

# 基于化学计量学的现代光谱技术在煤质工业分析中的进展

褚小立, 刘宇, 许育鹏, 陈瀑, 李敬岩, 刘丹

(中石化石油化工科学研究院有限公司, 北京 100083)

**摘要:** 煤炭作为一种关键的化石燃料, 在全球能源结构中占据着不可替代的地位。随着全球能源需求的增长以及对环境问题的日益关注, 煤炭品质的高效、精准、快速检测分析技术成为煤炭工业可持续发展的关键。本文系统综述了过去 10-15 年煤炭工业分析中, 结合化学计量学方法的中红外光谱、近红外光谱、太赫兹谱、X 射线荧光光谱、激光诱导击穿光谱、多光谱融合等技术在煤的识别、品质分析以及实时在线监测中的研究和应用现状, 重点讨论了 LIBS 的仪器与实验方法、建模方法与策略、以及在煤炭工业在线分析中的应用现状。同时, 还分析了当前面临的挑战, 如基体效应和信号稳定性, 并探索了通过改进仪器硬件、优化实验条件、以及采用先进的数据处理技术来提高 LIBS 性能的潜在途径。本文还对现代光谱技术在煤炭工业分析中的未来发展趋势和商业化潜力进行了展望, 强调了光谱融合技术的重要性以及工程化的应用与实施, 为煤炭的高效、清洁利用提供了科学技术支持。

**关键词:** 煤炭; 鉴别; 光谱; 机器学习; 激光诱导击穿光谱

## 1 引言

煤炭与石油、天然气一样, 都是重要的不可再生的自然资源。其中, 煤炭是世界上最丰富的化石燃料, 在当今世界发挥着至关重要的作用。煤不仅能发电, 而且还是钢铁生产、水泥制造和其他工业活动的基本燃料, 在今后几十年里, 煤炭预计仍将是一种重要的能源, 在全世界的能源消费中占很大比例<sup>[1]</sup>。因此, 在“全球能源短缺”和“碳中和”的双重要求下, 高效选煤、提高煤的燃烧效率, 减少污染技术显得尤为重要。

煤炭是一种由多种有机物和少量无机物组成的混合物。煤中有机质元素主要是碳, 其次是氢, 还有氧、氮和硫等元素。煤是由复杂大分子组成的, 这些分子由多个相似单元构成, 单元核心是不同缩合程度的芳环以及一些脂肪环和杂环, 并通过氧桥或次甲基桥连接, 环上侧链包含烷基、羟基、羧基和甲氧基等<sup>[2]</sup>。煤中无机质元素主要是硅、铝、铁、钙、镁等, 多以蒙脱石、伊利石、高岭石等黏土矿物形式存在<sup>[3]</sup>, 还有黄铁矿、方解石、白云石、石英石等。

如何实现煤炭转化过程中的高效率 and 低排放是煤基能源材料发展所面临的一个主要问

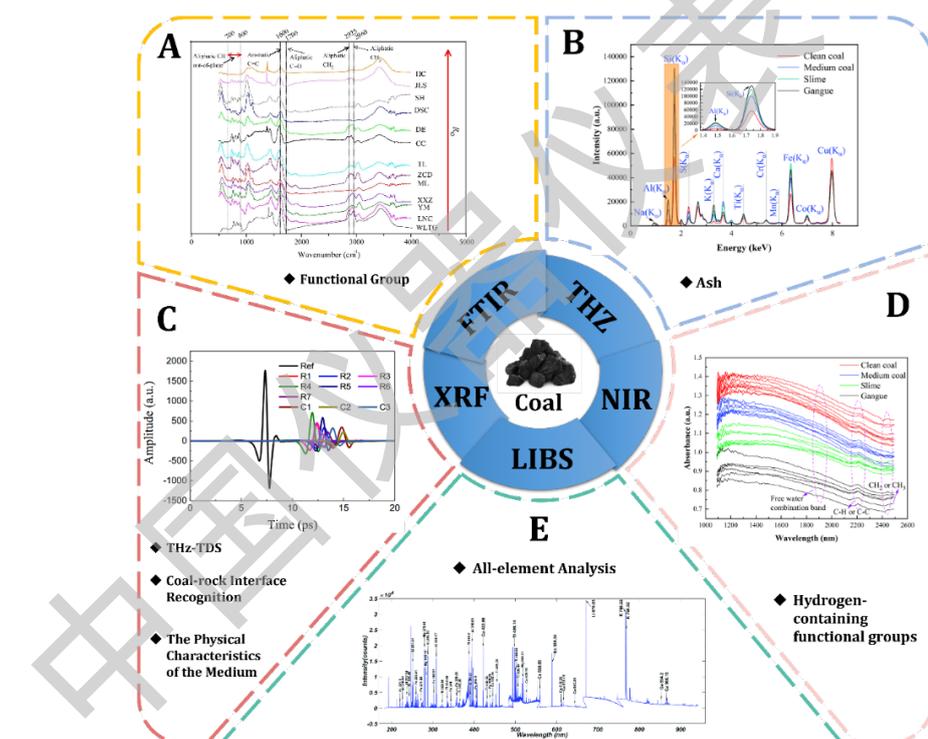


性参数同时分析、且成本低廉等独特的优势，在石化、化工、钢铁和食品等流程工业得到了广泛的应用<sup>[10]</sup>。近些年，与煤炭相关的工业尤其是电力行业对煤炭定价、配煤、燃烧优化等实时在线分析技术需求巨大，结合机器学习的光谱分析技术受到越来越多的关注和重视，有望成为煤炭工业快速和在线分析的主要手段。

本文主要介绍了用于煤炭工业分析的光谱原理和相关的机器学习算法，以及它们在煤炭快速和在线分析方面的研究现状和潜在应用前景，最后对该技术的未来发展趋势进行了展望。

## 2 光谱分析技术

光谱技术在煤炭分析中的应用正日益广泛，涵盖了从元素分析到分子结构探究等多个方面（煤的光谱特征如图 2 所示）。



A 煤样的 FTIR 光谱<sup>[11]</sup>; B 煤的典型 XRF 能谱<sup>[12]</sup>; C 煤岩样品的 THz 时域光谱<sup>[13]</sup>; D 煤的典型 NIRS 光谱<sup>[12]</sup>; E 煤样的典型 LIBS 光谱<sup>[14]</sup>

图 2 煤的光谱特征示意图

### 2.1 中红外光谱

中红外光谱分析技术是一种基于物质分子振动和转动的原理进行分析的方法<sup>[15,16]</sup>，广泛

应用于煤的结构分析。由于煤中的大部分有机成分在中红外区（400~4000  $\text{cm}^{-1}$ ）具有特异性吸收，故中红外光谱可对煤的分子结构（主要是官能团）进行分析（煤分子的特征谱带归属如表 1 所示），以掌握煤在转化过程中的性质变化，从而预测原始煤样和最终产品的特性及潜在应用<sup>[17,18]</sup>。随着技术的进步，不同的采样技术如透射、漫反射、衰减全反射(ATR)和光声光谱(PAS)等被用于提高煤炭分析的准确性和重复性<sup>[19-21]</sup>。此外，深度学习技术如 CNN 等也被引入到煤炭的中红外分析中，进一步增强了从光谱数据中提取有用特征的能力<sup>[22]</sup>。

表 1 煤的中红外光谱特征吸收谱带的归属

谱带区域 ( $\text{cm}^{-1}$ )	吸收峰 ( $\text{cm}^{-1}$ )		官能团	归属
	峰位	变化范围		
3600-3050 羟基的伸缩振动	3550	3550-3500	-OH	游离羟基
	3400	3450-3350	-OH	氢键
	3300	3300-3250	-OH	酚羟基
	3150	3150-3050	-OH	醇羟基
	3030	3060-3030	-CH <sub>x</sub>	芳香族 CH <sub>x</sub> 的伸缩振动
3000-2800 芳香族 CH <sub>x</sub> 伸缩振动	2950	2980-2950	-CH <sub>3</sub>	非对称甲基
	2925	2935-2925	-CH <sub>2</sub>	非对称亚甲基
	2900	2910-2900	-CH	甲烷
	2870	2880-2860	-CH <sub>3</sub>	对称甲基
	2850	2860-2850	-CH <sub>2</sub>	对称亚甲基
2000-1500 双键的伸缩振动	1690	1715-1690	-COOH	羧基
	1650	1690-1650	C=O	羰基
	1600	1635-1595	C=C	芳香族双碳键
	1490	1560-1460	C=C	芳香族双碳键
	1460	1460-1435	-CH <sub>3</sub>	反对称甲基的变形振动
	1450	1450-1440	-CH <sub>2</sub>	亚甲基的剪切振动
	1375	1380-1370	-CH <sub>3</sub>	甲基的对称变形振动
900-700 芳香族 CH <sub>x</sub> 的平面外变形振动		1300-1100	C-O	酚、醚、醇、酯中 C-O 的伸缩振动
	860	870-840	-CH <sub>x</sub>	一个相邻的芳香族 CH <sub>x</sub> 基团
	815	830-815	-CH <sub>x</sub>	两个/三个相邻的芳香族 CH <sub>x</sub> 基团
	750	760-750	-CH <sub>x</sub>	四个相邻的芳香族 CH <sub>x</sub> 基团
	540	550-530	-S-S-	二硫键
	475	480-470	-SH	有机硫的-SH

## 2.2 近红外光谱

近红外光 (NIR) 是介于可见光 (VIS) 和中红外光 (MIR) 之间的电磁波, 波长在 780nm~2500nm 范围内, 主要是由于分子振动的非谐性使分子振动从基态向高能级跃迁时产生的, 反映含氢基团的倍频和合频吸收<sup>[23,24]</sup>。近红外光谱具有很强的穿透能力, 能够提供煤的化学和物理信息, 如煤化程度和炭化程度<sup>[25]</sup>。结合机器学习算法, NIR 光谱可以用于预测煤的关键性质, 例如水分、灰分、挥发分、固定碳和热值等<sup>[26]</sup>。如多元线性回归 (MLR)、随机森林 (RF) 和极端梯度增强 (XGBoost) 等方法被用于煤炭的总热值 (GCV) 预测, 显示出比传统近似值更高的精度<sup>[27-29]</sup>。近些年, 随着深度学习算法的发展, 进一步提高了近红外光谱预测煤主要性质的准确性和稳健性。如 CNN 和 ELM 的结合, 为近红外光谱的煤炭工业分析提供了更为精确的预测模型<sup>[30]</sup>。这些进展表明, 近红外光谱技术结合先进的数据处理技术, 为煤炭的高效、准确分析提供了强大的工具, 有望在煤炭工业中得到广泛应用。

## 2.3 太赫兹谱

太赫兹 (THz) 辐射, 也称为亚毫米辐射或太赫兹波, 是指频率范围为 0.1~10 THz 的电磁波, 对应波长范围为 0.03~3 mm, 典型中心频率为 1THz<sup>[31]</sup>。太赫兹波段的电磁波能够穿透许多非金属和非极性物质, 如塑料、纸张、纺织品以及某些生物组织等。太赫兹谱分析技术具有非破坏性、高分辨率和广泛适用性等优点, 但同时也存在信号弱、仪器复杂和信息解释困难等缺点。随着技术的发展和应用的推广, 太赫兹谱分析技术在材料科学、生物医学、安全检测等领域有着广阔的应用前景<sup>[32]</sup>。近年来, 对太赫兹技术在煤炭工业中的应用研究越来越多, 它通过分析煤炭和岩石对太赫兹波的不同响应来实现煤岩界面的识别, 并且太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 可以对煤层厚度进行精确表征, 有助于提高煤炭的开采效率<sup>[13,33]</sup>。

## 2.4 X 射线荧光光谱

X 射线荧光光谱 (XRF) 是基于材料在受到初级高能 X 射线 (0.01-10 nm) 轰击后发射特征次级 X 射线光子, 每种元素都会产生独特的发射线, 其强度与样品中元素的浓度成正比<sup>[34,35]</sup>。XRF 是研究各种物体的元素成分的最通用的分析方法之一, 它可以直接分析样品, 从而避免繁琐费力的样品预处理步骤, 具有明显的优势。XRF 因其测量速度快、稳定性好而广泛应用于煤炭分析, 适合煤中无机成分的定量分析并表现出良好的重复性<sup>[39]</sup>。由于仪器限制和轻元素 X 射线产率低, XRF 只能检测原子序数高于 11 的元素, 无法分析与热值正

相关的 C、H 等轻有机元素<sup>[41]</sup>。近年来, LIBS 或 NIR 和 XRF 技术的结合, 形成了一种新型的双谱联用煤质分析方法, 能够全面快速地测量煤炭的热值、挥发分、灰分和硫分等关键工业指标, 为煤炭工业的质量控制和交易检测提供了强有力的技术支持<sup>[39,40]</sup>。

## 2.5 激光诱导击穿光谱

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 通过将高能激光脉冲精确聚焦到样品表面, 烧蚀微量样品并产生等离子体, 通过等离子体的强度和波长绘制出光谱, 其光谱数据与多种化学计量学算法相结合, 可实现对样品的定性和定量分析<sup>[41,42]</sup>。LIBS 可以提供低原子序数元素的高灵敏度辨别 (与 XRF 不同)、能够以优异的灵敏度和选择性检测所有元素, 以及安全操作 (与 PGNA 相比, 无需任何放射源), 被认为是煤炭质量分析的有效分析工具<sup>[43-45]</sup>。

