荷矩阵 A 的第 i 行; 权重矩阵 $W_D = \text{diag}(\text{sqrt}(1./\text{diagm}(D^T D)))$; λ_A 为约束系数。基于交替最小二乘原理,通过交替优化上述四个目标函数获得的载荷矩阵 A, B, C 和 D 如下

$$A = \left(\sum_{l=1}^L X_{i,\dots,l}^{I \times J \times K \times L} ((C \odot B) + \lambda_A ((C \odot B)^T)^+ \cdot W_D W_D \text{diag}(d_{(l)}) \cdot \left(\sum_{i=1}^L \text{diag}(d_{(l)}) ((C^T C) * (B^T B) + \lambda_A W_D W_D) \text{diag}(d_{(l)})) \right)^+ \right) \quad (6)$$

$$B = \left(\sum_{i=1}^I X_{i,\dots}^{J \times K \times L \times I} ((D \odot C) + \lambda_B ((D \odot C)^T)^+ \cdot W_A W_A \text{diag}(a_{(i)})) \cdot \left(\sum_{i=1}^I \text{diag}(a_{(i)}) ((D^T D) * (C^T C) + \lambda_B W_A W_A) \text{diag}(a_{(i)})) \right)^+ \right) \quad (7)$$

$$C = \left(\sum_{j=1}^J X_{j,\dots}^{K \times L \times I \times J} ((A \odot D) + \lambda_C ((A \odot D)^T)^+ \cdot W_B W_B \text{diag}(b_{(j)}) \cdot \left(\sum_{j=1}^J \text{diag}(b_{(j)}) ((A^T A) * (D^T D) + \lambda_C W_B W_B) \text{diag}(b_{(j)})) \right)^+ \right) \quad (8)$$

$$D = \left(\sum_{k=1}^K X_{\dots,k}^{L \times I \times J \times K} ((B \odot A) + \lambda_D ((B \odot A)^T)^+ \cdot W_C W_C \text{diag}(c_{(k)})) \cdot \left(\sum_{k=1}^K \text{diag}(c_{(k)}) ((B^T B) * (A^T A) + \lambda_D W_C W_C) \text{diag}(c_{(k)})) \right)^+ \right) \quad (9)$$

AWRCQLD 算法的迭代过程如图 2 所示。其中, Step7 中的 SSR 为残差元素平方和, m 为迭代次数。

2 实验部分

2.1 仪器参数设置

样本的荧光光谱数据由 FLS920 荧光光谱仪测定。激发与发射端狭缝宽度设定为 0.10 mm; 激发波长的范围设定为

260 : 10 : 500 nm, 发射波长的范围设定为 280 : 10 : 520 nm, 发射起始波长滞后激发起始波长 20 nm, 以避免瑞利散

射的干扰。

2.2 样本配制

(1) 利用精密电子秤称取航空煤油和润滑油各 1 g, 用乙醇(光谱级)溶剂溶解并分别定容于两个 100 mL 的容量瓶中, 得到浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的一级储备溶液并避光保存。(2) 分别取 10 mL 的一级储备溶液, 用乙醇溶剂稀释并定容于 100 mL 的容量瓶中, 配制成 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液。(3) 分别取不同体积的标准溶液, 配制表 1 中的 11 个实验样本, 其中, C1—C7 为校正样本, T1—T4 为预测样本。(4) 将所有样本分别置于 18° , 21° 和 24° 恒温实验条件下测量。样本配制的浓度如表 1 所示。

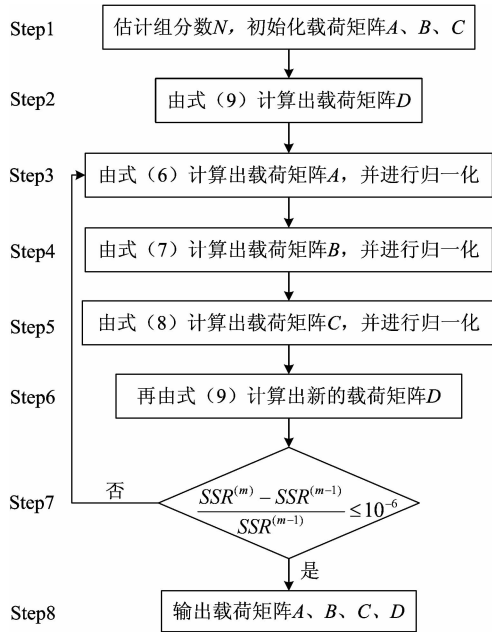


图 2 AWRCQLD 算法的迭代过程示意图

Fig. 2 Iterative process diagram of AWRCQLD algorithm

表 1 样本配制浓度(单位: $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)

