

ICS 19.020  
CCS K 85

# 团 体 标 准

T/CSEE 0272—2021

---

## 激光诱导击穿光谱煤质在线分析方法

Method of online coal analysis based on laser-induced breakdown spectroscopy



2021-09-17 发布

2021-12-01 实施

---

中国电机工程学会 发布

团 体 标 准  
激光诱导击穿光谱煤质在线分析方法

T/CSEE 0272—2021

\*

中国电力出版社出版、印刷、发行

(北京市东城区北京站西街19号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>)

\*

2022年5月第一版 2022年5月北京第一次印刷

880毫米×1230毫米 16开本 0.75印张 24千字

\*

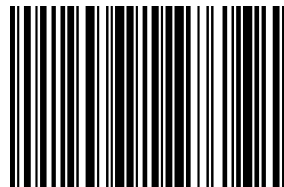
统一书号 155198·4174 定价 19.00元

版 权 专 有 侵 权 必 究

本书如有印装质量问题，我社营销中心负责退换



中国电机工程学会官方微信



155198.4174

## 目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 测量原理	4
5 测量系统	4
5.1 测量方式	4
5.2 在线采制样单元	5
5.3 测量单元	5
6 环境条件	6
7 分析步骤	6
7.1 开机预热	6
7.2 自动分析	6
8 分析指标要求	6
8.1 测量实时性	6
8.2 测量参数和范围	6
8.3 测量长期稳定性	7
8.4 测量精密度和准确度	8

## 前 言

本文件按照《中国电机工程学会标准管理办法（暂行）》的要求，依据 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国电机工程学会提出。

本文件由中国电机工程学会火力发电专业委员会技术归口并解释。

本文件起草单位：清华大学、中国华电集团有限公司山东分公司、华电章丘发电有限公司、山西大学、华南理工大学、重庆邮电大学、山东大学、华电电力科学研究院有限公司、西安热工研究院有限公司、南京国电环保科技有限公司、山东华唐环保科技有限公司、国电电力大连庄河发电有限责任公司、国能蚌埠发电有限公司、山东东仪光电仪器有限公司。

本文件主要起草人：黄鹏、王哲、张文鹏、盛虎、王群奎、张雷、姚顺春、侯宗余、张勇、杜晓光、王红卫、陆继东、李政、郑培超、赵永、王宁、杨金发、张波、宋达、唐静、李祥友、卢景琦、陈斐、李泓、李忠军。

本文件为首次发布。

本文件在执行过程中的意见或建议反馈至中国电机工程学会标准执行办公室（地址：北京市西城区白广路二条 1 号，100761，网址：<http://www.csee.org.cn>，邮箱：[cseebz@csee.org.cn](mailto:cseebz@csee.org.cn)）。

# 激光诱导击穿光谱煤质在线分析方法

## 1 范围

本文件规定了激光诱导击穿光谱煤质在线分析的方法。

本文件适用于煤炭的元素分析、工业分析以及发热量等煤质指标的在线分析。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第1部分：总则与定义

GB/T 13966 分析仪器术语

GB/T 38257 激光诱导击穿光谱法

## 3 术语和定义

GB/T 6379.1、GB/T 13966、GB/T 38257 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**激光诱导击穿光谱法 laser-induced breakdown spectroscopy; LIBS**

利用高能量密度激光击穿待分析物质并形成等离子体，等离子体中处于激发态的原子、离子以及后期生成的分子发射特定能量的光子，由色散系统和探测器采集并获得光谱，进而计算出待分析物质的元素成分或其他特性的一种原子发射光谱技术。

