

DOI: 10. 13382/j. jemi. B1902649

基于阻抗突变测量的海水漏油监测方法研究*

陈 阳 薛 彬

(天津大学 海洋科学与技术学院 天津 300072)

摘 要:海上漏油监测日益重要,但现有的各种方法多用于大型漏油事故的监测。针对水下小型漏油和漏油初期监测,提出利用 USB 数据线微型 USB 端的 4 个针脚作为电极测量阻抗,通过阻抗的突变表明检测到油滴,即实现海水漏油监测。在盐水中测量 400 次阻抗的标准差为 0. 058 Ω 。分别对汽油、柴油、润滑油 3 种油类和盐水进行区分,从盐水到油中阻抗的变化增量最少为 418%,响应时间小于 0. 19 s。此方法可以实现对海水中漏油的高灵敏、快速监测,未来有着广阔的应用前景。

关键词: 阻抗测量; 四电极; 漏油监测

中图分类号: U698. 7; X55; X834 文献标识码 :A 国家标准学科分类代码: 170. 6050

Research on seawater oil spill monitoring based on impedance mutation measurement

Chen Yang Xue Bin

(School of Marine Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract:The monitoring of offshore oil spills is becoming increasingly important, but the various methods available are mostly used in the monitoring of large-scale oil spills. In view of the monitoring of underwater small oil spills and initial oil spills, this paper proposes to use the four pins at the micro USB end of the USB data cable as electrodes to measure the impedance, and the mutation of the impedance indicates the detection of oil droplets, that is, the monitoring of seawater oil spills is realized. The standard deviation for measuring 400 impedances in salt water is 0. 058 Ω . The three types of oil (gasoline, diesel and lubricating oil) and salt water were distinguished, and the impedance change from salt water to oil increased by at least 418% and the response time was less than 0. 19 seconds. This method can realize the high-sensitive and rapid monitoring of oil spills in seawater, and has a broad application prospect in the future.

Keywords: impedance measurement; four-electrode; oil spill monitoring

0 引 言

海上漏油事件频发,不仅对经济造成损失,还对环境构成破坏和对人类及其他生物的健康产生威胁^[1-7]。由于漏油的原因多种多样,漏油事故很难完全避免。及早地检测到漏油能够快速地报警,进而能够更早一步地止住油的泄漏和进行适当地维护,所以,为了降低漏油对社会的影响,及时监测油的泄漏以及泄漏预报是非常重要的^[1,8]。

海上漏油的来源包括油轮、输油管和石油探测生产平台等。漏油原因包括加工建造过程中的缺陷、安装建

造过程中的失误、相关人员的疏忽、腐蚀和外部因素^[1,8-9]。近十几年,油轮意外漏油事故的数量和规模都大幅度减小。相反,因老化、年久失修、蓄意破坏而造成的平台和管道漏油事故有所增加^[7]。据调查报道,小型和中型漏油事件占有被记录的漏油事件的 95%^[9]。另外,对石油的探测和提取都移向了更严酷冰冷的和更深的海洋水域中,这就大大增加了潜在的风险^[7]。因此,人们对小型漏油、冰下和海底的漏油监测越来越重视。

目前,大多数海上大型漏油事故是由遥感探测到的。遥感能够探测到油轮和钻井平台的大型漏油事故,并绘制出漏油区域图^[10]。但设法探测到小型和微型漏油事故的方法却有所不同,因为它们的空间尺度很小,其中的

大多数仅仅依靠遥感是探测不到的。针对北海区域的航空摄影测量显示每年有 500~1 200 次漏油事故,其中有 73%~88% 的漏油体积小于 1 m^3 ,这样就使得它们很难运用遥感的方法探测分析^[9]。针对水下管道的漏油监测方法主要有声学检漏法、光纤传感检漏法、软件检漏法和智能球法。其中,声学检漏法和光纤传感检漏法只能检测突发性大的泄漏,对微小泄漏不敏感;软件检漏法和智能球法仅能用于管道内部的漏油监测,且技术较为复杂^[11]。另外,针对海底的漏油,还有声学法、激光荧光法、相机拍摄法和化学分析法,但这些方法均有其局限性,尚未得到大范围应用^[10]。