尽管 LIBS 技术在煤质分析中具有潜力, 但由于煤结构的复杂性, LIBS 煤质分析也面临一些挑战, 如常量元素自吸收效应、微量元素灵敏度低和测量重复性差<sup>[46,47]</sup>。自吸收效应是由于光在传输路径中与相同原子或分子的跃迁相互作用而产生的, 这会影响等离子体的形态和 LIBS 信号的稳定性<sup>[47]</sup>。为了提高 LIBS 在煤炭分析中的灵敏度, 研究人员采用了多种增强策略, 包括单光束分裂 LIBS 技术 (SBS-LIBS)、双脉冲激光诱导击穿方法 (DP-LIBS) 以及飞秒激光诱导击穿光谱 (Fs-LIBS), 为煤炭分析带来了新的视角<sup>[48-51]</sup>。机器学习算法在煤炭的 LIBS 分析中的应用正日益成熟, 涵盖了校正样本选择、光谱预处理、特征选择、免校准方法、定量校正方法、多元主导因子方法、分类建模策略以及深度学习等多个方面<sup>[45,52-54]</sup>。

在线 LIBS 系统可将激光脉冲直接作用在传送带上移动的煤块上, 实现煤质的原位实时分析<sup>[8]</sup>。然而, 由于煤炭固有的非均质性以及 LIBS 测量时烧蚀量较小, 无法保证采样的代表性。此外, 激光到样品距离变化引起的样品表面不稳定烧蚀会大大增加物理基体效应。为了提高采样代表性, 最近的 LIBS 系统采用煤颗粒流来提高采样代表性, 或采用在线样品制备装置提高分析结果的准确性<sup>[55]</sup>。

## 2.6 高光谱成像

高光谱成像技术是一种将成像技术与光谱技术相结合的技术, 可同时获得样品的图像数据信息以及图像中每个像素点的光谱信息, 即高光谱数据三维立方体<sup>[56]</sup>。高光谱成像的光谱范围通常涵盖了从紫外到中红外的较宽波段, 长波近红外区 (1100-2500nm) 多用于地质勘

探、材料分析等领域，特别适用于煤岩识别，能够预测生物质颗粒的特性，如挥发性物质、固定碳和灰分含量<sup>[57]</sup>。高光谱成像能够通过分析煤岩的光谱反射数据来实现高精度的识别，这些光谱特征有助于分析煤炭的化学组成和结构特征。例如 Mondal 等研究了来自印度贾里亚和拉尼甘杰盆地不同地区的 78 个煤炭样本的高光谱特征，所有煤炭样本在不同波长下都表现出明确的吸收特征，并利用吸收特征确定了煤质参数，获得了令人满意的精度<sup>[27]</sup>。随着技术的发展，高光谱成像技术在不断进步，便携式和小型化高光谱相机逐渐兴起，数据处理技术的进步也在推动其发展，其在煤的分析领域具有较大的发展潜力和市场机遇。

### 3 机器学习

光谱技术结合机器学习算法，在煤炭分析领域实现了突破性进展。通过优化光谱预处理和特征工程，以及应用深度学习、数据融合等先进技术，研究人员提升了煤炭性质预测的准确性和效率。

#### 3.1 光谱预处理和特征工程

##### 3.1.1 光谱预处理

光谱预处理是提高光谱分析精度的关键步骤，涉及多种技术以优化数据质量和模型性能。常用的谱图预处理方法主要包括 Savitzky-Golay (S-G)平滑、导数、标准正态变量变换(SNV)、多元散射校正(MSC)、小波变换(WT)、归一化以及自适应迭代加权惩罚最小二乘(airPLS)等<sup>[52,58,59]</sup>。研究表明，SG 导数可在不引入额外噪声的情况下提高光谱分辨率和灵敏度，保留信号的关键特征。Park 等为提高 LIBS 法估算煤炭发热量的准确性，通过 PLSR 模型分析了不同预处理方法对 LIBS 数据的影响，发现 SG 导数预处理的模型误差最小<sup>[60]</sup>。Li 等利用 LIBS 对 44 种不同发热量的煤样进行定量分析，分析比较了平滑、SNV、MSC、MC、卷积导数(Savitzky-Golay)等不同光谱预处理方法对定量模型的影响，结果表明采用 11 点平滑结合二阶导数的定量模型综合性能最优，可明显消除元素间影响<sup>[61]</sup>。

由于煤的化学和物理特性的复杂性，通常需要综合运用多种光谱预处理方法来提高分析的准确度和精密度。Zhang 等为有效提高 LIBS 煤质测定的准确度和精密度，首先对比了通道归一化和全谱区归一化两种不同的归一化方法，并结合 PLSR 和 SVR 两种回归算法，初步选定各指标合适的校准方法<sup>[62]</sup>。然后，进一步研究小波阈值去噪(WTD)去噪对定量分

析的影响,结果表明,全谱区归一化结合 SVR 方法可以获得更好的测定结果,WTD 与 SVR 的结合使用在估计煤的发热量和灰分方面表现出色,从而证实了正确选择预处理方法的重要性。Guan 等采用 P 操作辅助的自适应迭代加权惩罚最小二乘 (P-airPLS)、等离子体温度补偿和光谱归一化算法对 LIBS 的煤炭信号进行双重校正,碳元素的相关系数由非线性提高到 0.948 以上<sup>[63]</sup>。这些研究表明,选择和组合合适的预处理方法,可以有效提升煤炭光谱分析的性能。

### 3.1.2 特征工程

在光谱分析中,优化波长变量的选择对于提高定量模型的预测精度至关重要。遗传算法 (GA) 作为一种全局优化工具,常用于筛选重要的光谱变量。然而,GA 可能面临过拟合和局部最优解的问题。WANG 等提出了一种新的优化算法——深度协同自适应移动窗口偏最小二乘遗传算法 (DSA-MWPLS-GA),DSA-MWPLS-GA 能够准确确定相关信息波长变量的位置以及预处理方法的优先级和参数,通过选取波长变量模式,显著提高煤炭近红外定量模型的准确度<sup>[64]</sup>。siPLS 方法是也优化谱子区间选择的常用方法,Li 等利用 LIBS 检测煤粉颗粒流,对定量模型中 GA 和 siPLS 的变量选择方法进行了分析比较,结果表明,采用 siPLS 选择变量的模型的预测精度进一步提高<sup>[65]</sup>。在特征提取方面,主成分分析 (PCA) 和偏最小二乘判别分析 (PLS-DA) 是常用的两种方法,但面对大规模数据集时可能面临挑战,促使研究者开发了改进方法。Yu 等研究了基于 NIRS 数据的不同多元数据分析方法来识别煤炭的产地,引入 PCA、Isomap 和 LDA 来提取特征,提出了一种改进的 LDA (iLDA) 算法,识别率达 97.21%<sup>[66]</sup>。Xue 等采用红外光谱鉴别煤炭地理来源,利用 PCA、聚类分析和 OPLS-DA 协同作用,有效地区分来自不同地区的煤炭<sup>[67]</sup>。

## 3.2 模式识别

### 3.2.1 无监督学习

无监督学习方法可以自动在数据中寻找模式,无需预设标签或人为干预。K-means 聚类是最广泛使用的无监督技术,它主要用于将样本划分到不同的簇中,使得同一簇内的样本相似度高,而不同簇之间的样本相似度低。Zheng 等用 LIBS 检测分析来自 11 个产地的 100 个煤样,并通过 K-means 聚类有效的将煤样划分为 4 个簇,同一簇内煤样光谱和煤质信息相似<sup>[68]</sup>。无监督学习方法常与有监督学习方法结合,以增强数据分析的效果。Peng 等利用 LIBS

针对煤、污泥和生物质的分类建立了结合 K-means 和 SVM 算法的两步分类模型<sup>[69]</sup>，先对样品进行无监督的 K-means 聚类，然后对聚类结果进行 SVM 监督分类。与单一的 SVM 分类模型相比，两步分类模型在保证准确率的情况下可以节省 58.92% 的运算时间。

### 3.2.2 监督学习

监督学习方法通过分析已有的带标签数据，学习如何预测新样本。光谱分析中常用的有监督学习方法包括 KNN、SIMCA、SVM 等<sup>[70-72]</sup>。其中，SVM 作为一种高效的模式识别工具，在煤炭工业分析中扮演了重要角色。在煤炭识别领域，Yang 等采用 PCA 和高斯径向基核主成分分析（GRB-KPCA）提取特征，建立基于 SVM 的分类模型，有效区分了煤和碳质页岩等其他物质<sup>[73]</sup>。He 等采用双能 X 射线成像和双视角可见光成像的方法，以 SVM 为分类模型，可以识别并回收废料中的伪中质煤（Pseudo-medium coal），最高识别率可达 95%<sup>[74]</sup>。Wang 等将 SVM 识别应用于煤样近红外光谱，成功区分不同类别的煤炭样本并建立了不同的 PLSR 模型，并获得了比全样本集模型更好的预测结果，从而证明了通过 SVM 分类将煤炭样本匹配到相应模型可以提高预测能力<sup>[70]</sup>。

### 3.2.3 半监督学习

在近期的研究中，半监督学习在提高分类和预测模型的准确性方面展现出巨大潜力。特别是在煤质分析领域针对训练样本数量不足的情况下，该技术的应用正成为研究的热点<sup>[75]</sup>。Thomas 讨论了半监督学习在多变量校准中的潜力，通过结合标记和未标记数据，可以减少条件预测偏差，特别是在标记数据量有限且预测特性值远离标记数据中心时，这种优势更为明显<sup>[76]</sup>。Wang 等提出了一种基于对抗神经网络的半监督分类模型（SGAN），用于解决 LIBS 在煤炭分类中标记数据不足的问题<sup>[77]</sup>。SGAN 模型能够有效利用未标记数据提高分类精度，当标记和未标记样本数量达到一定程度时，模型最高平均分类准确率可达到 98.5%。此外，与卷积神经网络（CNN）和随机森林（RF）方法相比，SGAN 在未标记样本数量增加时展现出更高的分类性能。Yin 等提出了一种集成深度学习技术，通过结合无监督深度学习技术（Stacked Auto-Encoder, SAE）和有监督深度学习技术（Bidirectional Long Short-Term Memory, BLSTM），开发了一种半监督软测量建模方法<sup>[78]</sup>。该方法在选煤过程中对煤炭关键性质的预测中表现出色，尤其是在处理大量未标记数据时，能够显著提高预测精度和效率。半监督学习技术不仅提高了模型对稀有或难以获取标记数据情形下的适应性和鲁棒性，还增强了模型

的预测精度，从而降低成本并提高生产效率。这些研究成果为煤炭行业以及其他需要处理大量未标记数据的领域提供了新的解决方案和思路。

### 3.3 回归分析

在煤炭工业分析中，常用的光谱回归分析方法包括多元线性回归（MLR）、偏最小二乘回归（PLSR）、支持向量回归（SVR）等。PLSR 通过迭代方法找到与因变量具有最大协方差的新的主成分，能够最大程度地解释自变量和因变量之间的关系<sup>[79,80]</sup>，是最常用的线性回归方法。Ni 等针对 LIBS 的煤炭分析建立了 SVR、BP、RF 和 PLSR 的四种校准模型，结果表明 PLSR 具有更好的预测稳定性和更快的训练速度<sup>[81]</sup>。此外，PLSR 与其他数据分析方法如 LASSO 和 RF，进一步提升了煤炭分析的精度和可靠性。例如，Lv 等利用皮尔逊相关系数（PCC）、互信息（MI）、最小绝对收缩和选择算子（LASSO）和随机森林（RF）识别重要变量，作为 PLSR 的输入变量，提高了 LIBS 对煤灰分含量分析的定量性能<sup>[82]</sup>。

SVR 是一种广泛应用的非线性回归技术。为了提高 SVR 在煤炭工业分析中预测精度，研究人员常将 SVR 与其他方法结合使用，如 Bui 等针对煤炭热值的预测开发了 PSO-SVR 模型，并与其它三种模型（CART、MLR 和 PCA）进行比较，所提出的具有径向基函数的 PSO-SVR 模型具有更好的准确性<sup>[83]</sup>。Dong 等利用 LIBS 分析煤样中的碳含量，确定了与 MLR 模型变量相关的碳原子和分子发射线，提出采用 PLSR 和 SVR 对 MLR 模型的残差误差进行校正，结果表明，SVR 校正可以达到更好的测量精度<sup>[84]</sup>。

### 3.4 深度学习

深度学习因其在识别数据模式、自动挖掘大规模数据集的深层特征和结构方面的优势而备受推崇。众多深度学习架构中，卷积神经网络（CNN）因其出色的应用效果而成为煤炭识别与分析的主流选择。CNN 由卷积层、池化层以及全连接层组成，卷积层利用图像中信息的局部相关性来提取特征，池化层通过采样从上层特征图中选择特征，是一类具有卷积计算和深层结构的前馈神经网络<sup>[85,86]</sup>。CNN 的优势在于权重共享和局部连接，这减少了参数数量，加快了运算速度，并通过其强大的特征提取能力，实现煤炭性质的快速准确识别和分类<sup>[87,88]</sup>。Yang 等提出一种基于高光谱数据的 CNN 煤岩识别方法，通过选取最合适的学习率、特征提取层数、dropout 率，生成最佳的 CNN 分类器用于高光谱数据岩识别<sup>[89]</sup>。实验表明，该一维卷积神经网络模型的识别准确率达到 94.6%，高于 BP（57%）、SVM（72%）和 DBN

