

固体直接烧蚀 MPT-OES 多元素定量方法研究

俞登捷^{1,2}, 魏好泽^{1,2}, 贾晨阳^{1,2}, 邓睿^{1,2}, 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)

摘要: 针对玻璃纤维粉末传统分析方法预处理费时费力的问题, 该文建立了一种固体直接烧蚀微波等离子体炬-原子发射光谱法, 实现了玻璃纤维粉末中 Na、Mg、Al、Si、K、Fe 元素的快速定量分析。以 9 种不同成分的玻璃纤维粉末样品为研究对象, 系统优化了微波功率、等离子体与样品距离和角度及工作气流量等关键实验参数。通过光谱时序信号分析研究了不同元素的烧蚀和激发过程。对比了原始光谱数据、基于等离子体物理知识的光谱校正模型及支持向量回归模型的定量性能。结果表明, 优化后的实验参数可显著提升 Si、Al 等难熔元素的激发效率; 全时间窗口积分策略可平滑非稳态过程、削弱不同元素激发过程差异的影响, 有效降低测量相对标准偏差; 支持向量回归模型定量性能较优, 所有目标元素预测相对误差在 8% 以内, 测量相对标准偏差均小于 7%。该方法样品预处理简单、分析速度快, 可满足玻璃纤维粉末中多元素的准确快速检测需求, 为高硬度、高熔点、难溶解固体粉末的直接分析提供了新的技术路径。

关键词: 微波等离子体炬 (MPT); 原子发射光谱 (OES); 固体直接烧蚀; 支持向量回归

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-10

Multi-element Quantitative Method for Solid Direct Ablation Microwave Plasma Torch Optical Emission Spectrometry

YU Deng-jie^{1,2}, WEI Hao-ze^{1,2}, JIA Chen-yang^{1,2}, DENG Rui^{1,2}, 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)

Abstract: In response to the time-consuming and labor-intensive preprocessing required by traditional analysis methods for glass fiber powder, this study established a solid direct-ablation microwave plasma torch - atomic emission spectrometry method, which enables the rapid quantitative analysis of multiple elements (Na, Mg, Al, Si, K, and Fe) in glass fiber powder. For nine glass fiber powder samples with different compositions, the key experimental parameters, such as microwave power, distance between plasma and sample, and working gas flow rate, were systematically optimized. Through spectral time-series signal analysis, the ablation and excitation processes of different elements were studied. The quantitative performance of the original spectral data, the spectral correction model based on plasma physics, and the support vector regression model was compared. The results show that the optimized experimental parameters can significantly improve the excitation efficiency of difficult-to-melt elements such as Si and Al. The full-time window-integration strategy can smooth the non-steady-state process and weaken the influence of differences in the excitation processes of different elements, effectively reducing the relative standard deviation of measurement. The support vector regression model demonstrated superior quantitative performance, with the relative error of all target elements predicted within 8% and a relative standard deviation of measurement of less than 7%. This method exhibits simple sample preprocessing and fast analysis speed, achieves accurate and rapid detection of multiple elements in glass fiber powder, and provides a new technical path for the direct analysis of high-hardness, high-melting-point, and difficult-to-dissolve solid powders.

收稿日期: 2026-05-07; 修回日期: 2026-07-01

基金项目: 湖州市科技计划项目 (2025GY018)

* 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

Key words: microwave plasma torch (MPT); optical emission spectrometry (OES); direct solid ablation; support vector regression

玻璃纤维具备轻质、高强度、耐腐蚀等优异性能,在现代工业领域应用广泛。其组分含量直接决定玻璃纤维的熔化特性、成型工艺与力学性能。因此,建立快速、准确、绿色环保的玻璃纤维元素分析方法具有重要的工业应用价值与学术意义。

传统分析方法如化学湿法分析方法耗时长、操作繁琐且容易引入人工误差。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)灵敏度高、线性范围宽,但需将玻璃纤维粉末样品消解或碱熔转化为溶液,预处理耗时费力,且易引入污染。对于玻璃纤维这类高硬度、难溶解、难熔的工业固体粉末,直接固体粉末分析技术可跳过预处理步骤,实现样品的原位、快速分析,成为近年来的研究热点。

目前文献已报道多种固体粉末分析技术。电感耦合等离子体直接样品插入法将样品直接置于石墨杯等样品支撑体上插入ICP的核心区域进行激发^[1-2],样品传输效率高,但样品支撑体需预处理除杂且使用寿命有限,该方法精密度通常为10%~15%。电热蒸发法通过程序升温实现样品蒸发进样,样品用量少、前处理简单、可有效分离基体与待测元素,但蒸发温度、升温速率等参数控制要求严格,单次分析为瞬态信号,精密度受升温程序和载气流速影响较大,分析通量相对有限^[3-4]。激光烧蚀(LA)和火花烧蚀装置简单、成本低、分析速度较快,但激光或火花能量稳定性较差^[5-6]。激光诱导击穿光谱(LIBS)样品预处理简单,可多元素同时检测,适合现场原位分析,对玻璃、陶瓷、矿石等高硬度、难溶解和难熔的固体样品适应性强。但该方法激光能量的波动大,原始信号稳定性有限,基体效应较明显,定量高度依赖校准模型。一般需借助内标、物理校正模型或数据驱动模型等多元校正模型提高定量分析的精确性^[7-14]。表面进样微波等离子体光谱法^[15-16]将表面波等离子体射流直接作用于吸附溶液的滤纸或压片后的固体样品进行激发,装置简洁、能耗低,已在土壤、泥石等样品上得到验证。例如袁欣等^[17]以滤纸为载体使用基体辅助微波诱导等离子体表面进样法实现了土壤和沉积物中13种金属元素的检测。在微波等离子体炬(MPT)领域,已有多个尝试固体直接进样的方案。Zeng等^[5]采用LA-MPT-OES测定土壤中Cu、Pb、Cr、Ag等元素,检出限优于同类型LIBS,并通过二维等离子体羽成像优化观测位置,实现了大米中Cd、Hg、Pb、Cr的亚 $\mu\text{g/kg}$ 级检出^[6]。

