

# 激光诱导击穿光谱结合biPLS测定渣油中Si元素的分析方法研究

张成<sup>1</sup>, 刘良<sup>1</sup>, 闫春华<sup>1</sup>, 赵浚凯<sup>1,2,3</sup>, 冯婷<sup>4</sup>, 李茂刚<sup>1</sup>,  
张天龙<sup>5</sup>, 李华<sup>1,5\*</sup>

(1. 西安石油大学 化学化工学院, 陕西 西安 710065; 2. 油气田化学陕西省高校工程研究中心, 陕西 西安 710065; 3. 陕西省油气田环境污染控制技术与储层保护重点实验室, 陕西 西安 710065; 4. 陕西煤基特种燃料研究院有限公司, 陕西 西安 710100; 5. 西北大学 化学与材料科学学院, 陕西 西安 710127)

**摘要:** 针对渣油中微量非金属元素Si的检测难题, 该研究提出了一种激光诱导击穿光谱(LIBS)结合化学计量学算法的定量分析方法。首先采集渣油样本的LIBS光谱数据。随后系统考察了5种预处理方法及其不同的组合方式对偏最小二乘回归模型(PLSR)预测性能的影响, 并用留一交叉验证确定最优的光谱预处理组合方法。在此基础上, 通过3种区间变量选择方法对光谱特征变量进一步优化, 建立了适用于预测渣油中Si的定量模型。结果表明, 渣油样本结合WT-D1st-biPLS模型表现出最佳的预测性能, 最优预测集均方根误差(RMSE<sub>p</sub>)为0.0789 mg/kg, 预测集决定系数( $R_p^2$ )为0.9892, 预测集平均相对误差(MRE<sub>p</sub>)为4.7%。所建方法为渣油中非金属元素的现场快速定量分析提供了一定的理论依据。

**关键词:** 激光诱导击穿光谱; 化学计量学; 渣油; 微量元素; 非金属元素

**中图分类号:** O657.3; O613 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)05-1071-08

## Study on the Analytical Method for Determination of Si Elements in Residual Oil by LIBS Combined with biPLS

ZHANG Cheng<sup>1</sup>, LIU Liang<sup>1</sup>, YAN Chun-hua<sup>1</sup>, ZHAO Jun-kai<sup>1,2,3</sup>, FENG Ting<sup>4</sup>, LI Mao-gang<sup>1</sup>,  
ZHANG Tian-long<sup>5</sup>, LI Hua<sup>1,5\*</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China; 2. Engineering Research Center of Oil and Gas Field Chemistry, Universities of Shaanxi Province, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China; 3. Shaanxi Province Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Reservoir Protection Technology of Oilfields, Xi'an 710065, China; 4. Shaanxi Coal-based Special Fuel Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710100, China; 5. College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China)

**Abstract:** As light crude oil resources become increasingly scarce, residue cracking processes have emerged as a vital means of securing light oil supplies. However, the presence of silicon in residue oil poisons catalysts, leading to a decline in light oil yield. Consequently, developing a rapid method for detecting silicon in residue oil is of great significance for improving residue conversion efficiency. To address the challenge of quantifying trace amounts of the non-metallic element silicon in residue oil, this study proposes a quantitative analytical approach combining laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) with chemometric algorithms. LIBS spectral data were first acquired from residue oil samples. The influence of five pre-processing methods and their various combinations on the predictive performance of partial least squares regression (PLSR) models was then systematically evaluated, with leave-one-out cross-validation employed to identify the optimal spectral pre-processing strategy. On this basis, three interval variable selection methods were applied to further refine the spectral feature variables, leading to the development of a quantitative model tailored for predicting

**收稿日期:** 2026-01-27; **修回日期:** 2026-03-18

**基金项目:** 国家自然科学基金(22173071); 陕西省教育厅科学研究计划项目(24JP141); 生态环境部重金属污染监测重点实验室开放基金项目(KLMHM202401)

\* **通讯作者:** 李华, 博士, 教授, 研究方向: 化学信息学及能源分析化学, E-mail: huali@nwu.edu.cn

**网络首发日期:** 2026-04-02

silicon content in residue oil. The results demonstrate that the residue oil samples analysed with the WT-D1st-biPLS model achieve the best predictive performance, with an optimal root mean square error of prediction (RMSE<sub>p</sub>) of 0.078 9 mg/kg, an *R*-squared for prediction ( $R_p^2$ ) of 0.989 2, and a mean relative error of prediction (MRE<sub>p</sub>) of 4.7%. In summary, the proposed method offers a theoretical foundation for the rapid on-site quantitative analysis of non-metallic elements in residue oil.

