



连续粉末直接进样MPT-OES快速测定玻璃纤维粉末元素含量的应用研究

俞登捷^{1,2}, 魏好泽^{1,2}, 朱宗俊^{2,3}, 吴文杰², 金伟^{1,2*}, 于丙文^{1,2*}

(1. 浙江大学 控制科学与工程学院, 浙江 杭州 310058; 2. 浙江大学湖州研究院 分析仪器及智能系统研究中心, 浙江 湖州 313000; 3. 湖州师范学院 工学院, 浙江 湖州 313000)

摘要: 准确可靠且低成本的粉末元素在线分析方法对流程工业产品质量的提升和节能降耗具有重要意义。该文提出了一种新的连续粉末直接进样装置, 无需压片或消解预处理, 可直接将原始粉末样品引入微波等离子体炬进行原子发射光谱分析。使用200目的玻璃纤维粉末进行测试, 根据粉末气溶胶的特点对炬管结构和实验条件进行优化, 得到其中8种主要元素的测量相对标准偏差小于6.0%。使用9种不同成分的玻璃纤维粉末样品进行定量分析, 得到验证集预测的平均相对误差在0.99%~5.87%之间。与其他类似的粉末快速/在线分析方法相比, 取得了相似甚至更优的结果。该方法兼具快速性、准确性和低运维成本的优势, 具有流程工业粉末元素成分在线分析的潜力。

关键词: 微波等离子体炬; 原子发射光谱; 连续粉末直接进样; 在线分析

中图分类号: O657.3; TQ171.77 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2025)12-2581-06

Research on the Application of MPT-OES for Rapid Determination of Elemental Content in Glass Fiber Powder by Direct Powder Introduction

YU Deng-jie^{1,2}, WEI Hao-ze^{1,2}, ZHU Zong-jun^{2,3}, WU Wen-jie², JIN Wei^{1,2*}, YU Bing-wen^{1,2*}

(1. College of Control Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Research Center for Analytical Instruments and Intelligent Systems, Huzhou Institute of Zhejiang University, Huzhou 313000, China; 3. School of Engineering, Huzhou University, Huzhou 313000, China)

Abstract: An accurate, reliable, and low-cost online elemental analysis method for powders is significant for improving product quality and reducing energy consumption in process industries. This paper proposes a new continuous direct powder introduction device that eliminates the need for pelletizing or digestion pretreatment, allowing raw powder samples to be directly introduced into a microwave plasma torch for atomic emission spectroscopy analysis. Tests were conducted using 200-mesh glass fiber powder, and the torch structure and experimental conditions were optimized based on the characteristics of the powder aerosol. The relative standard deviation for the measurement of eight major elements was found to be less than 6.0%. Quantitative analysis was performed on 9 different glass fiber powder samples, with the predicted average relative error of the validation set ranging from 0.99% to 5.87%. Compared to other similar rapid/online powder analysis methods, it achieves similar or even better results. The method has the advantages of rapidity, accuracy and low operation and maintenance cost, so it has the potential of online analysis of process industrial powder elements.

Key words: microwave plasma torch; atomic emission spectrum; continuous powder direct introduction; online analysis

玻璃纤维作为一种高性能无机非金属材料, 凭借其优异的绝缘性、耐热性、抗腐蚀性和机械强度,

收稿日期: 2025-02-19; 修回日期: 2025-04-09

基金项目: 湖州市科技计划项目(2021GZB01)

* 通讯作者: 金伟, 博士, 高级工程师, 研究方向: 分析仪器及智能系统, E-mail: jinweimy@zju.edu.cn
于丙文, 博士, 副研究员, 研究方向: 分析仪器及智能系统, E-mail: yubingwen007@126.com

网络首发时间: 2025-10-20

被广泛应用于建筑、交通、能源等领域。其元素组成直接影响物理化学性能,例如二氧化硅含量决定耐热性和绝缘性,氧化铝可增加强度,碱金属氧化物(如 Na_2O 、 K_2O)作为助熔剂可降低熔点,而过渡金属(如Fe、Ti)则影响光学和电学特性。因此,精确分析玻璃纤维的元素成分对质量控制和生产工艺优化至关重要^[1]。