(86%)。

随着研究的深入，研究人员开始探索将 CNN 与其它机器学习算法相结合，以提高预测精度。Xiao 等提出了一种结合 CNN 和 ELM 的识别模型，称为 RS\_PSOTELM<sup>[90]</sup>。该模型首先利用 CNN 从煤炭的光谱数据中提取关键特征，然后通过 ELM 对这些特征进行分类，最终在煤炭识别任务中实现了 98.3% 的高准确率。Song 等开发了一个名为 SR-TELM 的深度学习模型，该模型结合了 CNN 和 TELM<sup>[22]</sup>。为了增强模型的性能，SR-TELM 在 CNN 中引入了空间注意力机制和残差连接。空间注意力机制使模型能够集中于光谱数据中的关键区域，而残差连接则帮助模型抑制噪声干扰。这些技术的融合使得 SR-TELM 能够基于热红外光谱数据，快速且准确地分析煤中各组分的含量

此外，随着硬件和软件技术的进步，其它深度学习模型也在不断开发，以适应更大规模的数据集和更复杂的分析任务，并在煤炭分析领域中展现出广阔应用前景和强大的实用价值。例如 Zhou 等采用 Poly、RFR、XGBoost 和 TabNet 四种模型，通过 XRF 对煤灰分含量进行快速估算，并采用 sklearn 库中的 Randomized Search CV 对超参数进行优化，TabNet 深度学习模型表现最佳<sup>[91]</sup>。Yang 等提出了一种通过融合多种近红外光谱预处理技术并采用双重注意来识别煤岩的智能方法 (CBAM-VIT)，该方法集成了卷积块注意机制 (CBAM) 和视觉变换器 (VIT)，其识别准确率达到 98.5%<sup>[92]</sup>。Wang 等基于多光谱成像 (MSI) 对煤矸石进行分选，提出了一种基于注意力机制的多层残差网络 (ANIMR)，并将 ANIMR-GAN 与 RF 算法相结合，与 KNN、SVM、LSSVM 和 XGBoost 相比，该方法的准确率最高，达到 97.78%<sup>[93]</sup>。

### 3.5 迁移学习

迁移学习在煤炭分析领域因其高效性而受到重视，特别是在训练样本受限的情况下，它通过利用数据、任务或模型之间的相似性，实现从源域到目标域的模型迁移<sup>[94,95]</sup>。许多研究表明，迁移学习不仅能够增强模型对新数据的泛化能力，还能够在数据稀缺的情况下提供更为精确的分析结果<sup>[96]</sup>。Cui 等提出了 TrMR-CNN 方法，它结合了 CNN 和多任务正则化，以提高 LIBS 在样本量有限情况下的定量分析性能<sup>[97]</sup>。在煤炭的碳含量分析中，相较于 PLSR、SVR 和非迁移 CNN 模型，TrMR-CNN 的 RMSEP 分别降低了 19.9%、5.9% 和 7.7%。此外，TrMR-CNN 在煤炭的灰分、挥发分和硫分析中也展现了良好的有效性和稳健性。Chen 等提出了一种混合迁移学习方法 (HTr-LIBS)，该方法通过微调和样本重新加权来提升 LIBS 煤

炭分析的性能<sup>[98]</sup>。微调是一种迁移学习技术，它通过采用在相关领域模型的预训练，将其调整以适应目标任务，从而在有限的训练集条件下提高准确性。HTr-LIBS 方法在煤炭灰分和挥发分的预测中，相比直接用小训练集建模的方式，能够更稳定地减少预测误差。

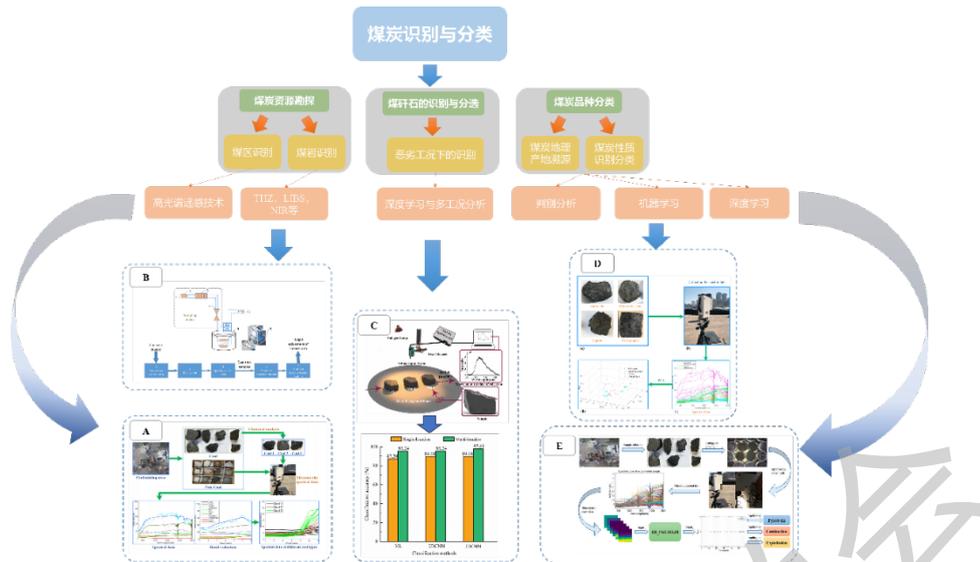
### 3.6 数据融合

数据融合技术通过整合多个数据源的信息，能够提供比单一数据源更为丰富和深入的分析结果。在煤炭工业中，随着光谱分析技术的融合应用，数据融合策略正发挥着越来越重要的作用。低级数据融合直接整合完整的光谱数据，操作简便，直观易懂。He 等提出基于初级光谱融合 MI-PSO 的模型，将预处理后的 LIBS 和 FTIR 光谱矩阵直接首尾连接，得到融合光谱矩阵，并构建了 MI-PSO-KELM 模型准确地预测了煤炭中的灰分和挥发分<sup>[99]</sup>。中级数据融合则在整合前对原始数据进行特征提取，通过特征级融合减少数据量，提高了模型的计算效率。Li 等出了一种基于 NIRS-XRF 融合光谱的发热量检测方法，利用 NIRS 检测煤中的有机官能团，利用 XRF 检测无机成灰元素，采取通过皮尔逊系数进行变量选择的中级融合模型获得了比低级融合模型和更优异的预测结果<sup>[100]</sup>。高级数据融合则是在各个数据源独立建模后，将结果进行综合并形成最终决策，以提高预测结果的鲁棒性。Yan 等采用低、中、高级数据融合策略结合 KELM，利用 FTIR 和 LIBS 信息的协同作用进行煤性质分析<sup>[101]</sup>。基于海洋捕食者算法（MPA）的高级数据融合模型获得了最优的结果。

## 4 煤炭工业分析的应用研究

### 4.1 煤的识别

煤矸石是煤炭开采和洗选过程中释放的固体废弃物，对煤炭和煤矸石进行分选是防止环境污染和提高生产质量的必要条件。面对全球能源危机和碳中和目标，高效的选煤技术变得极为重要。随着煤矿工业智能化的发展，光谱技术在快速、安全的煤与矸石分类方面发挥愈发重要的作用（煤炭识别流程示意图如图 3 所示）。



A 基于高光谱的煤炭识别流程图<sup>[102]</sup>；B THZ 煤岩界面表征系统示意图<sup>[103]</sup>；C 煤矸石多位置光谱识别示意图及其结果<sup>[104]</sup>；D 基于可见-红外光谱的 ML-ELM 算法的煤炭分类流程<sup>[105]</sup>；E 基于反射光谱和 RS\_PSOTELM 算法的煤炭识别流程<sup>[90]</sup>

图 3 光谱分析技术用于煤炭识别示意图

遥感技术在煤炭资源勘探中扮演着重要角色，它通过分析煤与其他物质在反射光谱特征上的差异进而识别煤区<sup>[106]</sup>。在煤矿高光谱遥感煤矸石识别领域，由于碳质页岩中有机碳浓度较高，在 VIS-NIR 反射光谱中，很大一部分碳质页岩经常被误认为是煤。Yang 等采用 PCA 和 GRB-KPCA 提取光谱中与主要矿物和有机成分相关的主成分，建立了基于 SVM 的 PCA-SVM 和 GRB-KPCA-SVM 模型，结果表明该方法是一种较为实用的煤-碳质页岩识别方法<sup>[73]</sup>。Le 等提出了一种基于增量多层极限学习机 (IM-ELM) 和遥感图像的煤炭勘探技术<sup>[102]</sup>。与 ELM、T-ELM、IC-ELM、CM-SVM、OODT、MLP 和 BagRF 算法相比，IM-ELM 算法具有更好的分类效果，所建立的煤质勘探模型可以识别出三类固定碳含量不同的煤。(流程如图 3 A 所示)。

在煤炭开采中，准确识别煤岩对于提高效率至关重要。随着技术发展，太赫兹光谱、LIBS 和近红外光谱等方法已被应用于煤岩识别，为煤矿自动化和智能化开采提供了新的解决方案。Wang 等最早研究了太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 技术在识别不同煤岩类型方面的应用<sup>[13]</sup>，并利用 PCA 和 SVM 分类模型实现了煤/岩石 100% 的识别率和不同烟煤 97.5% 的识别率，展现了太赫兹技术在煤岩界面识别上的巨大潜力。Deng 等针对煤岩识别提出了一种基于粉末的太赫兹光谱方法，该方法通过量化粉末中散射引起的损失来区分不同类型的煤和岩石<sup>[107]</sup>。这种损失与颗粒尺寸和粉末的折射率有关，而折射率是每种矿物的独特特征。在煤矿无人或智能工作面的应用中，煤岩界面的自动检测是核心问题。Yu 等利用 BPNN 和

LSSVM 建立煤岩混合粉末与太赫兹信号之间的定量模型，并用预测到的岩粉比例来估计采煤机滚筒齿嵌入岩层的深度，为在线表征煤岩界面和优化采煤过程提供了技术支持（如图 3 B 所示）<sup>[103]</sup>。Liu 等首次研究了将 LIBS 与 ANN 相结合进行自动煤岩识别的研究，并通过实验验证了该方法在无人采矿环境中对煤炭和岩石进行快速准确识别的潜力<sup>[108]</sup>。Zou 等开发了一种基于 NIRS 和改进的广学习（Broad Learning）方法的煤炭与煤矸石分离策略，通过改进的马氏距离（MD）方法有效去除数据集中的异常值，并采用 Lasso 正则化来优化模型结构并实现了高达 99.01% 的识别准确率<sup>[109]</sup>。此外，他们还设计了自动调整测量距离的光谱采集设备，并发布了相应的独立软件，以推进非破坏性识别煤炭和煤矸石的技术应用。

煤矸石的识别与分选是煤矿智能化的重要组成部分。在煤矿开采中，大量的煤矸石混入原煤中，容易造成污染，降低了原煤的燃烧热。因此，选矸是提高原煤质量的关键环节。Yang 等针对煤矸石识别和洗煤问题，提出了一种基于高光谱数据的 CNN 煤岩识别方法，其识别准确率达到 94.6%<sup>[110]</sup>。随后，他们设计了三因素（测量装置与样品之间的距离、视场内粉尘浓度和含煤量）三级模拟工作环境，并通过采集不同实验环境下煤岩光谱数据，分析了环境因素的影响，提出了 PCViT 煤矸石识别模型，利用小步长三个小卷积核的卷积运算，充分提取煤矸石光谱数据的局部特征<sup>[111]</sup>。PCViT 的全局建模能力解决了 CNN 无法关注全局信息和局部感觉场导致的远距离依赖的缺点，取得了良好的识别效果。煤和矸石分选过程在恶劣的工作环境中受到许多外部因素的影响。针对不同工况下煤矸石在可见-近红外光谱识别的不足，Liu 等基于 Lightgbm、1D CNN 等多种算法分别构建局部和全局识别模型并进行分析<sup>[112]</sup>。他们在实验室模拟五种不同的工况，包括不同的检测角度、光照角度、检测距离、煤粉含量、含水率，基于 Lightgbm 的全局模型可以在各种工况下准确识别煤和煤矸石。Li 等模拟煤矸石分选生产条件，为提高识别精度，提出了一种煤矸石多位置光谱特征融合识别方法，并开发了一套识别系统<sup>[104]</sup>。在多位置光谱采集方法中，样品的光谱在探针下的三个位置采集，获得了更丰富的信息（如图 3 C 所示）。在基于不同特征融合方法构建的分类模型中，基于特征层融合的一维卷积神经网络模型分类能力最强，准确率为 97.61%，比最佳单位置模型提高了 8.84%。He 等通过双能 X 射线成像和双视角可见光成像有效识别并分离了大部分伪中质煤（pseudo-medium coal），实现了对废弃物中伪中质煤的识别和回收<sup>[74]</sup>。Wang 等引入了一种基于差分能量 X 射线透射（DEXRT）图像识别技术的方法，结合 PSO 优化的 SVM 进行煤和矸石的成型像素分类<sup>[113]</sup>。这种方法利用多个训练样本，快速自动地构建排序决策模型，通过计算样本点与 SVM 超平面之间的距离来代表相对密度，并利用距离变换重建图像，在原煤预排煤矸石中的识别率达到了 100%，对不同煤种和不同密度的混

合煤总体识别率达到了 96.32%。

地理产地反映了煤炭的化学成分和形成环境,是煤质等级的重要指标,产地溯源可以有效地有利于煤炭管理。Ritz 等利用漫反射技术采集了俄斯特拉瓦-卡尔维纳矿区 5 个煤矿煤的红外光谱,应用判别分析方法成功鉴别煤的产地<sup>[114]</sup>。Xue 等借鉴代谢组学的分析概念,通过寻找红外光谱中的“波数标记”实现了来自不同地点煤炭的来源可追溯性<sup>[67]</sup>。Lei 等针对样本不均衡问题,提出了改进的合成少数类过采样技术(SMOTE)与 RF 相结合的 SMOTE-RF 模型,提高了煤源地理分类的准确性<sup>[115]</sup>。