**Key words:** laser-induced breakdown spectroscopy; chemometrics; residual oil; trace elements; non-metallic elements

随着工业全球化的推进,汽油、柴油等轻质油的用量不断增加,如何获取更多的轻质油成为一项重要的任务。渣油通常被用作催化裂化和加氢裂化的原材料,是轻质油的主要来源之一。渣油由石油精炼过程中难以转化为汽油、柴油的重质成分构成<sup>[1]</sup>。而Si会在原油开采和石油精炼过程引入,从而对石油炼化、加工运输等造成重大影响,最终导致产品品质下降<sup>[2]</sup>。其中无机Si颗粒会堵塞催化剂孔道,导致床层压降升高。而有机Si会在高温作用下分解生成SiO<sub>2</sub>,并在催化剂表面富集,造成催化剂活性降低<sup>[3]</sup>,最终导致渣油转化率降低,轻质油产品的回收率下降,干气、焦炭产率升高。甚至会因催化剂寿命缩短导致运行成本大幅增加,以及因床层压降过高导致装置被迫停工<sup>[4]</sup>。所以开发高效且准确的检测与分析方法,对渣油的裂化工艺有着重要的参考价值。

目前,渣油中Si的检测方法主要包括电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等<sup>[5-6]</sup>。虽然这些方法具有高准确性和低检出限等优点,但同时也存在样品预处理复杂的弊端,如需要微波消解/干法灰化等预处理手段,不仅容易污染环境,而且耗时,耗材<sup>[7]</sup>。因此,开发一种用于渣油中Si元素的快速分析方法具有重要意义。激光诱导击穿光谱(LIBS)是通过高能脉冲激光轰击样品表面产生等离子体,并对等离子体发射的特征光谱进行采集,以此实现对样品中元素进行分析的方法<sup>[8]</sup>。因其样品预处理简单、检测速度快、样品消耗量低、可实现实时监测等特点<sup>[9]</sup>,该技术已广泛应用于环保、冶金、化工等<sup>[10-12]</sup>领域。Ding等<sup>[12]</sup>提出了一种将纳米颗粒增强激光诱导击穿光谱与金属基底间接烧蚀相结合的策略,为稠油样品的高精度监测提供了新途径。Ye等<sup>[13]</sup>将激光诱导击穿光谱技术应用于油浸式变压器油中铜颗粒污染的定量检测,通过建立定标模型实现了快速诊断,进一步验证了LIBS在复杂基质中的可行性与应用潜力。

LIBS在渣油样品分析领域的应用,不仅受其核心技术特性和仪器构造参数的影响,也受到渣油样品自带的高黏度、多组分共存、基体效应显著等多重因素的影响。这种影响往往会使得光谱数据集产生大量的冗余信息和复杂的维度结构。区间偏最小二乘法(iPLS)作为经典的特征变量提取方法<sup>[14]</sup>,可将整个光谱分为多个均匀的区域,并以不同的区域分别构建局部回归模型,取其中均方根误差(RMSE)最小的子区间为最优特征区间,使用iPLS训练时很容易忽略组合区间后协同效应更强的问题。为了解决这一问题,反向区间偏最小二乘法<sup>[15]</sup>(biPLS)和联合区间偏最小二乘法<sup>[16]</sup>(siPLS)被提出,并已被成功应用于光谱数据特征筛选。朱绍农等<sup>[17]</sup>建立了LIBS结合biPLS的含油土壤中Cu和Ni的定量分析模型,铜元素测试集预测结果的 $R_p^2$ 和RMSE<sub>p</sub>分别为0.994 9和0.036 3;镍元素测试集预测结果的 $R_p^2$ 和RMSE<sub>p</sub>分别为0.933 7和0.041 4,显著降低了基质干扰和信息冗余对定量结果的影响,为含油土壤重金属的快速精准监测提供了可靠技术支撑。

针对渣油样本中Si的快速精准定量问题,本文研究了LIBS与biPLS结合用于非金属元素Si测定的可行性。首先对自行搭建的LIBS的延迟时间、激光强度和三维手动平移台进行调节,保证光谱信息的可用性,并采集渣油样本。再以全谱为自变量,Si含量为因变量,构建定量分析的原始PLS校正模型。其次,通过优化预处理方法与潜变量,得到基于最优预处理的校正模型。最后,在已实现最优预处理的校正模型中引入区间变量选择方法,构建了基于LIBS的PLS预测定量模型。

## 1 实验部分

### 1.1 样品预处理

在中国陕西延长石油炼化公司延安炼油厂分别选取10种不同来源的渣油样本。依据国际标准<sup>[18]</sup>,将渣油样品分别置于耐高温刚玉坩埚中,平整铺展以保证受热均匀,随后放入预先升温至400℃的马

弗炉内, 恒温煅烧5 h, 通过高温氧化反应彻底分解去除样品中的烃类有机物、易挥发杂质及部分轻质组分。将残渣研磨成粉末状, 按照1:1和1:2的质量比例进行两组组合配比实验, 混合后再次放入研钵中进行碾磨直至充分均匀, 经筛选共获得34个不同梯度的渣油样本。为了确保光谱信号的稳定性与重复性, 在采集LIBS光谱前使用压片机(型号PC-24, 品创科技有限公司, 中国), 保持压力为20 MPa持续压制5 min, 制得直径20 mm、厚度8 mm的圆形薄片样品形态。样本的Si含量标准值采集依据国际标准<sup>[19]</sup>: 称取0.2 g样品置于微波消解罐, 依次加入5 mL纯浓硝酸和1 mL氢氟酸以破坏硅酸盐晶格, 密封后置于微波消解仪中在200 °C下消解20 min, 冷却后加入2 mL饱和硼酸溶液, 60 °C加热10 min, 并用2%稀硝酸定容, 采用有耐氢氟酸进样系统的电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 型号iCAP TQ, Thermo Fisher Scientific公司, 德国)对样本进行Si元素定量测定。最终获得的34个样本的Si含量作为后续分析的参考标准值, 如表1所示。