目前,玻璃纤维成分分析主要依赖传统方法。化学湿法虽设备简单,但流程繁琐、耗时长且对痕量元素灵敏度不足。X射线荧光光谱(XRF)和电感耦合等离子体原子发射光谱^[2](ICP-OES)虽精度较高,但需复杂预处理;XRF需压片或熔融制样^[3],ICP-OES则需酸消解或碱熔将样品转化为溶液^[4-6],耗时约2 h。这些方法难以满足工业现场快速在线分析的需求。近年来发展的中子活化分析可通过瞬发 γ 射线实现无损检测,但中子源运维成本高且存在辐射风险^[7]。激光诱导击穿光谱^[8]虽可快速进行多元素分析,但受激光能量波动和等离子体不稳定性影响,定量精度较差^[9-11]。悬浮液进样-ICP-OES通过简化消解步骤缩短了预处理时间,但对粉末粒径和分散剂要求苛刻,实际应用受限^[12]。此外,也有文献使用激光烧蚀^[13-14]、电热蒸发^[15]和基于流化床概念进样^[16-18]等技术联用原子发射光谱法分析粉末样品,这些方法主要存在长期稳定性不足或准确性较差等问题。

微波等离子体炬(MPT)可耐受粉末气溶胶直接进样,结合高功率双谐振技术进一步提升了激发效率和分析性能^[19-20],为粉末在线分析提供了新思路。然而,现有MPT-OES研究需对粉末压片处理,预处理步骤难以适用玻璃纤维等易结块材料,制约了其工业应用潜力^[21-22]。

针对上述问题,本研究提出一种创新的连续粉末直接进样系统,结合MPT-OES技术对粉末样品进行分析。该装置可直接将原始粉末吹散成气溶胶引入MPT等离子体,无需压片或消解预处理,并确保粉末均匀取样、分散和稳定传输,克服了传统方法中结块和进样波动的难题。以玻璃纤维粉末为例进行了定性定量分析,以验证上述方法的可行性,取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器

使用的光谱仪为LLA Instruments GmbH公司的ESA 4000高分辨中阶梯光栅光谱仪。光源为实验室自研的MPT。实验中用到的氩气和氧气等气体纯度均为99.999%,气体流量使用七星华创CS200质量流量计控制。光谱观测方式为轴向观测。粉末直接进样装置为实验室自研,其结构如图1所示:步进电机带动鼓轮匀速转动,在振动器的作用下,落料口中的粉末均匀落到鼓轮的凹槽中,并被携带至吹散室中被吹散气(载气)吹散,形成粉末气溶胶,经由缓冲室直接进入等离子体。其中缓冲室的作用为避免长时间工作时粉末在气路管壁中沉积,且使部分大颗粒和团聚颗粒在缓冲室中沉降,以更加稳定地输送粉末气溶胶,减小光谱信号的测量不确定性。

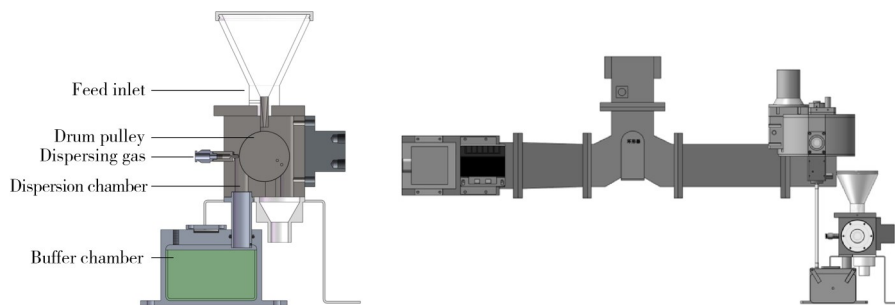


图1 连续粉末直接进样装置(左)和整机(右)示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of the continuous powder direct introduction device (left) and integrated system (right)

1.2 试剂

玻璃纤维粉末样品由中国巨石股份有限公司提供,粉末粒径为200目($\leq 80\ \mu\text{m}$),共有9种不同浓度的样品,其质量百分比成分如表1所示(由第三方检测机构使用XRF方法测量得到)。

1.3 方法

将玻璃纤维粉末样品直接放置在落料口的漏斗上,形成粉末气溶胶后引入MPT-OES中进行光谱分

析(图2)。对玻璃纤维粉末中的8种主要元素(Si、Al、Fe、Ti、K、Na、Ca、Mg)进行检测。计算谱线的相对标准偏差(RSD)以表征光谱的稳定性。在定量分析时采用留一法交叉验证进行定标和验证,使用定标集的可决系数(R^2)和验证集的相对误差评估该方法的准确性。