### 3.2

**标准样品 standard sample**

具有满足分析需求的准确度，给待分析物质赋值、评定测量方法、校准或检定设备装置的物质。

### 3.3

**标准煤样 standard coal sample**

经相关质量技术监督部门认可、具有煤炭检验资质的单位提供的煤炭标准样品。

### 3.4

**校准 calibration**

在规定条件下为确定测量仪器或测量系统的示值与被测量相对应的已知值之间关系的一组操作，也可以称为定标。

注1：可以用校准的结果评定测量仪器、测量系统的示值误差，或给任意标尺上的标记赋值。

注2：校准也可以确定其他计量学特性。

注3：有时把校准的结果表示为校正因子或取校准曲线形式的一系列校正因子。

### 3.5

**校准曲线 calibration curve**

在规定条件下，表示被测元素含量或其他特性指标与仪器实测光谱强度值之间的关系曲线，也可以称为定标曲线。

3.6

**标准偏差 standard deviation**

在对同一被测量进行  $n$  次测量时，表征测量结果分散程度的参数，用符号  $S$  表示，可按公式 (1) 计算：

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$X_i$  ——第  $i$  次测量的结果；

$\bar{X}$  ——所测量的  $n$  个结果的算术平均值。

3.7

**长期稳定性 long-term stability**

在规定工作条件下，输入保持不变，在较长时间内仪器示值保持在允许范围内不变的能力。在本文件中用同一个样品某一指标在 24 h 前后测量值的差表征。

3.8

**精密度 precision**

在规定条件下，独立测试结果间的一致程度。在本文件中用同一样品的连续测量值的标准偏差表征。

3.9

**准确度 accuracy**

被测量的测得值与其真值间的一致程度。在本文件中用标准煤样 (3.3) 的 LIBS 测量值与其标称值之间的误差表征。

3.10

**内标元素 internal standard element**

待分析物质中具有相对稳定含量、用来与被测定元素进行比较的元素。内标元素可以是待分析物质中原有的，也可以是外加的。

3.11

**内标谱线 internal standard line**

内标元素的某一条或几条谱线。

3.12

**基线 baseline**

由韧致辐射、电子-离子复合辐射、暗电流和杂散光等因素导致的光谱连续背景。当基线对分析线的发光强度造成影响时，可考虑减去基线，计算分析线的净发光强度。

3.13

**探测效率校准 detection efficiency calibration**

建立光学系统探测信号原始强度与探测系统输出数字量化值之间关系的过程。一般采用标准光源进行校准。

3.14

**波长校准 wavelength calibration**

针对特定包含分光 and 光电转换器件的光谱探测系统，将光电转化器件每个像元与光谱波长进行一一对应的过程。通常采用具有窄线宽的多个线状谱波长与相应的像元位置进行拟合得到其位置与波长关系函数。

## 3.15

**交叉验证 cross-validation; CV**

在建立定量或分类模型时，为了验证模型的可靠性，将在相同试验条件下采集的原始数据随机分为训练集（train set）、验证集（validation set）及测试集（test set）三个组，在采用训练集建立模型的过程中，利用验证集数据代入模型获得的结果所计算的验证均方根误差（RMSECV）来验证模型的可靠性，利用测试集数据代入模型获得的结果所计算的预测均方根误差（RMSECP）来测试模型的准确度。当可用样品数量较少不足以分组时，可用  $k$  折交叉验证法，即一个单独子样本被保留作为验证集数据，其他  $k-1$  个样本用作训练集，交叉验证重复  $k$  次，每个子样本验证一次。均方根误差（RMSE）按公式（2）计算：

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{z}_i - z_i)^2}{n-1}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$\hat{z}_i$  ——元素浓度的真实值（或可接受参考值）；