Table 1 Samples preparation concentration

(unit: $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)

Sample	Jet fuel	Lube	Sample	Jet fuel	Lube
C1	1.0	0	C7	0.9	0.1
C2	0	1.0	T1	0.2	0.8
C3	0.1	0.9	T2	0.4	0.6
C4	0.3	0.7	T3	0.6	0.4
C5	0.5	0.5	T4	0.8	0.2
C6	0.7	0.3			

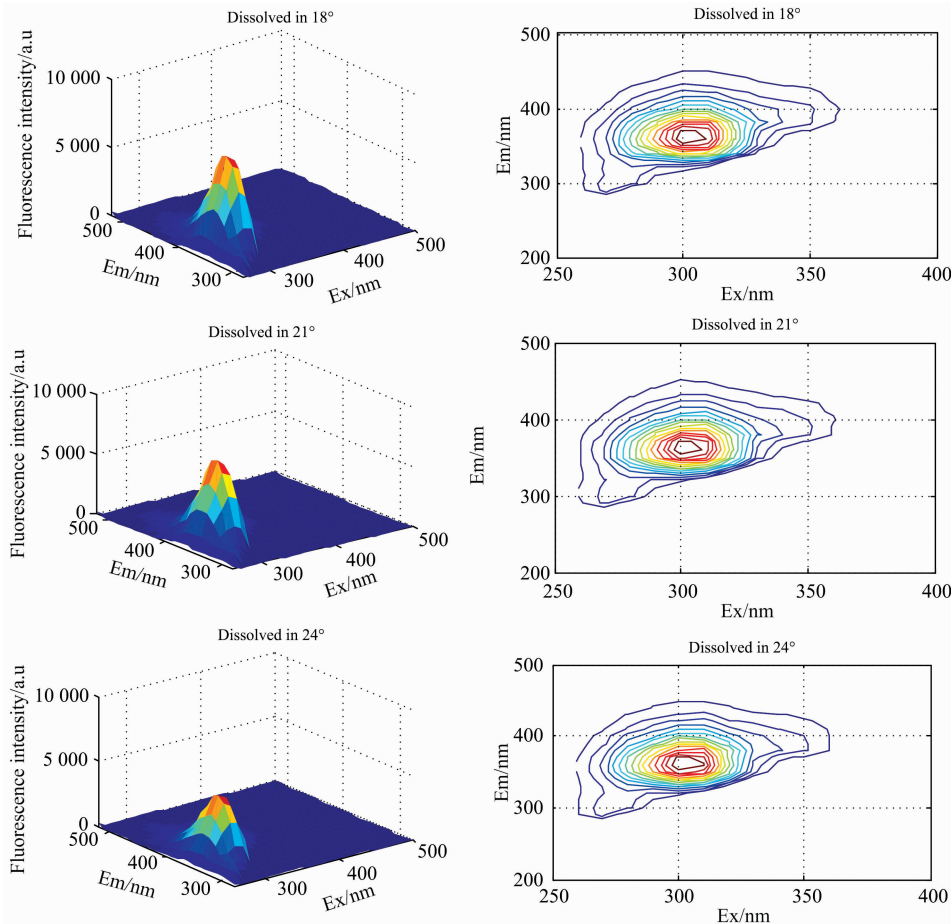


图 3 样本 T2 分别在不同实验温度条件下的荧光光谱图

Fig. 3 Fluorescence spectra of sample T2 at different experimental temperatures

3 结果与讨论

3.1 光谱分析

为了消除拉曼散射的干扰,扣除溶剂的本底光谱,以样本 T2 为例,去除散射后的三维荧光光谱图和指纹图如图 3 所示。其中 E_x 和 E_m 分别代表激发波长和发射波长。由图 3 分析可知,混合油液在不同实验温度条件下的荧光强度不同,而这种现象为混合油液的定性定量分析结果带来了误差影响。为了实现对混合油液的准确检测,构建四维响应数阵 X_q 并借助三阶校正算法具有的“高阶优势”对其进行定性定量分析。