表1 不同玻璃纤维粉末样品的主要氧化物质量百分比

Table 1 The main oxide mass percentage of different glass fiber powder samples

Sample	Mass percentage/%							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
#1	80.71	17.20	0.339	0.318	0.806	0.098	0.063	0.066
#2	79.59	18.03	0.395	0.348	0.882	0.110	0.077	0.073
#3	79.03	18.58	0.406	0.354	0.888	0.103	0.094	0.075
#4	80.09	17.40	0.627	0.332	0.873	0.072	0.060	0.088
#5	81.31	16.33	0.616	0.317	0.787	0.069	0.053	0.082
#6	80.81	16.65	0.658	0.324	0.876	0.070	0.058	0.085
#7	74.10	22.70	0.870	0.768	0.807	0.075	0.122	0.134
#8	74.76	22.27	0.798	0.740	0.721	0.070	0.109	0.119
#9	75.61	21.55	0.749	0.692	0.685	0.065	0.108	0.117

2 结果与讨论

2.1 光谱分析

在600 W功率、0.6 L/min氩气载气流量、光谱仪500 ms积分时间和2 000增益的条件下,测得玻璃纤维粉末MPT-OES法的典型谱图如图2所示。玻璃纤维粉末中Si的含量较高,而其他元素含量相对较低,为实现多元素同时检测,需要设置合适的光谱仪积分时间和增益,以保证Si的部分谱线不过曝而其他元素谱线的信噪比和信背比相对较高。Si元素选择次灵敏线,其他元素选择信背比较强谱线作为分析线(分析线在图中标注)。

2.2 装置优化

鼓轮式连续粉末直接进样装置产生的粉末气溶胶和传统雾化产生的液滴气溶胶物理属性差异较大。粉末气溶胶的粒径较大,均匀性和稳定性相对较差,并有少量的大颗粒及团聚颗粒易沉积在管路中,影响系统长时间稳定工作。为适应粉末气溶胶的引入,需对MPT炬管进行改进优化。

为提升粉末气溶胶穿过炬管的稳定性以及避免其在炬管中的沉积,将炬管谐振腔长度由3/4波长缩短为1/4波长;同时扩大了炬管的内管,设计了2.0 mm、2.5 mm和3.0 mm 3种内径规格。当内管内径由2.0 mm拓宽至3.0 mm时,相同载气流量条件下,载气流速降低50%,增加了粉末气溶胶在等离子体中的停留时间,有利于样品的充分烧蚀和激发。在不同内管内径条件下,测得8种主要元素的RSD值如图3所示,所有元素的RSD值显著降低(从45%以内降低至6%以内)。

2.3 实验条件优化

为确保鼓轮进样MPT-OES系统的性能,优化了相关实验参数。并使用光谱诊断的方法计算了不同

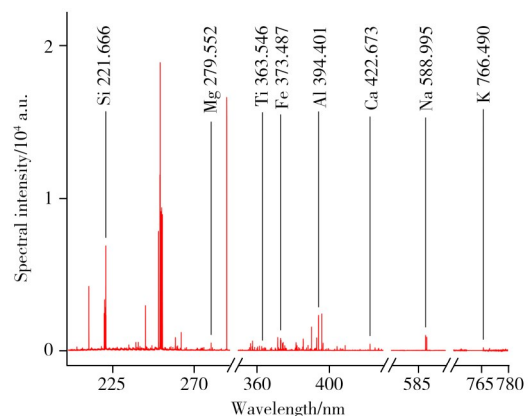


图2 玻璃纤维粉末的 MPT-OES 典型谱图

Fig. 2 The typical spectrum of MPT-OES for glass fiber powder

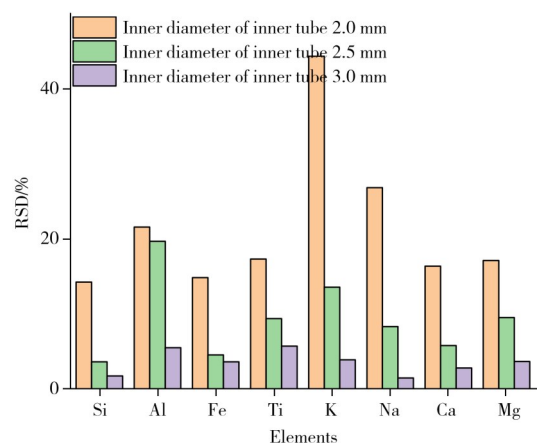


图3 不同内管内径对光谱信号RSD的影响($n=10$)