除了产地识别,煤炭的元素组成差异也直接影响其燃烧效率和污染排放。由于成煤年份和煤层质量的差异,不同矿区煤的元素组成不同,传统的煤炭分类方法通常依赖于人工检查和化学分析,效率低下,无法提供一致的准确性。为了提高煤炭分类的准确性,Jin 等利用 LIBS 提出了一种用于快速识别和分类来自不同矿区煤炭的方法,并建立了基于 PCA 的 SVM 算法模型,成功对 10 个不同区域的煤炭进行识别和分类<sup>[116]</sup>。Metzinger 等采用 LIBS 对无烟煤、捷克褐煤、波兰褐煤、褐煤、石墨和 Psamacs-vasas 褐煤等 6 种不同的煤样品进行了研究,并发现采用 LDA 处理 LIBS 数据可以实现高达 95.33%的煤炭分类准确率<sup>[117]</sup>。Zhan 等人利用太赫兹光谱对九种煤炭的关键参数和元素进行了分析,通过 PCA 计算得出的主成分得分,成功区分了不同煤种,如无烟煤和烟煤,并能够区分清洁煤和劣质煤<sup>[118]</sup>。Li 等针对烟煤、无烟煤和褐煤三种煤的 Vis-NIR 反射光谱,提出了一种利用两隐层极限学习机(TELM)和仿射变换函数的方法 AT-TELM<sup>[119]</sup>。AT-TELM 在 TELM 的基础上引入了仿射变换函数,使隐层输出满足最大熵原理,提高了模型的识别性能,并且分类准确率达到了 97.8%。Mao 等基于可见-红外光谱提出了一种煤炭快速分类方法(如图 3 D 所示),通过改进的多层极限学习机算法构建模型,并证实了模型的良好分类效果<sup>[105]</sup>。Xiao 等在煤炭分类领域做出了一系列贡献,他们首先通过改进的土狼优化算法(I-COA)和基于局部接受场的极限学习机(ELMLRF)对煤炭的可见-红外光谱数据分类模型进行了优化<sup>[120]</sup>。这种方法在提取煤的光谱特征方面,比 CNN 和 PCA 方法更加高效,显著提升了分类性能。随后他们提出了结合深度学习与 Vis-NIR 反射光谱的方法,通过多尺度 CNN 和 ELM 相结合的 RS\_PSOTELM 模型,实现了煤炭的快速识别,并通过粒子群优化算法对 ELM 的参数进行优化,用于采矿、燃烧和热解场景下的煤炭快速识别(如图 3 E 所示)<sup>[90]</sup>。此外,他们使用 Whale 算法优化上述模型参数,提高了识别性能<sup>[121]</sup>。Begum 等基于不同等级煤在 Vis-NIR-SWIR 波段(400-2500 nm)的光谱特征,采用 LR、RF 和 SVM 等算法对煤炭样本进行分类,成功地区分了从褐煤到半无烟煤的不同煤炭等级<sup>[122]</sup>。该方法不仅快速经济,还可用于火电厂和配煤作业厂,以

及研究煤层的沉积模式或煤化过程的变化。

## 4.2 煤的品质分析

煤的性质，如含碳量、灰分、挥发物、热值等，与锅炉运行的安全性、经济性有着密切的关系。传统分析方法虽精确但耗时，不适合实时监控。因此，迫切需要发展现场煤分析的快速检测技术。随着光谱技术的日趋成熟和光谱成像仪的不断发展，其在煤质检测中已成为研究热点。

### 4.2.1 中红外光谱

早在 20 世纪 80 年代初，中红外反射光谱就被用来检测煤炭中的水分，Fauth 等提出可用 1.45  $\mu\text{m}$ 、1.94 $\mu\text{m}$ 、2.94 $\mu\text{m}$  波长分析不同水含量的煤<sup>[123]</sup>。随后，在 1987 年，Christy 等采用 PLS 结合漫反射中红外光谱建立了镜质组反射率分级的预测模型，开启了中红外光谱定量预测煤质的应用研究<sup>[124]</sup>。到 20 世纪 90 年代初，Tesch 等利用 PLS 对亚洲和东欧褐煤样品进行基本红外光谱定性和定量分析的可行性进行了研究<sup>[125]</sup>。在接下来的几年里，Cloutis 等研究了漫反射中红外光谱与成分之间的定量关系，推导出了诸如芳香性、总脂肪族、芳香含量、水分含量、挥发性含量、固定碳、碳含量、氮丰度、H/C 比和镜质体反射率等性质，为煤的快速定量表征奠定了基础<sup>[126]</sup>。KAIHARA 等利用决策树分析了红外光谱与重要指标挥发物的关系，得到了 18 条明确的从煤的光谱中估计挥发物的规则<sup>[127]</sup>。

煤的中红外光谱可以通过几种采样技术来测量，包括透射、漫反射、ATR 和光声光谱等。漫反射法有一个主要缺点是光谱的重复性较差，Iwanski 等通过选择入射光和收集光束之间的角度可以提高煤的漫反射光谱的再现性，改善了波段强度的定量线性和可重复性<sup>[128]</sup>。Alciaturi 等针对漫反射光谱基线位置的不确定性问题，采用二阶导数和 MLR、PCR 等方法，建立了预测煤的挥发分、固定碳、灰分等多个性质的模型<sup>[19]</sup>。He 等基于漫反射光谱定量分析了煤炭的镜质体和惰性体的表面结构，并研究了它们的摩擦静电分离行为，为煤炭的静电选矿提供了理论依据<sup>[18]</sup>。Bona 等研究了不同采集技术（透射、漫反射和衰减全反射）对煤性质测定的影响，发现 ATR 技术虽然在光谱位置有轻微偏差，但其预测相对误差与透射模式相似，且无需制备样品，适合于在线系统<sup>[20]</sup>。他们还利用层次聚类分析将煤样本进行分类并建立 PLSR 模型，证明了中红外光谱漫反射技术在线分析煤样的可行性<sup>[129]</sup>。

在光声光谱（PAS）实验中，样品吸收调制的红外光束并转化为热量，引起样品内的温

度振荡,进而产生压力振荡,这些振荡被检测为声波并转换成电信号,形成频谱。Gómez 等将 FT-IR PAS 与 PLS 算法结合,开发了预测煤的灰含量、挥发分、固定碳和热值的模型<sup>[21]</sup>。Acosta-Pérez 等利用 ATR 和 PAS 对哥伦比亚煤进行分析,发现 PAS 在光谱重复性方面优于 ATR,进一步证明了 PAS 技术在煤炭分析中的有效性<sup>[130]</sup>。深度学习的因其能够自动识别和提取数据中的复杂和高维特征,从而提高光谱分析的精确度和预测能力。Song 等提出了一种基于热红外光谱和深度学习的方法,利用由空间注意机制和残差连接组成的 CNN 提取光谱特征,并以 TELM 作为回归量实现煤炭水分、灰分、挥发物和固定碳含量预测,有效克服了对光谱预处理方法的依赖<sup>[22]</sup>。监测和管理煤炭中的磷含量对于保护环境和生产高质量的煤炭产品至关重要,Vinod 等针对煤炭中含量较低的磷元素分析问题开发出了一种基于 FTIR 的多模型方法(结合了 PLR、PLSR 和 RF),与 XRF 技术相比该方法具有更高的准确性<sup>[131]</sup>。

#### 4.2.2 近红外光谱

近红外光谱技术在煤炭分析领域正逐渐展现出其独特的应用潜力和显著效果。1985 年,Fysh 等第一次定性分析了煤的近红外漫反射光谱特性,对光谱中的特征峰进行了定性分析<sup>[25]</sup>。Ito 等定性研究了不同性质煤的近红外光谱特性,指出在近红外光谱区域包含了煤化程度和炭化程度有用的信息,可获得煤的化学和物理信息<sup>[132]</sup>。随后 Kaihara 等的研究表明,即使近红外光谱的特征吸光度波段较少,但结合 PLSR 模型,依然能够方便、快速地估计煤的几种主要性质<sup>[133]</sup>。Andrés 等应用近红外光谱与 PLSR 模型对煤炭样本的多种属性(水分、灰分、挥发分等)进行了定量分析,并利用聚类方法优化了分析模型,提高了模型预测的准确性<sup>[26]</sup>。在此基础上,Bona 等应用 HCA 和 LDA 等聚类方法对煤样品进行分类,提高了 PLSR 模型的预测准确性,特别是在挥发分、固定碳、热值和碳含量等有机性质的预测上给出了较小的预测误差<sup>[134]</sup>。Kim 等探讨了近红外漫反射光谱仪在分析煤炭性质的适用性,并采用多元回归分析建立了光谱数据与煤炭性质之间的相关性,并实现在线测量煤炭性质以提高燃煤电厂的运行效率<sup>[135]</sup>。Wang 等研究了近红外光谱数据与煤炭指标的相关性,并通过动态主成分 PLS 法预测煤炭指标,虽然对某些指标如碳和氮的预测能力有限,但对挥发物和氢的含量预测表现良好<sup>[7]</sup>。此外,Wang 等还通过近红外光谱针对不同类型煤炭的六种性质(水分、固有水分、灰分、挥发分、固定碳、硫)建立 PLSR 模型,并利用 SVM 优化模型分配以增强煤炭性质的预测能力<sup>[70]</sup>。Hu 等利用近红外光谱针对不同种类煤炭的灰分、硫、挥发分和固定碳建立 LS-SVM 模型,随后将挥发分和固定碳的信息作为额外的特征添加到

灰分和硫的回归模型中，提高了灰分和硫的预测性能<sup>[136]</sup>。Yan 等则通过 PLS 建立了煤粉样品中总水分、挥发物和灰分含量的定量分析模型，发现灰分含量和挥发物含量具有较高的线性相关性，并通过这种相关性得到的灰分值更加准确和精确<sup>[23]</sup>。

光谱预处理与波长变量选择对增强近红外光谱技术在预测煤质方面的准确性和稳健性尤为重要。Li 等提出了一种新的反向传播神经网络模型，该模型使用遗传算法选择部分光谱波长点作为建模数据基础，通过将整个光谱范围划分为 20 个子区间，并在建模前进行区域选择，从而提高了预测精度和分析速度<sup>[137]</sup>。Wang 和 Yang 等采用离散小波变换作为预处理工具，对近红外光谱进行分解和压缩，并将压缩后的数据回归模型（PLSR 和 SVR）进行煤含量的多组分同时测定<sup>[138-140]</sup>。他们研究了不同分辨率尺度下不同小波函数的压缩性能，发现小波变换是一种有效的多变量校正压缩预处理技术，显著提升了煤红外光谱特征提取的能力。Wang 等提出了一种新的优化算法—深度协同自适应移动窗口偏最小二乘遗传算法（DSA-MWPLS-GA），能够准确地确定相对信息波长变量的位置以及预处理方法的优先级和参数，显著提高了煤炭近红外水分、灰分、挥发物和热量等定量模型的性能<sup>[64]</sup>。他们还提出了一种基于免疫克隆算法的协同自适应移动窗口支持向量回归（SA-MWSVR-ICA）的光谱分析工具，可同时对光谱预处理、波长区间和建模参数进行优化，并在安装在实际电站的近红外煤质在线分析装置上取得了满意的结果<sup>[141]</sup>。Begum 等研究了不同来源煤样品的在 VisNIR-SWIR 范围内反射光谱，对光谱数据采用 S-G 平滑后再进行归一化并针对水分和固定碳建立 RF 模型，取得良好的预测结果<sup>[28]</sup>。

优化算法和深度学习可以显著提高近红外光谱分析在煤炭工业中的应用效果。Liu 等通过粒子群优化算法优化 ELM，利用近红外光谱针对水分含量，挥发物和热值的预测建立了 PSO-ELM 模型，在预测精度和时间上均展现出了优异的性能<sup>[142]</sup>。Yan 等提出了 DP\_WTELM 模型，这是一种结合了预处理技术、鲸鱼优化算法和增加网络深度的改进型 ELM 模型，专门用于检测煤炭的低位热值，其预测效果超越了传统的 ELM 模型<sup>[143]</sup>。Dong 等探索了 CNN 从煤谱数据中提取有效特征，并利用 TELM 作为回归器实现特征识别和含量预测，为煤的近距离分析提供了一种经济高效、高可靠性的方法<sup>[144]</sup>。Le 等将 CNN 与 ELM 算法结合，并应用人工蜂群算法对 CNN-ELM 网络模型进行优化，提出了一种煤炭工业分析模型，该模型能够更准确地预测煤的工业指标<sup>[30]</sup>。Zou 等人提出了一种创新的基于近红外光谱和多输出注意力 Unet（MOA-Unet）模型，用于同时预测煤的多个特征，通过共享特征提取和多尺度特征融合，结合梯度归一化算法，有效提升了模型在实际煤样测试中的性能，优于其它主流模型<sup>[145]</sup>。

