高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

基于参数标准化的单样本定标方法在微波等离子体炬水泥快速分析中的应用

邵益波[1,2], 俞登捷[1,2], 李雅瑞[1,2], 魏好泽[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, 智能系统与控制研究所, 分析仪器研究中心, 杭州 310058;
2. 浙江大学湖州研究院, 分析仪器与智能系统研究中心, 湖州 313002)

摘要　流程工业颗粒物成分的在线检测具有低延时、安全可靠及低成本等要求, 目前没有适合的技术手段. 微波等离子炬(Microwave plasma torch, MPT)原子发射光谱法具有直接进样、成本低及装置安全可靠等优点, 有潜力成为工业在线检测的重要手段. 本文基于MPT装置对水泥样品进行直接进样分析, 并针对工业应用场景中标准样品受限的问题, 采用单样本定标技术(Single sample calibration, SSC)进行定量分析. SSC法中的线性假设容易受到等离子体参数波动的影响, 导致精度下降. 为此, 提出了一种基于参数标准化的SSC算法PS-SSC(SSC based on parameter standardization), 通过激发温度和电子数密度对谱线强度进行修正以提高SSC的定量精度. 为了评估MPT和PS-SSC方法联用在水泥成分快速分析中的有效性, 将GSB 08-2985-2013标准水泥粉末气溶胶直接引入MPT中进行定量分析, 并将PS-SSC与现有定量方法进行比较. 与传统SSC方法相比, PS-SSC方法的决定系数R^2由−0.81~0.81提高到0.39~0.88, 平均相对误差由4.39%~10.33%提高到1.55%~5.83%, 平均相对标准偏差由2.89%~9.40%提高到2.28%~6.50%, 展现了该方法在工业在线成分检测中的应用潜力.

关键词　微波等离子体炬; 颗粒物直接进样; 单样本定标; 参数标准化
中图分类号　O657　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20240157

A Parameter Standardization-based Single Sample Calibration Method and Quantitative Analysis of Cement Based on Microwave Plasma Torch

SHAO Yibo[1,2], YU Dengjie[1,2], LI Yarui[1,2], WEI Haoze[1,2], JIN Wei[1,2*], YU Bingwen[1,2*]
(*1. Research Center for Analytical Instrumentation, Institute of Cyber-Systems and Control, 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 313002, *China*)

Abstract　Owing to the stringent requirements for low latency, safety, reliability and cost-effectiveness, there is no suitable technical approach available for online detection of industrial components currently. However, microwave plasma torch (MPT) has the advantages of direct injection, low cost, safety and reliability, which qualify for becoming an essential technique for industrial product online detection. Consequently, we designed experiments on cement composition analysis based on MPT. Meanwhile, as to limited standard samples we use single sample

收稿日期: 2024-04-01. 网络首发日期: 2024-05-20.
联系人简介: 金　伟, 男, 博士, 高级工程师, 主要从事微波等离子体炬原子发射光谱法应用方面的研究. E-mail: jinweimy@zju.edu.cn
于丙文, 男, 博士, 研究员, 主要从事微波等离子体炬原子发射光谱法应用方面的研究. E-mail: yubingwen007@126.com
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 62073287)和湖州市科技计划项目(批准号: 2022YZ28)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 62073287) and the Science and Technology Program of Huzhou, China(No. 2022YZ28).

calibration (SSC) for quantitative analysis. However, the simple linear assumption underlying SSC is susceptible to fluctuations in plasma parameters leading to reduced accuracy. To address this issue, we propose an improved SSC algorithm based on parameter standardization (PS-SSC), which enhances the accuracy of SSC by modifying spectral line intensity through excitation temperature and electron number density adjustments. To evaluate the effectiveness of MPT-based rapid analysis combined with PS-SSC for cement composition analysis, we directly introduced GSB 08-2985-2013 standard cement powder aerosol into MPT and contrasted the effects of different methods. Compared to traditional SSC methodology, the PS-SSC method exhibited significant improvements: the determination coefficient R^2 of the PS-SSC method was increased from −0.81—0.81 to 0.39—0.88, and the average relative error was increased from 4.39%—10.33% to 1.55%—5.83%. The average relative standard deviation increased from 2.89%—9.40% to 2.28%—6.50%, thus demonstrating its potential for online cement component detection.

Keywords Microwave plasma torch; Particulate mass direct injection; Single-sample calibration; Parameter standardization

在工业应用中，颗粒物的成分检测十分重要. 以水泥工业为例，水泥中主要元素Fe，Mg，Al，Si和Ca等的含量是指导原料配比的重要参数，直接决定着成品水泥的质量[1]，而水泥工业由于其生产方式的特点，对物料时间和空间的连续性要求较高，且实际车间通常伴随着高温高压多粉尘的条件，因此亟需一种兼具实时性、安全性的工业成分检测技术.

目前，常用的工业元素分析方法有X射线荧光分析(XRF)、原子发射光谱法(OES)和激光诱导击穿光谱(LIBS)法等[2]. XRF技术通过对颗粒物样品进行压片或熔片处理，然后激发X射线并分析其能谱来获取数据. 原子发射光谱法(OES)、电感耦合等离子体(ICP)和质谱法(MS)[3~5]通常需要将颗粒物样品消解(酸消解、微波消解及碱熔等)成溶液等状态再进行激发测量. LIBS[6,7]技术虽然可以在不破坏样品的前提下同时分析多种元素，然而当LIBS用于颗粒物样品分析时，也需要对样品进行压片处理，且其核心器件激光器价格高昂，给工业应用带来一定的限制[8]. 由此可见，上述方法的样品预处理过程较复杂，在水泥行业的质量控制反馈系统中会存在较大的迟滞，无法满足实时性的要求.