表1 渣油样品中Si元素含量(mg/kg)  
Table 1 Si content in residual oil samples(mg/kg)

No.	Mass fraction	No.	Mass fraction	No.	Mass fraction
*1	1.57	*13	0.77	25	2.96
2	1.96	14	1.57	26	1.97
*3	2.41	*15	1.28	*27	1.33
4	2.00	16	1.87	*28	2.15
5	2.72	17	3.35	29	2.30
6	2.98	18	1.40	30	2.60
7	2.53	19	2.01	31	1.33
*8	2.97	20	1.20	*32	1.68
9	1.64	21	1.93	33	1.60
10	1.47	22	2.20	34	1.59
11	0.86	23	2.02		
*12	1.29	*24	2.37		

\* denotes the samples selected for the prediction set(\*表示被选为预测集的样品)

## 1.2 LIBS光谱采集

本实验采用自行搭建的LIBS系统进行光谱采集。系统以Nd:YAG激光器(DAWA300, 北京镭宝光电技术有限公司)作为激发光源, 其激发波长为1 064 nm, 脉冲重复频率为5 Hz, 工作电压为710 V, 脉冲能量为80 mJ。经参数优化后, 最终确定使用的激光脉冲能量为70 mJ。样品置于三维手动平移台上, 以确保每个测量点可精确定位。实验共采集34个渣油样品的光谱, 每个样品随机选取50个不同点位进行激发, 以避免样品不均匀性的影响。产生的等离子体发射光经收集后, 通过光纤耦合至光谱仪(MX2500+, Ocean Insight, 美国)进行分析。该光谱仪的检测波长范围为200~500 nm, 光学分辨率为0.07 nm。系统设置的采集延迟时间为4  $\mu$ s, 门宽为2 ms, 激光聚焦距离为53 mm。每个样品采集的50条原始光谱首先通过欧氏距离计算进行筛选, 剔除因粉尘、表面不平整等因素引起的异常光谱, 随后对剩余的有效光谱取平均, 最终每个样品得到一条代表性光谱。共获得34条用于后续建模分析的平均光谱。

## 1.3 定量分析模型构建及应用

本研究采用iPLS、biPLS、siPLS三种区间变量选择方法对高维光谱数据中的特征变量进行筛选与优化。其核心原因在于, 相较于遗传算法、粒子群优化等复杂智能算法, 上述3种区间变量选择方法无需进行复杂的算法参数调试, 减少了因参数设置差异导致的模型结果波动, 更适合用于标准化的光谱分析流程; 在物理意义与可解释性方面, 光谱信号的特征响应往往集中于一段连续的波长区间, 而非孤立的单个波长点。区间变量选择所筛选的连续波长区间, 可直接与样品的特定化学组成或物理性质相关联, 便于后续对模型筛选机制的深入分析与验证; 在预测性能的稳定性方面, 区间选择规避了单个波长点易受随机噪声、基线漂移等偶然因素影响的缺陷, 通过对连续区间内光谱信息的整合, 能够更真实地捕捉样品的特征响应, 显著提升了实验的可重复性与结果的可靠性。

## 1.4 建模流程

本研究选取PLS作为核心建模算法, 构建针对渣油样品中Si元素含量的定量分析模型。其详细的实施步骤如图1所示。(1)基于前述LIBS系统采集34个渣油样品的平均光谱; (2)采用Kennard-Stone

(KS)算法依据光谱特征将样本划分为校正集 24 个和预测集 10 个；(3) 比较小波变换 (WT)、标准正态变换 (SNV)、多元散射校正 (MSC)、一阶导数 (D1st)、二阶导数 (D2nd) 等预处理方法及其组合，并通过留一交叉验证选择最优预处理方式；(4) 基于最优预处理结果，利用交叉验证优化 PLS 模型潜变量数 (LVs)；(5) 采用 iPLS、biPLS 和 siPLS 三种特征波段选择方法，从预处理后的光谱中提取关键变量，并通过交叉验证确定最优区间的组合和数量；(6) 通过参数寻优后确立的最优定量分析方法，对渣油样品开展 Si 含量的定量预测；选取均方根误差 (RMSE)、决定系数 ( $R^2$ ) 作为模型预测性能的核心评价指标，上述模型的预测均在 MATLAB 软件 (R2016a) 的环境下统一完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品 LIBS 光谱解析

按照“1.2”所述方法对 34 个渣油样品进行 LIBS 光谱采集。其中，#10 渣油样品的 LIBS 光谱如图 2 所示。为实现光谱特征峰的精准识别，本研究借助美国国家标准与技术研究院 (NIST) 原子光谱数据库，识别出 Si 的两条特征谱线。从图 2 的标注信息可知，Si 的特征谱线位于 251.61 nm 和 288.16 nm。在 LIBS 光谱全谱中信噪比较高，这也为后续利用 LIBS 技术构建渣油中 Si 含量的定量模型提供了关键依据。