MPT兼具稳定性好、激发能力强和成本低等优势^[18-21]。尽管本团队之前的研究实现了玻璃纤维等粉末的连续快速分析^[22-23],但该方法对粉末粒径和气溶胶的均匀性要求严格,波动可能影响定量结果。华沙大学提出的连续粉末进样-微波等离子体原子发射光谱法^[24-26],采用连续进样模式,成功用于氧化铝等难熔氧化物的分析,该方法同样为粉末气溶胶进样,研究表明光谱稳定性与粉末粒径相关性强,进一步印证了粉末气溶胶进样方式面临的技术挑战。

基于上述背景,本研究设计了一种固体直接烧蚀微波等离子体炬-原子发射光谱法(DSA-MPT-OES),实现了玻璃纤维粉末多元素无消解和快速定量分析,为工业现场粉末样品的快速检测提供了新的技术手段。

1 实验部分

1.1 仪器

图1A为本文建立的DSA-MPT-OES实验装置示意图。该平台由等离子体模块、样品模块和光谱采集模块3部分组成。等离子体模块包括一个固态微波源(沃特塞恩WSPS-2450-300-MCFB, 2.45 GHz, 最大输出功率300 W),同轴线和小型化微波等离子体炬。炬管为三管同轴结构,采用双路氩气(纯度99.999%)供给设计,其中,中管氩气为工作气,用于产生并维持微波等离子体,内管氩气为辅助气,实验中固定为0.3 L/min,用于稳固等离子体形态、增强等离子体抗扰动能力,提高烧蚀与激发过程的稳定性。样品模块由三维移动平台(1台Zolix KSAV2030-ZF和2台Zolix KSA100-11-X组成)、控制器(Zolix MC600 Motion Controller)和粉饼组成。粉饼由定量粉末在HY-12压片机8 MPa压力下压制而成,置于氧化铝陶瓷板固定位置,位移台根据控制器编程指令移动至等离子体下方进行激发,到位后输出信号同步触发光谱仪连续采集光谱,完成光谱时序信号记录。光谱采集模块由光谱仪(LLA Instruments GmbH, ESA 4000中阶梯光栅光谱仪)、光纤和光纤准直镜组成。

作为对比，图 1B 给出了粉末气溶胶进样 MPT-OES 的装置示意图。其等离子体模块和光谱采集模块与 DSA-MPT-OES 相似，区别主要在于样品引入方式：粉末无需压片，经载气吹散为气溶胶后，随气流穿过等离子体，烧蚀和激发充分^[23]。该方式需配备粉末分散与气溶胶传输系统，分析性能受气溶胶均匀性、管壁沉积和颗粒传输效率的影响。

相比之下，DSA-MPT-OES 将等离子体直接作用于压片粉饼表面，无需将粉末转化为气溶胶再经管路传输，取消了气溶胶传输环节，进一步简化装置，分析性能不依赖于气溶胶均匀性和传输效率，仅要求粉饼表面平整。

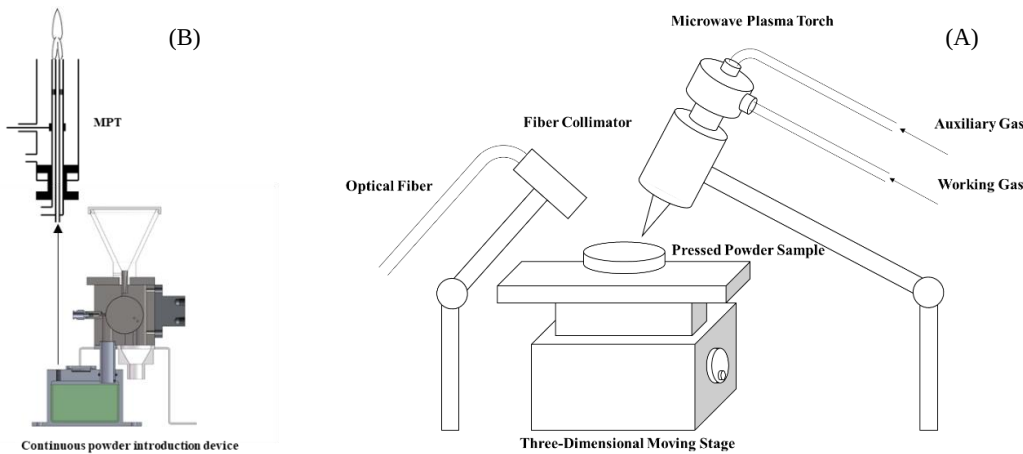


图1 DSA-MPT-OES 实验装置示意图 (A)；气溶胶进样 MPT-OES 实验装置示意图 (B)

Fig. 1 Schematic diagram of the DSA-MPT-OES experimental setup (A); schematic of the aerosol sample introduction MPT-OES experimental setup (B)

1.2 样品

实验所用 9 种不同成分的玻璃纤维粉末均由中国巨石股份有限公司提供。样品中各元素参考含量由第三方实验室（科学指南针）采用 ICP-OES 测定，作为定量参考值，如表 1 所示。检测方法参照国标 GB/T 43310—2023《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》^[27]。样品经酸消解（Si 碱熔）制备为溶液（Si、Al、Fe 等高浓度元素需稀释）进行 ICP-OES 检测，校准曲线由各元素标准溶液建立，每个样品平行测定 3 次。