3.2 对比实验分析

3.2.1 基于 AWRCQLD 算法的定性分析

分别在 3 组不同实验温度条件下测量相同浓度的 7 个校正样本和 4 个预测样本,可获得 $25 \times 25 \times 11 \times 3$ 的四维响应数阵 X_q 。其中 25 和 25 分别代表激发和发射波长数;11 代表 7 个校正样本和 4 个预测样本;3 代表 3 组不同的实验温度条件。利用核一致诊断法和残差分析法选取体系的组分数,核一致值、残差平方和与组分数的变化分别如图 4(a)和(b)所示。由图 4(a)分析可知,当组分数超过 3 时,核一致值显著降低,一般认为核一致值大于或等于 60% 时的组分数最佳。由图 4(b)分析可知,当组分数超过 3 时,残差平方和基本趋于稳定,一般认为残差平方和趋于稳定时的组分数最佳。又因 AWRCQLD 算法对组分数不敏感,在进行定性定量分析时,考虑背景因素的影响,选取组分数为 3。

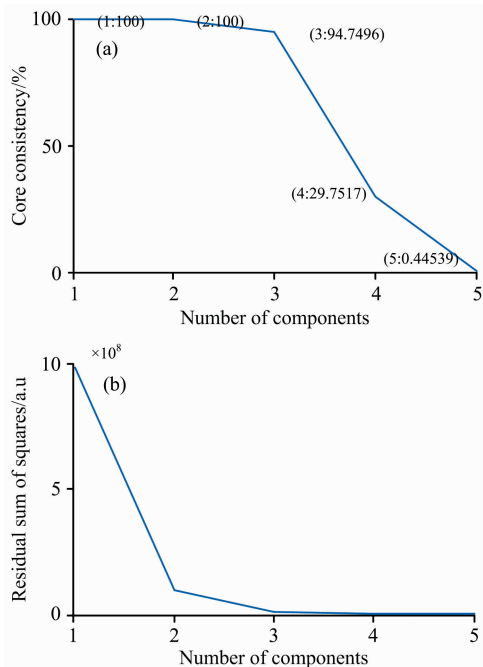


图 4 核一致值和残差平方和曲线

(a): 核一致值; (b): 残差平方和

Fig. 4 Curves of core consistency value and residual sum of squares

(a): Core consistency value;

(b): Residual sum of squares

对四维响应数阵 X_q 进行 3 因子分析,经 AWRCQLD 算法解析得到的定性分析结果如图 5 所示。其中,(a)和(b)分别为纯油液、混合油液样本的相对激发光谱图和相对发射光谱图,(c)为预测样本的相对荧光强度随温度变化图(各预测样本的图 5(c)略有不同,以样本 T2 为例)。由图 5(a)和(b)可知,航空煤油和润滑油纯样本与混合油液样本经 AWRCQLD 算法解析后的各组分荧光主峰对应波长位置基本一致,其中航空煤油的荧光主峰位置为 $\lambda_{ex} = 280 \text{ nm} / \lambda_{em} = 290 \text{ nm}$,润滑油的荧光主峰位置为 $\lambda_{ex} = 350 \sim 360 \text{ nm} / \lambda_{em} = 320 \sim 330 \text{ nm}$,其荧光光谱曲线相似度均较高。其中,因子 1 代表航空煤油组分,因子 2 代表背景干扰,因子 3 代表润滑油组分。由图 5(c)可知,预测样本的相对荧光强度随温度升高呈下降趋势,这主要是由航空煤油和润滑油混合油液的荧光量子产率随温度升高而降低造成的。实验结果表明,AWRCQLD 算法对混合油液中各油种均有良好的辨别能力。