### 2.2 光谱预处理方法选择及优化

本研究评估了 WT、SNV、MSC、D1st 和 D2nd 五种光谱预处理方法及其不同组合对渣油中 Si 定量分析效果的影响。依照优化流程依次开展以下工作：首先对 D1st 与 D2nd 方法的平滑点数进行参数寻优，设定平滑点数范围依次为 3、5、7、9、11；其次对 WT 中小波基函数 (db1~db5) 与分解层数 (1~7) 进行正交优化；最后对不同预处理方法下的 PLS 校正模型进行潜变量优化，并通过对比各模型的留一交叉验证结果，最终筛选出最优预处理方案。

图 3 展示了 D1st 与 D2nd 在预处理过程中，平滑点数对 PLS 校正模型性能的影响。从变化趋势可知，采用 D1st 对渣油样品 LIBS 光谱进行预处理时，随着平滑点数从 3 逐步增加至 11，模型的  $RMSE_{cv}$  值呈现出先下降后上升的变化趋势。原因在于平滑点数不足时难以有效滤除光谱噪声，而平滑点数过高则会过度剔除光谱中的有效特征信息。当平滑点数设定为 9 时，模型达到最优性能状态，此时对应的  $RMSE_{cv}$  达到最优值 0.152 0 mg/kg，与之匹配的  $R^2_{cv}$  为 0.837 1。同理，D2nd 预处理的模型性能随平滑点数的变化趋势与 D1st 类似，但最优参数点存在差异：当平滑点数为 7 时，模型取得最佳拟合效果，其  $RMSE_{cv}$  最优值为 0.149 3 mg/kg，对应的  $R^2_{cv}$  提升至 0.843 3。

图 4 展示了 WT 预处理过程中，小波基函数类型与小波分解层数对 PLS 校正模型性能的影响。从图中变化趋势可以清晰观察到，随着小波基函数的不断更换和小波分解层数的不断增加，模型的  $RMSE_{cv}$  值均呈现出先下降后上升的变化特征。原因在于分解层数过低时，光谱中的噪声等干扰信息未能被充分滤除；而当分解层数过高时，过度的信号分解会造成光谱中与 Si 相关的有效特征信息丢失。当小波基函数选定为 db2，且小波分解层数设定为 5 层时，模型取得最优综合性能，此时对应的  $RMSE_{cv}$  达到最优值为 0.167 1 mg/kg，与之匹配的  $R^2_{cv}$  为 0.835 3。

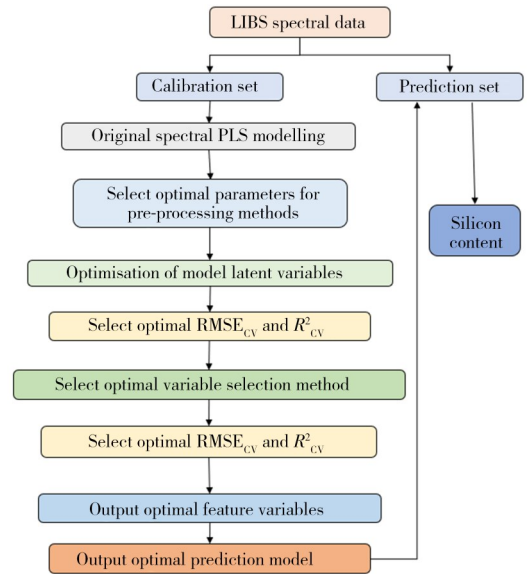


图 1 定量预测模型建立流程简图

Fig. 1 Schematic diagram of quantitative prediction model establishment process

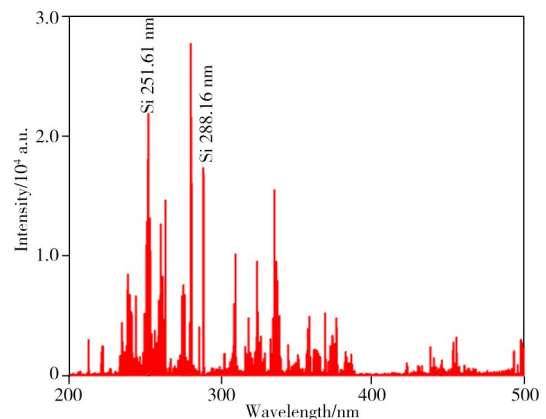


图 2 渣油#10 样品的 LIBS 谱图

Fig. 2 LIBS spectra of residual oil #10 sample

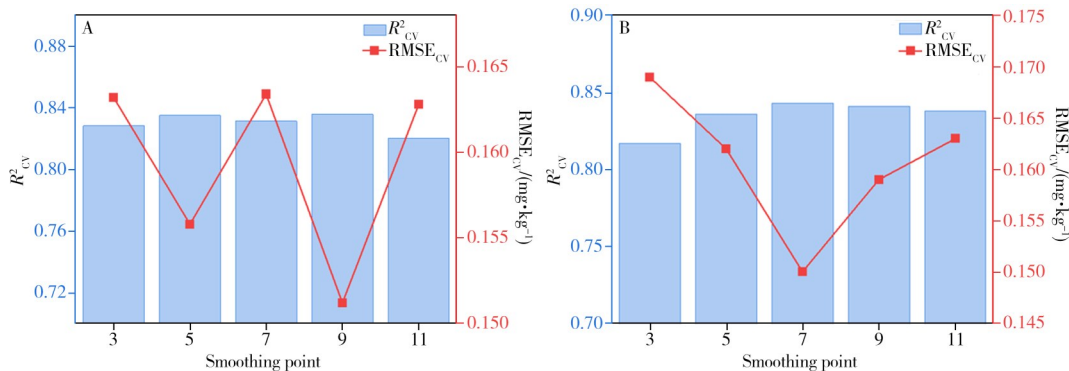


图3 平滑点取值对PLS校正模型预测精度的影响

Fig. 3 Effect of smoothing point value selection on PLS calibration model prediction accuracy