表 1 9 种玻璃纤维粉末样品中主要元素氧化物的参考含量

Table 1 Reference contents of major oxides in nine glass-fiber powder samples

Sample	Mass percentage/%					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
#1	67.34	11.66	0.0775	0.0102	0.4729	0.2263
#2	68.42	13.54	0.0759	0.0208	0.5193	0.2851
#3	69.99	12.84	0.0716	0.0235	0.5409	0.2763
#4	74.46	11.14	0.0489	0.0300	0.5065	0.4211
#5	71.41	9.89	0.0518	0.0312	0.4652	0.4306
#6	69.61	10.72	0.0520	0.0340	0.4825	0.4151
#7	66.77	13.31	0.0567	0.0577	0.4611	0.5796
#8	65.74	16.04	0.0497	0.0542	0.4225	0.5246
#9	69.04	15.37	0.0505	0.0542	0.3987	0.4969

1.3 方法

为保证分析结果的可靠性，每个玻璃纤维粉末样品压制 5 个平行粉饼实现 5 次平行测定。单个粉饼连续采集 50 张原始光谱，总时长约 80 s。为降低原始信号波动，对光谱数据做平滑预处理，将 5 张连续谱图平均后作为一个时间窗口，最终将 80 s 采集时长划分为 10 个 8 s 的窗口。

本实验重点关注 3 个分析指标：相对标准偏差（RSD）、相对误差（RE）和均方根误差（RMSE），若无特殊说明，文中所提及的 RSD 均为 5 次重复测量的相对标准偏差，用于评价方法的精密度；RE 和 RMSE 为预测样品的相对误差和均方根误差，用于评价定量方法的正确度。

2 结果与讨论

2.1 典型光谱

DSA-MPT-OES测定玻璃纤维的典型光谱图如图2所示,图中标注了目标元素信号较强的典型特征谱线。考虑到玻璃纤维粉末中Si元素浓度高,谱线强度强,为兼顾多元素同时检测,设置合适的光谱仪增益使Si元素谱线不过曝并尽可能提高其他元素谱线强度。所有标示谱线均经过排查,信背比较高,且无光谱重叠干扰。结合实际分析需求,本研究从中选取Si、Al、Fe、K、Na、Mg六种元素进行后续定量分析,这些元素含量相对较高,且对玻纤的理化性能具有直接影响。表2罗列了本研究中定量分析所用到的目标元素谱线。其余可测得元素(如Cu、Pb、Ga、Cr、Li等)谱线信背比较强,但在玻璃纤维中含量极低或非关注组分,不进行后续定量分析。

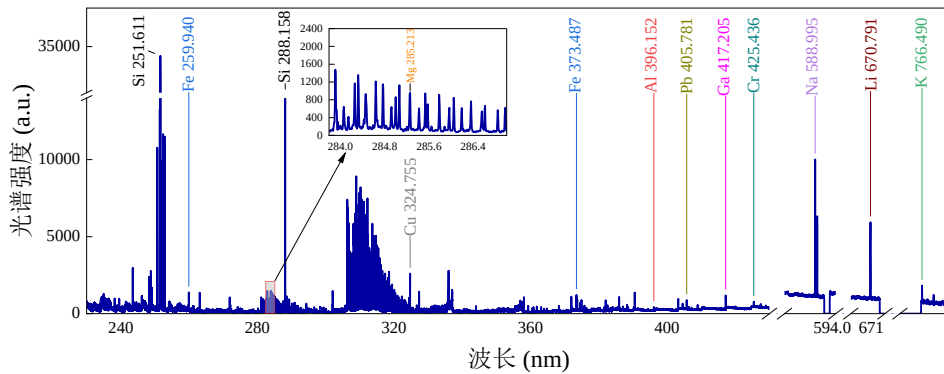


图2 DSA-MPT-OES测定玻璃纤维粉末的典型光谱图

Fig. 2 Typical spectra of glass fiber powder determined by DSA - MPT - OES

表2 DSA-MPT-OES目标元素的特征谱线 (nm)

Table 2 Characteristic spectral lines of the target elements in DSA-MPT-OES (nm)

Si		Fe		Al	K	Na	Mg
250.690	252.411	259.940	374.949	394.401	766.490	588.995	285.213
251.432	252.851	373.487	382.043	396.152	769.896	589.592	
251.611	288.158	373.713	385.991				
251.920		374.824					

2.2 实验条件对元素光谱强度的影响

为验证DSA-MPT-OES在原理上对粉末粒径不敏感这一优势,本研究对比了不同粒径玻璃纤维粉末在气溶胶进样MPT-OES和DSA-MPT-OES两种模式下的原始光谱响应。其中气溶胶进样实验由鼓轮粉末气溶胶发生器(图1B)产生粉末气溶胶并引入等离子体中烧蚀、激发和原子化,其实验条件与文献[23]一致。气溶胶进样模式下,各元素谱线强度随粒径减小整体呈上升趋势, Si、Al元素尤其显著(图3A),细粒径粉末因气溶胶传输效率高、比表面积大而信号偏强;而DSA-MPT-OES各元素强度随粒径无明显方向性变化,且各粒径条件下的误差棒基本覆盖均值变化幅度(图3B)。这是因为DSA-MPT-OES等离子体直接作用于压制的粉饼,不依赖粉末颗粒在气流中的分散、传输和气溶胶化过程,因此对粉末粒径较不敏感。

现有研究使用表面波等离子体聚焦于土壤、泥岩等地质样品的分析^[16],此类样品中元素多以游离态存在,解离与激发难度较低。本研究中玻璃纤维粉末样品具有高致密、低孔隙率、高熔点、强化学键结合等特点,固体直接烧蚀分析难度较高。并且,烧蚀过程中样品易熔融形成玻璃态物质,阻碍内部元素激发;玻璃纤维粉饼力学性能差,压片后烧蚀易开裂,加剧信号波动。预实验发现玻纤中部分元素谱线强度较弱甚至未被激发,无法定量分析。为优化MPT的激发条件,增强玻璃纤维粉末中难熔元素的检出能力,通过控制变量法分别探究了微波功率、等离子体与样品距离和角度以及工作气流量对谱线强度的影响,如图3(C~F)所示。由于不同元素特征谱线的绝对信号强度差异较大,为清晰揭示作用规律,对各元素强度进行基准值归一化处理(即以各元素在某一实验条件下的谱线强度为基准,其余条件下强度除以该基准值)。