### 4.2.3 X 射线

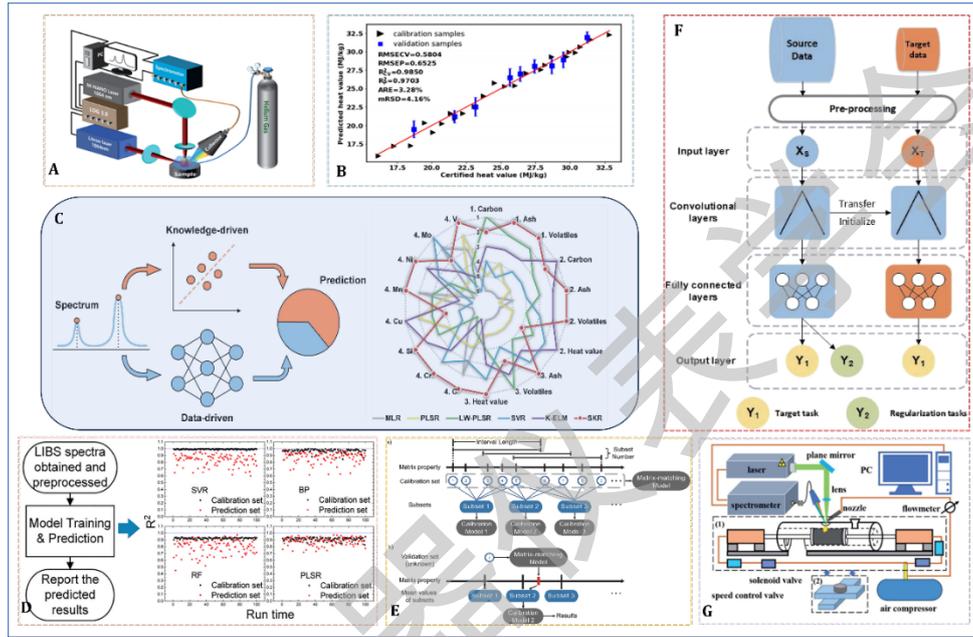
XRF 技术在煤炭分析领域,特别是在灰分含量的快速准确测定方面,取得了显著进展。早在 20 世纪八十年代初 Hicks 等利用 XRF 快速估算煤炭中的灰分含量,通过测定硅含量并与灰分建立线性关系,实现了高效且准确的煤炭灰分分析<sup>[146]</sup>。随后 Wawrzonek 等通过 XRF 和多元线性回归确定了煤炭灰分含量的最优回归模型,使用伽马射线源 Fe-55 实现了煤炭灰分的快速准确测定<sup>[147]</sup>。Arikan 等成功地开发并校准了一种基于 XRF 的煤炭灰分和硫含量的快速测定方法,并设计了一个实验室灰分监测系统,并探讨了其在线测量的潜力<sup>[148]</sup>。近年来,机器学习与 XRF 的结合越来越紧密。Wen 等通过 XRF 识别了对煤灰分预测模型贡献最大的 9 个元素 (Al, S, Si, Fe, Ca, Ti, K, Sr, Zr),并据此建立了煤灰分含量预测模型<sup>[9]</sup>。Ma 等通过优化 XRF 的样片制备条件,如黏合剂选择、制片压力和时间,提高了该技术在测定煤灰中多种常量元素含量时的高精密度和准确性<sup>[36]</sup>。在提高 XRF 技术对轻元素 (如 C、O、H 和 N) 测定的效率和准确性方面, Sverchkov 等利用 PLSR 方法,从 XRF 散射光谱中提取量化信息而无需依赖特定检测器,从而为轻元素的测定提供了新的方法<sup>[37]</sup>。在煤炭分析领域,样品的制备技术对于确保 XRF 分析的准确性和重复性至关重要。Li 等提出了一种高压粉球团技术,该技术能够将煤样压制成为无粘结剂的球团,有效解决了煤样自粘结性差的问题<sup>[149]</sup>。这种技术制备的球团结构紧凑、表面光滑,特别适合用于置于光谱仪的管窗上方的样品分析,同时减少了落粉和污染对测量室的影响。Huang 等提出了一种结合 XPS 数据和元素物相变化的 IPSO-FNN 智能检测技术,该技术通过粒子群优化的前馈神经网络,快速、准确预测煤质灰分含量,展现了强大的预测能力和精度<sup>[150]</sup>。

### 4.2.4 LIBS 光谱

早在 20 世纪 80 年代末, Ottesen 等将 LIBS 应用于煤炭燃烧诊断,实现了 Mg、Ca、Al 等元素的半定量检测,首次证明了 LIBS 应用于煤炭检测的可行性,从那时起,使用 LIBS 的煤炭分析研究已逐步在实验室和工业领域开展<sup>[151]</sup>。随后, Noda 等在高温高压环境下利用 LIBS 检测了灰分中的元素成分,所得结果与传统分析方法结果吻合良好<sup>[152]</sup>。Body 等研发了用于燃煤电厂片状煤样快速分析的测试装置,针对煤的不均匀特性,对 LIBS 光谱进行了内标强度比、数据过滤和光谱反卷积等数据处理,在一定程度上提高了煤的测量精度<sup>[153,154]</sup>。Dong 等利用 LIBS 与多元校正方法直接测定煤的挥发分含量并与标准热重分析方法 (TGA) 的所测结果吻合较好<sup>[155]</sup>。Yao 等从 LIBS 光谱中提取煤灰含量信息并建立 PLS 回归模型,

所测得的灰分含量与热重分析仪所测结果高度一致，证实了利用 LIBS 光谱测量煤灰含量的可行性<sup>[156]</sup>。

上述这些研究成果奠定了 LIBS 在煤炭分析领域的研究基础，同时掀起了煤炭 LIBS 检测的热潮。为了提高 LIBS 系统在煤炭分析中的准确性和精密度，随后的应用研究主要在仪器与实验方法的改进、建模方法与策略，以及工业在线分析技术等方面（部分典型研究工作进展如图 4 所示）。



A DP-LIBS 示意图<sup>[48]</sup>；B 基于声学归一化方法的模型的校准和验证图<sup>[59]</sup>；C SKR 的示意图及其与其他方法比较<sup>[157]</sup>；D 四种不同校准模型的预测结果<sup>[81]</sup>；E 分组和校准(a)以及匹配和预测(b)步骤的图示<sup>[158]</sup>；F TrMR-CNN 示意图<sup>[97]</sup>；G 基于物理约束的煤质在线分析样品制备装置<sup>[159]</sup>

图 4 典型的 LIBS 煤炭分析研究进展与应用

#### 4.2.4.1 仪器与实验方法

在煤质分析的 LIBS 技术研究中，通过分析影响因素并改进仪器和优化实验设置，可以提升信号强度，增强分析的重复性和准确性。Chen 等的研究表明，含水率的增加会减弱大部分元素的 LIBS 谱线强度，尤其是 H 和 O，并增加相对标准偏差<sup>[160]</sup>。Yao 等的研究发现，挥发分含量的增加会导致等离子体受热机制影响，使得煤样中元素的强度在挥发分蒸发和烧蚀过程中普遍降低<sup>[161]</sup>。为了提高 LIBS 在煤质分析中的稳定性，Zhang 等开发了闭环反馈系统来稳定激光器的输出能量，并设计了配备步进电机和喷射泵的分析室，以吸收 LIBS 分析过程中产生的气溶胶<sup>[162]</sup>。Song 等提出了一种通过多重设置光谱参数来增加样品间光谱差异

的方法，这在等离子体的不同演化阶段捕获了更多指纹信息，显著提升了相似样品的识别效果，同时保持了测量的简便性<sup>[163]</sup>。Sheta 等则研究了飞秒激光（Fs-LA）在增强煤烧蚀过程中的分析能力，发现 Fs-LIBS 光谱对煤的性质具有更高的代表性和选择性，为煤炭特性分析提供了新的视角<sup>[50]</sup>。

在煤质分析领域，传统的 LIBS 技术由于其较低的灵敏度、精度和检出限而受到限制。为了提升性能，Cheng 等采用了单束分裂（SBS）技术，通过分裂镜将单脉冲激光分成两束并从不同方向照射样品，显著增强了煤样品的光谱强度而不增加成本和复杂性。他们利用 SBS-LIBS 建立了 SVM 模型，成功进行了煤中碳、氢、氮、灰分和挥发分的定量分析<sup>[49]</sup>。Ma 等则开发了氦气氛下的双脉冲激光诱导击穿（DP-LIBS）方法，用于煤中硫浓度的定量分析（装置如图 4 A 所示）<sup>[48]</sup>。该方法通过第一个激光脉冲产生烧蚀等离子体，再由第二个脉冲正交激发，有效增强了硫谱线的强度并减少了氦大气中 O I 926.6 的干扰，建立了精确的硫浓度校准曲线。证明了 DP-LIBS 结合氦气氛对煤中硫的分析性能优良，在煤炭工业中具有巨大的在线检测潜力。

半焦是一种碳浓度较高、挥发性较低的特殊煤炭资源，在煤化工和清洁城市建设中发挥着重要作用。半焦的挥发性较低，使其难以压成片状，Xu 等针对半焦分析，通过将煤粉与粘合剂混合压片，降低了基体效应，提高了 LIBS 测量光谱的稳定性<sup>[164]</sup>。现有的研究对煤球团中的基质效应有了基本的认识，但对煤颗粒流中的基质效应尚未进行研究。Yu 等对煤颗粒流中的基质效应进行了表征，发现颗粒流分析减轻了激光热效应，提高了 LIBS 分析的一致性<sup>[96]</sup>。Yao 等研制了一种煤粉快速分析仪，通过设计供粉机形成稳定的煤颗粒流，并结合 GA 和 ANN 对煤质指标进行了预测分析，满足了在线分析的需求<sup>[165]</sup>。

这些研究表明，通过改进仪器硬件、优化实验条件和参数，LIBS 技术在煤质分析中的定量分析重复性和准确性得到了显著提升，为煤炭工业提供了更为可靠的分析工具。

#### 4.2.4.2 建模方法与策略

##### （1）校正样本选择和利用

代表性校正样本选择是 LIBS 分析中建立模型的一个关键环节。Li 等在小样本量（小于 20 个标准样本）的条件下实现了煤的高精度定量分析<sup>[166]</sup>。其方法包括通过数据提取和重采样算法，从每个样本的 LIBS 光谱中提取部分光谱形成训练数据，利用这些数据建立 PCA-PLS 预测模型。通过从样本光谱中重复提取随机数据，创建了多个训练数据集，这有助于在

模型训练中发现最具代表性的数据集，从而提高了小样本机器学习的泛化能力和预测精度。Dou 等则采用了现场便携式 LIBS 仪器对中国电厂常用煤的灰分、挥发分和热值进行了定量分析<sup>[167]</sup>。他们采用随机选择 (RS)、Kennard-Stone (KS) 和基于 X-Y 联合距离 (SPXY) 三种方法选择建模样本，用 PLSR、SVR 和 RF 建立了适用于煤炭工业指标预测的模型，结果表明 SPXY 结合 RF 的模型预测性能优于其他方法。

### (2) 光谱预处理

在推动 LIBS 广泛应用于煤质分析的过程中，再现性问题是一个主要障碍。为了提高 LIBS 在实时分析煤热值时的样品间再现性，Lu 等采用了声波归一化方法，将激光烧蚀产生的声信号作为基准进行归一化，有效降低了光谱强度的波动，从而提升了 LIBS 测量的再现性和准确性（结果如图 4 B 所示）<sup>[59]</sup>。针对基体效应和谱线干扰对 LIBS 定量分析模型的影响，Li 等运用二阶导数降低基线波动和背景干扰，并减少谱线重叠，这增强了 PLS 定量模型的稳健性和预测精度<sup>[61]</sup>。面对煤粉 LIBS 信号中的基体效应和自吸收现象，Guan 等使用 p 操作辅助的自适应迭代加权惩罚最小二乘 (P-airPLS)、等离子体温度补偿和光谱归一化算法对 LIBS 信号进行了两次校正，与传统 PLS 模型相比，所提出的 DSC-PLS 方法提高了预测碳含量的能力<sup>[63]</sup>。Yao 等为了减少基质效应的影响，利用多通道光谱仪，并利用内标法以特定的碳原子线和分子带进行归一化，显著提高了测量的准确性和再现性<sup>[168]</sup>。Li 等提出了一种改进的光谱标准化方法，通过利用双原子碳和氧化物的分子发射来补偿基体效应，将补偿后的碳谱线强度进一步转换到一个假设的标准状态，具有比一般归一化方法更好的性能<sup>[169]</sup>。Lu 等基于小波系数理论提出了一种修正的 WTD 阈值，减少了 LIBS 频谱中的噪声干扰，并利用 RFECV 方法从去噪后的 LIBS 谱中提取有效特征并建立 SVR 模型，有效提高分析的准确度<sup>[170]</sup>。Yuan 等提出了一种基于偏最小二乘和小波变换的混合模型，特别适用于 LIBS 技术在不同气体环境下分析煤的碳含量<sup>[171]</sup>。在氢气环境下，由于信噪比的大幅提升，该混合模型的性能尤为出色。Zhang 等将小波变换与 PLSR 和 SVR 结合，针对煤的不同物性建立了优化的 LIBS 预测模型<sup>[62]</sup>。结果表明，WTD 耦合 SVR 可以很好地估计发热量和灰分，WTD 耦合 PLSR 对于挥发物含量的测量效果最好，全谱区归一化结合 SVR 可以得到更好的测量碳和氢的定量分析。

### (3) 特征波长筛选

在 LIBS 技术中，特征波长筛选对于确保分析的准确性和灵敏度至关重要。Yan 等采用 V-WSP 方法和粒子群算法优化 LIBS 的特征波长选择，以提高煤热值测定的预测精度，并通过实验验证了基于 KELM 的非线性多元校正方法在煤质分析中的有效性<sup>[172]</sup>。Li 等分析比较

