

# 基于激光诱导击穿光谱 (LIBS) 的碳核查关键排放因子快速测量方法研究

王宇萌<sup>1</sup>, 李承峻<sup>2</sup>, 付云刚<sup>1</sup>, 马维喆<sup>2</sup>, 卓俊玲<sup>1</sup>, 杨 淇<sup>2</sup>, 姚顺春<sup>2</sup>

1. 生态环境部环境工程评估中心, 北京 100041

2. 华南理工大学电力学院, 广东 广州 510640

**摘要:** 关键排放因子快速测量对确保碳排放核查的准确性和时效性具有重要意义, 其中煤炭的单位热值含碳量是影响火电厂碳排放总量核算的关键因子之一。单位热值含碳量是由煤质指标中的含碳量和发热量计算得到, 而传统煤质指标检测方法难以满足实时获取单位热值含碳量的需求。因此, 基于激光诱导击穿光谱 (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) 技术, 提出一种快速同步检测分析煤炭发热量、含碳量和单位热值含碳量的方法。以 0.2 mm 煤粉颗粒流为实验对象, 采集煤样的光谱信号, 通过数据预处理手段, 结合偏最小二乘法 (Partial Least Square, PLS) 模型, 对发热量、含碳量、单位热值含碳量进行定量分析。结果显示, 模型对煤炭发热量、含碳量和单位热值含碳量的预测集的均方根误差分别为 0.442 MJ/kg、1.458%、0.000466 tC/GJ, 平均绝对误差分别为 0.287 MJ/kg、1.024%、0.000319 tC/GJ, 平均相对误差分别为 1.266%、1.685%、1.215%。研究结果证明了该方法的测量精度满足工业现场实测需求, 验证了采用 LIBS 技术快速测量煤炭单位热值含碳量的可行性, 为进一步实现火电行业碳排放量快速、准确监测开辟了新道路。

**关键词:** 激光诱导击穿光谱; 碳核查; 单位热值含碳量; 定量分析; 快速检测

中图分类号: X831

文献标志码: A

文章编号: 1002-6002(2025)01-0020-07

DOI: 10.19316/j.issn.1002-6002.2025.01.03

## Study on Rapid Measurement Method of Key Emission Factors for Carbon Verification Based on LIBS

WANG Yumeng<sup>1</sup>, LI Chengjun<sup>2</sup>, FU Yungang<sup>1</sup>, MA Weizhe<sup>2</sup>, ZHUO Junling<sup>1</sup>, YANG Qi<sup>2</sup>, YAO Shunchun<sup>2</sup>

1. Environmental Engineering Assessment Center, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100041, China

2. School of Electric Power Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

**Abstract:** Rapid measurement of key emission factors is of significant importance to ensure the accuracy and timeliness of carbon emission verification. Among them, the carbon content per unit heat value of coal is one of the key factors influencing the total carbon emissions from thermal power plants. The unit heat value carbon content is calculated based on coal quality indicators and heating value. However, traditional coal quality detection methods fail to meet the requirements for real-time acquisition of unit heat value carbon content. Therefore, this research propose a method for rapid and synchronous detection of coal heating value, carbon content, and unit heat value carbon content using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology. The spectral signals of the coal samples were collected with 0.2 mm coal particle flow as the experimental object, and the heat content, carbon content, and carbon content per unit calorific value were quantified by means of data pre-processing combined with partial least square (PLS) modeling. The results showed that the root mean square error of the prediction sets for the models of coal heating value, carbon content, and unit heat value carbon content analysis was 0.442 MJ/kg, 1.458%, and 0.000466 tC/GJ, respectively. The average absolute error was 0.287 MJ/kg, 1.024%, and 0.000319 tC/GJ, respectively, and the average relative error was 1.266%, 1.685%, and 1.215%, respectively. The research results demonstrated that the proposed method meets the measurement accuracy requirements for industrial sites applications, validating the feasibility of LIBS technology for rapid measurement of coal unit heat value carbon content, and it creates a new approach to further enable the rapid and accurate monitoring of carbon emissions in the thermal power industry.

