

# 基于三维荧光光谱技术结合交替加权残差约束四线性分解的不同盐度条件下混合油液检测

孔德明<sup>1,3</sup>, 董 瑞<sup>1</sup>, 崔耀耀<sup>2\*</sup>, 王书涛<sup>1</sup>

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. Department of Telecommunications and Information Processing, Ghent University, B-9000 Ghent, Belgium

**摘 要** 石油作为一种重要的化石能源,是人类社会生产活动中不可缺少的一部分。石油在被人们开采、使用的过程中不可避免地会发生泄漏,泄漏的石油会给生态环境带来严重的威胁。因此,在石油泄漏后需要及时对其进行处理,而其前提是能够准确识别石油种类。由于石油中多种物质具有荧光特性,因此应用荧光光谱法可对石油进行有效检测。但石油所含组分较多,使得其光谱信息重叠严重,识别困难。而三阶校正方法具有“三阶优势”,可以分辨高共线性、高噪声水平下的数据。其中,三阶校正中的交替加权残差约束四线性分解(AWRCQLD)算法具有收敛速度快、对组分数不敏感等优点;因此,利用三维荧光光谱技术结合AWRCQLD算法,对混合油液进行检测。首先,配制3种盐度条件下的十二烷基硫酸钠(SDS)溶剂;并在每种盐度条件下分别将航空煤油和润滑油按照不同浓度比混合,最终得到24个校正样本和9个预测样本。然后,使用FLS920荧光光谱仪对实验样本进行光谱数据采集。其次,使用扣除空白法去除光谱中的散射,并通过核一致诊断法判断混合油中的组分数。最后,用AWRCQLD算法对四维光谱矩阵进行解析。研究结果表明,在0~20盐度范围内,随着盐度的增加,航空煤油的荧光强度先减小后增大,润滑油的荧光强度先增大后减小;混合油解析光谱曲线分别与航空煤油及润滑油的实际光谱曲线重合度良好;经AWRCQLD算法解析后得到的航空煤油的回收率范围为100.2%~109%,均方根误差为 $0.0021\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ;润滑油的回收率范围为91.8%~109.3%,均方根误差为 $0.0048\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。通过引入盐度作为新一维度的数据,从而将三维光谱数据阵扩展到相应的四维光谱数据阵。并利用AWRCQLD算法对四维光谱数据阵进行了解析,实现了在不同盐度条件下对混合油的定性和定量分析。同时,为不同盐度条件下的混合油液检测提供了参考。

**关键词** 三维荧光光谱; AWRCQLD; 海水盐度; 混合油检测

**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1769-06

## 引 言

随着生产技术的提高,人类对石油的需求量也越来越大,然而石油从开采到使用过程中,不可避免地会有石油发生泄漏<sup>[1]</sup>。其中,海洋石油的开采、含油废水的排放以及海上交通事故是造成海面溢油的主要原因。海面溢油会对海洋环境造成污染,并且溢油中的多环芳烃类化合物是一种有毒物质,会危及海洋生物的生命安全<sup>[2]</sup>。因此,对海面溢油进行有效检测并准确分析其成分具有重要的实际意义。但由于

海面的状况比较复杂,不同海域的自然状况不同。特别地,不同海域中海水的盐度会有明显的区别<sup>[3]</sup>,所以在不同的海水盐度条件下,准确、快速地识别海面溢油,对保护海洋生态环境具有重要意义。

石油是一种具有荧光效应的有机混合物,其所含的成分比较复杂,并且不同类型的石油中所含的成分及其含量不同。在众多检测石油的方法中,三维荧光光谱法是一种有效检测石油的方法<sup>[4]</sup>。杨丽丽等利用平行因子分析和自加权交替三线性分解分别实现了对混合油的分类<sup>[5]</sup>。陈至坤等利用平行因子分析对0#柴油、95#汽油和煤油的三维荧光光谱矩阵进行解析,实现了3种石油浓度的预测<sup>[6]</sup>。但是平行因

收稿日期: 2019-06-05, 修订日期: 2019-10-08

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

子分析对组分敏感, 收敛速度较慢, 容易产生局部最优解, 从而导致识别效果不理想<sup>[7]</sup>。三阶校正在保证二阶校正“二阶优势”的基础上引入新一维度的数据, 可以提高方法的分辨能力, 能够得到更好的分析结果<sup>[8-9]</sup>。