$z_i$  ——元素浓度的预测值；

$n$  ——测试样品的数量。

## 3.16

**自吸收 self-absorption**

激光诱导等离子体产生的发射光信号在透过等离子体时，被同一种元素处于下能级的粒子所吸收，导致光谱线强度降低的现象。

## 3.17

**滤噪 denoising**

滤除噪声信号的干扰。滤噪方法包括多次测量取平均光谱或者累积光谱、数据平滑以及均值滤波、卡尔曼（Kalman）滤波、维纳（Wiener）滤波和小波变换等。

## 3.18

**寻峰 peak searching**

寻找并确定待分析元素的谱峰位置。寻峰方法包括导数法、曲线拟合法、协方差法和小波变换法等。

## 3.19

**互干扰 interference**

受限于光谱仪分辨率，或者由于不同特征谱线的波长差别太小，导致待测元素的某条特征谱线受到其他谱线的干扰。

注 1：选取特征谱线时需考虑避免选择受干扰太强的谱线。

注 2：可以通过校正方法降低互干扰对定性和定量分析的影响。当干扰谱线的元素种类已知时，可采用该已知元素的无干扰谱线与干扰谱线之间的比例关系进行校正。当干扰元素未知时，可采用光谱分离方法进行校正，常采用洛伦兹（Lorentz）或沃伊特（Voigt）线形拟合、去卷积或小波变换等方法对重叠的多个谱峰进行分解，还原分析线谱峰的真实强度。

## 3.20

**中心化 zero-centered**

将样品光谱减去光谱集的平均光谱。经过中心化后的光谱矩阵  $\mathbf{X}$ （样品数  $n \times$  波长点数  $m$ ）的列平均值为零。

## 3.21

**归一化 normalization**

在进行定性或定量分析前为降低数据波动对分析结果的影响，把光谱强度除以某一物理量。

## 3.22

**光谱标准化 spectrum standardization**

对等离子体的温度、电子密度和元素总粒子数密度等参数波动进行补偿，将光谱强度折合到一个设定的理想等离子体状态下的强度，从而减少谱线强度波动，提高测量重复性。

## 3.23

**单变量定标 univariate calibration**

选取待测元素的一条特征谱线建立元素含量与该条特征谱线强度之间的数学关系，即定标模型，见公式（3）：

$$C = f(I) \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$C$  ——待测元素浓度；

$I$  ——特征谱线强度；

$f$  ——线性或非线性数学关系。

## 3.24

**多变量定标 multivariate calibration**

选取多条谱线建立元素含量与谱线强度之间的数学关系，即定标模型，见公式（4）：

$$C = f(I_1, I_2, I_3, \dots, I_n) \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$C$  ——待测元素浓度；

$I_1, I_2, I_3, I_n$  ——不同特征谱线的强度；

$f(\cdot)$  ——数学关系，可以为线性或非线性。

多变量定标法有可能造成过拟合，一般采用交叉验证的方法尽量避免过拟合。

## 3.25

**内定标 internal calibration**

选取内标元素的某条特征谱线作为内标谱线，把待测元素的特征谱线强度除以内标谱线的强度，并建立此比值与待测元素浓度之间的数学关系。内定标法本质上属于归一化和单变量定标法的结合。内标元素既可以是样品中本身就含有的某种元素，也可以是人为加入的内标物质所含有的某种元素，两者都需要尽可能保证内标元素在一系列标准样品和待测样品中的含量基本一致。

## 4 测量原理

脉冲激光汇聚至煤样表面产生等离子体，等离子内含有的煤中多种元素（C、H、O、N、Mg、Si、Al、Ti、Fe、Ca、Na、K 等）的原子、分子或离子中的电子受激发跃迁到高能态，再由高能态跃迁至低能态时辐射出光子，将其引入色散系统后由探测器探测，获得煤样的 LIBS 光谱；根据煤的元素含量、工业分析指标、发热量等煤质指标与元素特征谱线或其他光谱信息之间的相关性建立定量分析模型；把待测煤样的 LIBS 光谱代入定量分析模型即可实现对煤的元素含量、工业分析指标及发热量等指标的定量分析。

## 5 测量系统

## 5.1 测量方式

根据测量煤样的不同状态，煤质在线分析的测量方式可分为压制煤片测量方式、煤粉流测量方式和输煤皮带煤流直接测量方式三种。对于压制煤片测量方式和煤粉流测量方式，煤质在线分析系统整