**Keywords:** laser induced breakdown spectroscopy; carbon verification; carbon content per unit calorific value; quantitative analysis; quick detection

收稿日期: 2023-07-17; 修订日期: 2023-09-25

基金项目: 霍英东教育基金会高等学校青年教师基金 (171047); 广东省自然科学基金杰出青年项目 (2021B1515020071)

第一作者简介: 王宇萌 (1994-), 女, 北京人, 硕士, 工程师。

通讯作者: 姚顺春

为应对温室气体过量排放引起的气候变暖,加强生态文明建设,我国提出了“双碳”目标。火力发电是我国最主要的二氧化碳( $\text{CO}_2$ )固定排放源,排放占比约为44%<sup>[1]</sup>。为推动温室气体减排,我国建立了碳排放权交易市场,拟通过核查并监管 $\text{CO}_2$ 排放,促进火电机组节能降碳升级改造<sup>[2]</sup>。其中, $\text{CO}_2$ 排放量计量是整个核查过程的关键。目前,我国主要采取排放因子法<sup>[3]</sup>对 $\text{CO}_2$ 排放量进行测算。排放因子法通过获取入口端燃料信息对 $\text{CO}_2$ 排放量进行核算,具有计算简单、便于统计的优点。基于该方法,我国发布了《企业温室气体排放核算方法与报告指南 发电设施》<sup>[4]</sup>(以下简称《指南》),指导发电企业开展碳排放核算工作。监管机构也以此方法为基础,对火电企业进行碳排放核查<sup>[5]</sup>。

依据排放因子法,用煤炭燃料的消耗量乘上对应的排放因子(由单位热值含碳量、元素含碳量、低位发热量等参数计算得出),就可得出 $\text{CO}_2$ 排放量。按照《指南》要求,发电企业应对影响燃煤排放因子的参数,如元素含碳量和低位发热量等,开展“至少每月实测”;对于未开展实测或实测不符合要求的企业,则取单位热值含碳量的缺省值进行计算。然而,缺省值给出的单位热值含碳量往往远高于电厂燃煤实际平均值,导致据此核算出的碳排放量偏高,加之电厂普遍使用不同煤种掺烧,进一步增大了核算误差。裴冰等<sup>[6]</sup>研究发现,采用缺省值核算法计算 $\text{CO}_2$ 排放量时,相对偏差均值为31.6%;使用入炉煤实测数据进行核算时,相对偏差降低到了4.9%。LIU等<sup>[7]</sup>研究发现,单位热值含碳量等排放因子的不同取值,可导致特定年份的 $\text{CO}_2$ 排放量核算结果产生高达40%的偏差。此外,有研究<sup>[8]</sup>评估了采用缺省值、实测值及两者组合值核算得到的碳排放量数据的不确定度,发现相比仅对发热量进行实测,对燃煤单位热值含碳量进行实测可将碳排放量核算结果的不确定度降低8.3%。因此,燃煤单位热值含碳量是影响 $\text{CO}_2$ 排放量核算的关键排放因子。实现对关键排放因子的快速测量是保证碳排放核算有效性和准确性的关键。同时,统一、标准的快速检测方法也可解决排放因子法核算周期长、数据具有滞后性、难以准确体现不同碳排放源之间的差异,以及监管、核查难度高,受人为因素影响大的缺点<sup>[9]</sup>。但受限于高成本、烦琐、耗时的传统化学检测方法<sup>[10]</sup>,大多数电厂难以按《指

南》要求开展每日/每批次关键排放因子实测,监管机构也无法做到每一次核查都通过煤质实测数据来获取关键排放因子。

近年来,基于光谱学的快速检测技术发展迅速,其中激光诱导击穿光谱(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术凭借无需或仅需对少量样品进行预处理、可原位远程测量和多元素同步在线分析等独特优势,在煤质在线/快速检测领域<sup>[11]</sup>展现出强大的市场竞争力。其基本原理是通过高能脉冲激光瞬间烧蚀、蒸发待测样品,形成高温等离子体,通过探测等离子体在冷却过程中发射的光谱的波长和强度,获取样品元素种类和浓度信息<sup>[12]</sup>。利用LIBS技术进行煤质指标测量的关键在于提升所获取的光谱数据的质量以及构建准确的模型算法。YIN等<sup>[13]</sup>通过面积积分、光谱强度归一化和有效性筛选等方法对光谱数据进行优化,使煤炭含碳量测定结果的标准偏差低于1.6%。ZHANG等<sup>[14]</sup>为了更加准确地测定煤质特性指标,提出在利用偏最小二乘法(Partial Least Square, PLS)建模前,可使用经遗传算法优化的支持向量机对煤样进行分类,进而提高LIBS测量的准确性。经优化,该方法对发热量的分析结果得到了明显改善,研究结果验证了LIBS技术在煤炭工业测量方面的应用可行性。何勇超等<sup>[15]</sup>提出了更具现场适用性的测量方法,即直接在输送带上开展LIBS原煤煤质特性在线测量,并结合PLS建立定量分析模型。由此得到的发热量的拟合系数为0.97,预测结果的均方根误差为1.11 MJ/kg,为电厂提供了可行的煤质特性在线分析方案。