Fig. 3 Influence of different inner tube diameters on RSD of spectral signal($n=10$)

条件下的等离子体激发温度和电子数密度以辅助参数优化：选取Fe的若干条谱线，使用玻尔兹曼斜率法计算激发温度；选取Na 588.995 nm谱线，使用展宽法计算电子数密度。优化结果如图4所示，其中图4A~D分别为微波功率、载气流量、鼓轮转速和切割气高度（切割气刀口相对炬管开口端的垂直高度）对光谱信号相对强度的影响；图4E~G分别为微波功率、载气流量和鼓轮转速对等离子体参数的影响；图4H为切割气高度对Si元素双线比值的影响。

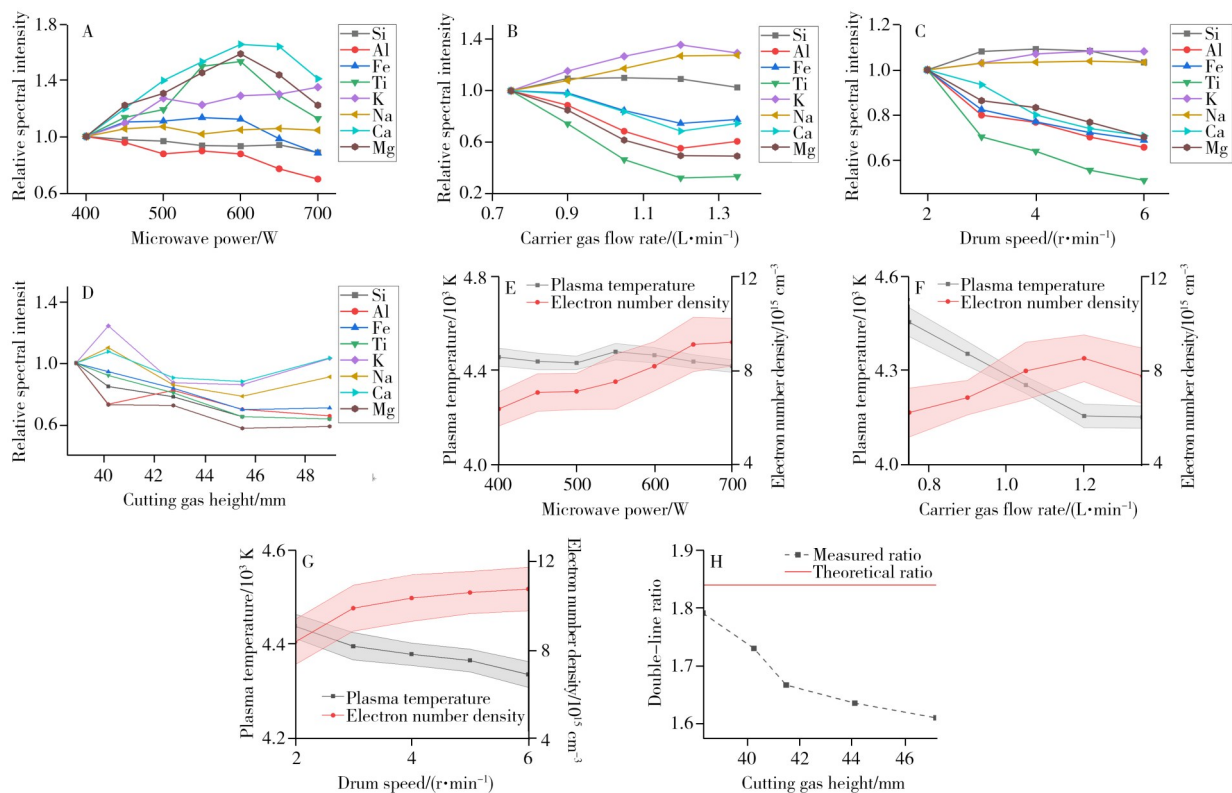


图4 实验条件优化结果

Fig. 4 The optimal results of experimental conditions

microwave power(A), carrier gas flow rate(B), drum speed(C), cutting gas height(D) on spectral relative intensity, microwave power(E), carrier gas flow rate(F), drum speed(G) on plasma parameters, H. cutting gas height on Si element double-line ratio(微波功率(A)、载气流量(B)、鼓轮转速(C)、切割气高度(D)对光谱相对强度的影响；微波功率(E)、载气流量(F)、鼓轮转速(G)对等离子体参数的影响，H. 切割气高度对Si元素双线比值的影响)