体由在线采制样单元及测量单元组成。对于输煤皮带煤流直接测量方式，煤质在线分析系统仅由测量单元组成。

## 5.2 在线采制样单元

### 5.2.1 压制煤片测量方式

对于压制煤片测量方式，其采样可分为输煤皮带采样与煤粉管采样两种。

对于输煤皮带采样，在线采制样单元宜与皮带采样机对接，并宜包含采样、破碎、烘干、混匀、缩分、研磨、压片、进样、弃样等模块，至少应包括采样模块、压片模块、进样模块和弃样模块。对于煤粉管采样，在线采制样单元宜包括煤粉管采样头、气粉分离、压片、进样、弃样五个模块。

破碎模块出料粒度不宜超过 3 mm。

烘干模块温度不应超过 105 °C，煤样经烘干后应基本去除外水。

压片模块的进料粒度不做具体要求，但应保证压出的煤片表面平整、在传送过程中不破碎。

进样模块感应到煤片后自动将煤片送入测量单元。

测量完成后，弃样模块将煤片自动送出测量单元。

各个模块之间应自动协调运行，无人值守。

### 5.2.2 煤粉流测量方式

对于煤粉流测量方式，其采样可分为输煤皮带采样与煤粉管采样两种。

对于输煤皮带采样，在线采制样单元一般与皮带采样机对接，并宜包含采样、破碎、烘干、混匀、缩分、研磨、进样、弃样等模块，至少应包括采样模块、进样模块和弃样模块。对于煤粉管采样，在线采制样单元宜包括煤粉管采样头、气粉分离、进样、弃样四个模块。

破碎模块出料粒度不宜超过 3 mm。

烘干模块温度不应超过 105 °C，煤样经烘干后应基本去除外水。

各个模块之间应自动协调运行，无人值守。

## 5.3 测量单元

### 5.3.1 激光器

激光器输出的单脉冲能量不宜低于 10 mJ，激光能量的相对标准偏差不宜大于 3%，脉冲宽度不宜大于 20 ns。

### 5.3.2 光谱仪

光谱仪的分辨率不宜低于 0.2 nm，光谱范围宜为 190 nm~950 nm。光谱仪应经过波长校准，宜进行探测效率校准。

### 5.3.3 光学系统

光学聚焦元件的尺寸应大于激光器光斑直径，所有聚焦元件对应激光的波长的透过率不宜低于 95%，聚焦后光斑直径宜小于 1 mm，从而保证聚焦光斑的能量足够使煤样激发出有效等离子体。

光谱收集可采用同轴或异轴方式，直接耦合进光谱仪或者通过光纤耦合到光谱仪。

光学固定支架宜采用铝合金、不锈钢等常见的金属材料，支架应固定牢靠，不能在使用、运输途中发生松动。

设备工作状态下光学系统应处于密闭腔室，确保激光不会直接入射到人眼或者通过反射、散射等

间接方式射入人眼。

#### 5.3.4 软件及通信

软件应控制测量单元自动协调运行，无人值守。

软件应实时显示煤质检测指标，并可查询历史测量数据，历史数据保存时间不应少于 6 个月。

通信接口应具备将煤质检测数据传输给其他系统的功能。

#### 5.3.5 定量分析模型

软件内应含有定量分析模型。定量分析模型宜由一系列标准煤样建立校准曲线而获得。校准曲线的建立宜包括寻峰、滤噪、基线扣除、中心化、归一化、光谱标准化、自吸收校正、互干扰校正等预处理过程，以及单变量定标、多变量定标、内定标等定标过程。采用多变量定标法时宜采用交叉验证避免过拟合。