综上,LIBS技术可以实现工业领域对煤炭发热量和含碳量等煤质指标进行快速测量的目标,而煤质指标快速测量又可以满足碳核查领域对关键排放因子进行实测的迫切需求。此外,LIBS技术无需对复杂样品进行预处理,具有可多元素同步分析和自动快速检测的独特优势,正好可弥补关键排放因子核算存在的实测周期长、数据滞后和可信度不足的问题。基于此,本研究旨在挖掘LIBS技术在煤炭工业测量领域的新兴应用场景,提出应用LIBS快速检测煤样单位热值含碳量的方法。通过光谱数据预处理程序,并结合PLS算法,建立发热量和含碳量定量分析模型,以快速准确获取煤样单位热值含碳量,为实现碳核查关键排放因子快速实测提供可行性应用研究。

## 1 实验系统与样品

实验所用 45 个煤样及标准化验数据由湛江中粤能源有限公司提供。煤样平均粒径为 0.2 mm, 发热量和含碳量范围分别为 17.87~26.69 MJ/kg 和 47.45%~68.94%。本研究选取 40 个煤样为训练集, 用于训练拟合 PLS 定量模型; 剩余 5 个煤样为预测集, 用于评估定量分析模型的预测效果。

LIBS 实验装置如图 1 所示, 共由煤粉供给系统和光谱测量系统两部分组成。给煤机通过步进电机控制煤粉下落速度, 从而形成稳定的煤粉颗粒流。光谱测量系统具有一体式光机结构, 并与煤粉供给系统相连接。激光通过固定通道垂直烧蚀煤粉颗粒流, 产生等离子体。等离子体信号由光纤传输至四通道光谱仪。整个 LIBS 测量装置通过计算机软件进行控制。

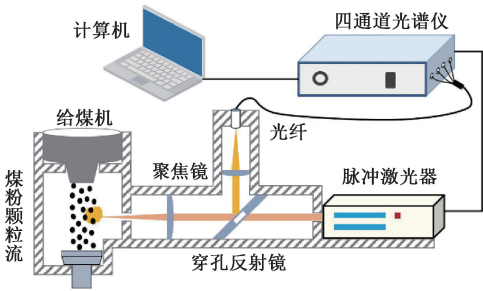


图 1 LIBS 测量系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the LIBS measurement system

实验中所用到的仪器包括: Nd:YAG 脉冲激光器 (法国 Quantel, Ultra100, 1 064 nm), 其激光能量为 100 mJ, 激光脉宽为 8 ns, 触发频率为 5 Hz; 四通道光谱仪 (荷兰 Avantes, AvaSpec), 其波长范围分别为 225~380、378~520、518~636、634~836 nm, 标称分辨率为 0.05~0.13 nm。光谱仪由脉冲激光器控制, 探测延时为 1.28  $\mu$ s, 积分时间为 1.05 ms。对每个煤样分别采集 1 000 个光谱, 单个煤样的测量时间为 200 s。