了 GA 和 siPLS 在定量模型中的变量选择能力,发现 siPLS 能够进一步提升模型的预测精度<sup>[65]</sup>。Lu 等则根据物理机制和数学意义选择输入变量来增强 ANN 的预测能力,在煤的热值快速测定上取得良好的结果<sup>[173]</sup>。Yan 等还提出了一种结合小波变换 (WT) 和平均影响值 (MIV) 的混合变量选择方法,建立了基于非线性 KELM 模型的煤热值测定方法,证明了 LIBS 耦合 WT-MIV-KELM 方法的可行性和高效性<sup>[174]</sup>。Dong 等使用 MLR 模型分析了碳原子和分子发射与碳含量的相关性,强调了 CN 和 C<sub>2</sub> 分子光谱在 LIBS 定量分析中的重要性,并通过 PLSR 和 SVR 对 MLR 模型残差进行校正,提高了预测准确性<sup>[84]</sup>。Song 等提出了一种集成变量选择方法,结合了六种基本算法选择的变量子集,并通过交叉验证结果进行部分合并,以确保所选变量的多样性,从而提高预测性能<sup>[175]</sup>。随后,他们探讨了将领域知识纳入机器学习的可能性,提出了 DF-K-ELM 方法,通过 MLR 线性模型和 K-ELM 对残差进行校正,在不降低模型复杂性的同时提高了模型的可解释性<sup>[176]</sup>。Song 等还开发了一种新颖的机器学习算法 SKR,该算法结合了线性模型的可解释性和非线性模型的高精度,在 LIBS 量化任务中表现出稳健性和良好的泛化能力,且计算时间比 K-ELM 和 PLSR 更短(如图 4 C 所示)<sup>[157]</sup>。

#### (4) 免校准激光诱导击穿光谱 (CF-LIBS)

免校准激光诱导击穿光谱 (CF-LIBS) 技术通过数学模型来确定元素浓度,无需依赖标准物质建立校准曲线,简化了分析流程<sup>[177]</sup>。近年来,CF-LIBS 技术发展迅速,定量分析的准确性不断提高。Zhang 等介绍了 CF-LIBS 的基本和改进算法,包括 Boltzmann 图法、Saha-Boltzmann 图法和柱密度 Saha-Boltzmann 图(CD-SB)方法,并讨论了自吸收效应对 CF-LIBS 的影响<sup>[178]</sup>。CF-LIBS 技术为煤炭实时监测和快速分析提供了创新方案。Iqbal 等利用 CF-LIBS 分析 Lakhra 煤的总碳含量和灰分含量,采用内参自吸收校正 (IRSAC) 和密度校正进行谱线自吸收校正,与标准结果比较后发现,IRSAC 方法更易于应用且更可靠<sup>[179]</sup>。

由于煤炭自身的组成和结构极为复杂多样,导致基体效应和谱线干扰问题尤为严重,这限制了 CF-LIBS 的广泛应用。面对这一挑战,研究者转而利用多元数据分析算法来深入挖掘光谱中的有效信息。机器学习算法被用于构建多元定量校正模型,这已成为 LIBS 技术在煤质分析中的主流方法。Costa 等介绍了 LIBS 中校准策略的最新进展<sup>[180]</sup>,这些策略旨在最大限度地减少基质效应的影响,以实现更高精度和准确度的煤质分析结果。通过这种方法,LIBS 技术在煤工业应用上取得了显著进步。

#### (5) 定量校正方法

在煤炭分析领域,研究人员一直在寻找最适合 LIBS 技术的定量模型。Liu 等比较了 PCR、

ANN 和 PCA-ANN 三种定量模型, 并发现 PCR 在进行煤的近似分析时不仅准确, 而且建模时间更短<sup>[181]</sup>。Ni 等为了实现煤中碳含量的快速准确在线测量, 比较了 SVR、BP、RF 和 PLSR 四种校正模型, 结果显示 SVR 和 BP 在预测精度方面表现较好, 而 PLSR 在预测稳定性和训练速度上更优 (如图 4 E 所示)<sup>[81]</sup>。Zhang 等利用 LIBS 针对煤的灰分, 挥发分和热值进行分析, 并比较 PLSR、SVR、ANN 和 PCR 四种化学计量方法, 认为 ANN 在预测能力和建模效率上提供了最佳结果, 特别适合于煤炭工业中煤质的快速、在线和现场测量<sup>[182]</sup>。Romero 等利用 LIBS 技术和神经网络对煤样的元素组成 (Al, Ca, K, Mg, Na, Fe, Si 和 Ti) 进行了表征, 并估算了煤灰初始变形熔融温度, 证实了 LIBS 技术的商业应用潜力<sup>[183]</sup>。Yan 等建立了基于 K-ELM 的模型, 并与 SVM、LS-SVM 和 BP-ANN 模型进行了比较, K-ELM 模型提高了煤中碳和硫的定量分析精度<sup>[184]</sup>。随后, 他们还采用 PSO 进行变量选择, 进一步优化了模型的预测能力, 并通过 10 倍交叉验证研究了不同预处理方法的影响, 建立了预测煤灰分、挥发物含量和热值的 K-ELM 模型<sup>[185]</sup>。Zhang 等利用 LIBS 针对煤中非金属元素建立了 LR、SVR 和 RF 模型, 其中 RF 模型在 C、H、N 的预测上取得了良好的效果<sup>[186]</sup>。上述研究表明, 对于不同的样本来源和不同的特性参数, 不同的多元校正方法给出的结果也不尽相同, 因此, 需通过试验性方法来甄选最适合的分析手段。

#### (6) 多元主导因子方法

Wang 等将 PLS 与主导因子的物理原理相结合, 通过特定元素的特征线强度建立主导因子, 构建了不同谱线强度的多元主导因子模型, 显著提高了模型的精度<sup>[187,188]</sup>。Feng 等将此方法应用于烟煤碳浓度的测定, 通过非线性变换和全光谱 PLS 校正, 提高了 LIBS 在测量碳浓度的准确性和鲁棒性<sup>[189,190]</sup>。Yuan 等则通过基于非线性多元主导因子的 PLS 模型分析了煤的性质, 明确地模拟了煤性质与 LIBS 谱线强度之间的直接关系, 在灰分含量、挥发物含量和热值测量方面, 比传统 PLS 方法有了改进<sup>[191]</sup>。Li 等进一步改进了技术, 结合了光谱标准化方法和基于优势因子的 PLS 方法, 提高了 LIBS 测量煤中碳含量的精度<sup>[192]</sup>。Hou 等则通过光谱标准化、数据库样本比对和主导因子的 PLS 方法, 不仅提高了预测结果的重复性<sup>[193]</sup>, 还将其应用于快速测定煤的结块指数和最大胶质层厚度<sup>[194]</sup>。Zhang 等利用 LIBS 结合 PLSR 和 K-ELM 用于煤炭灰分和热值的在线分析, 通过对样品中 Si、Al、Fe、Ca、Mg、等元素特征谱线进行主导因素选择, 提高了预测模型的分析精度<sup>[195]</sup>。

#### (7) 分类的建模策略

由于不同类型煤的物理化学性质不同, 为了提高预测的准确性, 分类后建立定量校正模型一直是一个研究热点。Zhang 等用 GA 优化后的 SVM 分类方法, 将煤样分为三类, 然后,

采用 PLSR 对不同类型的煤建立不同的模型，从而更准确地测定其灰分含量、挥发物和热值<sup>[196]</sup>。Li 等使用 SVM 模型对标定样本分为挥发物含量低和挥发物含量高两组，然后对每组煤样本分别建立了两个 PLSR 模型，以减少基体效应，提高了热值预测的精度<sup>[197]</sup>。Gu 等提出了自适应子集匹配 (ASM) 方法，通过构建基于样本矩阵性质相似性的校准模型，将未知样本分配到合适的模型中 (如图 4 D 所示)<sup>[158]</sup>。Zheng 等通过 LIBS 技术收集煤的光谱数据，并将来自 11 个产地的 100 个煤样建立聚类模型、分类模型和回归模型，研究不同应用背景下的煤质评价效果，为 LIBS 在煤炭中的应用模型选择提供参考<sup>[68]</sup>。这些研究展示了通过分类和模型定制化，可以显著提高煤质分析的准确性和效率。

#### (8) 深度学习方法

深度学习在 LIBS 中通过其强大的数据处理能力和特征提取技术，能够提高煤质分析的预测精度和处理速度。Zhang 等对 LIBS 光谱分析中的深度学习进行了全面概述，包括其在预处理、特征提取、数据增强、模型迁移、多输出模型、分类和回归等方面的应用，探讨了深度学习在处理 LIBS 数据方面展现出巨大的潜力和优势，尤其是在特征学习、模型解释性和处理小样本数据方面<sup>[198]</sup>。Xiao 等通过深度信念网络 (DBN) 提取光谱数据的高级特征，提出了一种导数函数正则化两层极值学习机 (DF-RTELM) 算法，构建了煤的特征分析模型，取得了优于传统方法的结果<sup>[199]</sup>。Cui 等则提出了基于 CNN 迁移学习和多任务正则化的 TrMR-CNN 新方法 (如图 4 F 所示)，通过引入多任务正则化来优化模型，与 PLSR、SVR 和非迁移 CNN 模型相比，显著提升了在有限样本量情况下 LIBS 的量化性能<sup>[97]</sup>。定量模型建立后，实验参数和煤性质的变化可能导致分析样品与校准集光谱不一致，影响分析精度。为了维持高分析精度，Chen 等提出了混合迁移学习方法 HTr-LIBS，结合微调和样本重加权，通过在源域和目标域上预训练神经网络，根据预测误差迭代调整源域样本权值，然后利用目标域训练集对预训练的神经网络进行微调，得到最优样本权值<sup>[98]</sup>。这种方法与直接使用小训练集建模相比，显著提升了分析精度，为 LIBS 煤分析提供了一种有效的改进策略。

#### (9) 广义信息的利用

广义信息的利用在 LIBS 技术中指的是把光谱特征与其他物理参数组合在一起作为模型的输入，以获得更准确的分析结果。预测煤炭的灰熔点 (AFTs) 以确定其结渣状况对火电厂的运行具有重要意义，传统方法通过加热煤灰测量 AFTs 需要很长时间。Zhang 等采用 LIBS 直接预测煤炭的 AFTs，以决定 AFTs 的金属元素的光谱强度，以及煤的灰分、挥发物、固定碳和水分作为自变量，建立了 PLSR 与 SVR 模型，结果表明，这种广义谱模型可减少基质效应对预测结果的影响，提高模型的预测性能<sup>[14]</sup>。

#### 4.2.4.3 工业在线分析

煤质在线检测技术不仅可及时指导煤炭的洗选过程,且可用于优化锅炉燃烧和调整脱硫脱硝工艺参数,从而可提高燃煤利用率和降低污染物排放,成为实现煤炭清洁高效利用的关键技术之一。LIBS 技术以其结构紧凑、无需样品制备、能在恶劣环境下操作、快速得到分析结果等优势,在工业应用中越来越受到重视,特别是在煤炭的在线分析领域<sup>[200,201]</sup>。Gaft 等是最早开展 LIBS 煤质在线分析系统研制和应用的团队之一,他们研发的系统直接安装在传送带上方,用于测量煤块的灰分<sup>[202]</sup>。Laser Detect Systems 公司则开发了首批使用 LIBS 技术的矿物分析系统,开创了煤粉的在线分析<sup>[203]</sup>。

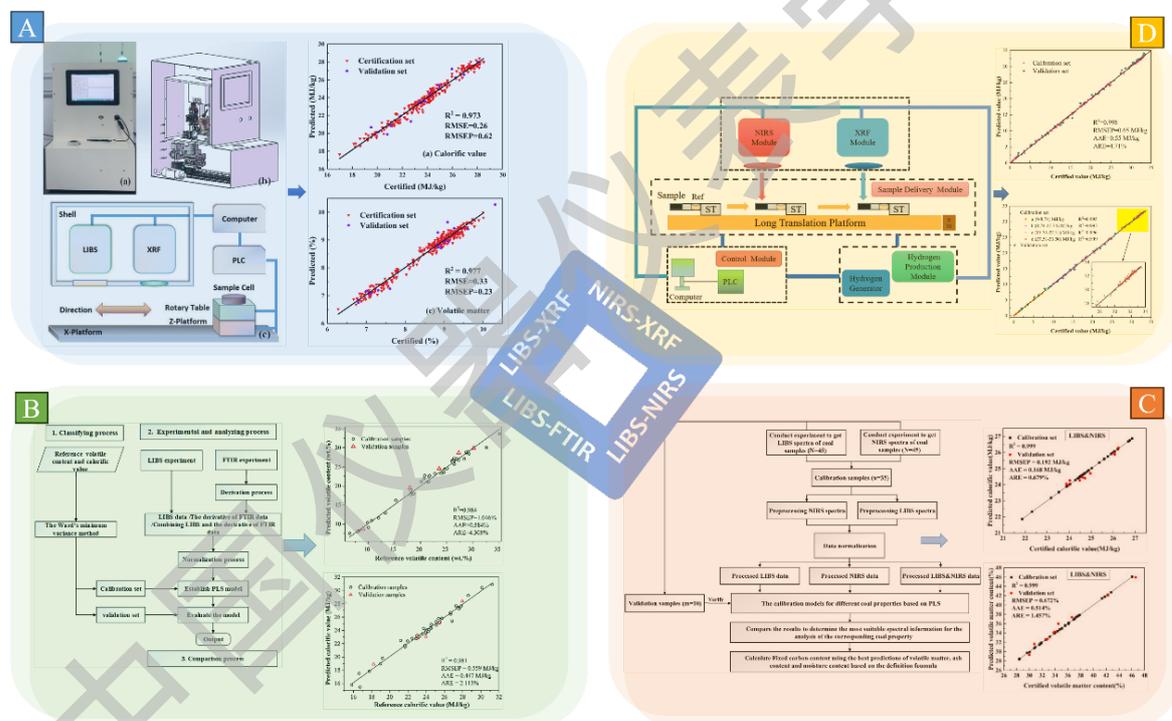
在实际工业环境中,煤的不均匀性和不规则形状给 LIBS 分析带来挑战,导致光谱信号的重复性低。Gaft 等通过使用超声波传感器移动光学系统来保持焦距,有效解决了这一问题,但这种方法在工业环境中可能对 LIBS 系统的稳定性和寿命造成影响<sup>[202]</sup>。Romero 等将在线仪器安装在传送带的特殊位置,用于分析从破碎站运输到煤仓的煤料,通过 ANN 提高了成灰元素测定的准确性,这对于评估燃煤锅炉结渣倾向至关重要<sup>[183]</sup>。Redoglio 等设计了一个由直径 500 毫米的圆形阵列组成的移动系统,用于存放煤样品并以固定速度旋转,利用大景深反射镜光学系统克服了煤岩高度的变化,这种样品旋转托盘和光学系统的组合满足了在线分析的采样频率要求<sup>[204,205]</sup>。Legnaioli 等通过 LIBS 在线分析煤炭灰分含量,并与常规化学实验室分析结果进行了比较,取得良好结果,对发电厂的煤质在线监测煤炭有重要意义<sup>[206]</sup>。Yin 等设计了一个完全由软件控制的 LIBS 系统,特别关注了高压气体清洗装置、样品制备模块、采样模块等试验因素,为煤粉中多种元素的直接测量提供了最佳条件,测量误差控制在 10% 以内<sup>[6]</sup>。该系统通过高压气体清洗装置并周期性清洗光学元件,有效防止了光学透镜的气溶胶沉积,确保了足够的精度,适用于发电厂中煤粉的在线监测。