针对该问题，研究者提出了中子活化分析(NAA)方法[9,10]，即使用瞬发中子来激发样品产生γ射线，进而通过分析γ射线的能谱进行元素分析，但该方法运维费用高，且中子源存在辐射安全隐患，也不适用于工业成分分析. 针对该现状，研究人员围绕ICP，OES和MS法进行了快速进样方法的探索[11,12]，包括样品直插(DSI)[13,14]、激光烧蚀(LA)[15~18]、火花烧蚀(SA)[19,20]、电热蒸发(ETV)[21~24]、浆液进样(SSI)[25~28]以及混杂样品顺次电离分析法[29]，为颗粒物快速进样提供了新的技术路线.

然而，上述方法在实际应用中仍面临一定的挑战. 其中，DSI需要直接向等离子体中引入样品探针，会对等离子体带来明显的扰动，导致信号不稳定[14]. LA和SA方法分别利用激光和火花将样品蒸发成气溶胶，然后通过载气将样品输送到激发源，这两种方法应用于粉末样品时仍需要预处理，且SA对样品导电性有要求，缺乏广泛应用的潜力. ETV技术将少量的样品在石墨炉中加热和蒸发后，通入激发源进行检测. 然而，它不能有效地检测耐火材料，因此在工业应用中会遇到一些挑战. SSI方法在应用时雾化器和激发源容易受到粉末粒径的影响而导致检测鲁棒性下降[30,31]. 混杂样品顺次电离分析法根据样本目标组分选择不同的萃取剂并按次序加入顺次电离样品池以实现多种组分的元素分析，该方法避免了样品溶解、色谱分离及表征等常规实验步骤，因而处理时效更快，是近年来提出针对质谱分析的组分在线检测技术[29]. 但该方法在应用时需要根据样品信息选择合适的萃取剂，且对于混合成分无法同时检测，因而在实际工业应用中仍存在改进的空间. 基于上述分析，目前已报道的前处理方法在成本、处理时间和适用样品范围等方面存在一定的局限性. 因此，对无需预处理、准确可靠且低成本的颗粒物直接进样分析技术的研究具有重要意义.

千瓦级微波等离子体炬(MPT)的出现为颗粒物直接进样元素分析提供了可能[32]，MPT产生的等离子体由放电细丝绕轴旋转形成，其形态为具有中央通道的倒漏斗状结构，有利于样品的引入和激发，并且样品-等离子体作用区域与等离子体根部空间分离，使得其对引入的样品具有强的耐受性[33]. 在以

往研究中，直接将水泥粉末气溶胶引入MPT进行定量分析，证明了MPT用于水泥粉末分析的可行性，并且基于多元回归模型提高了水泥成分检测的精度[34]. 然而，在工业颗粒物成分检测场景中，获得足够的标准样品相比溶液更困难. 同时，由于该研究是将颗粒物直接引入等离子体，通量较大，因此单次定标的标准样品损失较大. 基于此，本文主要针对在标准样品有限的条件下对工业颗粒物的成分检测的问题开展研究.

从自由定标激光诱导击穿光谱方法(CF-LIBS)问世以来[35]，在标准样品少或无标准样品的情况下准确测量样品中的元素含量已成为研究的热点. 自由定标方法通过计算等离子体参数来确定元素含量，但目前还无法实现对目标元素的精确测量，测量的相对误差普遍超过10%[36~40]. 为了提高元素测定的精度，研究人员提出了一些基于单标准样品的定标方法. Cavalcanti等[41]提出了一种CF-LIBS算法的改进版本one-point calibration CF-LIBS(OPC-CF-LIBS)，将其用于铜基合金样品中的元素测定，有效降低了测量的相对误差. Bai等[42]利用OPC-CF-LIBS测量了Al-W-Mo涂层，主要元素Al(原子分数85.65%~95.51%)的相对误差小于2%，次要元素W(原子分数2.32%~9.56%)的相对误差小于35%. 可见，该方法测定高含量元素的精度较高，但测量其它元素的误差较大. Yuan等[43]提出了一种单样本校准LIBS(SSC-LIBS)模型，该模型改善了合金中元素定量的结果，将Cu(质量分数60%~70%)的相对标准误差提高到1.05%，将Nb(质量分数1%~10%)的相对标准误差提高到5.17%.

同时，目前各种单样本检测方法基本是基于LIBS提出的，且主要被应用在合金中. 本文将单样本定标(SSC)方法与MPT直接进样法联用针对水泥颗粒物进行了实验验证，并从SSC方法的本质出发指出了其在解决颗粒物烧蚀量波动问题中具有优越性. 在此基础上进一步探究了SSC方法的依赖条件，从而提出了一种基于参数标准化的SSC算法(PS-SSC)，对比验证了该方法在提高元素检测精度方面的效果.

1 方法描述

1.1 单样本定标法

设x_{it}为样品t中元素i的含量，I_{it}为其特征谱线的强度. 根据Lomakin-Scherbe公式：

$$I_{it} = a_i x_{it}^{\beta} \tag{1}$$

式中：β表示自吸收系数，由等离子体特性、被测元素的含量、谱线特性和元素特性决定. 随后，基于玻尔兹曼分布[44]，有：

$$a_i = KFh\nu \tag{2}$$

$$F = \frac{1}{1+r}\frac{g_q A_{qp}}{U(T)}\exp\left(-E_q/kT\right) \tag{3}$$

式中：K为常数；h为普朗克常数；ν对应选定谱线的频率；k为玻尔兹曼常数；E_q和g_q分别为对应谱线的激发能和简并度；A_{qp}是对应谱线的跃迁几率. $U(T)$表示元素的原子(或离子)配分函数，与等离子体激发温度T有关. 可见，a_i是一个关于实验条件中的激发温度、电子数密度以及元素i的谱线特性的函数.

如果选取了原子谱线，则：

$$r = n^{\mathrm{II}}/n^{\mathrm{I}} \tag{4}$$

如果选取了离子谱线：

$$r = n^{\mathrm{I}}/n^{\mathrm{II}} \tag{5}$$

式中：n^{I}和n^{II}分别表示所选元素的原子和离子的数密度.