## 2 实验方法

对碳核查关键排放因子的快速测量是先利用 LIBS 技术分析煤炭的发热量和含碳量, 再根据以上结果直接计算出单位热值含碳量。LIBS 分析

过程的关键在于提取与煤质相关的光谱信息, 并通过化学计量学方法准确反演计算 (建立定量分析模型) 出具体的煤质指标。煤的成分复杂, 包含碳、氢、氧、氮、磷、硫和碱金属等元素。各元素对光谱信号有着不同的影响特征, 导致利用 LIBS 测量煤样存在复杂的基体效应。具体来说, 含碳量指标反映的是煤中碳元素的含量高低, 发热量指标则取决于煤中的有机物和矿物成分含量。然而, 在 LIBS 分析过程中, 含碳量和发热量不仅与相关元素的特征谱线强度呈正相关, 同时也会受到与其非相关的一些元素的特征谱线强度的影响, 进而出现高度的非线性关系, 严重影响 LIBS 定量分析的准确性。因此, 考虑到 LIBS 光谱在定量分析中受到多因素的影响, 本文采用基于 PLS 的多元线性回归模型对 LIBS 光谱数据进行定量分析, 分别建立煤炭发热量和含碳量模型。

此外, LIBS 分析获取的大量原始光谱中存在部分无法准确表达煤样元素信息的无效光谱, 这些光谱会严重干扰模型定量分析的准确性, 因此, 有必要采取合适的光谱预处理方法对其进行剔除。同时, 为了减小在 LIBS 测量过程中由仪器本身造成的实验误差, 一些常见的数据预处理方法也会被采用<sup>[16]</sup>, 具体方法如下文所述。

### 2.1 光谱筛选

无效光谱是指激光未能充分烧蚀煤粉颗粒时采集到的一类光谱, 是由颗粒流和激光能量波动所导致, 表现为某些元素的特征谱线信号较弱或缺失。识别无效光谱并予以剔除, 能够有效提高定量分析模型的准确性。

本文使用一种基于标准偏差 (Standard Deviation, SD) 值的无效光谱筛选方法, 其原理已在过去的研究工作中给出详细介绍<sup>[17]</sup>。简而言之, 选取表征煤炭发热量的关键碳元素谱线 C I 247.85 nm 作为识别无效光谱的特征谱线, 以 C I 247.85 nm 为中心, 选择 5 个连续波长信号点作为特征峰, 计算 5 个点之间的 SD 值, 并将 SD 值小于 50 的光谱数据剔除。通过 SD 值法能够有效筛选无效光谱, 获得可准确表征煤质信息的有效光谱集<sup>[18]</sup>。

### 2.2 光谱总强度归一化

光谱信号强度波动主要来源于等离子体内部波动, 会增加定量分析中的非线性因素。通过将总强度归一化的方法处理原始光谱数据, 可有效减少光谱波动, 提高定量分析的准确性<sup>[19]</sup>。其计



算公式如下:

$$I_{\text{in}} = \frac{I_i}{I_{\text{total}}} \quad (1)$$

$$I_{\text{total}} = \sum_{i=1}^m I_i \quad (2)$$

式中: $I_{\text{in}}$ 为经总强度归一化后的光谱信号强度, $I_i$ 为第*i*个波长点的原始光谱强度, $I_{\text{total}}$ 为单幅光谱总强度, $m$ 为整幅光谱包含的波长点数量。

### 2.3 光谱平均

在 LIBS 实际测量过程中,受激光能量波动以及煤粉颗粒流粒径、下落密度不均匀的影响,脉冲间的光谱信号会在一定范围内波动。将测量周期内所有经归一化处理后的有效光谱进行平均,最终获得每个煤样对应的平均光谱。通过对大量光谱数据进行平均,能够有效降低实验参数波动带来的随机误差,提高模型对发热量、含碳量的定量分析效果。

### 2.4 PLS 模型建立

PLS 是 LIBS 煤质测量中常用的有效多元回归分析方法之一<sup>[20]</sup>,能够弥补 LIBS 煤质检测中煤炭基体复杂、光谱信息与煤质指标存在多重相关性等因素引起的拟合误差,有效提升煤质指标的测量精确度。其基本原理详见相关参考文献<sup>[21]</sup>。本研究将经预处理后的光谱数据输入到 The Unscrambler 软件(版本 10.4)中,建立 PLS 模型,具体步骤如下:①将 45 个煤样光谱随机划分为包含 40 个煤样光谱的训练集和包含 5 个煤样光谱的预测集。②将自变量(训练集光谱矩阵)和因变量(发热量或含碳量参考值)在软件中进行 PLS 拟合。首先,将 225~836 nm 波段的 8 192 个波长点作为自变量输入,获得各自变量的权重系数。随后,对权重系数的绝对值进行排序,剔除与煤质指标信息无关的噪声或权重系数绝对值较小的背景波段,确定最优输入变量。最后,把最优变量输入 PLS 模型进行拟合,并采用留一交叉验证法(Leave-One-Out Cross Validation, LOOCV)进行验证,按交叉验证均方根误差(Root Mean Square Error of Cross Validation, RMSECV)最小的原则选取发热量和含碳量 PLS 模型。③把预测集光谱矩阵输入到建立的 PLS 模型中,获得预测集样品发热量或含碳量预测值。