本文利用三维荧光光谱技术结合交替加权残差约束四线性分解 (alternating weighted residue constraint quadrilinear decomposition, AWRCQLD) 算法, 并通过引入海水盐度作为新一维度数据, 实现了不同盐度条件下对航空煤油和润滑油的混合油定性及定量分析。

## 1 溢油检测原理

### 1.1 三阶校正 (四线性分解) 模型

三阶校正是在二阶校正的基础上发展起来的一种处理四维数据的模型。其中, 四维数据是在三维数据基础上增加新的一维信息, 从而提高校正模型分辨数据的能力, 使得分析结果更加准确。所以三阶校正可以在保留“二阶优势”的基础上更加精确地对数据进行解析, 使得三阶校正模型具有“三阶优势”<sup>[10-13]</sup>。四线性分解的原理如图 1 所示。

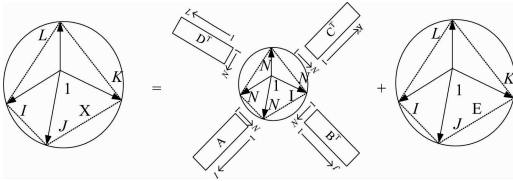


图 1 四线性分解模型图

Fig. 1 Quadrilinear decomposition model

在  $L$  个不同实验条件下采集  $K$  个实验样本的  $I$  个激发波长和  $J$  个发射波长下荧光强度, 会得到一个大小为  $I \times J \times K \times L$  的四维矩阵  $X$ , 将  $X$  中的每一个元素记作  $X_{ijkl}$ 。四线性分解模型如式(1)

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

其中,  $i=1, 2, \dots, I, j=1, 2, \dots, J, k=1, 2, \dots, K, l=1, 2, \dots, L; N$  为实验样本中具有荧光效应的组分数;  $a_{in}, b_{jn}, c_{kn}, d_{ln}, e_{ijkl}$  分别是荧光强度矩阵、相对激发光谱矩阵、相对发射光谱矩阵、第四维度矩阵及四维残差矩阵中的元素。

### 1.2 AWRCQLD 算法

AWRCQLD 算法采用四线性模型的伪完全拉伸矩阵形式来设计算法的目标函数, 通过使用交替加权的残差函数作为四线性模型误差的约束项, 最小化四个新的基于最小二乘的目标函数<sup>[13]</sup>。通过把加权残差函数作为约束项构造的四个新的目标函数如式(2)一式(5)

$$\begin{aligned} \sigma(A) &= \sum_{l=1}^L \| X_{ijkl} - A \text{diag}(d_{(l)}) (C \odot B)^T \|_F^2 + \\ \lambda_A \sum_{l=1}^L \| (X_{ijkl} ((C \odot B)^T)^+ - A \text{diag}(d_{(l)})) W_D \|_F^2 & \quad (2) \\ \sigma(B) &= \sum_{i=1}^I \| X_{ijkl} - B \text{diag}(a_{(i)}) (D \odot C)^T \|_F^2 + \end{aligned}$$

$$\lambda_B \sum_{i=1}^I \| (X_{ijkl} ((D \odot C)^T)^+ - B \text{diag}(a_{(i)})) W_A \|_F^2 \quad (3)$$

$$\sigma(C) = \sum_{j=1}^J \| X_{ijkl} - C \text{diag}(b_{(j)}) (A \odot D)^T \|_F^2 +$$

$$\lambda_C \sum_{j=1}^J \| (X_{ijkl} ((A \odot D)^T)^+ - C \text{diag}(b_{(j)})) W_B \|_F^2 \quad (4)$$

$$\sigma(D) = \sum_{k=1}^K \| X_{ijkl} - D \text{diag}(c_{(k)}) (B \odot A)^T \|_F^2 +$$

$$\lambda_D \sum_{k=1}^K \| (X_{ijkl} ((B \odot A)^T)^+ - D \text{diag}(c_{(k)})) W_C \|_F^2 \quad (5)$$