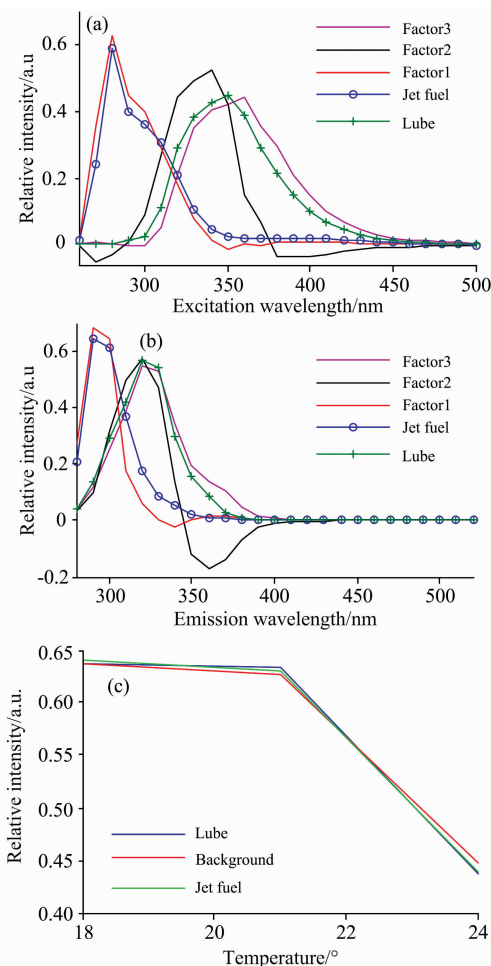


图 5 AWRCQLD 算法的定性分析结果

(a): 相对激发光谱图; (b): 相对发射光谱图;

(c): 第四维度分解图

Fig. 5 Qualitative analysis results by AWRCQLD algorithm

(a): Relative excitation spectra; (b): Relative emission spectra;

(c): Fourth dimensional decomposition graph

3.2.2 基于 4-PARAFAC 算法的定性分析

对四维响应数阵 X_q 进行 3 因子分析,经 4-PARAFAC

算法解析得到的定性分析结果如图 6 所示。(a)–(c)的描述同 3.2.1 节中的相关描述相同。由图 6 分析可知,混合油液样本经 4-PARAFAC 算法解析后得到的相对荧光光谱与航空煤油和润滑油本身真实的相对荧光光谱相似度也均较高。其中,因子 1 代表航空煤油组分,因子 2 代表背景干扰,因子 3 代表润滑油组分。实验结果表明,4-PARAFAC 算法也能够对混合油液中各油种进行准确辨别,但 AWRCQLD 算法较 4-PARAFAC 算法对混合油液中各油种有更优的辨别能力。

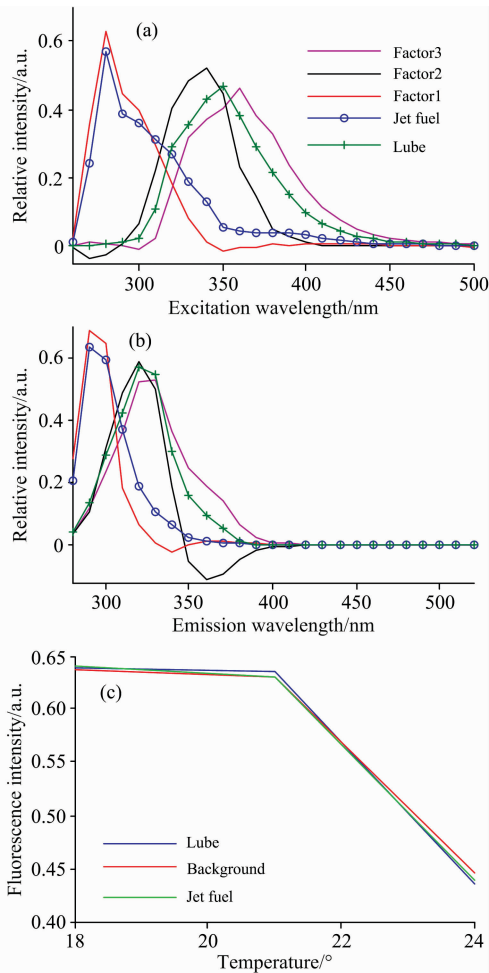


图 6 4-PARAFAC 算法的定性分析结果

(a): 相对激发光谱图; (b): 相对发射光谱图; (c): 第四维度分解图

Fig. 6 Qualitative analysis results by 4-PARAFAC algorithm

(a): Relative excitation spectra; (b): Relative emission spectra; (c): Fourth dimensional decomposition graph