### 2.5 评价指标

引入以下指标对 PLS 模型定量分析结果的准确性进行评价,分别为训练集的决定系数

(Coefficient of Determination,  $R^2$ ), 预测集的均方根误差(Root Mean Square Error, RMSE)、平均绝对误差(Mean Absolute Error, MAE)、平均相对误差(Mean Relative Error, MRE)。计算公式如下:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (3)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_i^m (y_i - \hat{y}_i)^2}{m}} \quad (4)$$

$$\text{MAE} = \frac{\sum_i^m |y_i - \hat{y}_i|}{m} \quad (5)$$

$$\text{MRE} = \frac{\sum_i^m |y_i - \hat{y}_i| / \hat{y}_i}{m} \quad (6)$$

式中: $n$ 为训练集的样品数量; $m$ 为预测集的样品数量; $y_i$ 为样品发热量和含碳量的参考值; $\bar{y}$ 为样品发热量和含碳量参考值的平均值; $\hat{y}_i$ 为样品发热量和含碳量的预测值; $R^2$ 表征的是定量模型基于样品参考值的训练拟合程度,其值越接近 1,表明该模型训练集样品中的参考值与预测值之间的线性关系越强;RMSE、MAE 和 MRE 用于衡量预测集样品中的参考值和预测值之间的误差,其值越小,说明模型的预测性能越好,仪器测量的准确性越高。

## 3 结果与讨论

对预测集样品的煤炭发热量、含碳量及单位热值含碳量的分析结果分别如图 2、图 3 和图 4 所示。首先,由图 2、图 3 可知,PLS 模型对训练集煤样发热量、含碳量的预测值与参考值表现出良好的相关性,决定系数  $R^2$  均在 0.99 以上。5 个预测集样品的发热量和含碳量的 RMSE 分别为 0.442 MJ/kg 和 1.458%, MAE 分别为 0.287 MJ/kg 和 1.024%, MRE 分别为 1.266% 和 1.685%。之后,根据模型对发热量和含碳量的预测结果,计算得出单位热值含碳量的预测值。5 个预测集样品的实际单位热值含碳量和预测值如图 4 所示,其 RMSE、MAE、MRE 分别为 0.000 466 tC/GJ、0.000 319 tC/GJ、1.215%。此外,值得注意的是,模型整体拟合和预测效果较好,但其中两个预测样品出现了一定的偏差。本研究中所有煤样的光谱数据都是在一次仪器运行中完成采集,

出现实验误差的可能性较小。进一步考虑到不同煤样的基质成分不同,挥发性物质含量较高可能会引起激光热效应,导致整体光谱出现波动<sup>[22]</sup>,且PLS本质上是一种线性模型,无法处理LIBS光谱数据与煤质指标之间的非线性关系<sup>[23]</sup>,从而造成一定偏差,在后续的研究中将通过按煤种分类建模和引入机器学习算法的策略解决该问题。