其中,  $\lambda_A, \lambda_B, \lambda_C$  和  $\lambda_D$  为约束项的系数。通过选择约束项的系数来平衡每个目标函数中两个部分的权重, 可以拟合四线性模型的损失函数。AWRCQLD 算法以交替的方式最小化四个目标函数, 具体的方法如式(6)一式(9)

$$\begin{aligned} A &= \left( \sum_{l=1}^L X_{ijkl} ((C \odot B) + \lambda_A ((C \odot B)^T)^+ W_D W_D) \text{diag}(d_{(l)}) \right) \cdot \\ & \left( \sum_{l=1}^L \text{diag}(d_{(l)}) ((C^T C) * (B^T B) + \lambda_A W_D W_D) \text{diag}(d_{(l)}) \right)^+ \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} B &= \left( \sum_{i=1}^I X_{ijkl} ((D \odot C) + \lambda_B ((D \odot C)^T)^+ W_A W_A) \text{diag}(a_{(i)}) \right) \cdot \\ & \left( \sum_{i=1}^I \text{diag}(a_{(i)}) ((D^T D) * (C^T C) + \lambda_B W_A W_A) \text{diag}(a_{(i)}) \right)^+ \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} C &= \left( \sum_{j=1}^J X_{ijkl} ((A \odot D) + \lambda_C ((A \odot D)^T)^+ W_B W_B) \text{diag}(b_{(j)}) \right) \cdot \\ & \left( \sum_{j=1}^J \text{diag}(b_{(j)}) ((A^T A) * (D^T D) + \lambda_C W_B W_B) \text{diag}(b_{(j)}) \right)^+ \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} D &= \left( \sum_{k=1}^K X_{ijkl} ((B \odot A) + \lambda_D ((B \odot A)^T)^+ W_C W_C) \text{diag}(c_{(k)}) \right) \cdot \\ & \left( \sum_{k=1}^K \text{diag}(c_{(k)}) ((B^T B) * (A^T A) + \lambda_D W_C W_C) \text{diag}(c_{(k)}) \right)^+ \end{aligned} \quad (9)$$

AWRCQLD 算法的步骤如下:

- (1) 随机初始化矩阵  $A, B, C;$
- (2) 使用式(9)计算矩阵  $D;$
- (3) 使用式(6)计算矩阵  $A$  并将其归一化;
- (4) 使用式(7)计算矩阵  $B$  并将其归一化;
- (5) 使用式(8)计算矩阵  $C$  并将其归一化;
- (6) 使用式(9)计算  $D;$
- (7) 根据步骤(3)一(6)更新矩阵  $A, B, C, D,$  直到

$\left| \frac{SSR^{(m)} - SSR^{(m-1)}}{SSR^{(m-1)}} \right| < 10^{-6}$ , 其中  $SSR$  表示残差平方和,  $m$  表示当前的迭代次数。

## 2 实验部分

采用纯净水和人工海盐配制了 3 种盐度的模拟海水, 并以此为溶剂来配制油类实验样本。具体配制步骤如下: (1) 利用精密电子秤称取 3 份适量的人工海盐并将其分别移入 3

个烧杯中,分别加入适量的纯净水,用玻璃棒搅拌使其充分溶解,最后分别移入 3 个容量瓶中定容,配成 3 种盐度分别为 0, 10 和 20 的模拟海水;(2)为了使石油能够充分溶于模拟海水溶剂,向上述配制的模拟海水溶剂中加入适量十二烷基硫酸钠(SDS),得到 3 种盐度条件下浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 SDS 溶剂;(3)利用精密电子秤分别称取  $0.1 \text{ g}$  的航空煤油和润滑油并移入两个烧杯中,然后加入浓度为 0 的 SDS 溶剂溶解。将溶解后的航空煤油和润滑油分别移入两个  $10 \text{ mL}$  容量瓶中并用相应的 SDS 溶剂对其进行定容,得到浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  的航空煤油和润滑油溶液,此为一级储备液;(4)使用移液枪分别移取  $1\,000 \mu\text{L}$  的航空煤油和润滑油的一级储备液于两个  $10 \text{ mL}$  的容量瓶中,用盐度为 0 的 SDS 溶剂对其进行稀释并定容,得到浓度为  $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  的航空煤油和润滑油溶液,此为二级储备液;(5)用移液枪分别移取不同体积的航空煤油和润滑油的二级储备液于  $10 \text{ mL}$  的容量瓶中混合,并加入盐度为 0 的 SDS 溶剂对其进行定容,得到 11 组混合油溶液的实验样本,每组实验样本中航空煤油和润滑油的具体浓度如表 1 所示,其中, C1—C8 为校正样本, T1—T3 为预测样本;(6)分别利用盐度为 10 和 20 的 SDS 溶剂按照上述步骤(3)—(5)再次配制混合油实验样本,共计得到 33 组混合油实验样本。