Lee 等^[12]提出通过使用电极测量阻抗变化的方法来检测土壤中的漏油情况。海水和油之间的电导率相差很大,故也可将电极测量阻抗的方法应用于海水漏油监测中。Carminati 等^[13-14]利用 USB 数据线微型 USB 端的两个针脚作为电极进行氯化钠溶液电导率的测量。理论上,和两电极的测量结果相比,四电极的测量能够减小电化学反应中极化效应的影响^[15-16]。

前人的研究目标多是对海面、管道和海底等处的大型漏油事故进行监测,而本文的研究目标是针对水下重点区域的小型漏油和漏油初期进行定点监测。本文提出利用 USB 数据线微型 USB 端针脚廉价、体积小、空间分辨率高(中间两个针脚的间距为 0.6 mm)、镀金不易腐蚀等优点,将其中的 4 个针脚作为电极进行阻抗测量,通过阻抗的突变来反映海水中漏油的发生,即实现海水小型漏油、狭缝漏油和漏油初期的监测。

1 传统方法实验分析

针对相同应用场景,即水下重点区域漏油的定点监测,现有的传统方法利用光纤进行油污检测,其测量本质是用待测液体折射率的改变引起的光纤信号变化来表征待测区域液体由海水变为油污^[17-18]。在此方法中,信号的变化量仅与折射率的增量 Δn 有关。利用阿贝折射仪测量待测液体的折射率,测得盐度为 35 的氯化钠溶液(模拟标准海水)、汽油、柴油和润滑油的折射率分别为 1.340、1.435、1.465 和 1.462。为区分盐水和油类,若以盐度为 35 的氯化钠溶液的折射率 n_0 为基准值,则汽油、柴油和润滑油的折射率增长率 $\Delta n/n_0 \times 100\%$ 分别为 7.09%、9.33% 和 9.10%。实验结果如图 1 所示。

2 测量原理

用电极进行阻抗测量时,会发生较为复杂的电化学反应。向电极施加直流电时,会在电极上发生氧化还原反应,产生电解产物,出现极化效应。电极产生的极化效

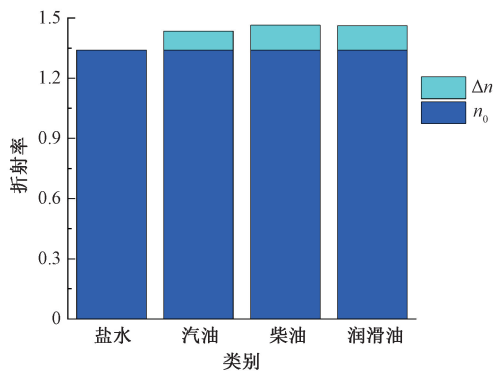


图 1 区分盐水和油类的折射率结果

Fig. 1 The refractive index results of distinguishing salt water and oil

应严重影响测量精度,所以一般使用交流电进行阻抗测量。施加交流电时,电极上会形成双电层电容 C_{DL} ,电极引线会产生电极引线电容 C_p 。假设待测液体在电极间的电阻值为 R ,电极和待测液体形成的电导池系统的等效电路模型如图 2 所示^[19]。

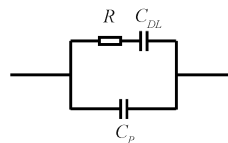


图 2 电导池的等效电路模型

Fig. 2 Equivalent circuit model of conductivity cell

假设施加在电极上的交流电的角频率为 ω ,则此等效电路模型的阻抗为:

$$Z = \left(R - j \frac{1}{\omega C_{DL}} \right) \parallel \left(-j \frac{1}{\omega C_p} \right) = \frac{\left(R - j \frac{1}{\omega C_{DL}} \right) \left(-j \frac{1}{\omega C_p} \right)}{R - j \frac{1}{\omega C_{DL}} - j \frac{1}{\omega C_p}} = - \frac{j\omega R C_{DL} + 1}{\omega^2 R C_{DL} C_p - j\omega(C_{DL} + C_p)} = \frac{R C_{DL}^2}{(\omega R C_{DL} C_p)^2 + (C_{DL} + C_p)^2} - j \frac{C_{DL} + C_p + \omega^2 R^2 C_{DL}^2 C_p}{\omega^3 R^2 C_{DL}^2 C_p^2 + \omega(C_{DL} + C_p)^2} \quad (1)$$