2.2.1 微波功率的影响 当固态微波源输出功率从100 W增加至250 W时,各元素光谱强度均呈上升

趋势。这是因为功率增加可提高等离子体激发温度和电子数密度, 增强原子化与激发效率^[21, 28]。其中 Si、Al 等元素的强度提升超过 8 倍, 显著高于其他元素。玻璃纤维中 Si、Al 主要以共价键合的硅铝氧网络结构存在, 键能高、结构稳定, 原子化和激发所需能量高, 其信号强度高度依赖于等离子体的激发能力。相比之下, 其他元素主要以游离态或易挥发化合物形态存在, 在较低功率下即可实现有效激发, 功率提升对其光谱强度的增益相对较低。而功率进一步升高至 300 W 时, 同轴线和炬管长时间工作温度较高, 存在安全风险且可能影响稳定性。

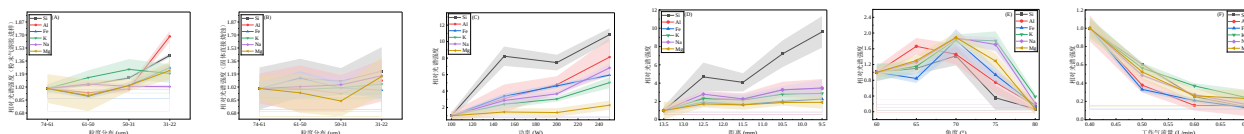


图3 粒径和关键实验参数对各元素相对光谱强度的影响趋势图

Fig. 3 Effects of particle size and key experimental parameters on relative spectral intensity of various elements

A. particle size (powder aerosol introduction); B. particle size (direct solid ablation); C. microwave power; D. plasma sample distance; E. plasma sample angle; F. working gas flow rate (A. 粒径 (粉末气溶胶进样方式); B. 粒径 (固体直接烧蚀方式); C. 微波功率; D. 等离子体与样品距离; E. 等离子体与样品角度; F. 工作气流量)

2.2.2 等离子体与样品距离和角度的影响 本研究在等离子体炬与样品夹角约 70° 、各元素光谱信号整体较强的条件下, 探究了等离子体炬口至样品表面的轴向距离对各元素光谱强度影响。实验结果表明, 当该距离从 13.5 mm 缩短至 9.5 mm 时, 各元素信号显著提升, Si 元素增强尤为突出, 相对强度提升了约 10 倍。距离缩短使样品表面更贴近等离子体的核心激发区, 对于 Si 这类形成强共价键的难熔元素, 更高的能量是有效激发的关键, 因此对距离变化更加敏感。但该距离过近样品可能会扰动等离子体。

等离子体炬与样品的烧蚀角度对各元素光谱强度影响显著。本研究在等离子体与样品距离为 9.5 mm 时探究了上述角度对光谱信号的影响。实验结果表明, 等离子体与样品角度从 60° 变化到 80° 时, 各元素信号先增加后减少, 大多在 70° 时信号最强。烧蚀角度较小时等离子体与样品相互作用较弱, 烧蚀角度接近垂直时等离子体放电丝受气流影响而发散, 能量密度下降。

2.2.3 工作气流量的影响 随着工作气流量增加, 各元素光谱强度整体呈下降趋势。这可能是工作气流速增加产生明显的冷却效应, 高速气流带走热量, 降低等离子体温度, 不利于元素激发, 导致信号强度降低。

综合考虑各元素信号强度和等离子体稳定性, 确定最优实验条件如下: 微波功率 250 W, 等离子体与样品烧蚀距离 9.5 mm、烧蚀角度 70° , 工作气流量 0.4 L/min。

2.3 烧蚀过程分析

参数优化虽提升了信号强度, 但烧蚀过程中各元素理化特性差异仍可能影响定量分析的准确性。为此, 采用光谱时序信号研究了 Si、Al、Na、Mg、Fe、K 元素在 MPT 直接烧蚀下的信号随时间的变化规律。需说明的是, 同一元素的不同特征谱线信号强度随时间的变化趋势完全一致, 且不同样品之间烧蚀曲线规律也相近, 因此以一个样品各元素一条谱线为例进行分析。图 4 以样品 5 为例绘制了不同元素某一特征光谱信号随时间的变化趋势。

由图 4 可知, 不同元素的光谱时序信号存在显著差异。Si、Al 作为玻璃纤维骨架元素, 以氧化物形式牢固结合于网络结构中, 需要更高的能量破坏键能才能原子化, 故信号上升缓慢且达峰时间较晚, 约 36~44 s 达到峰值, 随后伴随样品烧蚀消耗而逐渐降低, 在峰值时刻附近误差显著偏大, 此时玻璃纤维样品表面正熔融玻璃化, 该过程具有一定随机性, 且作为基体主量元素, 这种形变导致的信号随机性较强, 导致多次实验在峰值强度和时间点上重现性较差。