若忽略自吸收效应，即假设$\beta = 1$，对于待测样品t中的任意两种元素，可以推导出如下公式：

$$\frac{I_{jt}}{I_{it}} = \frac{a_j}{a_i}\frac{x_{jt}}{x_{it}} = \Lambda_{ji}\frac{x_{jt}}{x_{it}} \tag{6}$$

其中$\Lambda_{ji} = a_j/a_i$，与实验条件和元素谱线性质有关，与待测样品t无关.

类似地，对于标准样品s，有：

$$\frac{I_{js}}{I_{is}}=\frac{a_j}{a_i}\frac{x_{js}}{x_{is}}=\Lambda_{ji}\frac{x_{js}}{x_{is}} \tag{7}$$

在原方法中不考虑Λ_{ji}的变化，根据式(6)和式(7)，有：

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{x_{it}}{x_{jt}}=\sum_{i=1}^{n}\frac{I_{js}}{I_{is}}\frac{I_{it}}{I_{jt}}\frac{x_{is}}{x_{js}} \tag{8}$$

对于待测样品t，在理想情况下可收集到所有元素的谱线．因此，有：

$$\sum_{i=1}^{n}x_{it}=1 \tag{9}$$

但在实际实验中某些元素的谱线可能无法被检测到，本文提出弱化的假设，即待测样品和标准样品中目标元素的浓度之和近似相等(记为p_s)，则有：

$$\sum_{i=1}^{n}x_{it}=\sum_{i=1}^{n}x_{is}=p_s \tag{10}$$

通过式(8)和式(10)，待测样品中任意元素的浓度可以表示为

$$x_{jt}=p_s\frac{x_{js}I_{jt}}{I_{js}}\Big/\sum_{i=1}^{n}\frac{x_{is}I_{it}}{I_{is}} \tag{11}$$

1.2 单样本定标法的进一步分析

事实上，根据式(2)和式(3)，针对某一个元素i的某一条特征谱线I_i，以原子线为例，有：

$$I_i=F_{in}\frac{n_s}{U^I(T)\left(1+r_i\right)}\frac{g_iA_i}{\lambda_i}\exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)=F_{in}\frac{g_iA_i}{U^I(T)\left(1+r_i\right)\lambda_i}\rho\frac{x_iR_i}{M_i}\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \tag{12}$$

式中：F_{in}是仪器响应参数；λ_i是对应谱线的波长；n_s是元素i的总粒子数密度；ρ，R_i和M_i分别表示烧蚀量、元素i在化合物中的质量比以及元素i的绝对质量．上式可以被简写为

$$I_i=d_i\cdot\rho\cdot x_i \tag{13}$$

在SSC原方法中不考虑Λ_{ji}的变化，即假设在标准样品和待测样品中等离子体参数不发生变化，则对于标准样品和待测样品d_i是一个常数，在该假设下，在经过SSC校正前，有：

$$\frac{I_{it}}{I_{is}}=\frac{\rho_t}{\rho_s}\cdot\frac{x_{it}}{x_{is}} \tag{14}$$

下标t和s分别表示待测样品和标准样品中对应的值，由上式可以看出，当$\rho_t\neq\rho_s$，即烧蚀量在不同样品中存在波动的情况下，直接用式(15)进行定标会引入额外的误差．

$$x_{jt}=x_{js}I_{jt}/I_{js} \tag{15}$$

通过SSC校正，事实上分步进行了以下步骤：

$$\begin{gathered}\frac{1}{\rho_t}=\frac{1}{\rho_s}\left(\sum_{i=1}^{n}x_{it}\Big/\sum_{i=1}^{n}\frac{I_{it}}{I_{is}}x_{is}\right)\\ I'_{jt}=I_{jt}/\rho_t,\quad I'_{js}=I_{js}/\rho_s,\quad x_{jt}=x_{js}I'_{jt}/I'_{js}\end{gathered} \tag{16}$$

其中：I'_{jt}，I'_{js}为校正后的谱线光谱强度．

因此，SSC方法在本质上利用一个标准样品对光谱进行一种基于物理原理加权的归一化，从而更好地减少样品烧蚀量的波动带来的定量误差．而在MPT粉末直接进样的定量过程中，解决烧蚀量波动问题尤为重要，因为MPT实验中颗粒物是直接引入的，不可避免地会出现颗粒物引入量的波动和颗粒物粒径的波动，从而导致烧蚀量的波动，因此在该应用场景下SSC方法是适用的．

1.3 参数标准化

通过对式(12)的变形，有：

$$\ln\left(\frac{I_{qp}\lambda_{qp}}{g_qA_{qp}}\right)=-\frac{E_q}{kT}+\ln\left(\frac{hcRn_s}{4\pi U(T)}\right) \tag{17}$$

式中：c表示光速；R是对应元素原子(或离子)数密度与总粒子数密度之比．通过式(17)，选择合适元

素若干的谱线，在玻尔兹曼图中进行线性回归可以得到等离子体的激发温度.

萨哈方程提供了有关等离子体电子数密度的信息，可以用以下方式来确定电子数密度：

$$n_e = 2\frac{I_a}{I_i}\frac{\lambda_a g_i A_i}{\lambda_i g_a A_a}\left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{\chi + E_{\mathrm{ion}} - E_{\mathrm{atom}}}{kT}\right) \tag{18}$$

式中：I_a和I_i分别表示选择的原子线和离子线的强度；λ_a和λ_i表示对应的波长；g_a和g_i表示所选谱线的简并度；A_a和A_i表示原子线和离子线的跃迁概率；m_e是指电子质量. 此外，χ表示对应的元素的电离能，而E_{atom}和E_{ion}代表与选定的原子和离子线对应的激发能.