3.2.3 定量对比分析

利用 AWRCQLD 算法和 4-PARAFAC 算法 ($N=3$) 分别对各预测样本进行解析后得到对应的浓度矩阵,再对其荧光强度和组分浓度进行回归分析,如图 7 所示。其中,图(a), (b)为经 AWRCQLD 算法解析得到的浓度回归曲线;图(c), (d)为经 4-PARAFAC 算法解析得到的浓度回归曲线。表 2 中列出了相对应的回归方程、相关系数和平均检测限。表 3

中具体列出了航空煤油和润滑油经 AWRCQLD、4-PARAFAC、自加权交替惩罚三线性分解 (self-weighted alternating trilinear decomposition, SWATLD) 和平行因子 (parallel factor analysis, PARAFAC) 4 种算法解析后得到的预测浓度和回收率。由图 7 和表 2 分析可知,经 AWRCQLD 算法和 4-PARAFAC 算法解析后得到的浓度回归曲线中的相关系数均大于 0.95,表明了混合油液在一定浓度范围内的荧光强度与组分浓度之间具有良好的线性关系。

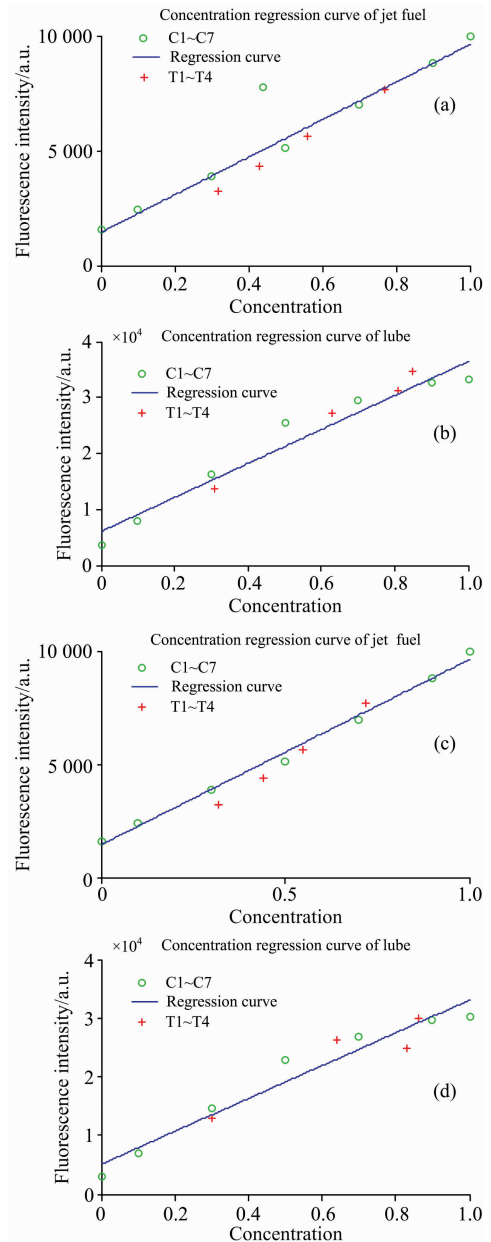


图 7 不同算法的浓度回归曲线

Fig. 7 Concentration regression curve by different algorithms

由表 3 分析可知,经 AWRCQLD 算法 ($N=3$) 解析后得到的航空煤油预测样本的回收率为 96.7%~102.7%、预测均方根误差为 $0.015 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; 润滑油预测样本的回收率为 96.9%~101.7%、预测均方根误差为 $0.009 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

实验结果表明,一方面,4种算法均能够对混合油液预测样本的浓度做出较好的预测;另一方面,AWRCQLD算法较4-PARAFAC算法和2种二阶校正算法,在保持“二阶优势”的

同时,更能够体现出三阶校正所具有的“高阶优势”,综合预测能力更强。

表 2 不同算法的浓度预测效果对比

Table 2 Comparison of concentration prediction effectiveness by different algorithms