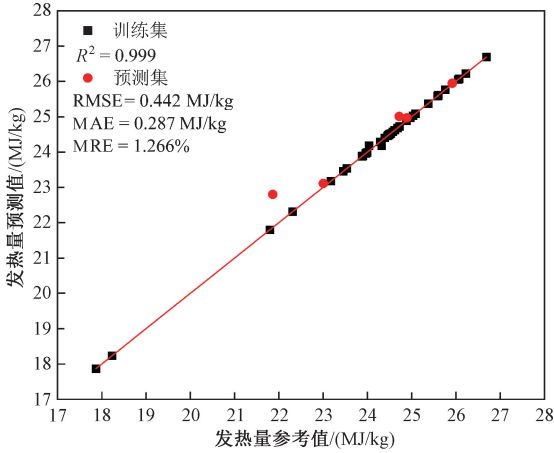


图2 发热量定量模型效果

Fig. 2 Quantitative model effect of heat generation

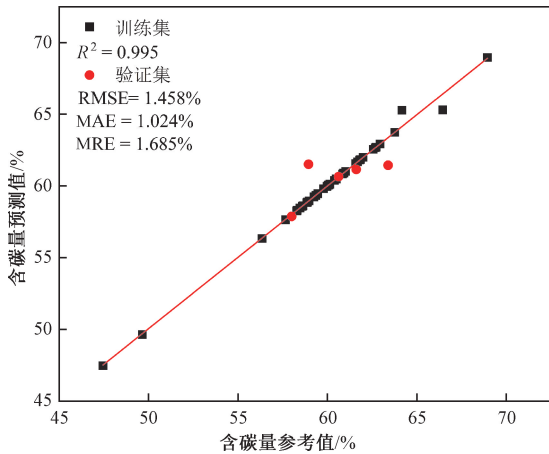


图3 含碳量定量模型效果

Fig. 3 Quantitative model effect of carbon content

总的来说,研究结果表明,基于LIBS的煤炭发热量和含碳量测量方法的测量结果的准确度优于现行国家标准煤质在线分析技术<sup>[24]</sup>(国标中要求的发热量的测量精度为 $\leq 0.65$  MJ/kg,含碳量的测量精度为 $\leq 1.5\%$ )。相较于其他煤质在线/快速检测技术<sup>[25-26]</sup>,本文提出的方法测量周期短(200 s)、准确度高,更为符合火电厂对入炉煤炭的测量精度要求<sup>[27]</sup>。对比LIBS领域的其他相关

研究<sup>[14,28]</sup>,本文得到的结果也处于较高水平。以上结果证明,基于LIBS技术快速测量并计算得到的燃煤单位热值含碳量具有足够的精确度,可在线/快速为CO<sub>2</sub>排放量核算提供关键排放因子实测值。对于碳核查制度的施行来说,若企业能达到对单位热值含碳量每日/每批次实测,就可不必采用高限缺省值。《指南》规定,对于无法实测的,单位热值含碳量缺省值统一取0.030 85 tC/GJ<sup>[3]</sup>,而本文基于LIBS技术测量得到的燃煤单位热值含碳量平均为0.024 9 tC/GJ(MRE为1.215%),相较于高限缺省值低出了19.29%。该结果表明,直接采用缺省值不仅会造成核查不准确,且核算出的排放量也会影响燃煤电厂有针对性地制定减排策略。此外,基于LIBS技术的煤质快速检测仪器正进一步朝着便携化的方向发展,可为核查机构的执法检测、实地抽检提供极大便利。

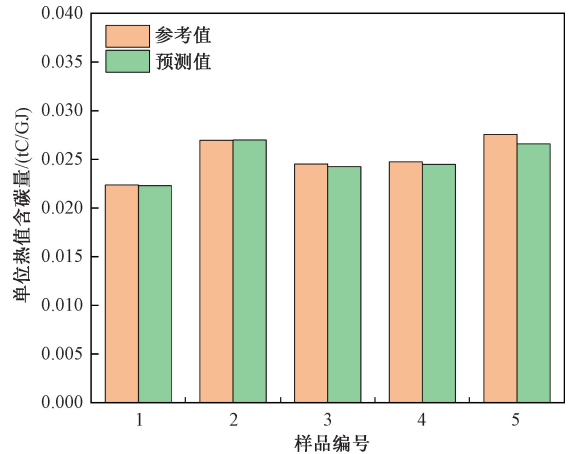


图4 单位热值含碳量建模效果

Fig. 4 Effect of modeling carbon content per unit calorific value

## 4 结论

1) 针对碳核查中的排放因子法存在的测算结果准确性较差、测量周期长和可靠性不足的问题,本研究提出了一种基于LIBS的碳核查关键排放因子快速测量方法,即使用LIBS仪器采集煤样的光谱信号,结合数据预处理方法和PLS定量模型获得煤样的发热量、含碳量预测值,再计算出单位热值含碳量,从而实现碳核查关键排放因子快速检测。