在1.2节的分析中已指出，SSC原方法中不考虑Λ_{ji}的变化即假设在标准样品和待测样品中等离子体参数不发生变化. 事实上，不同测量过程中等离子体状态的变化会导致式(6)和式(7)中参数Λ_{ji}的变化，而对于不同样本，基体和粒径都会发生变化，从而导致等离子体状态的变化. 将标准样品的Λ_{ji}记为$\Lambda_{ji,s}$，激发温度记为T_s，电子数密度记为n_{es}，在待测样品中Λ_{ji}记为$\Lambda_{ji,t}$，激发温度记为T_t，电子数密度记为n_{et}，基于式(2)和式(6)，有：

$$\Lambda_{ji,s} = \frac{F_{j,s}(T_s,n_{es})\nu_j}{F_{i,s}(T_s,n_{es})\nu_i} \tag{19}$$

同样地：

$$\Lambda_{ji,t} = \frac{F_{j,t}(T_t,n_{et})\nu_j}{F_{i,t}(T_t,n_{et})\nu_i} \tag{20}$$

以原子线为例，如式(3)所述，对于元素j，有：

$$\frac{F_{j,s}(T_s,n_{es})}{F_{j,t}(T_t,n_{et})} = \frac{1 + r(T_t,n_{et})}{1 + r(T_s,n_{es})}\frac{\exp\left(-E_j/kT_s\right)}{U_j^{\mathrm{I}}(T_s)}\Big/\frac{\exp\left(-E_j/kT_t\right)}{U_j^{\mathrm{I}}(T_t)} \tag{21}$$

式中：$r(T_t, n_{et}) = n^{\mathrm{II}}/n^{\mathrm{I}}$表示元素$j$的离子-原子比；$E_j$表示所选谱线的激发能. 将此项并入$I_{jt}$可得到如下结果：

$$I'_{jt} = I_{jt}\frac{1 + r(T_t,n_{et})}{1 + r(T_s,n_{es})}\frac{\exp\left(-E_j/kT_s\right)}{U_j^{\mathrm{I}}(T_s)}\Big/\frac{\exp\left(-E_j/kT_t\right)}{U_j^{\mathrm{I}}(T_t)} \tag{22}$$

根据式(22)调整待测样品中各谱线的强度，使其与标准样相匹配后，即可进行后续的SSC计算. 这种校正可以减轻由于样品和激励源条件的变化引起的等离子体参数变化，从而提高定量精度.

1.4 评价指标

通过留一交叉验证对PS-SSC方法进行了验证，以保证其可靠性. 采用决定系数(R^2)、平均相对误差(ARE)、平均相对标准偏差(ARSD)等参数对PS-SSC的模型性能进行评估. 这些参数的表达式如下：

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}(\hat{x}_i - x_i)^2}{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x}_i)^2} \tag{23}$$

$$\mathrm{ARE}(\%) = \frac{100}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{|\hat{x}_i - x_i|}{x_i} \tag{24}$$

$$\mathrm{RSD}_i(\%) = \frac{100}{\bar{x}_i}\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m}(\hat{x}_i - \bar{x}_i)^2}{m}} \tag{25}$$

$$\mathrm{ARSD}(\%) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\mathrm{RSD}_i \tag{26}$$

其中：n表示样本个数；m表示重复测量的次数；$\hat{x}_i$表示样本i的预测浓度；x_i表示样本i的真实浓度；$\dot{x}_i$表示预测浓度的平均值.

2 实验部分

MPT颗粒物成分分析系统示意图如图1所示. 实验所用MPT装置在本实验室组装. 微波能量由实验室自制的可调节功率微波发生器(2450 MHz, 300~1000 W)提供, 本实验采用700 W作为微波源的功率. 光谱数据由ESA 4000中阶梯光栅光谱仪(LLA Instruments GmbH & Co. KG)获取, 光谱仪积分时间为600 ms, 增益设置为2000. 水泥粉末气溶胶由市售粉末气溶胶发生器产生, 并通过氩气直接输送到等离子体中. 氧气和氩气(纯度99.999%)由杭州今工特种气体有限公司提供, 氩载气流量0.6 L/min, 氩维持气流量1.0 L/min, 氧屏蔽气流量1.1 L/min, 上述气体流量均由图1中流量控制器(MFC)控制.

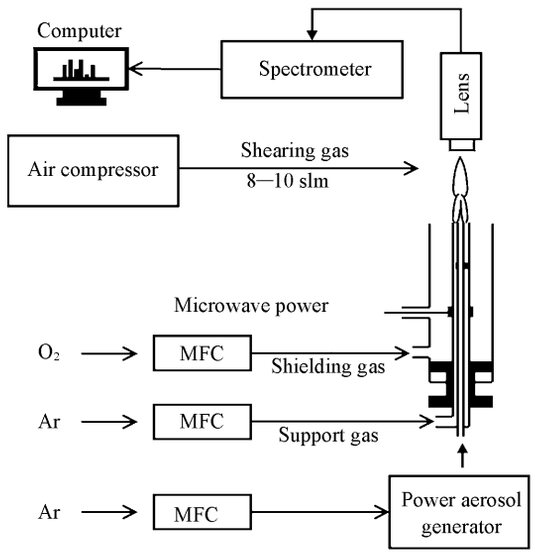


Fig. 1 Schematic diagram of cement powder analysis experimental setup

为验证PS-SSC的可靠性, 利用该模型以及SSC和OPC方法对CRMs标准水泥进行了分析(GSB 08-2985-2013, 国家水泥质量监督检测中心《水泥X射线荧光分析系列CRM》). 该系列标准水泥共11组, 表1列出了11组标准样品5种重要成分的含量.

Table 1 Concentrations of five considered components in cement CRMs

Sample	Mass fraction(%)				
	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO
S1	3.31	3.94	6.96	25.49	51.18
S2	3.20	3.70	6.93	24.10	53.59
S3	3.19	3.47	6.56	23.78	54.14
S4	3.05	3.28	6.33	23.30	55.50
S5	3.00	3.13	6.10	23.13	57.08
S6	2.91	2.93	5.82	22.80	58.14
S7	2.83	2.66	5.55	22.56	59.44
S8	2.74	2.47	5.32	22.27	60.63
S9	2.69	2.26	5.09	22.02	61.50
S10	2.58	2.07	4.78	21.81	62.65
S11	2.49	1.85	4.46	21.45	64.01

3 结果与讨论

3.1 数据处理

图2示出了PS-SSC方法的数据处理流程图, 实验中采集到的相关元素谱线如表2所示, 其中, 采用Fe的所有谱线进行体系的激发温度计算, 采用Mg(II) 279.552 nm和Mg(I) 383.829 nm谱线进行体系的电子数密度计算, 计算涉及的Fe和Mg的谱线参数来自NIST网站.