利用 FLS920 荧光光谱仪采集样本的荧光光谱数据。设定其激发与发射狭缝宽度为  $0.10 \text{ mm}$ , 发射波长范围为

$280 : 5 : 500 \text{ nm}$ , 激发波长范围为  $260 : 10 : 480 \text{ nm}$ , 为了避免瑞利散射的干扰,设置发射波长滞后激发波长  $20 \text{ nm}$ 。

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

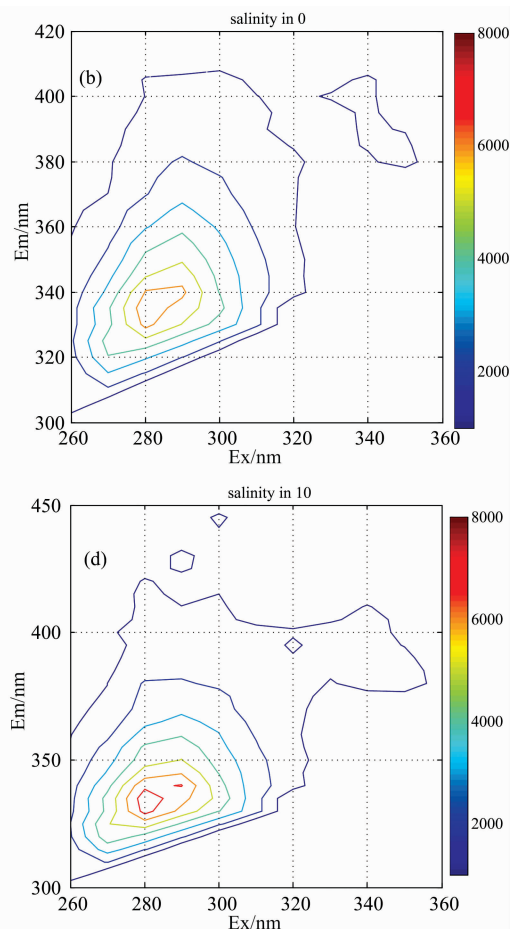
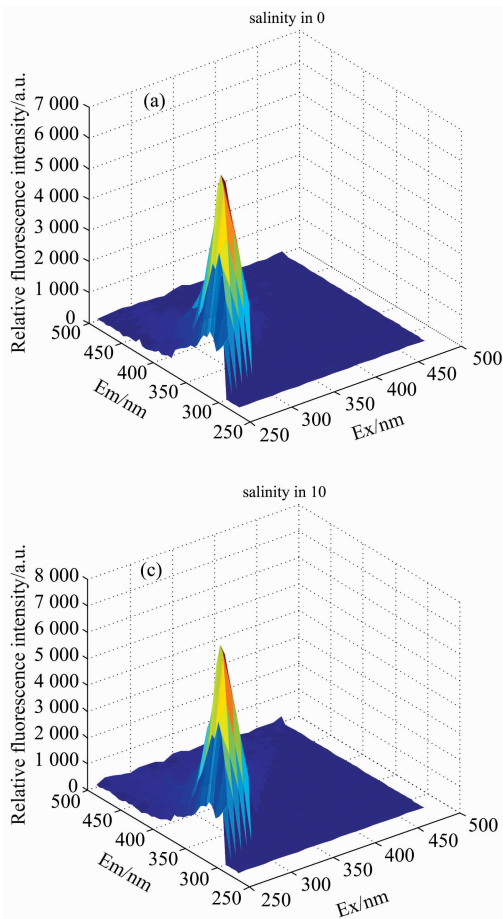
Table 1 Experimental sample preparation concentration ( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )

sample	Jet fuel	lube	sample	Jet fuel	lube
C1	0.00	0.10	C7	0.09	0.01
C2	0.01	0.09	C8	0.10	0.00
C3	0.03	0.07	T1	0.02	0.08
C4	0.06	0.04	T2	0.04	0.06
C5	0.07	0.03	T3	0.05	0.05
C6	0.08	0.02			