此阻抗的大小为:

$$|Z| = \frac{[(\omega R C_{DL}^2)^2 + (C_{DL} + C_p + \omega^2 R^2 C_{DL}^2 C_p)^2]^{\frac{1}{2}}}{\omega[(\omega R C_{DL} C_p)^2 + (C_{DL} + C_p)^2]} \quad (2)$$

由此可见,除了待测液体 R 自身的变化以外,双电层电容 C_{DL} 、电极引线电容 C_p 和角频率 ω 都会对阻抗大小的测量结果产生影响。

为了减小两电极测量液体的阻抗时产生的极化效

应,本文选用四电极进行测量,其中外部的两个电极 A 和 D 用来产生电流激励,即产生交变电场;内部的两个电极 B 和 C 用来测量电压,如图 3 所示。这样通过电压电极的电流非常小,理论上接近 0,大大减小了极间电容和导线阻抗(在图 3 将这些干扰值用 Z_{s1} 和 Z_{s2} 表示)等的影响,但在实际中这种影响无法完全去除。交流电流的大小 I 是已知的,由测量所得的电压降 U 即可得到待测物的阻抗 $Z=U/I$ (图 3 中 Z)^[15-16]。

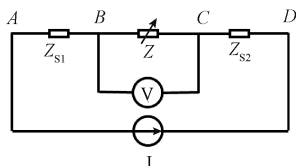


图 3 四电极测量电路模型

Fig. 3 Four-electrode measurement circuit model

本文利用微型 USB 的针脚作为电极,其中微型 USB 端针脚接线图如图 4 所示。由图 4 可见,除了空端以外,4 个针脚分别对应一个接线。在测量中,外部的两个针脚,即黑线和红线所对应的针脚,连接电流激励;内部的两个针脚,即绿线和白线所对应的针脚,用来测量电压降。

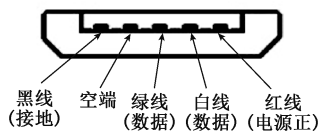


图 4 微型 USB 端针脚接线图

Fig. 4 Micro USB pin wiring diagram

3 实验测量

实验测量装置主要是阻抗分析仪,型号为 WAYNE KERR 6500B。USB 数据线的微型 USB 端浸入待测液体中,另一端连接至阻抗分析仪上,具体如图 5 所示。

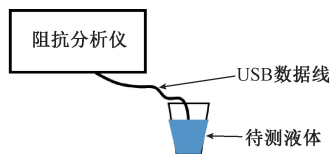


图 5 实验装置

Fig. 5 Experimental device diagram

在油水区分实验之前,先进行盐水和油的电化学阻抗谱测量,找出最佳阻抗测量频率;然后通过盐水中多次测量,得到满足实验需求的稳定性。

3.1 盐水和油的电化学阻抗谱测量

由于阻抗的大小会随着频率的变化而变化,故针对盐水和多种油类进行电化学阻抗谱测量。此处的盐水是配制后盐度为 35 的氯化钠溶液,因为标准海水的盐度为 35,用此盐水来模拟海水。基于在船上被用到并且易购买的原则,被测的油类包括润滑油、柴油、汽油 92 号、汽油 95 号和汽油 98 号。为消除温度对阻抗测量的影响,将这些液体提前 24 h 放置于同一房间内,使液体处处达到温度平衡。在进行阻抗谱测量过程中,同时测量温度这一影响参数。这些液体的温度一致,且在测量过程中没有发生变化,可视为温度没有对阻抗测量产生影响。利用阻抗分析仪进行测量,测量频率范围为 50 Hz ~ 1 MHz,测量结果如图 6 所示。