根据式(11), 仅需测量标准样品和待测样品中所有元素的光谱强度, 并将得到的光谱强度进行状态校正后带入式(11)进行计算, 即可得到待测样品成分浓度, 典型标准样水泥的MPT原子发射光谱如图3所示. 此外, 为了避免光谱重叠和较明显的自吸收效应, 选取表2所示的谱线, 在实际计算中采用Si(I) 288.158 nm, Fe(I) 358.119 nm, Al(I) 394.400 nm, Ca(I) 430.253 nm和Mg(I) 518.360 nm 5条谱线进行SSC相关计算, 其余谱线用于参与OPC法的计算, 先采用背景校正方法去除明显谱线的背

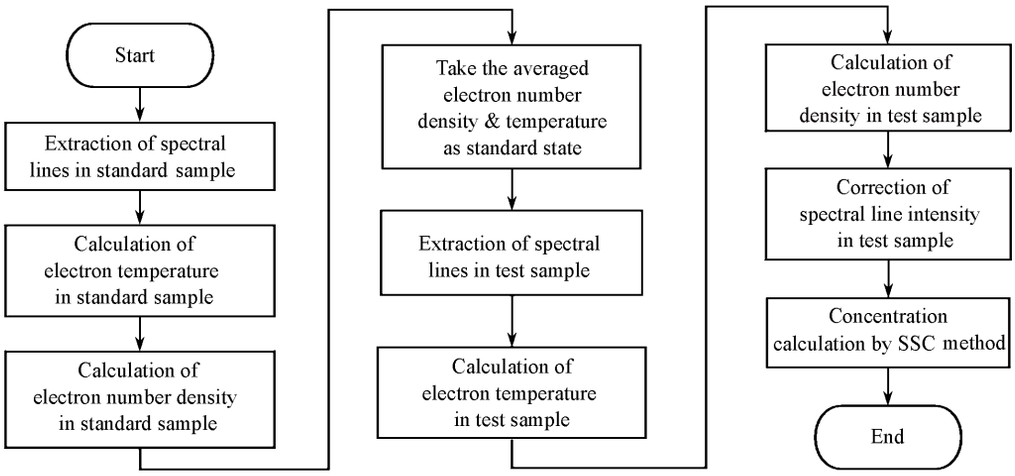


Fig. 2　Data processing flow

Table 2　All spectral lines for OPC, SSC and PS-SSC methods

Element	Wavelength of spectral lines*/nm
Fe	356.538(I), 357.010(I), 358.119(I), 360.886(I), 361.877(I), 367.991(I), 370.557(I), 372.256(I), 373.332(I), 373.486(I), 373.713(I), 374.556(I), 374.826(I), 374.949(I), 375.823(I), 376.379(I), 381.584(I), 382.042(I), 382.444(I), 382.588(I), 382.782(I), 383.422(I), 385.637(I), 385.991(I), 388.628(I), 392.291(I), 392.792(I), 393.030(I), 404.581(I), 406.359(I), 407.174(I), 427.176(I), 432.576(I), 438.354(I), 440.475(I),
Mg	279.552(II), 382.936(I),383.230(I), 517.268(I), 518.360(I),
Al	394.400(I), 396.140(I)
Si	250.69(I), 251.432(I), 251.611(I), 251.920(I), 252.851(I), 288.158(I)
Ca	397.371(I), 428.301(I), 428.936(I), 429.899(I), 430.253(I), 430.774(I), 431.865(I), 442.544(I), 443.496(I), 445.478(I), 458.587(I), 487.813(I), 518.885(I), 534.947(I), 558.197(I), 558.876(I), 559.447(I), 559.849(I), 560.129(I), 585.745(I)

* I/II indicates ionic or atomic lines.

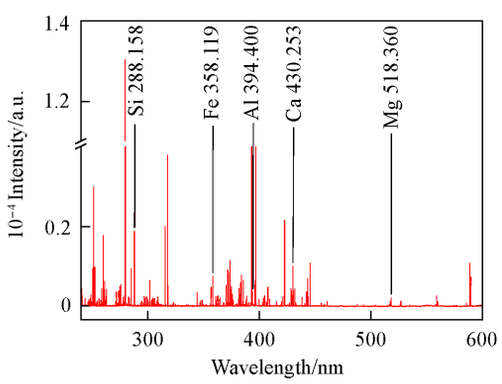


Fig. 3　Plasma spectrum of standard cement samples at 230—600 nm obtained by ESA 4000 spectrometer

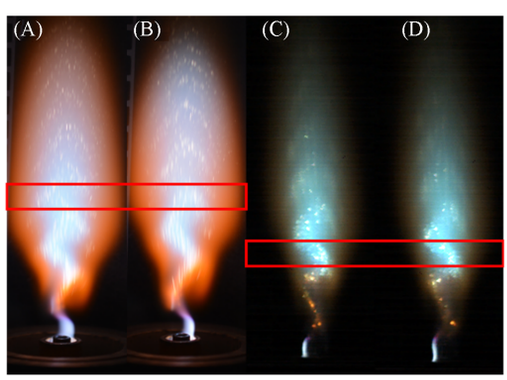


Fig. 4　Typical plasma images of cement powder taken by a DSLR camera(A, B) and a high-speed camera(C, D)

景，然后估计谱峰面积作为光谱强度后进行计算.

3.2　关于SSC提高测量可重复性的分析

如1.2节所述，考虑到实际将颗粒物直接引入过程中可能出现的烧蚀量波动问题，采用单反相机和高速相机对实验中颗粒物和等离子体实际的烧蚀情况进行了拍摄，结果如图4所示.