### 6 环境条件

在进行煤质在线分析时，宜记录相应的环境温度、湿度、气压等参数。

分析系统宜远离振动较强的机器设备或其他振动源，布局不能满足要求的仪器设备应放置在隔振基座上或设置隔振系统。

测量单元宜安装在防尘房屋内。

### 7 分析步骤

#### 7.1 开机预热

测量系统通电，确认各软硬件处于正常工作状态。

宜将测量系统预热 20 min 以上，以确保激光器、光谱仪等达到稳定状态。

#### 7.2 自动分析

根据不同的测量方式，为测量系统提供待测煤样，测量系统自动测量获得分析结果。为提高测量代表性，宜对煤样进行多点测量。

### 8 分析指标要求

#### 8.1 测量实时性

对于压制煤片测量方式，若从输煤皮带采样，从在线采样至显示测量结果的单次测量时间不应超过 10 min，系统连续运行时两次测量结果的间隔时间可调，最小间隔时间不应大于 5 min；若从煤粉管采样，从在线采样至显示测量结果的单次测量时间不应超过 4 min，系统连续运行时两次测量结果的间隔时间可调，最小间隔时间不应大于 2 min。

对于煤粉流测量方式，若从输煤皮带采样，从在线采样至显示测量结果的单次测量时间不应超过 8 min，系统连续运行时两次测量结果的间隔时间可调，最小间隔时间不应大于 4 min；若从煤粉管采样，从在线采样至显示测量结果的单次测量时间不应超过 3 min，系统连续运行时两次测量结果的间隔时间可调，最小间隔时间不应大于 2 min。

#### 8.2 测量参数和范围

煤质在线分析的测量参数和范围见表 1 和表 2 的推荐值。

表 1 测定元素和测量范围

测定元素	测量范围 %
C	30.0~85.0
H	0.5~12.0
O	5.0~35.0
N	0.3~1.5
S	0.2~5.0

表 2 煤质特征参数和测量范围

煤质特征参数	测量范围
灰分 $A_d$ %	7.0~65.0
挥发分 $V_d$ %	5.0~45.0
发热量 $Q_{net,d}$ MJ/kg	12.0~32.0
水分 $M$ %	$\leq 3$

### 8.3 测量长期稳定性

煤质在线分析系统连续运行 24 h，应工作正常，不应有元件、卡件损坏以及软件闪退或其他异常情况发生。

选择一种标准煤样，测量其元素含量和煤质特性指标，测量值在 24 h 前后的差值应满足表 3 的要求。

表 3 长期稳定性要求

特性指标	要求
C %	$\leq 1.2$
H %	$\leq 0.25$
O %	$\leq 1.5$
N %	$\leq 0.3$
S %	$\leq 0.3$
灰分 $A_d$ %	$\leq 1.0$
挥发分 $V_d$ %	$\leq 0.8$
固定碳 %	$\leq 1.2$
发热量 $Q_{net,d}$ MJ/kg	$\leq 0.45$

## 8.4 测量精密度和准确度

选择 5 个标准煤样，以 10 min 为一个周期进行测量，至少连续进行 5 个周期的测量，记录每一个周期各参数的分析仪测量值，计算 5 个周期测量值的标准差并将其作为测量精密度的衡量指标，计算 5 个周期测量值与标称值的平均绝对误差并将其作为测量准确度的衡量指标。精密度和准确度应符合表 4 和表 5 中推荐值的要求。

注：表 4 和表 5 的要求适用于压制煤片测量方式。

表 4 元素分析精密度和准确度基本要求

测定元素	测量范围 %	测量精密度	测量准确度
C	30.0~85.0	≤1.2	≤1.5
H	0.5~12.0	≤0.25	≤0.3
O	5.0~35.0	≤1.5	≤1.8
N	0.3~1.5	≤0.3	≤0.4
S	0.2~5.0	≤0.3	≤0.3

表 5 煤质特征分析精密度和准确度基本要求

煤质特征参数	测量范围	测量精密度	测量准确度
灰分 $A_d$ %	<15.0	≤0.6	≤0.7
	15.0~30.0	≤0.8	≤1.0
	>30.0	≤1.0	≤1.5
挥发分 $V_d$ %	<20.0	≤0.3	≤0.5
	20.0~40.0	≤0.5	≤1.0
	>40.0	≤0.8	≤1.5
固定碳 %	30.0~85.0	≤1.2	≤1.5
发热量 $Q_{net,d}$ MJ/kg	12.0~35.0	≤0.45	≤0.6