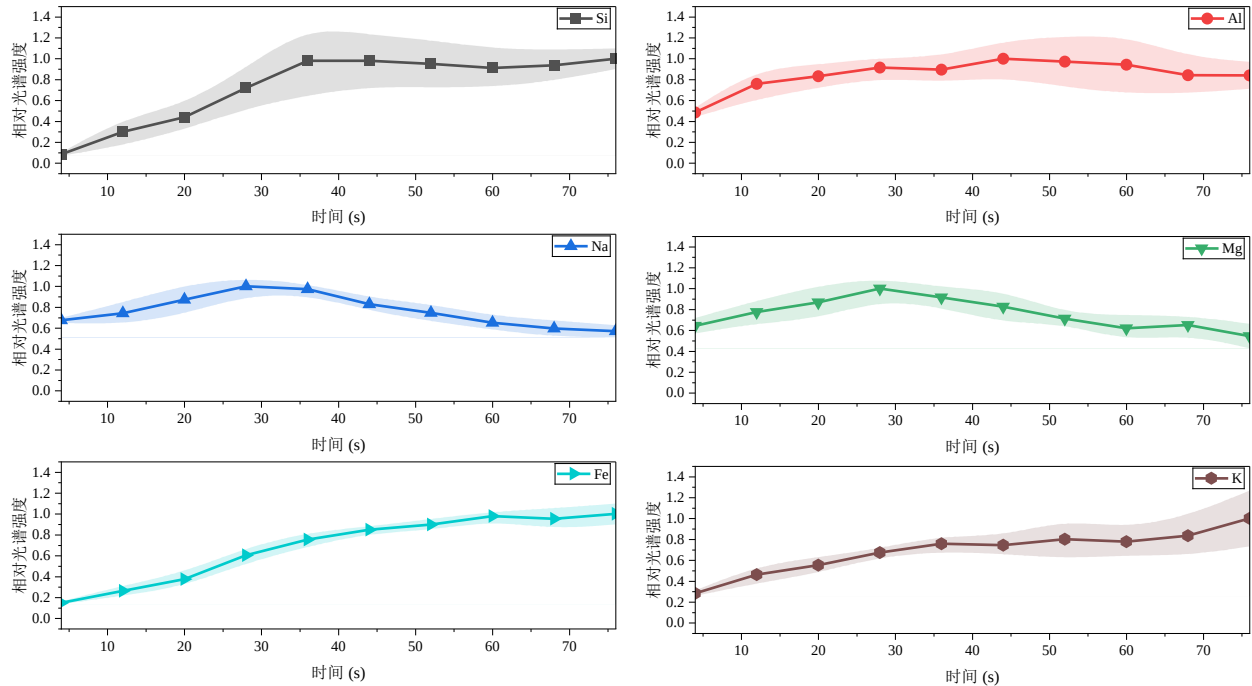


图4 样品5中各目标元素特征光谱信号随时间变化曲线(阴影为误差棒)

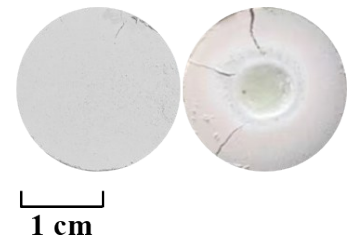
Fig. 4 Time-dependent characteristic spectral signals of each target element in sample 5 (the shaded area represents the error bars)

Na、Mg上升达到峰值的速度明显更快,在28 s时达到峰值,而后下降并趋于平稳。Na、Mg以游离态或低熔点化合物形式存在,烧蚀初期即可迅速原子化和激发,因而信号快速上升并率先达峰,并随着表层样品烧蚀耗尽,信号逐渐下降。

K、Fe则持续增加并逐渐平缓,可能是K、Fe形成更稳定的硅酸盐相(如 $K_2Si_2O_5$ 和 Fe_2SiO_4 等^[29-30])导致释放过程较Na、Mg更为缓慢。

综上所述,本工作通过光谱时序信号捕捉到不同元素在微波等离子体烧蚀过程中的行为差异。这些认识对于提高定量分析精确性具有重要指导意义。

图5展示了粉饼烧蚀前后的实物照片对比。烧蚀前粉饼表面平整致密;经80 s等离子体烧蚀后,粉饼表面留下圆形烧蚀坑,直径约8 mm,坑中可见熔融重新凝固的玻璃态物质。烧蚀坑面积较大、形貌规整,直观印证了DSA-MPT-OES对粉饼的有效烧蚀和良好取样代表性。



2.4 重现性分析

基于上述对烧蚀过程的研究,研究了不同时间阶段和测量RSD的关联,旨在优化信号的重现性。图6(左)为以样品3中Si元素为例绘制的RSD热图,表征不同时间段的信号重现性。热图中的每一个数据点对应特定起始时刻(横坐标)和特定时长(纵坐标)光谱积分强度的RSD值($n=5$),整体覆盖0~80 s完整烧蚀周期。由图可知,在烧蚀前中期信号RSD较大,此时信号强度较弱、波动较大,烧蚀后期虽下降但仍有约20%。对较长时间窗口光谱强度积分,可发现RSD显著提升,全时间窗口积分强度RSD小于10%。整个激发过程是逐渐烧蚀熔融玻璃化的动态演变过程,短时窗口信号易受短期烧蚀量和熔融过程中随机微观过程干扰,RSD相对较差。而对烧蚀过程信号强度进行时间积分,代表了整个烧蚀周期激发的元素总量或粒子数,由于烧蚀时长固定且烧蚀坑形态相近,因此可以平均非稳态过程的随机波动、改善RSD。此外,全时间窗口积分消除了各元素激发时序不同的影响,定量时无需考虑选择哪种元素信号较强的时间窗口。例如,早期时间窗口主要是易挥发和低熔点组分,中期时间窗口主要为难熔组分,部分元素释放较为平稳,整个时间窗口内均存在。全时间窗口积分能表征各元素总烧蚀量,更好地代表样品中各元素比例。

图 6（右）为样品 3 各元素烧蚀起始至不同时长光谱强度积分的 RSD 变化趋势图，表征对应时长内光谱积分信号的测量精密度，直观反映全程烧蚀过程中，积分时长延长对信号稳定性的改善规律。由图可知，从烧蚀开始，随着烧蚀累计时长的增加，各元素积分强度 RSD 快速下降并趋于稳定。结合烧蚀图像分析，经等离子体作用，烧蚀坑形状逐渐扩大并趋于平稳。因此，全时间窗口积分策略对烧蚀激发过程的不同元素具有普适性，且实验中时间窗口长度足够。