图4(A)和(B)由单反相机拍摄，图4(C)和(D)由高速相机拍摄，颗粒物粉末在等离子体中被熔化和蒸发，并在等离子体核心区域被激发并发光. 图4中图像为同一次进样过程中不同时刻拍摄获得，

在两种不同的曝光时间下都可以看到粒子在等离子体中是不均匀和不连续的，红框限定区域均反映出不同时刻单位时间烧蚀量存在波动，从而对定量结果造成影响．

为了验证SSC方法对上述分析的烧蚀量波动的校正作用，以样品S1作为标准样品，剩余10组作为待测样品，针对SSC计算用到的Si(I) 288.158 nm，Fe(I) 358.119 nm，Al(I) 394.400 nm和Ca(I) 430.253 nm谱线，分别根据式(16)中的计算得到谱线烧蚀量校正后的光谱强度I'，并将I'与原始谱线信号I进行对比．图5列出了校正前后5种主要元素对应的谱线强度在每组待测样品中信号波动量的情况，本文中用RSD值来评价谱线的波动情况．由图5可见，对于所有元素，通过SSC法对烧蚀量进行校正后谱线的波动量均有降低，说明在MPT颗粒物直接进样分析中，烧蚀量的波动对测量可重复性具有重要影响．此外，由图5还可以看出，SSC法对元素Ca具有最好的校正效果，结合表1分析可知SSC法校正烧蚀量时，对含量更高的元素具有更好的效果．

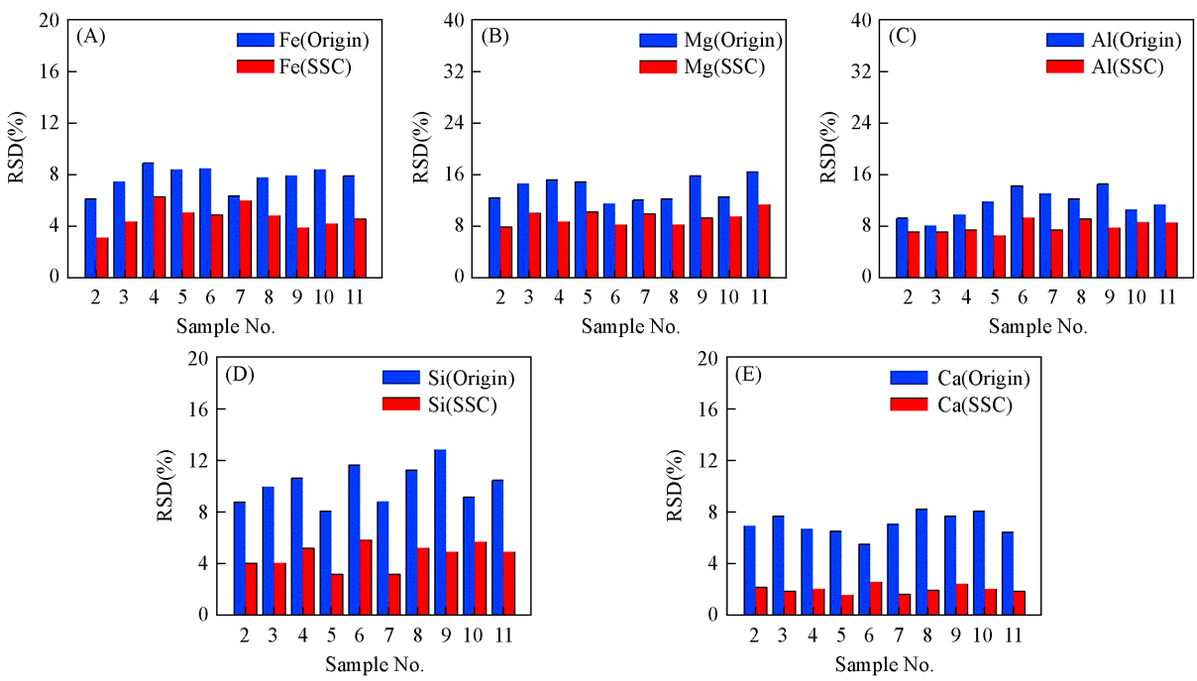


Fig. 5　RSD of cement composition in each group with taking the first group as the standard sample

3.3　检测准确性的提升

采用留一交叉验证方法进一步评估了PS-SSC方法的泛化能力，每次取一组样品作为标准样品，将剩余的10组样品作为待测样品．图6示出了OPC，SSC和PS-SSC 3种不同方法获得的Fe，Mg，Al，Si和Ca的预测浓度与真实浓度之间的关系．表3列出了原始数据和3种方法处理后Fe，Mg，Al，Si和Ca的R^2，ARE和ARSD计算结果．从方法的原理上来说，PS-SSC，SSC方法和基于自由定标的OPC方法均能处理实验中样本烧蚀量波动的问题；实验结果也验证了相比于原始数据，3种方法的测量结果在准确

Table 3　Comparison of performance indexes of different methods

Performance index	Component	Origin	OPC	SSC	PS-SSC	Performance index	Component	Origin	OPC	SSC	PS-SSC
R^2	Fe_2O_3	−1.23	0.40	0.67	0.86	ARE(%)	SiO_2	12.80	11.09	9.20	5.83
	MgO	0.61	0.69	0.72	0.85		CaO	11.15	6.82	3.53	1.55
	Al_2O_3	−0.64	−0.17	0.66	0.80	ARSD(%)	Fe_2O_3	8.32	4.69	5.56	4.36
	SiO_2	−5.97	−6.08	−0.81	0.39		MgO	15.24	5.10	9.41	4.49
	CaO	−4.04	0.24	0.81	0.88		Al_2O_3	12.50	7.59	6.22	6.50
ARE(%)	Fe_2O_3	11.48	7.13	4.39	2.81		SiO_2	11.07	2.98	5.16	3.63
	MgO	12.68	8.26	10.33	5.29		CaO	7.67	3.45	2.89	2.28
	Al_2O_3	17.52	14.29	10.15	5.14						