2.3.1 微波功率 微波功率的变化会影响等离子体形态、放电丝数量和旋转频率、等离子体能量等，进而影响光谱。根据参数诊断的结果，增加微波功率可以提升电子数密度，微波功率从400 W提升至700 W，电子数密度由 $6.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 提升至 $9.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，增幅约44%。电子数密度的增加意味着等离子体中的碰撞频率更高，从而增强谱线强度。然而，微波功率超过600 W后，部分元素的光谱信号强度出现下降趋势，可能的原因在于，此时等离子体放电丝分裂、宏观形态发生变化导致最佳观测位置改变以及粉末与等离子体接触时间改变，并且等离子体形态变化也可能导致其激发条件发生变化，进而影响不同元素的激发效率。因此，为获取更佳的分析信号，需要在足够高的微波功率和等离子体形态稳定之间寻找平衡。

2.3.2 载气流量 如图4B所示，载气流量对光谱信号强度的影响较为显著。大部分元素光谱强度在载气流量增加时呈下降趋势。诊断结果显示，载气流量对等离子体激发温度影响较大，当载气流量从0.75 L/min增加至1.35 L/min时，激发温度下降约300 K。主要原因在于载气流量增大后，等离子体被稀释，且粉末在等离子体中的烧蚀与激发时间缩短，从而导致谱线强度降低。MPT载气与进样装置直接连接，其流量与吹散气相同，适度增加吹散气流量有助于气溶胶传输和粉末引入，但若流量过大会显著降低等离子体的激发效率，也可能改变光源形态，从而对光谱信号产生不利影响。因此，需要在气溶胶传输效率与等离子体激发效率之间加以权衡，选择合适的载气流量。

2.3.3 鼓轮转速 进样装置的鼓轮转速决定了单位时间的粉末进样量。以鼓轮凹槽数为60、电机转

速为 2 r/min、载气流量为 1.2 L/min 为例，此时装置的粉末进样量约为 0.25 g/L。随着鼓轮转速提高，大部分元素的光谱强度呈下降趋势(图 4C)。原因在于粉末气溶胶在等离子体中无法完全烧蚀，未完全烧蚀的粉末会对光谱信号造成干扰。此外，粉末气溶胶浓度的上升还会在一定程度上降低等离子体的激发温度，进一步削弱光谱信号。因此，鼓轮转速较高虽可增大进样量，但也会降低光谱信号的稳定性和强度。需综合考虑粉末的充分激发与光谱信号的稳定性，合理设置鼓轮转速。

2.3.4 切割气高度 切割气高度需要在去除尾焰自吸收和保持等离子体稳定性之间取得平衡。根据双线比值理论^[23-24]及图 4H，切割气高度较低时，Si 双线比值(Si 221.666 nm 与 Si 221.089 nm 光谱强度之比)更接近理论值，这表明自吸收效应较弱，此时大部分元素谱线强度相对较高。但如果切割气高度过低，则会影响等离子体交叉点的稳定性，导致分析结果不稳定。因此，需综合考虑切割气流量与切割气高度对等离子体稳定性及信号强度的影响以确保分析的准确性和稳定性。

如图 4 所示，K、Na 和 Si 元素谱线强度的变化趋势和其他元素变化趋势不同。K 和 Na 为碱金属元素，电离能较低，其在等离子体中受到电离干扰导致谱线强度变化不同。玻璃纤维粉末中 Si 元素的浓度较高，高浓度的 Si 可能会与等离子体和其他元素的激发互相影响，从而导致谱线强度变化趋势不同。

根据上述讨论得到较适合粉末样品的实验条件如下：微波功率 600 W，载气流量 0.75 L/min，鼓轮转速 2 r/min，切割气高度 38 mm。

2.4 稳定性测试

经上述优化后，对连续粉末直接进样 MPT-OES 的长时间稳定性进行考察。使用 3 种样品(#1、#4、#7)进行测试，间隔约 2.5 min 采集一组数据(每次采集 10 张谱图)，每种样品采集 10 组，连续工作约 80 min，得到的玻璃纤维粉末中主要元素的光谱强度及平均 RSD 如图 5 所示，所有待测元素原始光谱信号的平均 RSD 值均小于 6.0%。