A: D1st; B: D2nd

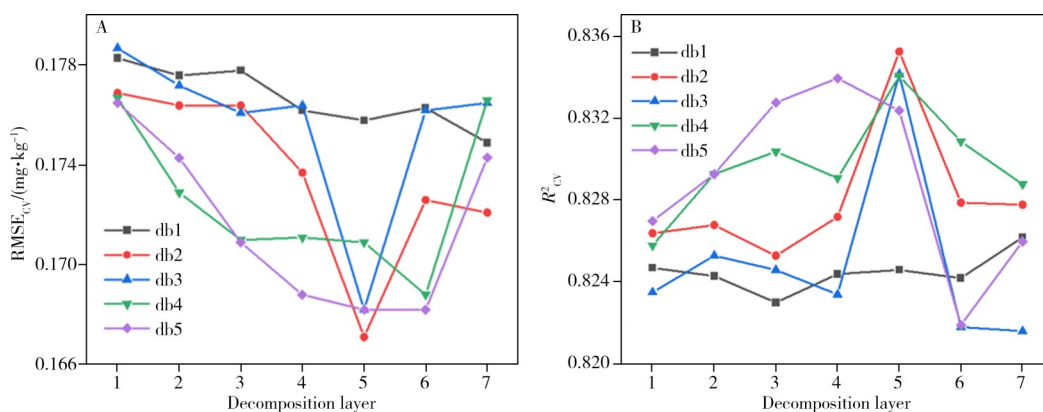


图4 小波基函数和小波分解层数取值对PLS校正模型预测精度的影响

Fig. 4 Effect of wavelet basis function and decomposition level selection on PLS calibration model prediction accuracy

A:  $RMSE_{cv}$ ; B:  $R^2_{cv}$

表2展示了光谱预处理方法选取对PLS校正模型预测性能的影响。其中，使用MSC作为预处理方法时并未取得比原始光谱更好的效果。而经过SNV处理的光谱所构建的PLS模型，其 $R^2_{cv}$ 为0.8124， $RMSE_{cv}$ 为0.1990 mg/kg，相较原始光谱对模型性能的改善效果较为有限。相比之下，D1st、D2nd和WT三种预处理方法对模型性能的提升更为显著：D1st预处理后 $R^2_{cv}$ 达到0.8371， $RMSE_{cv}$ 降至0.1520 mg/kg；经过D2nd预处理的 $R^2_{cv}$ 进一步提升至0.8433， $RMSE_{cv}$ 低至0.1493 mg/kg；WT预处理的 $R^2_{cv}$ 为0.8353， $RMSE_{cv}$ 为0.1671 mg/kg，均优于原始光谱模型。因此，为挖掘预处理方法的协同作用，本研究选取上述效果较优的导数预处理与小波变换进行组合，构建了WT-D1st、WT-D2nd两种组合策略。结果显示，组合预处理可使模型性能进一步提升：其中WT-D1st组合的效果最为突出， $R^2_{cv}$ 提升至0.8475， $RMSE_{cv}$ 降低至0.1501 mg/kg；而WT-D2nd组合的 $R^2_{cv}$ 为0.8437， $RMSE_{cv}$ 为0.1575 mg/kg，略逊于前者。

表2 预处理方法选取对PLS校正模型预测精度的影响

Table 2 Effect of preprocessing method selection on PLS calibration model prediction accuracy

Method	LVs	$R^2_{cv}$	$RMSE_{cv}/(mg \cdot kg^{-1})$
RAW	7	0.8009	0.2042
SNV	7	0.8124	0.1990
MSC	5	0.6022	0.4320
D1st-9	7	0.8371	0.1520
D2nd-7	7	0.8433	0.1493
WT(db2, 5)	7	0.8353	0.1671
WT-D1st-9	7	0.8475	0.1501
WT-D2nd-7	7	0.8437	0.1575

### 2.3 光谱变量选择方法优化

经WT-D1st组合预处理后，渣油样品的LIBS光谱已实现了噪声滤除与特征增强，但是冗余信息过多的问题尚未得到解决。这类问题会直接增加PLS校正模型的维度复杂性，导致模型在训练过程中过度拟合光谱中的无关细节，最终表现为模型的泛化能力与稳健性下降。因此，为优化模型输入、保留与Si定量分析强关联的核心特征，本研究进一步引入变量选择策略对预处理后的光谱进行特征区间筛选。