Zhan 等开发了一种基于物理约束的煤质在线分析样品制备装置(如图 4G 所示),该装置能够迅速将煤粉制成适合 LIBS 分析的煤柱,并在检测口内形成稳定的等离子体<sup>[159]</sup>。这一过程确保了样品表面平整和烧蚀稳定,从而提高了 LIBS 分析的准确性,增强了其在工业现场煤质在线分析的能力。Song 等研究开发了一套联机 LIBS 系统,用于燃煤电厂煤的自动分析<sup>[55]</sup>。在样品制备中,为了提高煤样的代表性,设计了一种粉末压球工艺。该系统集成了一系列技术,包括激光能量监测和控制、等离子体调制和光谱收集,以提高工业条件下的测量稳定性和精度。考虑了环境因素的稳定性,并通过集成控制板自动控制硬件组件,确保了原始光谱数据的质量。同时为了提高 LIBS 定量的简洁性和准确性,他们提出了非线性模型

与线性模型相结合的建模方法，该方法保持了用于光谱数据分析的非线性模型的高效率，并且可以解释特定变量如何对最终预测做出贡献。Lu 等发了一种基于 LIBS 的紧凑型煤质快速检测一体机，可以直接测量煤颗粒流<sup>[207]</sup>。该装置直接应用于颗粒流形式的煤质指标检测，大大简化了样品制备过程。

#### 4.2.5 光谱融合技术

随着光谱技术的发展，特别是 LIBS、XRF 和 NIRS 等分析技术的应用，煤质分析的准确性和效率得到了显著提升。然而，单一技术往往难以全面捕捉煤的复杂组成和性质。因此，多光谱融合技术应运而生，通过整合不同光谱技术的优势，克服各自的局限性，为煤炭的深入分析提供了更为全面和精确的解决方案（部分光谱融合示意图及其结果如图 5 所示）。



A LIBS-XRF 分析仪的示意图及其热值和挥发分的预测结果<sup>[40]</sup>；B LIBS-FTIR 融合示意图及其热值和挥发分的预测结果<sup>[208]</sup>；C LIBS-NIRS 联合分析示意图及其热值和挥发分的预测结果<sup>[209]</sup>；D NIRS-XRF 的煤炭发热量快速分析仪及其热值预测结果<sup>[12]</sup>

图 5 光谱融合技术用于煤分析的示意图及其结果

由于目前 LIBS 等离子体稳定性难以控制，其测量可重复性有待进一步提高。由于 XRF 分析成灰元素稳定，因此，结合 LIBS 和 XRF 的优势，形成了 LIBS-XRF 双谱联用煤质分析方法。Li 和 Tian 等提出了一种 XRF 辅助的 LIBS 方法，通过结合两种技术的元素谱线，不仅保留了 LIBS 直接分析煤中 C、H 等有机元素的能力，还利用 XRF 弥补了 LIBS 在测定无

机成灰元素时稳定性的不足,显著提高了煤热值测量的可重复性,满足了电厂配煤和燃烧优化的需求<sup>[47,210]</sup>。Bai 和 Tian 等研制出了一种完整的 LIBS-XRF 煤质分析仪,该分析仪集成了 LIBS 模块、XRF 模块、送样模块、控制模块和操作系统,能够实现对煤样的全面分析(如图 5 A 所示)<sup>[40,211]</sup>。尽管在电厂测量中 XRF 信号存在长期波动,可能影响预测精度,但通过光谱强度校正和分段建模技术,LIBS-XRF 煤质分析的准确性得到了显著提升,使其适用于电厂对煤进行快速、连续的分析。

为了提高煤的挥发分、热值等性质的分析性能,Qin 等提出了 LIBS 和 FTIR 相结合的数据融合方案,以同时提取煤的元素和分子信息,证实了结合两种光谱的方法对煤的挥发分和热值的分析是可行的(如图 5 B 所示)<sup>[208]</sup>。He 等采用 MI-PSO 混合变量选择方法,实现了 LIBS 和 FTIR 光谱特征变量的精确筛选,提升了煤质分析中灰分含量和挥发分的预测准确性<sup>[99]</sup>。Yan 等将低、中、高层数据融合策略与 KELM 相结合,利用 FTIR 和 LIBS 的协同效应进行煤质分析,并通过海洋捕食者算法(MPA)算法同步优化参数和输入变量,提高了模型的预测性能<sup>[101]</sup>。

由于煤的性质与元素或分子具有不同的相关性,导致单一分析技术难以实现对这些属性的全面优化分析。Yao 等提出了将 LIBS 和 NIRS 光谱信息融合以优化煤的性质分析(如图 5 C 所示)<sup>[209]</sup>,LIBS 技术在分析灰分时表现出色,而 NIRS 技术则在检测水分方面具有优势,结合这两种技术能够优化煤炭的热值和挥发分的分析。在获得挥发分含量、灰分含量和水分含量的最佳预测结果后,可以通过定义公式计算固定碳含量。Dong 等评价了 LIBS 和 LA-ICP-MS 联合分析煤样的能力和效益,这种串联方法可以同时测定煤样中的主要和次要元素(C、Si、Ca、Al、Mg)和微量元素(V、Ba、Pb、U 等),并证实了 PLSR 可以有效最小化并补偿发射光谱和质谱中的基质效应,提高定量分析的准确性和精密度<sup>[212]</sup>。此外,他们还比较了 LA-ICP-TOF-MS 和 LIBS 对不同煤样的鉴别分析能力,发现结合 TOF-MS 和 LIBS 数据的非线性 SVM 模型分类效果最佳,准确率高达 98%<sup>[213]</sup>。

Zhu 等探索了 XRF 和 Vis-NIR 的融合技术,他们采用 LAR 与 CARS 方法相结合的策略来选择特征波长,并运用 XGBoost 算法构建定量模型<sup>[214]</sup>。这种方法在检测 Si、Al、K、Ca、Fe 和 Ti 等六种成灰元素方面显示出良好的稳定性。Gao 与 Li 等提出了融合 NIRS 和 XRF 的煤炭热值预测方法,该技术通过 NIRS 测量与热值正相关的有机成分,如 C-H 和 N-H,而 XRF 则测量与热值负相关的无机元素,如 Na、Al、Si、Ca、Fe 和 Mn,显著提高了煤热值测量的可重复性,并提出了一种基于 PLS 的整体分段预测模型,对发热量进行准确预测<sup>[100,215]</sup>。他们还利用 NIRS 和 XRF 技术开发了一种快速煤炭热值分析仪,并在选煤厂进行了

工业测试,证明了其与传统化学分析结果的一致性,为煤的清洁高效利用提供了一种新的智能化手段(如图5D所示)<sup>[12]</sup>。

## 5 挑战与展望

光谱技术在煤炭分析中虽然提供了一种快速、无损的分析手段,但仍存在一些局限性和挑战。LIBS 技术凭借其在提供煤炭热值、洗选优化、燃烧效率和诊断方面的快速、定性和定量信息的能力被认为是目前最具前景的煤炭分析技术之一,但仍面临很多挑战。首先,煤炭样品的复杂性,含有 C、H、O、N、S 等多种元素及微量元素,增加了 LIBS 分析的难度,尤其是样品自吸收效应和谱线重叠问题,对元素定量的准确性构成挑战<sup>[216]</sup>。同时,由于建模样品匹配困难,导致煤质组分的定量分析模型普适性较差,预测结果准确度不甚理想。煤样自身的化学组成和物理特性明显的个体差异会导致 LIBS 检测的基体效应,尽管物理基质效应可以通过样品预处理来消除,但化学基质效应仍是一个未解决的问题<sup>[158]</sup>。其次,LIBS 分析所需的光谱信号强度也是一个问题。煤炭的低反射率要求更高的激光能量,可能导致样品表面破坏和信号不稳定,不同粒度的煤样对信号收集的影响也增加了测量的复杂性<sup>[217,218]</sup>。在大气环境下,硫元素的探测也尤其困难,因为它的谱线位于难以观测的紫外和近红外区,并且易与氧发生反应<sup>[219]</sup>。在商业化应用方面,LIBS 技术的挑战包括提高在恶劣工业环境中的长期可重复性和再现性。在电厂生产中,煤块测量快速但不均匀性导致准确性和重复性低,主要限于半定量分析;煤粉测量虽提高代表性,却因不稳定性同样面临准确性和重复性问题<sup>[220]</sup>。此外,锅炉系统的复杂性增加了构建定标模型的难度。另外,建立 LIBS 煤炭分析的国家/行业标准也是实现快速定价和市场准入的关键。

针对这些挑战,在基础研究方面需要更深入地理解激光与煤、等离子体和环境气体之间的相互作用,以及如何通过新技术提高分析的可重复性和减少基体效应的影响。同时考虑将 LIBS 与激光诱导声波信号和等离子体发射图像进行融合来提高光谱稳定性和分析精度。等离子体发射图像可以提供等离子体辐射强度的二维信息,与基体效应、自吸收和激光强度的波动密切相关,而 LIBS 测量时产生的声波则携带着激光与物质相互作用的过程和等离子体膨胀过程中能量转换的相关信息<sup>[221,222]</sup>。在硬件方面,采用双脉冲、火花放电和空间约束等设计方法,可以优化激光等离子体的辐射特性,提高煤质分析的精确度。未来的发展可能集中在更先进的激光技术和光电探测器上,以进一步提升 LIBS 的性能。建立一个包含多样化样本的 LIBS 光谱数据库,并优化模型以提高数据拟合度,是提升 LIBS 技术性能的重要策

略。深度学习的应用已经开始展现其在大量样本分析以及模型泛化能力方面的优势，这为提高分析准确性和解决模型频繁维护问题提供了新方向。

在线实时监测是 LIBS 技术在煤炭检测领域的另一个研究重点，这除了要求解决由于煤炭的不均匀性导致的基体效应和自吸收效应，还要考虑环境因素如温度、湿度、粉尘对设备稳定性的影响，发展能够长周期运行的在线 LIBS 技术并与自动控制系统集成以实现实时监测与优化。煤样的流动速度和尺度变化也对实时检测和跟踪煤流量提出了挑战。此外，便携式 LIBS 设备的发展为煤炭的日常快速检测提供了便利，具有一定的应用推广前景。

多光谱融合技术为提高煤质分析的准确性和全面性提供了新的解决方案。如 LIBS-XRF 融合来增强有机和无机元素分析的稳定性和可重复性，LIBS-FTIR 融合以提取煤的元素和分子信息，以及 NIRS-XRF 融合技术实现了快速且重复性高的煤热值测量<sup>[39,47,101]</sup>。光谱融合与多技术联用的煤质分析技术也是未来重要的发展方向之一，这些发展方向不仅能够推动 LIBS 技术在煤炭分析中的应用，还为掌握和预测全面煤质信息提供重要支撑。

## 6 结论

随着全球能源结构的不断优化和环境标准的日益严格，煤炭作为一种传统能源，其检测技术正经历着前所未有的革新。FTIR、NIRS、THZ、XRF 和 LIBS 等技术，因其能够提供煤炭的化学成分、结构和性质的详细信息而得到广泛应用。特别是 LIBS，NIR，XRF 技术，凭借其非破坏性、高灵敏度和快速分析的特点，已经成为煤炭工业分析的关键技术。展望未来，煤质工业分析技术的发展趋势将集中在以下几个方面：

**(1) 煤质在线检测与便携技术的创新：**在线检测技术和便携式的发展为煤炭工业提供了实时、快速的分析手段。在线检测技术通过实时监测煤炭质量，为煤炭的加工和使用提供了即时反馈，优化了生产流程。便携式设备使得煤炭检测不再局限于实验室环境，而是在矿区或生产现场进行，大大提高了检测的便捷性和时效性。