Algorithm	Regression equation	γ	Average LOD
AWRCQLD	$y_a = 8\ 168.9c + 1\ 435.8$	0.993 9	Average LOD _a = 0.033
	$y_a = 30\ 430c + 6\ 028$	0.951 5	Average LOD _b = 0.038
4-PARAFAC	$y_a = 8\ 174c + 1\ 439$	0.992 6	Average LOD _a = 0.031
	$y_a = 35\ 320c + 5\ 107$	0.952 2	Average LOD _b = 0.023

注: a 为航空煤油组分; b 为润滑油组分; c 为样本浓度; γ 为相关系数; LOD 为检测限

表 3 两种组分通过不同算法解析的预测浓度和回收率

Table 3 Predicted concentration and recovery rate of two components by different algorithms

Sample	Oil species	Actual concentration /(mg · mL ⁻¹)	Recovery rate/%			
			[Predicted concentration/(mg · mL ⁻¹)]			
			AWRCQLD	4-PARAFAC	SWATLD	PARAFAC
T1	Jet fuel	0.32	100.0 [0.32]	103.1 [0.33]	103.1 [0.33]	106.2 [0.34]
T2		0.42	102.4 [0.43]	104.8 [0.44]	107.1 [0.45]	107.1 [0.45]
T3		0.58	96.7 [0.56]	94.8 [0.55]	98.3 [0.57]	100.0 [0.58]
T4		0.75	102.7 [0.77]	96.0 [0.72]	106.7 [0.80]	106.7 [0.80]
AR±RE/%				100.5±0.03	99.7±0.05	103.8±0.06
RMSEP			0.015	0.024	0.03	0.03
T1	Lube	0.85	100.0 [0.85]	101.2 [0.86]	101.2 [0.86]	102.4 [0.87]
T2		0.82	98.8 [0.81]	101.2 [0.83]	98.8 [0.81]	102.4 [0.84]
T3		0.62	101.7 [0.63]	103.2 [0.64]	104.8 [0.65]	103.2 [0.64]
T4		0.32	96.9 [0.31]	93.4 [0.30]	87.5 [0.28]	84.4 [0.27]
AR±RE/%				99.4±0.02	99.8±0.03	98.1±0.05
RMSEP			0.009	0.016	0.026	0.030

注: AR(average recovery rate)为平均回收率; RMSEP(root mean square error of prediction)为预测均方根误差; $RMSEP = [(\sum (y_{actu} - y_{pred})^2) / n_p]^{1/2}$, 其中, y_{actu} 为预测样本的真实浓度, y_{pred} 为预测样本的预测浓度, n_p 为预测样本的个数; RE(relative error)为相对误差; $RE = RMSEP / \text{校正样本的平均浓度}$

4 结 论

利用三维荧光光谱技术和 AWRCQLD 算法对混合油液进行油种成分检测。研究表明,经 AWRCQLD 算法解析后得到的航空煤油预测样本的回收率为 96.7%~102.7%、预测均方根误差为 0.015 mg · mL⁻¹; 润滑油预测

样本的回收率为 96.9%~101.7%、预测均方根误差为 0.009 mg · mL⁻¹。在对样本定性定量分析中,AWRCQLD 算法优于 SWATLD 算法、PARAFAC 算法和 4-PARAFAC 算法,既保持了“二阶优势”,又进一步探索了“高阶优势”,达到了对混合油液油种成分进行快速、准确定性定量分析的目的。本研究提供了一种三阶校正算法和荧光光谱分析技术相结合的方法,为石油类混合油液检测提供了重要参考。

References

- [1] LI Huan, SHAO Wei-zeng, LI Cheng, et al(李欢,邵伟增,李程,等). Marine Science Bulletin(海洋通报), 2017, 36(4): 379.
- [2] LIU Bao-zhan, WEI Wen-pu, DUAN Meng-lan, et al(刘保占,魏文普,段梦兰,等). Marine Environmental Science(海洋环境科学), 2017, 36(1): 15.
- [3] LI Ying, LI Guan-nan, CUI Can(李颖,李冠男,崔璨). Marine Science Bulletin(海洋通报), 2017, 36(3): 241.
- [4] Peiris R H, Jaklewicz M, Budman H, et al. Water Research, 2013, 47(10): 3364.
- [5] CHENG Peng-fei, WANG Yu-tian, CHEN Zhi-kun, et al(程鹏飞,王玉田,陈至坤,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(7): 2162.
- [6] CHEN Zhi-kun, MI Yang(陈至坤,弭阳). University of Science and Technology · Natural Science Edition(华北理工大学学报·自然

科学版), 2017, 39(4): 66.