图5A、B展示了基于iPLS变量选择方法进行参数优化后的模型性能指标。对于iPLS方法，当子区

间数目较少时, 冗余输入过多, 将增加模型复杂度。当子区间数目过多时, 则会丢失与 Si 相关的有效特征, 导致模型无法捕捉完整的关联信息。最优区间要维系有效变量和变量总数之间的平衡。当 iPLS 的子区间划分数目设定为 15 时, 模型取得交叉验证最优性能:  $RMSE_{cv}$  降至最小值, 为 0.147 6 mg/kg,  $R^2_{cv}$  达 0.970 3; 对应预测集的  $R^2_p$  为 0.975 2,  $RMSE_p$  为 0.111 3 mg/kg。图 5C、D 展示了基于 siPLS 变量选择方法进行参数优化后的模型性能指标。相较于前者, siPLS 加入了组合区间数这一概念。光谱区间划分数目与组合区间数的协同调控, 使其表现出更好的泛化能力。当 siPLS 将光谱划分为 15 个等间隔子区间, 且选取 3 个区间进行组合时, 模型交叉验证性能最优:  $RMSE_{cv}$  为 0.156 0 mg/kg,  $R^2_{cv}$  为 0.912 3; 此时预测集的  $R^2_p$  为 0.970 7,  $RMSE_p$  为 0.109 3 mg/kg。图 5E、F 展示了基于 biPLS 变量选择方法进行参数优化后的模型性能指标。biPLS 方法的最优性能出现在光谱划分为 17 个区间时, 此时模型在交叉验证阶段的  $RMSE_{cv}$  低至 0.141 0 mg/kg,  $R^2_{cv}$  达 0.975 2; 而预测集的表现更为突出:  $R^2_p$  升至 0.989 2,  $RMSE_p$  仅为 0.078 9 mg/kg。经对比, biPLS 在渣油样本的预测集上表现更为突出, 这意味着该方法筛选的特征区间与 Si 含量的关联度最强, 可有效规避冗余信息的干扰。

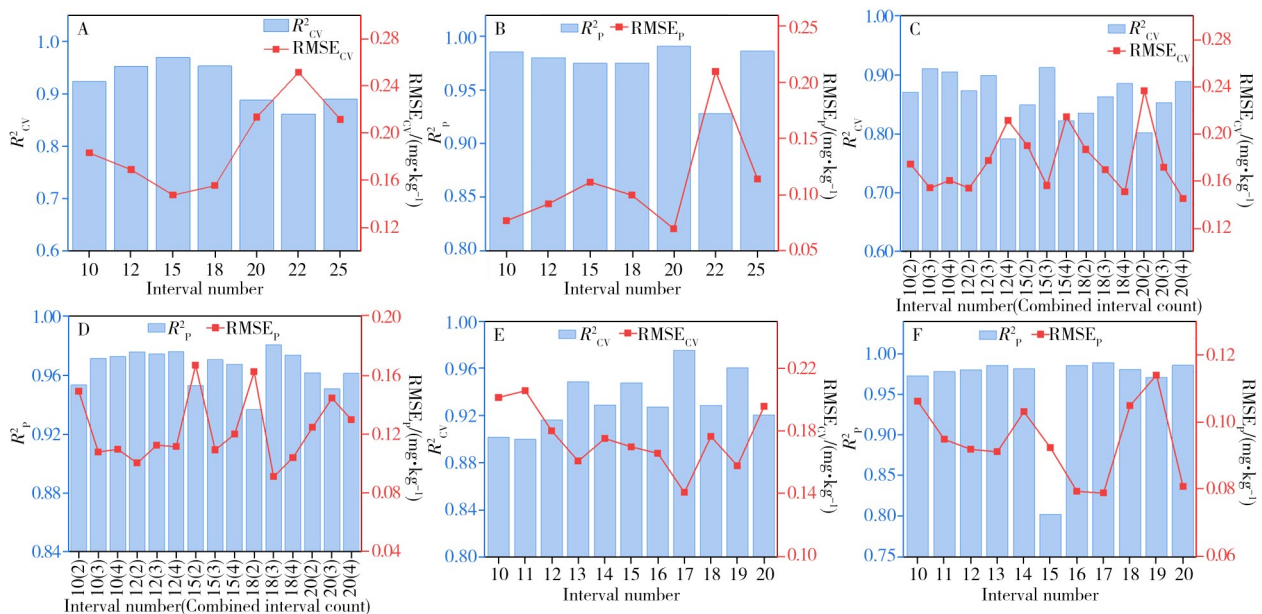


图 5 基于变量选择方法的参数优化指标

Fig. 5 Parameter optimisation indices based on variable selection methods

A, B: calibration set and prediction set based on iPLS; C, D: calibration set and prediction set based on siPLS; E, F: calibration set and prediction set based on biPLS

图 6 展示了 iPLS、biPLS、siPLS 三种区间型变量选择方法对经过 WT-D1st 预处理后 LIBS 全谱的区间划分方式, 以及经交叉验证筛选得到的最优特征区间分布情况。图 6A 对应 siPLS 方法的区间筛选结果。先将全谱均匀划分为 15 个等宽度子区间, 通过多区间组合验证的方式, 筛选出 2、3、5 号子区间为最优区间组合; 图 6B 为 iPLS 方法的区间筛选结果, 同样将全谱划分为 15 个等宽度子区间, 逐一评估各子区间对模型性能的贡献度, 得到 2 号子区间为最优特征区间; 图 6C 为 biPLS 方法的区间筛选结果, biPLS 将全谱划分为 17 个等宽度子区间, 随后通过去除一个最不重要的区间进行筛选验证, 确定 1、2、6、10、16 号子区间为最优组合。