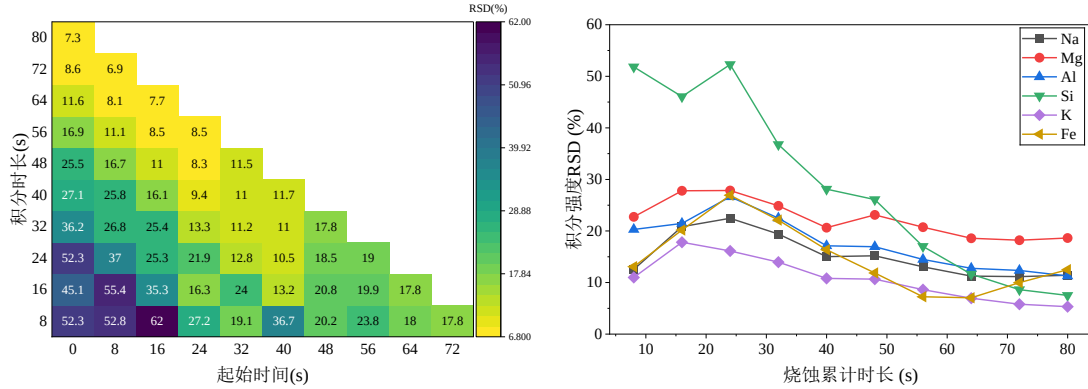


图6 样品3中Si元素积分强度RSD热图（左）及各元素积分强度RSD变化趋势图（右）

Fig. 6 Heat map of RSD of Si integrated intensity in sample 3 (left) and trend chart of RSD of integrated intensity of each element (right)

2.5 定量分析

方法的检出限 (LOD)、定量下限 (LOQ) 和测量范围如表 3 所示。由于粉末进样会改变等离子体形态，难以获得真正的空白基体标准偏差，故采用离峰基线法：在分析线邻近背景区域计算积分背景强度的标准偏差作为 σ ，灵敏度 S （校准曲线斜率）由原始数据浓度~强度线性拟合得到（ r^2 约为 0.7），依据 $LOD=3\sigma/S$ 、 $LOQ=10\sigma/S$ 计算检出限与定量下限。受限于校准线性，所报告的检出限和定量下限仅供参考。需要指出的是，DSA-MPT-OES 的主要应用场景是流程工业中粉末多元素快速检测，痕量检出并非本方法的性能侧重。

表3 原始光谱数据各元素的测量范围与检出限

Table 3 Element measurement ranges and detection limits (based on raw spectral data)

Elements	Analytical line/nm	Measuring range/wt%	LOD/wt%	LOQ/wt%
Si	251.611	65.74~74.46	1.388	4.626
Al	396.152	9.89~16.04	3.095	10.318
Fe	373.713	0.226~0.580	0.078	0.259
K	769.896	0.399~0.541	0.069	0.231
Na	589.592	0.049~0.078	0.007	0.022
Mg	285.213	0.010~0.058	0.033	0.109

基于上述讨论，采用全时间窗口积分策略进行定量分析，分别计算了原始数据、基于等离子体物理知识的校正模型（简称物理模型）^[21] 和支持向量回归（SVR）模型的定量分析结果。原始数据直接根据光谱强度和浓度成正比的关系进行定标和预测，物理模型利用粒子数密度、等离子体温度和电子数密度对光谱信号进行校正后，再进行定标和预测，这两种方法均采用留一法交叉验证，即每次取 8 个样品定标，1 个样品预测。SVR 模型使用高斯核函数，以所有目标元素特征谱线为输入、元素浓度为输出，使用嵌套留一法交叉验证，先划分外层预测集，再在剩余样品中划分定标集和验证集，基于内层交叉验证和贝叶斯优化搜寻 SVR 关键参数（惩罚系数、核宽度和不敏感带），随后利用优化后的模型对外层预测集浓度进行预测，确保预测集数据不泄露，保证模型的泛化能力。图 7 为嵌套留一法交叉验证各元素 SVR 超参数箱型图。惩罚系数（BoxConstraint）大多在 500~2000，Al、K 箱体较宽，表明最优惩罚系数对训练集划分较敏感。核宽度（KernelScale）因元素而异。不敏感带（Epsilon）方面，K 的中位值（0.18）较其余元素（ 10^{-5} ~ 10^{-3} ）高出约 3 个数量级，系其信背比较差所致，较大的 Epsilon 可避免测量噪声干扰支持向量选取。三参数分布合理，嵌套交叉验证给出的超参数具备可解释性。

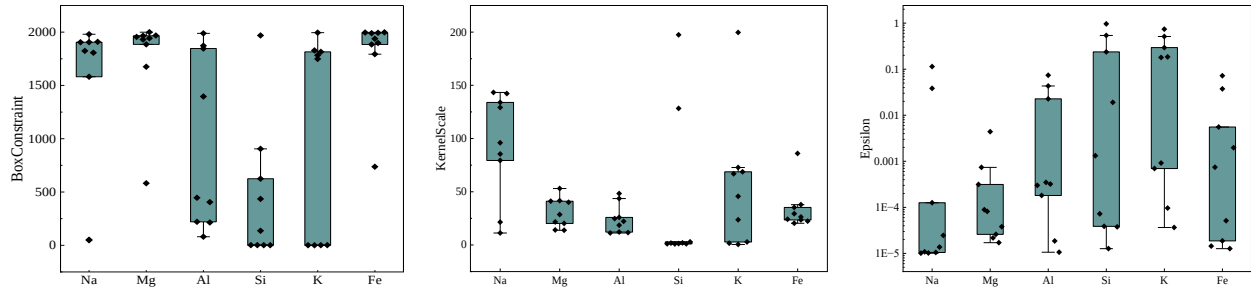


图7 嵌套留一法交叉验证SVR模型参数箱型图

Fig. 7 Box plots of SVR hyperparameters from nested leave-one-out cross-validation