### 3 结果与讨论

#### 3.1 混合油的光谱分析

对采集的光谱数据进行预处理,利用扣除空白法去除溶液中的拉曼散射。以 T3 为例,图 2(a)—(f)是 T3 分别在 0, 10 和 20 盐度下的三维荧光光谱图和等高线图。其中,  $E_m$  为发射波长,  $E_x$  为激发波长。由图 2 可知,3 种盐度下主要荧光峰形相似,当海水的盐度变化时,航空煤油和润滑油的混合油的荧光强度也发生变化。因此,可利用不同盐度条件下



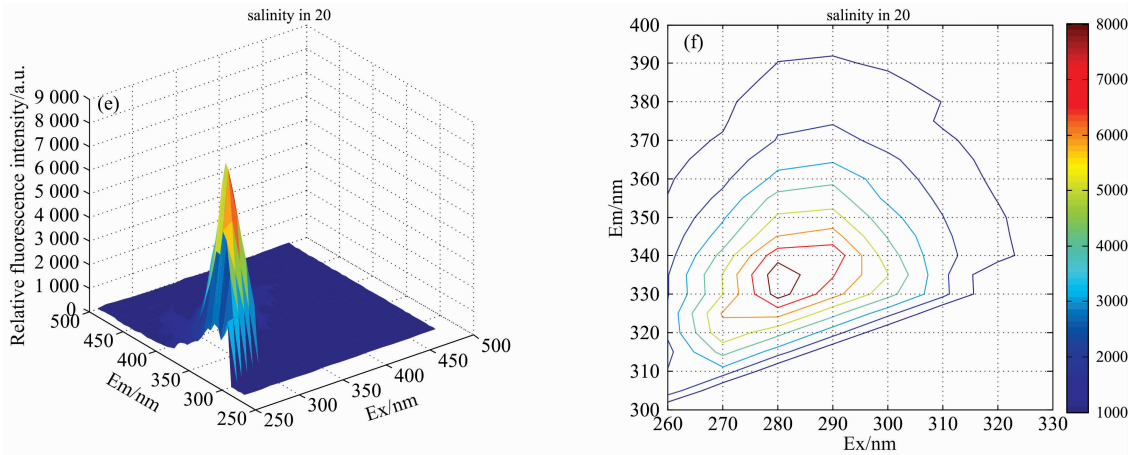


图 2 样本 T3 在不同海水盐度条件下的荧光光谱图

Fig. 2 Fluorescence spectra of sample T3 at different seawater salinity

的三维光谱数据矩阵构建四维光谱数据矩阵。

### 3.2 混合油各组分的定性分析

将盐度作为新的一维数据引入,用来构建四维光谱数据矩阵,所得到四维光谱数据矩阵  $\mathbf{X}$  的大小为  $23 \times 45 \times 11 \times 3$ ,其中 23 表示激发波长数,45 表示发射波长数,11 表示实验样本的总数(8 个校正样本,3 个预测样本),3 表示 3 种不同的盐度条件。

首先,使用核一致诊断法对溶液的组分数进行估计,如图 3 所示。当组分数小于等于 2 时,核一致值大于 75%;当组分数大于 2 时,核一致值迅速降低至 0。因此,选择 2 作为四线性分解的最佳组分数。

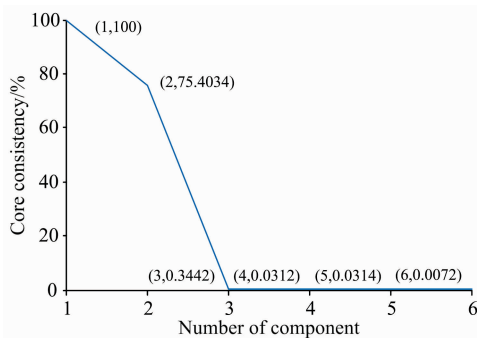


图 3 核一致曲线

Fig. 3 Curves of core consistency value

然后,利用 AWRCQLD 算法对数据矩阵  $\mathbf{X}$  进行组分数为 2 的四线性分解,其解析结果如图 4 所示。图 4(a)为航空煤油、润滑油及解析后的混合油的相对发射光谱,图 4(b)为航空煤油、润滑油及解析后的混合油的相对激发光谱,图 4(c)为第四维度的解析结果。由图 4(a)和(b)可知,混合油中的 factor1 与润滑油的光谱曲线重合度良好,因此可以判定混合油中的 factor1 为润滑油;混合油中的 factor2 与航空煤油的光谱曲线重合度良好,因此可以判定混合油中的 factor2 为航空煤油。润滑油的荧光主峰位于  $\lambda_{em}/\lambda_{ex} = 350/290 \sim 300$  nm 处,航空煤油的荧光主峰位于  $\lambda_{em}/\lambda_{ex} = 340 \sim 350/280 \sim$