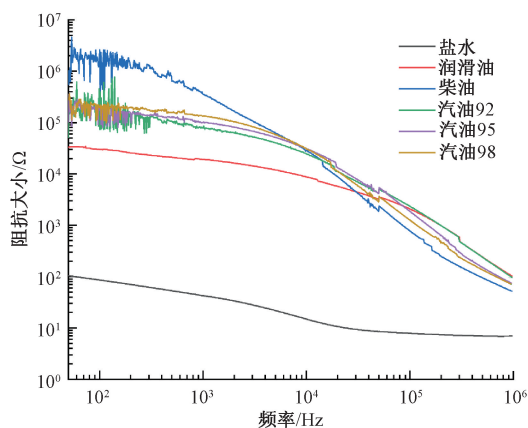


图 6 盐水和多种油的电化学阻抗谱

Fig. 6 Electrochemical impedance spectrum of salt water and a variety of oils

由图 6 可见,盐水和油的电化学阻抗谱均是阻抗值随着频率的增大而减小,最后曲线接近平缓,说明此种体系可以等效为由容性电路元件和阻性电路元件所组成。在频率 10^3 Hz ~ 10^4 Hz 阻抗谱曲线抖动最小,最为平滑,且油和盐水的阻抗相差值大。又有盐水的阻抗在 10^4 Hz 之前较大,在 10^4 Hz 之后变化较平缓。故如果选择某一固定频率进行阻抗测量用来区分盐水和油,可选取 10^4 Hz。

3.2 盐水的稳定性测量

为验证微型 USB 针脚测量阻抗时的稳定性,需要在盐水中进行多次重复性测量。本实验所选用的盐水和 3.1 节实验的盐水相同,是盐度为 35 的氯化钠溶液。因试验持续时间短,温度没有大的波动,几乎没有变化,可视为温度对此次实验的影响可忽略。共进行了 400 次测量,阻抗测量结果如图 7 所示。

由图 7 可以看出,测量结果较稳定,其中最大值为 9.982Ω ,最小值为 9.956Ω 。可计算出这 400 个阻抗大

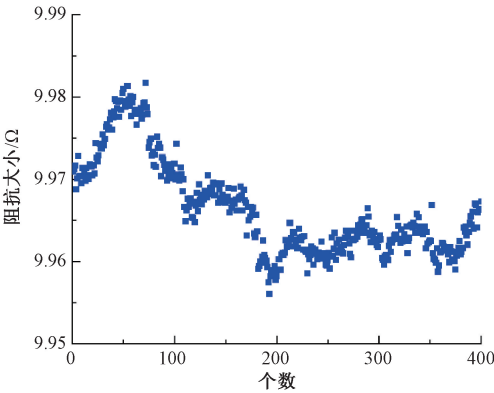


图 7 盐水中阻抗测量结果

Fig. 7 Impedance measurement results in salt water

小的平均值为 $9.966\ \Omega$, 若将此测量结果平均值作为测量结果的真实值, 可以得到每次测量结果对应的偏差。偏差值如图 8 所示。

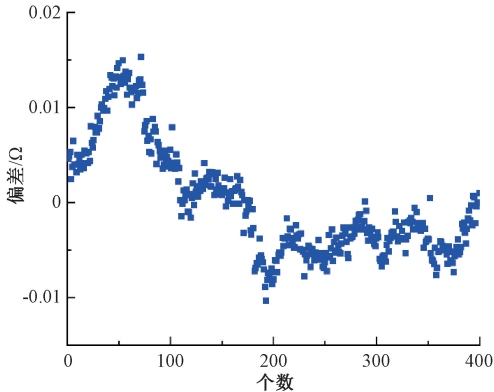


图 8 阻抗偏差结果

Fig. 8 Impedance deviation results

由图 8 可见, 400 个阻抗的偏差值都非常小。经计算, 阻抗测量结果的方差约为 3.4×10^{-5} , 标准差约为 $0.058\ \Omega$ 。由此可见, 利用微型 USB 的 4 个针脚作为电极测量阻抗没有产生明显漂移, 测量结果稳定度高。