2) 本研究所建模型对煤样发热量、含碳量及单位热值含碳量的定量预测效果良好。发热量、

含碳量、单位热值含碳量预测集的 RMSE 分别为 0.442 MJ/kg、1.458%、0.000466 tC/GJ, MAE 分别为 0.287 MJ/kg、1.024%、0.000319 tC/GJ, MRE 分别为 1.266%、1.685%、1.215%, 满足燃煤电厂对入炉煤炭的检测精度要求。

3) 本文研究结果验证了基于 LIBS 技术快速测量碳核查关键排放因子的可行性。通过该方法对发热量、含碳量和单位热值含碳量实现快速实测, 可为燃煤电厂在线/快速获取并不断更新排放因子参数提供便利, 同时也可作为核查及监管机构提供便捷、准确的核查手段, 在碳核查领域具有广阔的应用前景和较好的实用价值。

### 参考文献 (References):

- [ 1 ] 国家统计局. 中华人民共和国 2022 年国民经济和社会发展统计公报 [R]. 北京: 国家统计局, 2023.
- [ 2 ] 徐驰, 吕怡兵, 李健军, 等. 国际温室气体监测量值传递与质量控制经验及启示 [J]. 中国环境监测, 2023, 39(1): 10-18.  
XU Chi, LYU Yibing, LI Jianjun, et al. Experience and Enlightenment of Value Transfer and Quality Control System of Greenhouse Gas Monitoring in the International Organization [J]. Environmental Monitoring in China, 2023, 39(1): 10-18.
- [ 3 ] 吴昊, 任鑫, 朱俊杰. 发电行业二氧化碳排放监测技术现状与综述 [J]. 热力发电, 2023, 52(7): 1-13.  
WU Hao, REN Xin, ZHU Junjie. Current Situation and Review of Carbon Dioxide Emission Monitoring Technology in Power Generation Industry [J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(7): 1-13.
- [ 4 ] 生态环境部办公厅. 企业温室气体排放核算与报告指南 发电设施 [EB/OL]. (2022-12-19) [2023-07-01]. [https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/202212/t20221221\\_1008430.html](https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/202212/t20221221_1008430.html).
- [ 5 ] 生态环境部办公厅. 企业温室气体排放核查技术指南 发电设施 [EB/OL]. (2022-12-19) [2023-07-01]. [https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/202212/t20221221\\_1008430.html](https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/202212/t20221221_1008430.html).
- [ 6 ] 裴冰, 刘通浩, 杨文雨, 等. 典型燃煤电厂机组二氧化碳排放测试及核算研究 [J]. 中国环境监测, 2023, 39(2): 225-231.  
PEI Bing, LIU Tonghao, YANG Wenyu, et al. Study on Determination and Accounting of CO<sub>2</sub> Emission from Typical Coal-Fired Power Plant [J]. Environmental Monitoring in China, 2023, 39(2): 225-231.
- [ 7 ] LIU Z, GUAN D B, WEI W, et al. Reduced Carbon Emission Estimates from Fossil Fuel Combustion and Cement Production in China [J]. Nature, 2015, 524(7565): 335-338.
- [ 8 ] 蒋忠, 张亮, 王海峰, 等. 企业核算碳排放量不确定度评估 [J]. 计量学报, 2022, 43(3): 420-426.  
JIANG Zhong, ZHANG Liang, WANG Haifeng, et al. Uncertainty Assessment of Industry Plant Accounting Carbon Emissions [J]. Acta Metrologica Sinica, 2022, 43(3): 420-426.
- [ 9 ] 刘昱良, 李姚旺, 周春雷, 等. 电力系统碳排放计量与分析方法综述 [J]. 中国电机工程学报, 2024, 44(6): 220-2235.  
LIU Yuliang, LI Yaowang, ZHOU Chunlei, et al. Overview of Carbon Measurement and Analysis Methods in Power Systems [J]. Proceedings of the CSEE, 2024, 44(6): 220-2235.
- [ 10 ] 中国煤炭工业协会. 煤的发热量测定方法: GB/T 213—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [ 11 ] SHETA S, AFGAN M S, HOU Z Y, et al. Coal Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: A Tutorial Review [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019, 34(6): 1047-1082.
- [ 12 ] CREMERS D A, RADZIEMSKI L J. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [M]. West Sussex, England: John Wiley & Sons, 2013.
- [ 13 ] YIN W B, ZHANG L, DONG L, et al. Design of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy System for On-Line Quality Analysis of Pulverized Coal in Power Plants [J]. Applied Spectroscopy, 2009, 63(8): 865-872.
- [ 14 ] ZHANG W H, ZHUO Z, LU P, et al. LIBS Analysis of the Ash Content, Volatile Matter, and Calorific Value in Coal by Partial Least Squares Regression Based on Ash Classification [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35(8): 1621-1631.
- [ 15 ] 何勇超, 喻子彧, 师利宝, 等. LIBS 直接测量输送带原煤煤质可行性研究 [J]. 洁净煤技术, 2021, 27(5): 124-130.  
HE Yongchao, YU Ziyu, SHI Libao, et al. Feasibility Study of Direct Measurement of Raw Coal Property on Conveyor Belt by LIBS [J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(5): 124-130.
- [ 16 ] WANG Z, AFGAN M S, GU W L, et al. Recent Advances in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Quantification: From Fundamental Understanding to Data Processing [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2021, 143: 116385.