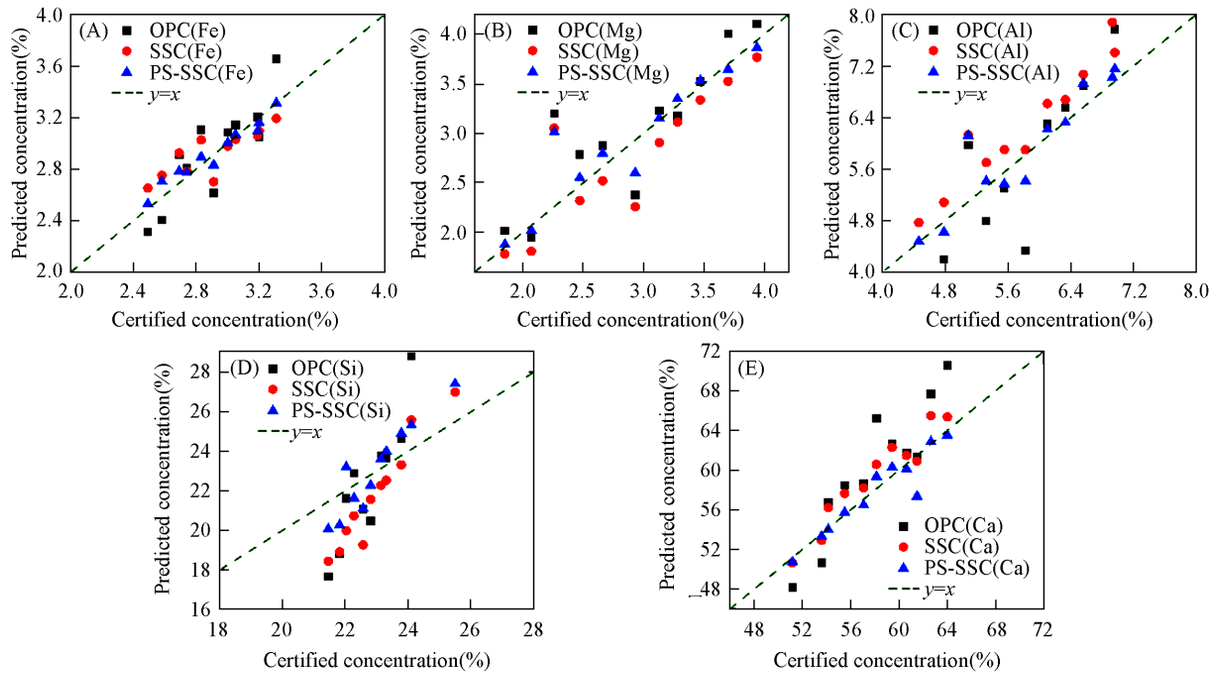


Fig. 6 Concentration predicted by the three methods of OPC, SSC and PS-SSC compared with the calibration concentration in the standard cement sample

度和波动性上均更优越，进一步证明了在MPT直接进样分析中考虑烧蚀量的重要性．与OPC方法相比，SSC在R^2和ARE方面表现出优越的性能，但是ARSD指数略差．对样本进行参数标准化后，PS-SSC方法的R^2显著增强，从−0. 81~0. 81提高到0. 39~0. 88，同时ARE从4. 39%~10. 33%提高到1. 55%~5. 83%，进一步提高了测量精度．此外，使用PS-SSC后，ARSD也从2. 89%~9. 40%提高到2. 28%~6. 50%，在稳定性方面接近OPC方法，说明参数标准化可以提高测量精度，减少因为等离子体状态变化引起的波动．

4 结　　论

本文证明了MPT直接进样装置在少量标准样品的条件下测量水泥元素组成的可行性．通过单反相机和高速相机对实验中颗粒物及等离子体的烧蚀情况进行拍摄，验证了MPT-OES在颗粒物直接进样时会受到样品烧蚀量波动的影响．通过对SSC方法本质的分析论证了该方法在减小烧蚀量波动中的有效性，解释了SSC在检测精度方面的优越性．此外，进一步探究了SSC方法的基本假设，提出了一种基于状态标准化的SSC方法PS-SSC．通过将待测样品等离子体状态校正至与标准样品相同的状态来进一步减小定量误差，并利用对比实验对PS-SSC方法的实际效果进行验证，证明了MPT-OES和PS-SSC方法联用在快速/在线分析工业颗粒物组分中的应用潜力．

参　考　文　献

[1] Tsamatsoulis D., *WSEAS Transactions on Systems and Control*, **2011**, *6*, 239
[2] Tyopine A. A., Wangum A. J., Idoko E. A., *Am. J. Anal. Chem.*, **2015**, *6*(05), 492
[3] Mas J. L., Aparicio P., Galán E., Romero-Baena A., Miras A., Yuste A., Martín D., *Applied Clay Science*, **2020**, *196*, 105736
[4] Grebneva-Balyuk O. N., Kubrakova I. V., Tyutyunnik O. A., Lapshin S. Y., Pryazhnikov D. V., *J. Anal. Chem.*, **2021**, *76*, 306—314
[5] Zhong T., Yang M. L., Pei M. R., Zhang X. L., Le C. G., Wang G. C., Chen H. W., *Chem J. Chinese Universities*, **2016**, *37*(1), 26—30(钟涛, 杨美玲, 裴妙荣, 张兴磊, 乐长高, 王广才, 陈焕文. 高等学校化学学报, **2016**, *37*(1), 26—30)
[6] Sheng L., Zhang T., Wang K., Tang H., Li H., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2015**, *31*(1), 107—111
[7] Pedarnig J. D., Trautner S., Grünberger S., Giannakaris N., Eschlböck-Fuchs S., Hofstadler J., *Appl. Sci.*, **2021**, *11*(19), 9274
[8] Anabitarte F., Cobo A., Lopez-Higuera J. M., *ISRN Spectroscopy*, **2012**, *2012*, 285240
[9] Zhang X., Daowen C., Deshan G., Linmao L., Wang M., *2009 4th International Conference on Computer Science & Education*, **2009**,