3.3 区分盐水和油的灵敏度和响应时间测量

为测验此方法是否能够明显地区分出盐水和油, 设计实验方法如图 9 所示。

图 9 中由于油和盐水互不相溶且密度不同, 实现分层, 上层为油类, 下层为盐水。在实验过程中, 手动拉动 USB 数据线, 使得微型 USB 的针脚时而浸没在盐水中时而浸没在油中。由图 6 电化学阻抗谱可以看出汽油 92 号、95 号和 98 号的化学性质相似, 故仅选用其中的汽油 95 号代表汽油类进行此实验测试。盐水和油的区分实验选用的油类包括汽油、柴油和润滑油 3 种。3 个区分实验结果分别如图 10~12 所示。

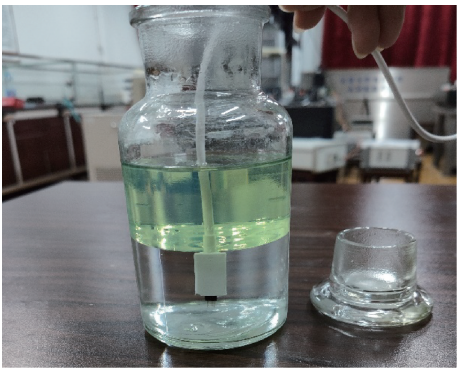


图 9 盐水和油的区分实验

Fig. 9 A distinguishing experimental map of salt water and oil

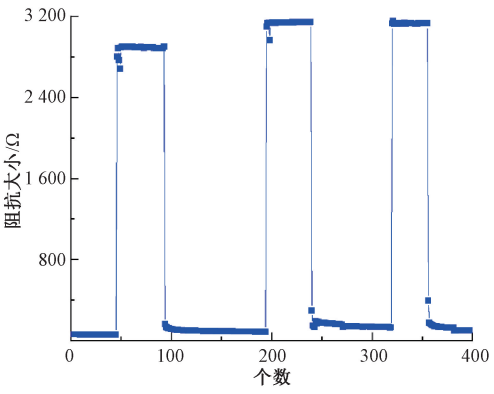


图 10 汽油和盐水区分实验结果

Fig. 10 Results of the experiment on the differentiation of gasoline and salt water

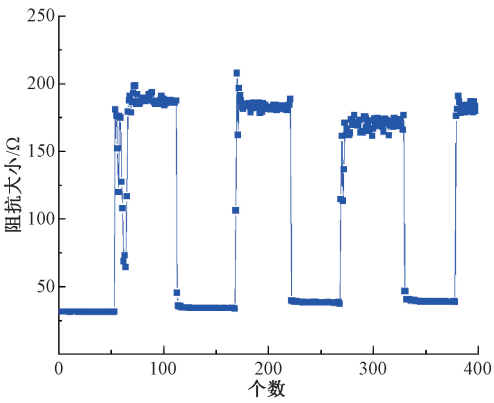


图 11 柴油和盐水区分实验结果

Fig. 11 Results of the experiment on the differentiation of diesel and salt water

由图 10~12 可见, 运用阻抗测量的方法可以很好地区分油和盐水, 即阻抗值大时为针脚浸没在油中的状态, 阻抗值小时为针脚浸没在盐水中的状态。3 种油中, 汽油和盐水的区分最为明显, 即灵敏度最高。若以在盐水

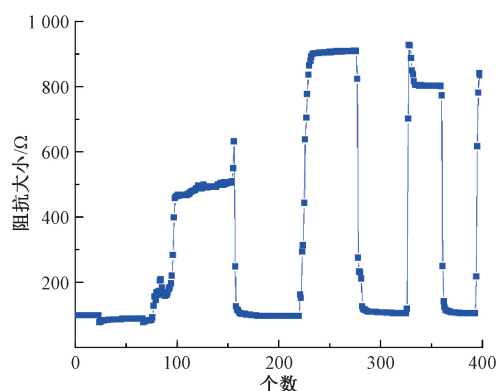


图 12 润滑油和盐水区分实验结果

Fig. 12 Results of the experiment on the differentiation of lubricating oil and salt water