图8使用雷达图对比了3种模型的定量性能指标。表4列出了各元素在3种模型下的具体定量性能指标。下文各元素RSD为每次交叉验证定标和预测集中对应元素的平均RSD, RE和RMSE为每次交叉验证预测结果的平均值。

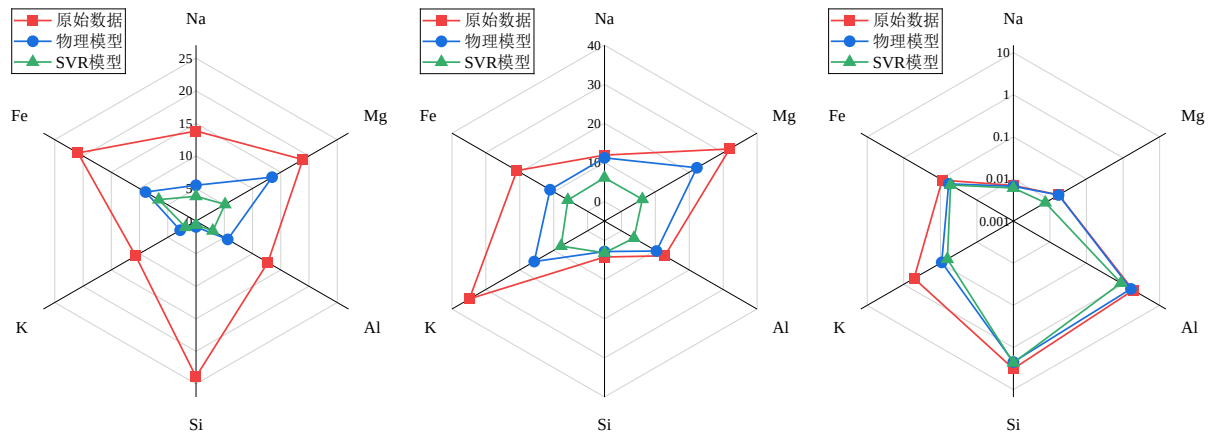


图8 3种方法平均测量RSD、预测RE和预测RMSE结果对比

Fig. 8 Comparison of the results of average measurement RSD, predicted RE, and predicted RMSE of the three methods

结果显示,原始数据的RSD普遍处于10%~25%之间,正确度较精密度更差。可能是由于高浓度Si、Al元素对其他元素产生干扰,或存在非化学计量烧蚀,导致测量值发生系统性偏离,因此正确度下降。K和Mg元素原始信号的定量正确度较低,可能是因为K和Mg信噪比较低(如图2所示)。物理模型通过引入粒子数密度、等离子体温度和电子密度等物理参数校正,有效降低了信号波动,所有元素的RSD显著降低,显示出该模型在提升测量稳定性方面的优势。然而,该模型对正确度的改善相对有限,可能是上述非线性误差超出了该线性物理模型的适用范围,导致无法完全消除系统偏差。相比之下,SVR模型在精密度和正确度两方面均表现更优(每次交叉验证所得各元素预测结果如图9所示)。应用SVR模型后各元素的RSD低至7%以下,主量元素Si、Al的RE分别为3.14%和3.70%,其他目标元素RE在8%以内,RMSE相较于原始数据和物理模型也更低。该模型性能更加优异,可能是因为SVR模型可以自适应地学习粉末基体中各元素间的相互干扰模式,校正非线性环节。

表4 3种方法具体定量性能指标

Table 4 Specific quantitative performance indicators of the three methods

Element	RSD/%			RE of prediction/%			RMSE of prediction		
	Raw data	Physical model	SVR model	Raw data	Physical model	SVR model	Raw data	Physical model	SVR model
Na	13.82	5.50	3.81	11.87	11.17	6.08	0.0070	0.0067	0.0061
Mg	18.90	13.48	5.14	31.91	22.28	6.18	0.0175	0.0173	0.0075
Al	12.72	5.62	2.97	12.78	10.34	3.70	1.9062	1.6560	0.8777
Si	23.89	0.90	0.59	4.18	2.80	3.14	3.2034	2.2225	2.3064
K	10.68	2.80	1.85	34.84	15.71	7.80	0.5227	0.0917	0.0642
Fe	20.90	8.92	6.58	20.83	11.05	5.78	0.0888	0.0588	0.0521

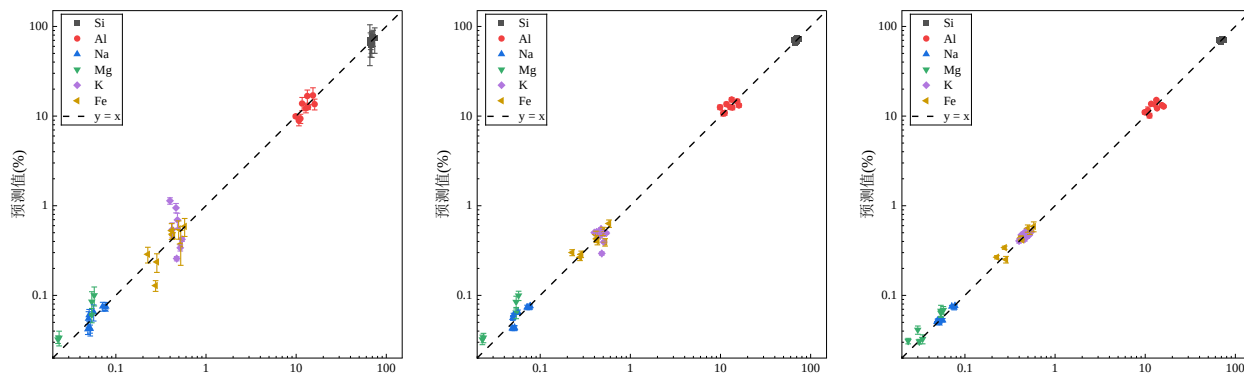


图9 3种方法交叉验证得到的所有预测值与认证值对比图

Fig. 9 Comparison chart of all predicted values obtained through cross-validation of the three methods with the certified values