- [7] WU Hai-long, LI Yong, KANG Chao, et al(吴海龙, 李 勇, 康 超, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2015, 43(11): 1629.
- [8] YANG Li-li, WANG Yu-tian, LU Xin-qiong(杨丽丽, 王玉田, 鲁信琼). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2013, 40(6): 303.
- [9] Liu T, Zhang L, Wang S, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy, 2018, 193: 507.
- [10] Qing X D, Wu H L, Yan X F, et al. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2014, 132(3): 8.
- [11] Fu H Y, Wu H L, Yu Y J, et al. Journal of Chemometrics, 2011, 25(8): 408.

Three-Dimensional Fluorescence Spectroscopy Combined with Alternating Weighted Residue Constraint Quadrilinear Decomposition Algorithm for Detection of Petroleum Mixed Oil

KONG De-ming¹, ZHANG Chun-xiang¹, CUI Yao-yao^{2*}, LI Yu-meng¹, WANG Shu-tao¹, SHI Hui-chao³

1. School of Electrical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

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

3. College of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Abstract As an important energy and industrial raw material, petroleum brings benefit to human beings and the environment pollution is increasingly serious. Therefore, rapid and accurate detection of mixed oil becomes an important content of identification of its source and protect ecological environment. Petroleum substances are generally composed of aromatic hydrocarbon and its derivatives with strong fluorescence characteristics, and fluorescence spectroscopy is an important means of detecting mixed oil with the advantages of high sensitivity, fast analysis and small weathering effects. And it has obtained good results for components identification and concentration prediction of oil spill by various algorithms of second-order calibration algorithm and third-order calibration algorithm. Second-order calibration has the shortcomings of weak tolerance to noise, sensitivity to number of components, and limited real application of mixed oil detection. Aiming at these problems, a novel method is proposed to detect mixed oil in this paper based on the combination of three-dimensional fluorescence spectroscopy and alternating weighted residue constraint quadrilinear decomposition (AWRCQLD) algorithm. Firstly, using ethanol as a solvent, 7 calibration samples, 4 prediction samples and 3 blank samples of jet fuel and lube with different volume ratios were prepared. Secondly, the fluorescence spectra of 42 samples of the mixed oil at different experimental temperatures were obtained by FLS920 fluorescence spectrometer, and the effect of scattering was removed by using blank subtraction. Then, the optimum number of components was estimated by core consistency diagnosis and residual analysis. Finally, using AWRCQLD algorithm, 4-PARAFAC algorithm and second-order calibration algorithm to analyze the fluorescence spectra, and the qualitative identification and quantitative prediction of mixed oil samples were made. The research results show that the interval of the obtained recovery rate of jet fuel prediction samples is 96.7%~102.7%, and the root mean square error of prediction is 0.015 mg · mL⁻¹; the interval of the obtained recovery rate of lube prediction samples is 96.9%~101.7%, and the root mean square error of prediction is 0.009 mg · mL⁻¹. The four-dimensional response matrix constructed can more accurately determine the concentration of jet fuel and lube at different experimental temperatures, and the recovery rate is higher, the root mean square error is smaller, and can meet the requirements of accurate quantitative analysis. Compared with the second-order calibration algorithm and 4-PARAFAC algorithm, AWRCQLD algorithm can better reflect the superiority of the third-order calibration algorithm and the comprehensive prediction ability is stronger under seriously overlapped fluorescence spectra of jet fuel and lube. The purpose of rapid detection of mixed oil can be achieved by AWRCQLD algorithm. The study provides a rapid and accurate “mathematical separation” method to detect mixed oil not based on “physical and chemical separation”, and also provides a necessary technological support for detection of petroleum mixed oil.

Keywords Three-dimensional fluorescence spectroscopy; Third-order calibration; Alternating weighted residue constraint quadrilinear decomposition; Mixed oil detection

* Corresponding author

(Received Aug. 30, 2018; accepted Dec. 27, 2018)