中测量所得的阻抗值 Z_0 作为基准,由盐水转换到汽油、柴油和润滑油中的阻抗增长率 $\Delta Z/Z_0 \times 100\%$ 分别为 5452%、1093% 和 562%。区分润滑油和盐水的实验中,第 1 次将微型 USB 的针脚从盐水抽离到润滑油的过程中,因抽离速度较慢且润滑油黏度较大,当针脚浸没在润滑油中时,针脚上仍有盐水液滴,故第 1 次在润滑油中测量所得阻抗值较小,此时的阻抗值增长率约为 418%。

在响应时间方面,3 种实验结果情况表现相似,在手动速度足够快的情况下,能够在两个测量时间点之间实现阻抗测量值的突变。实验中每两个测量点间隔时间约为 190 ms,即响应时间小于 0.19 s。在现实海上漏油情况下,此测量响应速度能够满足监测要求。

4 结论与展望

本文利用微型 USB 的 4 个针脚作为电极,实现四电极阻抗测量,能够减小极化效应带来的影响。经过实验测试,微型 USB 的针脚在盐水中测量阻抗时表现出良好的稳定度,400 次阻抗测量结果的标准差约为 0.058Ω 。在区分油和盐水的实验中表现出良好的灵敏度及足够快的响应时间,从盐水移动到油中阻抗值的增加率最少为 418%;响应时间小于两个测量点的时间间隔,即小于 0.19 s。和第 1 部分分析的传统光学利用待测液体折射率的变化检测油污的方法相比,本文阻抗测量方法的最大优势在于灵敏度高。

本文利用微型 USB 的 4 个针脚作为电极测量阻抗突变用来监测海上漏油的优势列举如下:1) 针脚间距小,空间分辨率高,能够检测到穿过针脚的油滴,进而实现漏油初期监测报警;2) 廉价,适用于大面积铺设,可以形成监测网络;3) 四电极阻抗测量减小了电化学反应中极化效应的影响;4) 测量稳定性好,即测量结果发生变化是由

待测物发生变化引起的,不用考虑测量本身和环境的干扰;5) 灵敏度高,可以实现油水的明显区分;6) 时间响应快,能够捕捉到流动油滴的通过,大大减少漏油事故中漏报发生的可能性。

因微型 USB 体积小、廉价等特点,未来在海水漏油监测中的应用前景十分广泛。可以将其固定在深海管道和开发平台上,监测深海漏油;或固定在船体上,监测船体漏油;或固定在岸边,实现岸边油污污染报警;或固定于自主式水下航行器上,实现非定点监测。

参考文献

- [1] JERNELOV A. How to defend against future oil spills[J]. Nature, 2010, 466(7303): 182.
- [2] INCARDONA J P, CARLS M G, Holland L, et al. Very low embryonic crude oil exposures cause lasting cardiac defects in salmon and herring[J]. Scientific Reports, 2015(5): 13499.
- [3] BRUSSAARD C P D, PEPERZAK L, BEGGAH S, et al. Immediate ecotoxicological effects of short-lived oil spills on marine biota[J]. Nature Communications, 2016(7): 11206.
- [4] LANGANGEN Ø, OLSEN E, STIGE L C, et al. The effects of oil spills on marine fish: Implications of spatial variation in natural mortality[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 119(1): 102-109.
- [5] GIRARD F, FISHER C R. Long-term impact of the deepwater horizon oil spill on deep-sea corals detected after seven years of monitoring[J]. Biological Conservation, 2018 (225): 117-127.
- [6] BEYER J, TRANNUM H C, BAKKE T, et al. Environmental effects of the deepwater horizon oil spill: a review[J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 110(1): 28-51.
- [7] LAFFON B, PASARO E, VALDIGLESIAS V. Effects of exposure to oil spills on human health: updated review[J]. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B, 2016, 19(3-4): 105-128.
- [8] ADEGBOYE M A, FUNG W K, KARNIK A. Recent advances in pipeline monitoring and oil leakage detection technologies: principles and approaches[J]. Sensors, 2019, 19(11): 2548.
- [9] MORONI D, PIERI G, TAMPUCCI M. Environmental decision support systems for monitoring small scale oil spills: existing solutions, best practices and current challenges[J]. Journal of Marine Science and Engineering, 2019, 7(1): 19-19.
- [10] FINGAS M, BROWN C. A review of oil spill remote sensing[J]. Sensors, 2018, 18(1): 91-91.