综上，物理模型在提升测量精密度方面具有优势，而SVR模型在精密度和正确度上均表现较好。未来可探索将物理知识与数据驱动方法相结合的混合建模策略，以期在DSA-MPT-OES分析中同时获得更优的精密度与正确度。

3 结 论

本研究建立了DSA-MPT-OES方法，实现了玻璃纤维粉末中多元素（Si、Al、Fe、K、Na、Mg）无消解、绿色、快速、准确的定量检测。通过优化关键实验参数，提高了玻璃纤维中元素的激发效率。利用光谱时序信号揭示了烧蚀过程中元素的差异化激发行为，为重现性优化提供了理论支撑。采用全时间窗口积分策略，有效提高了信号稳定性。对原始光谱、物理模型和SVR模型进行对比，其中SVR模型在精密度与正确度上均最优，RSD降低至7%以内，RE低于8%。但本方法也存在一定局限性：粉末样品需经压片预处理；对低含量元素的检出能力有限；烧蚀过程的随机性使测量精密度受限。尽管如此，该方法在玻璃纤维等难熔粉末的原位、快速、多元素定量分析中具有一定优势，对粉末粒径要求更低，无需粉末气溶胶进样系统，装置精简，在工业现场粉末样品的快速检测场景下仍具有应用价值。

参考文献：

- [1] Chan G C Y, Fan M N, Chan W T. *Spectrochim. Acta B*, **2001**, 56 (1): 13-25.
- [2] Karanassios V, Horlick G, Abdullah M. *Spectrochim. Acta B*, **1990**, 45 (1): 105-118.
- [3] Vogt T, Bauer D, Neuroth M, Otto M. *Fuel*, **2015**, 152: 96-102.
- [4] Badiei H R, Lai B, Karanassios V. *Spectrochim. Acta B*, **2012**, 77: 19-30.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Yin H L, Hou Z Y, Zhang L, Zhang X J, Wang Z, Li Z. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2016**, 31 (12): 2384-2390.
- [8] Li X W, Wang Z, Fu Y T, Li Z, Ni W D. *Spectrochim. Acta B*, **2014**, 99: 82-86.
- [9] Wang Z, Afgan M S, Gu W L, Song Y Z, Wang Y, Hou Z Y, Song W R, Li Z. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **2021**, 143: 116385.
- [10] Zhu S G, Zhang W H, Song G D, Li Y D, Hu B X, Zhu F, Zhang H, Wei Y B, Sun T F, Tang J. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2023**, 38 (9): 1851-1864.
- [11] Zhou Y, Sun L X, Li Y, Xin Y, Dong W, Wang J C. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2024**, 39 (7): 1778-1788.
- [12] Zhang C W, Song W R, Hou Z Y, Wang Z. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2023**, 38 (12): 2554-2561.
- [13] Cui J C, Song W R, Hou Z Y, Gu W L, Wang Z. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2022**, 37 (10): 2059-2068.
- [14] Song W R, Hou Z Y, Afgan M S, Gu W L, Wang H, Cui J C, Wang Z, Wang Y. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2021**, 36 (1): 111-119.
- [15] Yuan X, Zhan X F, Li X M, Zhao Z J, Duan Y X. *Sci. Rep.*, **2016**, 6 (1): 19417.
- [16] Niu G H, Shi Q, Yuan X, Wang J, Wang X, Duan Y X. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2018**, 33 (11): 1954-1961.
- [17] Yuan X, Duan Y X. *Chin. J. Anal. Chem.* (袁欣, 段忆翔. 分析化学), **2015**, 43 (9): 1306-1312.
- [18] Zhu D, Jin W, Yu B W, Ying Y W, Yu H X, Shan J, Yan Y W, Xu C, Wang B L, Jin Q H. *Chem. Res.*

- Chin. Univ.*, **2017**, 33 (5): 709–713.
- [19] Yu B W, Jin W, Zhu D, Ying Y W, Yu H X, Shan J, Xu C, Liu W L, Jin Q H. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **2016**, 32 (4): 549–555.
- [20] 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.
- [21] Yu D J, Yu B W, Zhang X C, Huang S L, Ying Y W, Yan Y W, Jin Y N, Jin W. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **2023**, 39: 1051–1057.
- [22] 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.
- [23] Yu D J, Wei H Z, Zhu Z J, Wu W J, Jin W, Yu B W. *J. Instrum. Anal.* (俞登捷, 魏好泽, 朱宗俊, 吴文杰, 金伟, 于丙文. 分析测试学报), **2025**, 44 (12): 2581–2586.
- [24] Jankowski K, Jackowska A, Łukasiak P. *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 540 (1): 197–205.
- [25] Jankowski K, Jackowska A, Łukasiak P, Mrugalska M, Trzaskowska A. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2005**, 20 (9): 981–986.
- [26] Jankowski K, Yao J, Kasiura K, Jackowska A, Sieradzka A. *Spectrochim. Acta B*, **2005**, 60 (3): 369–375.
- [27] 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).
- [28] Nam S H, Kim Y J. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2001**, 22 (8): 827–832.
- [29] Yazhenskikh E, Jantzen T, Hack K, Müller M. *Calphad*, **2014**, 47: 35–49.
- [30] Sokolovskaya L V, Kvyatkovskiy S A, Kozhakhmetov S M, Semenova A S, Seisembayev R S. *Metallurgist*, **2021**, 65: 529–537.

(责任编辑: 盛文彦)