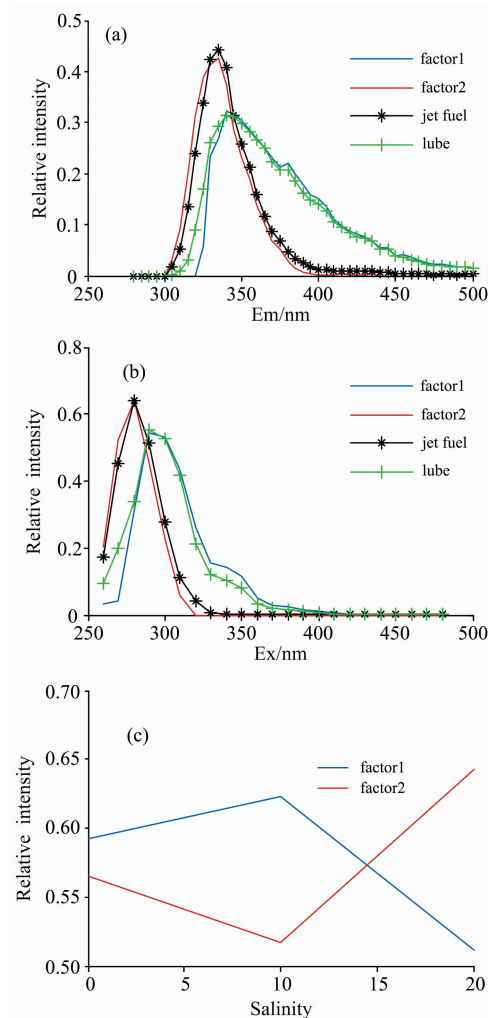


图 4 定性分析结果

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

Fig. 4 Qualitative analysis results

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



300 nm 处。由图 4(c)可知,当盐度增加时,润滑油的荧光强度先增大后减小,在盐度为 10 时,润滑油的荧光强度最大;当盐度增加时,航空煤油的荧光强度先减小后增大,在盐度为 10 时,航空煤油的荧光强度最小。原因可能是海水中的离子会与溶液中的有机物形成络合物,同时海水中的胶体粒子会吸附溶液中的离子;随着盐度的增加,胶体的稳定性可能会受到影响,会导致胶体聚集、再分散与溶解,而航空煤油和润滑油的成分有区别,可能会因此受到不同影响。综上所述,AWRCQLD 算法能够对航空煤油和润滑油的混合油进行良好的定性分析。

### 3.3 混合油各组分的定量分析

经过 AWRCQLD 算法对四维光谱数据矩阵  $X$  四线性分解后,得到相应预测样本的相对荧光光谱矩阵和浓度矩阵,根据所得到的相对荧光光谱矩阵和浓度矩阵对实验样本进行回归分析,如图 5 所示。图 5(a)为航空煤油的回归曲线,图 5(b)为润滑油的回归曲线。表 2 所示为三个预测样本中润滑油和航空煤油的预测浓度、回收率及均方根误差 (root mean square error, RMSE)。由表 2 可知,航空煤油和润滑油的回收率结果较为理想,航空煤油的回收率范围为 100.2%~109%,均方根误差为 0.002 1 mg · mL<sup>-1</sup>;润滑油的回收率范围为 91.8%~109.3%,均方根误差为 0.004 8 mg · mL<sup>-1</sup>。因此,AWRCQLD 定量分析结果良好。

表 2 对航空煤油和润滑油定量分析的结果 (mg · mL<sup>-1</sup>)

Table 2 Quantitative analysis results of jet fuel and lube (mg · mL<sup>-1</sup>)