- [11] 李健, 陈世利, 黄新敬. 长输油气管道泄漏监测与准实时检测技术综述[J]. 仪器仪表学报, 2016, 37(8): 1747-1760.
LI J, CHEN SH L, HUANG X J, et al. Review of leakage monitoring and quasi real-time detection technologies for long gas & oil pipelines[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2016, 37(8): 1747-1760.
- [12] LEE S G, KWON K S, KIM B J, et al. Detection of oil leakage in soil by monitoring impedance using time domain reflectometry and hydraulic control system[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 127: 267-276.
- [13] CARMINATI M, STAFANELLI V, LUZZATTO-FEGIZ P. Micro-USB connector pins as low-cost, robust electrodes for microscale water conductivity sensing in oceanographic research [J]. Procedia Engineering, 2016, 168: 407-410.
- [14] CARMINATI M, LUZZATTO-FEGIZ P. Conduino: Affordable and high-resolution multichannel water conductivity sensor using micro USB connectors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 251: 1034-1041.
- [15] CRESCENTINI M, BENNATI M, TARTAGNI M. Design of integrated and autonomous conductivity-temperature-depth (CTD) sensors [J]. AEU-International Journal of Electronics and Communications, 2012, 66(8): 630-635.
- [16] ZHANG J, LI D, WANG C, et al. An intelligent four-electrode conductivity sensor for aquaculture [C]. International Conference on Computer and Computing Technologies in Agriculture, Springer, 2012: 398-407.
- [17] 陈连生. 基于长周期光纤光栅的海洋溢油检测方法研究[D]. 秦皇岛:燕山大学, 2015.
CHEN L SH. Research on sea overflow petroleum detection method based on long period fiber grating[D].

Qinhuangdao: Yanshan University, 2015.

- [18] 王梓, 伍鹏, 朱芮, 等. 基于表面等离子共振的油品种类检测方法[J]. 纳米技术与精密工程, 2017, 15(6): 526-531.
WANG Z, WU P, ZHU R, et al. Detection of product oil types based on surface plasmon resonance [J]. Nanotechnology and Precision Engineering, 2017, 15(6): 526-531.
- [19] 刘铁军. 工程电导测试技术及应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
LIU T J. Study on engineering electrical conductivity measurement technology and its applications [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.

作者简介



陈阳, 2017 年于天津大学获得学士学位, 现为天津大学硕士研究生, 主要研究方向为海洋探测传感技术。

E-mail: 1772794851@qq.com

Chen Yang received her B. Sc. degree from Tianjin University in 2017. She is currently a M. Sc. candidate at Tianjin University. Her main research interests include marine detection and sensing technology.



薛彬 (通信作者), 分别在 2009 年和 2014 年于天津大学获得学士学位和博士学位, 现为天津大学副教授, 主要研究方向为海洋探测和通信领域的新原理、新方法, 海洋领域的精密测量技术。

E-mail: xuebin@tju.edu.cn

Xue Bin (Corresponding author) received his B. Sc. and Ph. D. degrees both from Tianjin University in 2009 and 2014, respectively. Now he is an associate professor at Tianjin University. His main research interests include new principles and new methods in the field of ocean exploration and communication and precision measurement technology in the marine field.