## 2.4 基于 WT-D1st-biPLS 的校正模型对渣油中 Si 元素的预测性能

本研究针对渣油复杂基质中 Si 元素 LIBS 定量分析面临的光谱维数高、样本量少、变量间共线性强等突出问题, 引入 biPLS 算法进行特征光谱区间筛选。该方法通过将全谱划分为等宽子区间并基于交叉验证误差进行区间组合优化, 有效规避了传统全谱 PLS 模型在高维小样本条件下的过拟合风险, 从高维统计学习层面实现了光谱数据从原始空间到低维信息子空间的稳健降维。且本研究通过 biPLS 识别出的最优区间覆盖了 288.16 nm 等 Si 的特征峰及其邻近的连续背景校正区域。这一结果与激光诱导等离子体中 Si 原子的辐射跃迁理论高度吻合。图 7 为基于 biPLS 筛选最优特征区间后构建的 PLS 定量校正模型对 10 个独立测试集样品中 Si 元素含量的预测结果。其中,  $RMSE_p$  为 0.078 9 mg/kg,  $R^2_p$  为

0.989 2,  $MRE_p$ 为4.7%。这些评价指标表明该模型具有很高的预测精度和可靠性,进一步证明了LIBS技术结合化学计量学方法,对于复杂基质(如渣油)中元素定量分析的可行性与应用潜力。

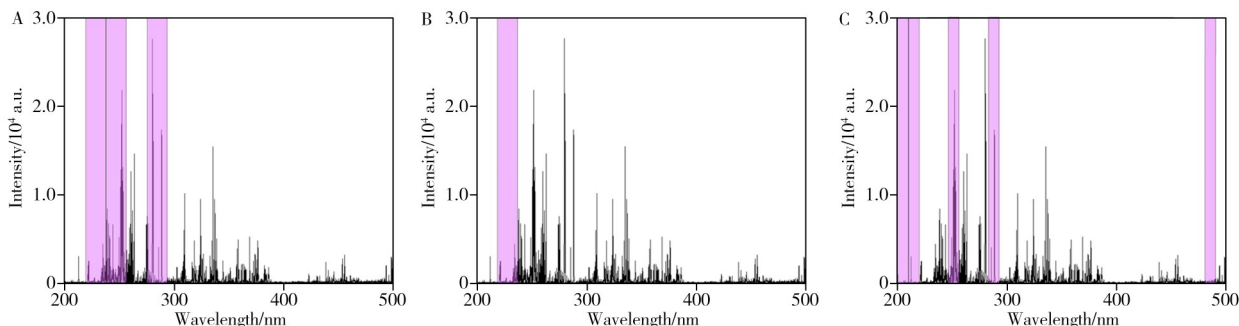


图6 各预处理方法筛选的特征区间  
 Fig. 6 Selected feature intervals for various preprocessing methods  
 A: siPLS; B: iPLS; C: biPLS

表3为本模型对渣油中Si的真值与预测值对比以及其相对误差。ICP-MS等方法作为测定油品中元素的经典方法,其相对标准偏差(RSD)在相近基质(如减顶油、汽油、石脑油)中通常可控制在1.0%~3.6%以内。对于渣油这类复杂样品,由于基体效应和前处理难度,其平均相对误差(MRE)相较RSD可能会略有增加。本研究建立的LIBS结合biPLS方法测定结果的平均相对误差( $MRE_p$ )为4.7%,接近ICP-MS重复性测定的相对标准偏差,进一步验证了该策略在渣油复杂基体中的实用性。依据国家标准<sup>[20]</sup>,以原油中Si定量分析的重复性限为标准,本模型可满足原油中Si含量测定在工业上的要求。此外,相较于ICP-MS等方法需要对样品进行复杂的微波消解处理(试剂损耗大、耗时长),本方法无需复杂的样品前处理,光谱检测时间 $\leq 30$  s,操作简便、检测快速,更适用于渣油中Si的快速现场检测,具有更强的实用性和推广应用价值。

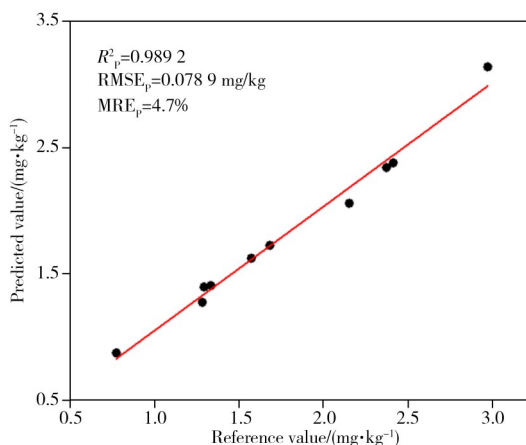


图7 基于WT-D1st-biPLS校正模型对渣油中Si元素的预测性能

Fig. 7 Prediction performance of the WT-D1st-biPLS calibration model for silicon content in residual oil

表3 模型预测效果:渣油Si元素真值与预测值对比

Table 3 Comparison of true and predicted Si content in residue oil for model validation