Sample	Jet fuel	Recovery rate/%	Lube	Recovery rate/%
T1	0.020 5	102.5	0.081 5	101.9
T2	0.043 6	109	0.065 6	109.3
T3	0.050 1	100.2	0.045 9	91.8
RMSE	0.002 1		0.004 8	
AR±RE/%	103.9±3.8		101±10.6	

注: AR(average recovery rate)为平均回收率;  $RMSE = [(\sum(\tilde{c}_i - c_i)^2)/k_i]^{1/2}$ , 其中,  $\tilde{c}_i$  为预测样本的预测浓度,  $c_i$  为预测样本真实浓度,  $k_i$  为预测样本个数; RE(relative error)为相对误差:  $RE = RMSE/\text{校正样本的平均浓度}$ 。

表 3 所示为实验样本的回归曲线方程及航空煤油和润滑油的浓度与荧光强度的线性相关系数,其线性相关系数分别为 0.893 和 0.838 5,一般认为,当两个变量相关系数大于等于 0.8 时,表明两者高度相关,所以航空煤油和润滑油的浓度与其荧光强度在 0.01~0.1 mg · mL<sup>-1</sup> 的浓度范围内线性相关。

## 4 结 论

通过引入盐度维的方式构建了四维光谱数据阵,并利用

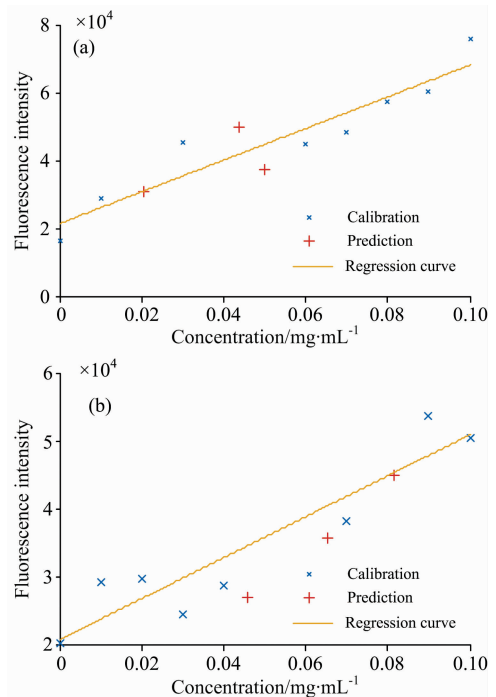


图 5 航空煤油和润滑油的浓度回归曲线

(a): 航空煤油浓度回归曲线; (b): 润滑油浓度回归曲线

Fig. 5 Concentration regression curve of jet fuel and lube

(a): Concentration regression curve of jet fuel;

(b): Concentration regression curve of lube

表 3 回归曲线方程及相关系数

Table 3 Regression curve equation and correlation coefficient

Sample	Jet fuel	Lube
Regression equation	$y = 4.7 \times 10^5 x + 2.1 \times 10^4$	$y = 3 \times 10^5 x + 2.1 \times 10^4$
$\gamma$	0.893	0.838 5

注:  $x$  表示实验样本的浓度,  $y$  为实验样本的荧光强度

三阶校正方法中的 AWRCQLD 对航空煤油和润滑油的混合油进行分析,得到合理的光谱分辨和浓度预测。比较 0, 10 和 20 盐度下航空煤油和润滑油的荧光强度,发现海水盐度对航空煤油和润滑油的荧光强度有影响。在 0~20 盐度范围内,航空煤油和润滑油的荧光强度随着海水盐度的增加出现不同的变化趋势。航空煤油的荧光强度先减小后增大,润滑油的荧光强度先增大后减小。经过 AWRCQLD 算法解析后航空煤油的回收率为 100.2%~109%,均方根误差为 0.002 1 mg · mL<sup>-1</sup>;润滑油的回收率为 91.8%~109.3%,均方根误差为 0.004 8 mg · mL<sup>-1</sup>。本文将海水盐度作为新的一维信息引入,实现了对不同海水盐度条件下航空煤油和润滑油混合油的定性和定量分析,为不同海水盐度条件下海面溢油的检测提供了参考。