- [17] YAO S C, ZHANG L F, YIN K J, et al. Identifying Laser-Induced Plasma Emission Spectra of Particles in a Gas-Solid Flow Based on the Standard Deviation of Intensity Across an Emission Line [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33 ( 10 ): 1 676-1 682.
- [18] YU Z Y, YAO S C, JIANG Y, et al. Comparison of the Matrix Effect in Laser Induced Breakdown Spectroscopy Analysis of Coal Particle Flow and Coal Pellets [ J ]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(11) : 2 473-2 479.
- [19] GUEZENOC J, GALLET-BUDYNEK A, BOUSQUET B. Critical Review and Advices on Spectral-Based Normalization Methods for LIBS Quantitative Analysis [ J ]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 160:105688.
- [20] YAO S C, LU J D, DONG M R, et al. Extracting Coal Ash Content from Laser-Induced Breakdown Spectroscopy ( LIBS ) Spectra by Multivariate Analysis [ J ]. *Applied Spectroscopy*, 2011, 65 ( 10 ): 1 197-1 201.
- [21] 莫爵徽. 激光诱导击穿光谱煤质工业分析研究与设备研发 [ D ]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [22] YAO S C, ZHAO J B, WANG Z Z, et al. Analysis of Spectral Properties for Coal with Different Volatile Contents by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [ J ]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 149:249-255.
- [23] JIANG Y, LU Z M, CHEN X X, et al. Optimizing the Quantitative Analysis of Solid Biomass Fuel Properties Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy ( LIBS ) Coupled with a Kernel Partial Least Squares ( KPLS ) Model [ J ]. *Analytical Methods*, 2021, 13 ( 45 ): 5 467-5 477.
- [24] 中国煤炭工业协会. 中子活化型煤炭在线分析仪: GB/T 29161—2012. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [25] 田志辉, 王树青, 张雷, 等. LIBS-XRF 联用多光谱煤质分析仪的研制与应用 [ J ]. *光子学报*, 2023, 52 ( 3 ): 144-155.
- TIAN Zhihui, WANG Shuqing, ZHANG Lei, et al. Development and Application of LIBS-XRF Coupled Multi-spectrum Coal Quality Analyser [ J ]. *Acta Photonica Sinica*, 2023, 52(3) :144-155.
- [26] 张海军. 烟煤固定碳的近红外光谱定量分析模型探究 [ J ]. *煤质技术*, 2022, 37(5) : 92-96.
- ZHANG Haijun. Quantitative Analysis Model of Fixed Carbon in Bituminous Coal by Near Infrared Spectroscopy [ J ]. *Coal Quality Technology*, 2022, 37 ( 5 ): 92-96.
- [27] 郝石宇, 胡晓梅. 燃煤电厂煤质在线检测及精度控制技术探析 [ J ]. *山西化工*, 2023, 43(4) : 66-68.
- HAO Shiyu, HU Xiaomei. Analysis of Online Detection and Precision Control Technology for Coal Quality in Coal-Fired Power Plants [ J ]. *Shanxi Chemical Industry*, 2023, 43(4) : 66-68.
- [28] QIN H Q, YU Z Y, LU Z M, et al. Exploiting Data Uncertainty for Improving the Performance of a Quantitative Analysis Model for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [ J ]. *Applied Spectroscopy*, 2022, 76(9) : 1 123-1 131.