2.5 定量分析

为研究连续粉末直接进样 MPT-OES 的准确性和实用性，使用表 1 中的 9 种玻璃纤维粉末样品进行定量分析，采用交叉验证的方法，依次取一种样品作为验证集，其余作为定标集。根据等离子体特征参数对光谱信号强度进行校正后^[21]，得到的定量分析结果表 2 所示，表 2 呈现了以样品 4 为验证集的定量分析结果。结果表明，Si、Al、Fe、Ti、K、Na、Ca 和 Mg 的分析结果与参考值一致，定标集的 R^2 在 0.90~0.98 之间，验证集预测结果的平均相对误差为 0.99%~5.87%，所有数据的平均 RSD($n=30$)为 0.41%~3.8%。实验结果表明，该方法具有良好的稳定性和定量准确性，适用于玻璃纤维类粉末样品快速、可靠的多元分析。

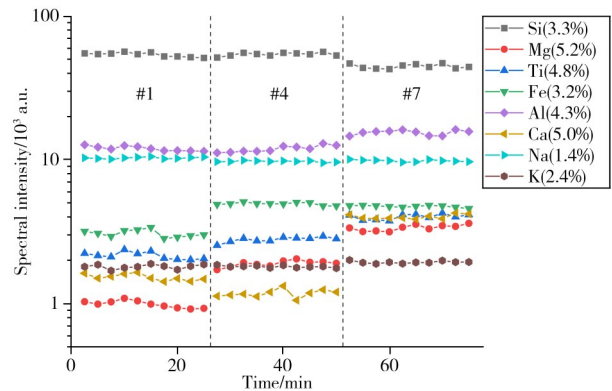


图 5 玻璃纤维粉末中 8 种主要元素的光谱稳定性
Fig. 5 The spectral stability of 8 main elements in glass fiber powder

表 2 玻璃纤维粉末中 8 种主要元素定量分析的各项指标

Table 2 Indicators of quantitative analysis of 8 main elements in glass fiber powder

Element(Oxide)	R^2	Sample 4 for example		Mean relative error/%	RSD/%
		Certified value	Predicted value		
Si	0.96	80.09±0.09	81.14±0.38	0.99	0.41
Al	0.97	17.40±0.16	17.08±0.42	2.66	1.8
Fe	0.98	0.627 0±0.013 0	0.646 4±0.020 4	3.56	2.5
Ti	0.97	0.332 0±0.005 0	0.339 4±0.010 9	5.64	3.8
K	0.90	0.873 0±0.048 0	0.857 1±0.013 8	4.17	1.6
Na	0.96	0.072 40±0.008 00	0.074 75±0.002 13	5.87	3.1
Ca	0.94	0.060 20±0.002 00	0.057 73±0.002 82	5.18	3.8
Mg	0.92	0.088 40±0.000 44	0.087 75±0.002 25	5.74	3.0

3 结 论

综上所述, 本研究所提出的连续粉末直接进样MPT-OES方法可以实现玻璃纤维等流程工业中粉末样品元素成分的在线、稳定和准确检测。实验结果表明, 经过优化装置和参数, 玻璃纤维中8种主要元素的预测值相对误差和RSD均小于6.0%。本方法对玻璃纤维中关键元素的检测稳定性和定量准确性均近似甚至优于现有技术, 样品分析时间缩短至秒级。方法兼具快速性、准确性和低运维成本的优势, 为流程工业粉末样品的实时质量控制提供了高效解决方案, 在智能制造领域具有广阔应用前景。

参考文献:

- [1] Cao G R, Xing W Z, Zhang L, Gu G J. China Patent (曹国荣, 邢文忠, 章林, 顾桂江. 中国专利), CN114349354A. 2022-04-15.
- [2] Yan P F, Zang X, Song T J, Zhao Z X, Yu Y Y, Liu X S. *J. Instrum. Anal.* (严鹏飞, 臧旭, 宋体杰, 赵政鑫, 于妍妍, 刘喜山. 分析测试学报), **2024**, 43(9): 1348-1355.
- [3] Chen J L, Chu P G, Han T, Li J, Zhong S Y, Cao J Q. *Fiber Glass* (陈建良, 储培根, 韩涛, 李军, 钟升阳, 曹建强. 玻璃纤维), **2023**, (1): 24-29.
- [4] GB/T 43310-2023. Determination of Chemical Elements in Glass Fiber and Raw Materials—Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. National Standards of the People's Republic of China (玻璃纤维及原料化学元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法. 中华人民共和国国家标准).
- [5] Gao D D, Wang Q, Liu Y M, Lu J J. *China Cement* (高丹丹, 王琦, 刘亚民, 卢娟娟. 中国水泥), **2022**, (S1): 22-26.
- [6] Cheng J, Lu J L, Yu S B. *China Cement* (程君, 卢嘉砾, 余松柏. 中国水泥), **2024**, (S2): 239-243.
- [7] Zhao L, Xu X, Lu J B, Gong Y L, Song Q F, Shang Q M, Zhang W, Yin D Y, Li Y F. *Nucl. Sci. Tech.*, **2021**, 32(1): 48-59.
- [8] Xing Y, Li M G, Nian J N, Wang T, Zhou K, Zhang T L, Li H. *J. Instrum. Anal.* (杏艳, 李茂刚, 念娟妮, 王婷, 周奎, 张天龙, 李华. 分析测试学报), **2025**, 44(6): 1115-1122.
- [9] Wang Z, Afgan M S, Gu W L, Song Y, Wang Y Z, Hou Z Y, Song W R, Li Z. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **2021**, 143: 116385.
- [10] Yin H L, Hou Z Y, Zhang L, Zhang X J, Wang Z, Li Z. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2016**, 31(12): 2384-2390.
- [11] Li X W, Wang Z, Fu Y T, Li Z, Ni W D. *Spectrochim. Acta B*, **2014**, 99: 82-86.
- [12] Zhao Z Y, Mei L P, Shi X, Jiang W. *Chem. Anal. Meterage* (赵子云, 梅连平, 史鑫, 姜威. 化学分析计量), **2017**, 26(1): 55-57.
- [13] Zeng L W, Rao Y, Kong W H, Wu M F, Ren W X, Li S J, Dai J X, Duan Y X. *Food Chem.*, **2024**, 455: 139850.
- [14] Zeng L W, Wu M F, Chen S, Zheng R Q, Rao Y, He X L, Duan Y X, Wang X. *Talanta*, **2022**, 246: 123516.
- [15] Vogt T, Bauer D, Neuroth M, Otto M. *Fuel*, **2015**, 152: 96-102.
- [16] Jankowski K, Jackowska A, Łukasiak P. *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 540(1): 197-205.
- [17] Jankowski K, Jackowska A, Łukasiak P, Mrugalska M, Trzaskowska A. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2005**, 20(9): 981-986.
- [18] Jankowski K, Yao J, Kasiura K, Jackowska A, Sieradzka A. *Spectrochim. Acta B*, **2005**, 60(3): 369-375.
- [19] Yu B W, Jin W, Ying Y W, Yu H X, Zhu D, Shan J, Liu W L, Xu C, Jin Q H. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2016**, 31(3): 759-766.
- [20] Jin W, Yu B W, Zhu D, Ying Y W, Yu H X, Jin Q H. *Chem. J. Chin. Univ.* (金伟, 于丙文, 朱旦, 应仰威, 于海翔, 金钦汉. 高等学校化学学报), **2015**, 36(11): 2157-2159.
- [21] Yu D J, Wei H Z, Li Y R, Shao Y B, Jin W, Yu B W. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2023**, 38(7): 1402-1411.
- [22] Shao Y B, Yu D J, Li Y R, Wei H Z, Jin W, Yu B W. *Chem. J. Chin. Univ.* (邵益波, 俞登捷, 李雅瑞, 魏好泽, 金伟, 于丙文. 高等学校化学学报), **2024**, 45(8): 20240157.
- [23] Hou J J, Zhang L, Yin W B, Yao S C, Zhao Y, Ma W G, Dong L, Xiao L T, Jia S T. *Opt. Express*, **2017**, 25(19): 23024-23034.
- [24] Hou J J, Zhang L, Zhao Y, Ma W G, Dong L, Yin W B, Xiao L T, Jia S T. *Opt. Express*, **2019**, 27(3): 3409-3421.

(责任编辑: 盛文彦)