## References

- [ 1 ] Cohen M A. Encyclopedia of Energy, Natural Resource, and Environmental Economics, 2013, 3: 121.
- [ 2 ] Chen H, Liu S, Xu X R, et al. Marine Pollution Bulletin, 2015, 90(1-2): 181.
- [ 3 ] Peiris R H, Jaklewicz M, Budman H, et al. Water Research, 2013, 47(10): 3364.
- [ 4 ] ZHOU Yan-lei, ZHOU Fei-fei, JIANG Cong-cong, et al(周艳蕾, 周飞飞, 姜聪聪, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2018, 38(2): 475.
- [ 5 ] 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): 0615002.
- [ 6 ] CHEN Zhi-kun, MI Yang(陈至坤, 弭 阳). Journal of North China 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 ] Zhang X H, Wu H L, Yin X L, et al. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2016, 155: 46.
- [ 9 ] Kang C, Wu H L, Xie L X, et al. Talanta, 2014, 122: 293.
- [10] Escandar G M, Olivieri A C. Analyst, 2017, 142(16): 2862.
- [11] Kang C, Wu H L, Zhou C, et al. Analytica Chimica Acta, 2016, 910: 36.
- [12] Qing X D, Wu H L, Yan X F, et al. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2014, 132(1): 8.
- [13] Fu H Y, Wu H L, Yu Y J, et al. Journal of Chemometrics, 2011, 25(8): 408.

## Mixed Oil Detection Based on 3D Fluorescence Spectroscopy Combined with AWRCQLD under Different Salinity Conditions

KONG De-ming<sup>1,3</sup>, DONG Rui<sup>1</sup>, CUI Yao-yao<sup>2\*</sup>, WANG Shu-tao<sup>1</sup>

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

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

3. Department of Telecommunications and Information Processing, Ghent University, B-9000 Ghent, Belgium

**Abstract** As an important fossil energy source, oil is an indispensable part of human society's production activities. When the oil is mined and used, it could be leaked inevitably. The leaked oil will pollute the ecological environment. Therefore, it is necessary to deal with oil spills in a timely manner. Accurate identification of petroleum species is a prerequisite for handling oil spills. Petroleum contains a variety of substances with fluorescent properties. Therefore, fluorescence spectroscopy is an effective method for detecting petroleum. Due to a large number of components in the oil, the spectral information overlaps seriously, and the identification is difficult. The third-order calibration method has the "third-order advantage". It can distinguish the data under high collinearity and high noise level. Alternating weighted residue constraint quadrilinear decomposition (AWRCQLD) algorithm is a third-order correction method. AWRCQLD algorithm has the advantages of faster convergence speed and insensitivity to component numbers. Therefore, in this paper, the three-dimensional (3D) fluorescence spectroscopy combined with AWRCQLD algorithm is used to detect the mixed oil. First, sodium dodecyl sulfate (SDS) was prepared as a solvent under three salinity conditions. Under each salinity condition, jet fuel and lube were mixed according to different concentration ratios. Thus, 24 calibration samples and 9 prediction samples are obtained. Secondly, using FLS920 fluorescence spectrometer to acquire spectral data of the experimental samples. Then, the effect of scattering was removed by using blank subtraction, and the number of components in the mixed oil is estimated by the core consistent diagnosis method. Finally, using the AWRCQLD algorithm to analysis the four-dimensional spectral matrix. The results show that, in the range of 0~20 salinity, the fluorescence intensity of jet fuel decreases first and then increases, but the fluorescence intensity of lube increases first and then decreases. The analytical spectral curves of the mixed oils are in good agreement with the actual spectral curves of the jet fuel and lube. The recovery rate of jet fuel obtained by AWRCQLD algorithm is 100.2%~109% and the root mean square error is 0.002 1 mg • mL<sup>-1</sup>; the recovery rate of lube is 91.8%~109.3% and the root mean square error is 0.004 8 mg • mL<sup>-1</sup>. By introducing the salinity of seawater as a new dimension of data, the three-dimensional spectral data array is superimposed on this dimension to obtain the four-dimensional spectral data array. In this paper, the four-dimensional spectral data matrix is analyzed by the AWRCQLD algorithm. The purpose of qualitative and quantitative analysis of mixed oil under different salinity conditions is achieved. At the same time, this paper provides a reference for detecting petroleum mixed oil under different salinity conditions.

**Keywords** 3D fluorescence spectroscopy; AWRCQLD; Seawater salinity; Mixed oil detection

\* Corresponding author

(Received Jun. 5, 2019; accepted Oct. 8, 2019)