464—468
[10] Zadeh E. E., Sadighzadeh A., Salehizadeh A., Nazemi E., Roshani G. H., *Anal. Methods*, **2016**, *8*(11), 2510—2514
[11] Low F., Zhang L., *Talanta*, **2012**, *101*, 346—352
[12] Machado R. C., Andrade D. F., Babos D. V., Castro J. P., Costa V. C., Sperança M. A., Garcia J. A., Gamela R. R., Pereira-Filho E. R., *J. Anal. Atom. Spectro.*, **2020**, *35*(1), 54—77
[13] Sing R., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **1999**, *54*(3), 411—441
[14] Chan G. C. Y., Fan M. N., Chan W. T., *Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy*, **2001**, *56*(1), 13—25
[15] Durrant S. F., *J. Anal. Atom. Spectro.*, **1999**, *14*(9), 1385—1403
[16] Schenk E. R., Almirall J. R., *Forensic Science International*, **2012**, *217*(1), 222—228
[17] Luo T., Wang Y., Li M., Zhang W., Chen H., Hu Z., *Atomic Spectroscopy*, **2020**, *41*(1), 11—19
[18] Zeng L., Wu M., Chen S., Zheng R., Rao Y., He X., Duan Y., Wang X., *Talanta*, **2022**, *246*, 123516
[19] Kehden A., Flock J., Vogel W., Broekaert J. A. C., *Applied Spectroscopy*, **2001**, *55*(10), 1291—1296
[20] Kuptsov A. V., Volzhenin A. V., Labusov V. A., Saprykin A. I., *Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy*, **2021**, *177*, 106047
[21] Li L., Hu B., *Talanta*, **2007**, *72*(2), 472—479
[22] Vogt T., Bauer D., Neuroth M., Otto M., *Fuel*, **2015**, *152*, 96—102
[23] Wohlmann W., Neves V. M., Heidrich G. M., Silva J. S., Da Costa A. B., Paniz J. N. G., Dressler V. L., *Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy*, **2018**, *149*, 222—228
[24] Althobiti R. A., Beauchemin D., *J. Anal. Atom. Spectro.*, **2021**, *36*(3), 535—539
[25] Mujuru M., Mccrindle R. I., Panichev N., *J. Anal. Atom. Spectro.*, **2009**, *24*(4), 494—501
[26] Barałkiewicz D., Hanć A., Gramowska H., *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, **2010**, *90*(14/15), 1025—1035
[27] Tong R., Guo W., *RSC Adv.*, **2019**, *9*(56), 32435—32440
[28] Yuan J., Feng S., Cui J., Sun S., Yu A., Chang Y., *J. Iran. Chem. Soc.*, **2022**, *19*, 589—597
[29] Zhang X. L., Yuan X. Y., Xu J. Q., Le C. G., Chen H. W., *J. Chinese Mass Spectro. Soc.*, **2022**, *43*(6), 768—781(张兴磊, 原雪燕, 徐加泉, 乐长高, 陈焕文. 质谱学报, **2022**, *43*(6), 768—781)
[30] Ebdon L. E. S., Foulkes M., Sutton K., *J. Anal. Atom. Spectro.*, **1997**, *12*(2), 213—229
[31] Isoyama H., Uchida T., Nagashima T., Ohira O., *J. Anal. Atom. Spectro.*, **2004**, *19*(10), 1370—1374
[32] Jin W., Yu B. W., Zhu D., Ying Y. W., Yu H. X., Jin Q. H., *Chem J. Chinese Universities*, **2015**, *36*(11), 2157—2159(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)
[33] Yu B. W., Jin W., Ying Y. W., Yu H., Zhu D., Shan J., Liu W., Xu C., Jin Q. H., *J. Anal. Atom. Spectro.*, **2016**, *31*(3), 759—766
[34] Yu D., Wei H., Li Y., Shao Y., Jin W., Yu B., *J. Anal. Atom. Spectro.*, **2023**, *38*(7), 1402—1411
[35] Ciucci A., Corsi M., Palleschi V., Rastelli S., Salvetti A., Tognoni E., *Appl. Spectro.*, **1999**, *53*(8), 960—964
[36] de Giacomo A., Dell'aglio M., de Pascale O., Gaudiuso R., Teghil R., Santagata A., Parisi G. P., *Applied Surface Science*, **2007**, *253*(19), 7677—7681
[37] Tognoni E., Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Salvetti A., Mueller M., Panne U., Gornushkin I., *Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy*, **2007**, *62*(12), 1287—1302
[38] Gaudiuso R., Dell'aglio M., de Pascale O., Santagata A., de Giacomo A., *Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy*, **2012**, *74/75*, 38—45
[39] Kolmhofer P. J., Eschlböck-Fuchs S., Huber N., Rössler R., Heitz J., Pedarnig J D., *Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy*, **2015**, *106*, 67—74
[40] Alrebdi T. A., Fayyaz A., Asghar H., Zaman A., Asghar M., Alkallas F. H., Hussain A., Iqbal J., Khan W., *Molecules*, **2022**, *27*(12), 3754
[41] Cavalcanti G. H., Teixeira D. V., Legnaioli S., Lorenzetti G., Pardini L., Palleschi V., *Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy*, **2013**, *87*, 51—56
[42] Bai X., Hai R., He Z., Wang X., Wu D., Li C., Tong W., Wu H., Xu G., Dong D., Hu Z., Ding H., *J. Anal. Atom. Spectro.*, **2022**, *37*(2), 289—295
[43] Yuan R., Tang Y., Zhu Z., Hao Z., Li J., Yu H., Yu Y., Guo L., Zeng X., Lu Y.. *Analy. Chim. Acta*, **2019**, *1064*, 11—16
[44] Aragón C., Aguilera J. A., *Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy*, **2008**, *63*(9), 893—916

(Ed: N, K)