No.	ICP-MS/(mg·kg <sup>-1</sup> )	Predicted result/(mg·kg <sup>-1</sup> )	RE/%	No.	ICP-MS/(mg·kg <sup>-1</sup> )	Predicted result/(mg·kg <sup>-1</sup> )	RE/%
*1	1.57	1.64	4.5	*15	1.28	1.22	4.7
*3	2.41	2.31	4.2	*24	2.37	2.28	3.8
*8	2.97	3.14	5.7	*27	1.33	1.41	6.0
*12	1.29	1.35	4.7	*28	2.15	2.05	4.7
*13	0.77	0.81	5.2	*32	1.68	1.74	3.6

### 3 结 论

本研究针对渣油中微量非金属元素Si的检测需求,构建了一个LIBS与WT-D1st-biPLS相结合的定量分析模型,有效解决了渣油基体复杂、光谱干扰严重所导致的定量精度低的问题。以采集的渣油LIBS光谱数据为输入变量,通过优化预处理方法、特征变量以及模型参数等,最终建立了基于WT-D1st-biPLS的Si定量分析模型,其 $RMSE_p$ 为0.078 9 mg/kg,  $R^2$ 达0.989 2,  $MRE_p$ 仅为4.7%,该结果表明所建模型精度与稳定性满足渣油中Si的定量检测要求。进行实际样本分析时,仅需按照相同的处理手段对待测样本的光谱进行采集并导入构建的模型即可在30 s内输出其Si定量结果。后续研究将进一步围绕模型优化展开,以期为实际生产过程中渣油Si的快速精准测定、现场快速筛查等提供可行之策。

## 参考文献:

- [1] Wang C B, Wang J X, An X X, Zong P J, Ma W S, Zhang Y P, Cui R T, Xu W L, Zhang D, Qiao Y Y, Tian Y Y. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2026**, 193: 107427.
- [2] Bai Y, Zhou L, Wang X M, Feng J H, Xiao D, Chen B S, Jin Z N. *Desalin. Water Treat.*, **2024**, 320: 100878.
- [3] Xia R T, Liu M X, Wang N X, Wang K, Li J Q, Fan Y X, Fu Z L, Zhao J, Zhang Q D, Wang W, Hou Y B, Tao Z P. *J. Energy Inst.*, **2025**, 123: 102323.
- [4] Cui Q Y, Yan J T, Zhang H B, Feng W W, Yue Y Y, Li T S, Shi J. *Chem. Eng. Process. Process. Intensif.*, **2024**, 205: 109983.
- [5] Gazulla M F, Rodrigo M, Orduña M, Ventura M J, Andreu C. *Talanta*, **2017**, 164: 563–569.
- [6] Chakraborty S, Manalo M L, Ali J M, Aberle A G, Li J B. *Energy Procedia*, **2017**, 124: 24–30.
- [7] Prasad A D, Rastogi L, Naresh L, Khuntia A, Mohapatra S P, Dash K. *Microchem. J.*, **2025**, 217: 115004.
- [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] Yu X, Jiang Y F, Qi H X, Han J H, Chen A M, Jin M X. *Spectrochim. Acta B*, **2026**, 237: 107445.
- [10] Ramírez-Buenrostro A, Sobral H, Amador-Mejía M, Robledo-Martínez A. *Spectrochim. Acta B*, **2025**, 230: 107235.
- [11] Duan C Y, Huang Z M, Jin Y, Li H Q, Yang H Y, Sun T Y, Sun C, Liu S, Yu J. *Spectrochim. Acta B*, **2024**, 221: 107056.
- [12] Ding W Y, Xu S L, Pan C Y, Fang J J, Ma S J, Wang X, Xia Y H, Chen Y L, Hu Y H. *Opt. Laser Technol.*, **2025**, 192: 113941.
- [13] Ye Z, Zhu Z H, Ma N, Wang X H, Liu D X, Yang A J, Yuan H, Rong M Z. *Spectrochim. Acta B*, **2020**, 167: 105820.
- [14] dos Santos G L A A, Reis A S, Besen M R, Furlanetto R H, Rodrigues M, Crusiol L G T, de Oliveira K M, Falcioni R, de Oliveira R B, Batista M A, Nanni M R. *Eur. J. Agron.*, **2023**, 143: 126717.
- [15] Ma C F, Zhai L L, Ding J M, Liu Y L, Hu S F, Zhang T L, Tang H S, Li H. *Spectrochim. Acta A*, **2024**, 310: 123953.
- [16] Yang W Y, Xiong Y R, Wang H H, Wu T, Du Y P. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **2023**, 241: 104976.
- [17] Zhu S N, Ding Y, Chen Y J, Deng F, Chen F F, Yan F. *Spectrosc. Spectral Anal.* (朱绍农, 丁宇, 陈雨娟, 邓凡, 陈非凡, 严飞. 光谱学与光谱分析), **2020**, 40(12): 3812–3817.
- [18] ASTM D482–25. Standard Test Method for Ash from Petroleum Products. ASTM International.
- [19] UOP 1006–14. Trace Silicon in Petroleum Liquids by ICP–MS. ASTM International.
- [20] GB/T 34099–2017. Determination of Aluminium, Silicon, Vanadium, Nickel, Iron, Sodium, Calcium, Zinc and Phosphorus in Residual Fuel Oil—Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry Method. National Standards of the People's Republic of China(残留燃料油中铝、硅、钒、镍、铁、钠、钙、锌、磷的测定—电感耦合等离子体发射光谱法. 中华人民共和国国家标准).

(责任编辑: 盛文彦)