**(2) 深度学习的应用与发展：**深度学习模型通过训练大量数据，能够识别复杂的模式和特征，从而提高煤炭性质预测的准确性。随着计算能力的提升和算法的优化，深度学习在煤炭光谱数据的特征提取，分类和回归中变得更加高效和精确。

**(3) 多光谱融合技术的进步：**多光谱融合技术通过结合不同光谱技术的优势，如 LIBS 与 NIRS、XRF 联用等，提供了更为全面和准确的煤炭质量信息，克服单一光谱技术的局限性，有望成为解决煤质工业分析问题的最佳方案，但还需要在光谱融合算法与光谱融合的仪

器方面开展系统深入的研究工作。

**(4) 煤质工业分析技术正朝着更智能、更集成和更实时的方向发展：**实现智能化煤质实时在线检测的高可靠性，需要跨学科合作，结合光谱分析、分析仪器、自动化、机器学习和人工智能等技术，研制能够在工业环境中长期稳定运行的集成化设备以及建立基于应用场景的实用光谱数据库，实现从采样、制样、检测、建模到数据输出的自动化煤质检测分析。在实际工业应用中，为提升煤炭利用效率和运行安全性，在线光谱分析与自动控制系统的密切结合将是大势所趋<sup>[223]</sup>。

#### 参考文献：

- [1] Hower J. C., Finkelman R. B., Eble C. F., et al. Understanding coal quality and the critical importance of comprehensive coal analyses[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2022, 263: 104120.
- [2] Jiang J., Yang W., Cheng Y., et al. Molecular structure characterization of middle-high rank coal via XRD, Raman and FTIR spectroscopy: Implications for coalification [J]. *Fuel*, 2019, 239: 559–572.
- [3] Cheng H., Yang J., Liu Q., et al. A spectroscopic comparison of selected chinese kaolinite, coal bearing kaolinite and halloysite—a mid-infrared and near-infrared study: 4[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2010, 77(4): 856–861.
- [4] Speight J. G. Application of spectroscopic techniques to the structural analysis of coal: 2[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 1994, 29(2): 117–169.
- [5] Xu Y., Chen X., Wang L., et al. Progress of Raman spectroscopic investigations on the structure and properties of coal [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2020, 51(9): 1874–1884.
- [6] Yin W., 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: 8[J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, 63(8): 865–872.
- [7] Wang S., Feng X. L., Zhou J., et al. Fourier transform near infrared spectroscopy analysis of power plant coal quality[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 236–238: 799–803.
- [8] Zhao Y., Zhang L., Zhao S.-X., et al. Review of methodological and experimental libs techniques for coal analysis and their application in power plants in china[J]. *Frontiers of Physics*, 2016, 11(6): 114211.
- [9] Wen Z., Liu H., Zhou M., et al. Explainable machine learning rapid approach to evaluate coal ash content based on X-ray fluorescence[J]. *Fuel*, 2023, 332: 125991.
- [10] Houhou R., Bocklitz T. Trends in artificial intelligence, machine learning, and chemometrics applied to chemical data [J]. *Analytical Science Advances*, 2021, 2(3–4): 128–141.

- [11] He X., Liu X., Nie B., et al. FTIR and raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals[J]. *Fuel*, 2017, 206: 555–563.
- [12] Gao R., Wang S., Li J., et al. Development and application of a rapid coal calorific value analyzer based on NIRS-XRF [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2023, 38(10): 2046–2058.
- [13] Wang X., Hu K., Zhang L., et al. Characterization and Classification of Coals and Rocks Using Terahertz Time-Domain Spectroscopy [J]. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2017, 38(2): 248–260.
- [14] Zhang W. Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative and qualitative analysis of the ash fusion temperatures of coal in power plants[J]. 2021. .
- [15] Wiesner K., Fuchs K., Gigler A. M., et al. Trends in Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Data Analysis From an Industrial Perspective [J]. *Procedia Engineering*, 2014, 87: 867–870.
- [16] Tinti A., Tugnoli V., Bonora S., et al. Recent applications of vibrational mid-Infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: a review [J]. *Journal of Central European Agriculture*, 2015, 16(1): 1–22.
- [17] Liu J. J., Zhao X., Zhang J. B., et al. Application of Infrared Spectroscopy in the Detection of Coal Quality of Power Plant[C/OL]. [2023–12–23].
- [18] He X., Zhang X., Jiao Y., et al. Complementary analyses of infrared transmission and diffuse reflection spectra of macerals in low-rank coal and application in triboelectrostatic enrichment of active maceral[J]. *Fuel*, 2017, 192: 93–101.
- [19] Alciaturi E., Escobar E., Vallejo R. Prediction of coal properties by derivative drift spectroscopy[J]. [no date]. .
- [20] Bona M. T., Andrés J. M. Application of chemometric tools for coal classification and multivariate calibration by transmission and drift mid-infrared spectroscopy [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 624(1): 68–78.
- [21] Román Gómez Y., Cabanzo Hernández R., Guerrero J. E., et al. FTIR-pas coupled to partial least squares for prediction of ash content, volatile matter, fixed carbon and calorific value of coal[J]. *Fuel*, 2018, 226: 536–544.
- [22] Song L., Yu Y., Yan Z., et al. Rapid analysis of composition of coal gangue based on deep learning and thermal infrared spectroscopy [J]. *Sustainability*, 2022, 14(23): 16210.
- [23] Yan H. W., Yang Z. M., Lu H. S., et al. Quantitative analysis and research to coal quality based on near infrared spectrum[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 556–562: 575–579.
- [24] Skvaril J., Kyprianidis K. G., Dahlquist E. Applications of near-infrared spectroscopy (NIRS) in biomass energy conversion processes: A review [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2017, 52(8): 675–728.
- [25] Fysh S. A., Swinkels D. A. J., Fredericks P. M. Near-infrared diffuse reflectance spectroscopy of coal [J]. *Applied Spectroscopy*, 1985, 39(2): 354–357.

- [26] Andrés J. M., Bona M. T. ASTM clustering for improving coal analysis by near-infrared spectroscopy [J]. *Talanta*, 2006, 70(4): 711–719.
- [27] Mondal C., Pandey A., Kumar Pal S., et al. Hyperspectral measurement technique based rapid determination of coal quality parameters of Jharia and Raniganj basin coal [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2023, 128: 104504.
- [28] Begum N., Maiti A., Chakravarty D., et al. Reflectance spectroscopy based rapid determination of coal quality parameters[J]. *Fuel*, 2020, 280: 118676.
- [29] Begum N., Chakravarty D., Das B. S. Estimation of gross calorific value of bituminous coal using various coal properties and reflectance spectra: 4[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2022, 42(4): 979–985.
- [30] Le B. T., Xiao D., Mao Y., et al. Coal analysis based on visible-infrared spectroscopy and a deep neural network[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2018, 93: 34–40.
- [31] Nsengiyumva W., Zhong S., Zheng L., et al. Sensing and Nondestructive Testing Applications of Terahertz Spectroscopy and Imaging Systems: State-of-the-Art and State-of-the-Practice [J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2023, 72: 1–83.
- [32] Jiang Y., Li G., Ge H., et al. Machine learning and application in terahertz technology: a review on achievements and future challenges[J]. *IEEE Access*, 2022, 10: 53761–53776.
- [33] Jiang Z., Meng T., Yang C., et al. Research on the Application of THz-TDS in Coal–Rock Interface Recognition[J]. *Applied Sciences*, 2024, 14(4): 1431.
- [34] Gab-Allah M. A., Goda Emad. S., Shehata A. B., et al. Critical review on the analytical methods for the determination of sulfur and trace elements in crude oil[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2020, 50(2): 161–178.
- [35] Li F., Ge L., Tang Z., et al. Recent developments on XRF spectra evaluation[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2020, 55(4): 263–287.
- [36] 马克富.X 射线荧光光谱法测定煤灰中常量元素的试验研究[J].*煤质技术*,2019,34(02):32-35.
- [37] Sverchkov I. P., Matveeva V. A., Chukaeva M. A. Determination of carbon, oxygen, hydrogen and nitrogen content in coals using WDXRF scattering spectra [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2023, 207: 106738.
- [38] Zhu S., Zhang W., Song G., et al. Determination of ash content, volatile matter, and calorific value in coal by OLS combined with laser-induced breakdown spectroscopy based on PC recombination [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2023, 38(9): 1851–1864.
- [39] Gao R., Li J., Dong L., et al. Accurate analysis of coal calorific value using NIRS-XRF: Utilizing RF classification and PLSR subtype modeling[J]. *Microchemical Journal*, 2024, 201: 110716.
- [40] Tian Z., Li J., Wang S., et al. Development and industrial application of LIBS-XRF coal quality analyzer by combining PCA and PLS regression methods[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2023, 38(7): 1421–1430.

- [41] Fang S., Cui R., Wang Y., et al. Application of multiple spectral systems for the tree disease detection: A review[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2023, 58(2): 83–109.
- [42] Guo L.-B., Zhang D., Sun L.-X., et al. Development in the application of laser-induced breakdown spectroscopy in recent years: A review [J]. *Frontiers of Physics*, 2021, 16(2): 22500.
- [43] Iqbal S. M. Z., Uddin Z., Ahmed N., et al. On the compositional analysis of Coal using calibration free laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser Physics*, 2019, 29(3): 036101.
- [44] Cabral J. S., Menegatti C. R., Nicolodelli G. Laser-induced breakdown spectroscopy in cementitious materials: A chronological review of cement and concrete from the last 20 years [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2023, 160: 116948.
- [45] Sheta S., Afgan M. S., Hou Z., et al. Coal analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: A tutorial review: 6[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(6): 1047–1082.
- [46] Van Den Eynde S., Díaz-Romero D. J., Zaplana I., et al. Deep learning regression for quantitative libs analysis[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2023, 202: 106634.
- [47] Tian Z., Li X., Wang G., et al. Elemental and proximate analysis of coal by x-ray fluorescence assisted laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Plasma Science and Technology*, 2022, 24(8): 084007.
- [48] Ma Y., Zhang W., Xiong Z., et al. Accurate sulfur determination of coal using double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(7): 1458–1463.
- [49] Cheng J., Cao Z., Han X., et al. Coal Analysis by Single-Beam-Splitting Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) with Support Vector Machine (SVM) [J]. *Analytical Letters*, 2023, 56(9): 1399–1409.
- [50] Sheta S., Hou Z., Wang Y., et al. Evaluation of femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy system as an offline coal analyzer[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 15968.
- [51] Khan Z. H., Ullah M. H., Rahman B., et al. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Trace Element Detection: A Review[J]. *Journal of Spectroscopy*, 2022, 2022: 1–25.
- [52] Liu K., He C., Zhu C., et al. A review of laser-induced breakdown spectroscopy for coal analysis[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2021, 143: 116357.
- [53] Zhang D., Zhang H., Zhao Y., et al. A brief review of new data analysis methods of laser-induced breakdown spectroscopy: machine learning[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2022, 57(2): 89–111.
- [54] Brunnbauer L., Gajarska Z., Lohninger H., et al. A critical review of recent trends in sample classification using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2023, 159: 116859.
- [55] Song W., Hou Z., Gu W., et al. Industrial at-line analysis of coal properties using laser-induced breakdown spectroscopy combined with machine learning[J]. *Fuel*, 2021, 306: 121667.
- [56] Rodrigues S., Fonteneau L., Esterle J. Characterisation of coal using hyperspectral core

- scanning systems[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2023, 269: 104220.
- [57] Pitak L., Laloon K., Wongpichet S., et al. Machine Learning-Based Prediction of Selected Parameters of Commercial Biomass Pellets Using Line Scan Near Infrared-Hyperspectral Image [J]. *Processes*, 2021, 9(2): 316.
- [58] Zhang T.-L., Wu S., Tang H.-S., et al. Progress of Chemometrics in Laser-induced Breakdown Spectroscopy Analysis[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(6): 939–948.
- [59] Lu P., Zhuo Z., Zhang W., et al. Determination of calorific value in coal by libs coupled with acoustic normalization[J]. *Applied Physics B*, 2021, 127(6): 82.
- [60] Park J. H., Ryu C. M., Park K. H., et al. Determination of Calorific Value of Mixed Coals by Analysis of Major Elements Using Data Pre-Processing in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [J]. *Applied Sciences*, 2022, 13(1): 6.
- [61] Li W., Lu J., Dong M., et al. Quantitative Analysis of Calorific Value of Coal Based on Spectral Preprocessing by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(1): 24–32.
- [62] Zhang Y., Dong M., Cheng L., et al. Improved measurement in quantitative analysis of coal properties using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(4): 810–818.
- [63] Guan C., Wu T., Chen J., et al. Detection of Carbon Content from Pulverized Coal Using LIBS Coupled with DSC-PLS Method[J]. *Chemosensors*, 2022, 10(11): 490.
- [64] Wang S.-H., Zhao Y., Hu R., et al. Analysis of Near-Infrared Spectra of Coal Using Deep Synergy Adaptive Moving Window Partial Least Square Method Based on Genetic Algorithm[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(4): e19034–e19044.
- [65] Li W., Dong M., Lu S., et al. Improved measurement of the calorific value of pulverized coal particle flow by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(35): 4471–4480.
- [66] Yu X., Guo W., Wu N., et al. Rapid discrimination of coal geographical origin via near-infrared spectroscopy combined with machine learning algorithms[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2020, 105: 103180.
- [67] Xue W., Cao W., Li L., et al. Identification of coal geographic origin by FTIR coupled with metabolomics analysis[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2022, 125: 104224.
- [68] Zheng Y., Lu Q., Chen A., et al. Rapid Classification and Quantification of Coal by Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Machine Learning [J]. *Applied Sciences*, 2023, 13(14): 8158.
- [69] Peng H., Chen G., Chen X., et al. Hybrid classification of coal and biomass by laser-induced breakdown spectroscopy combined with K -means and SVM[J]. *Plasma Science and Technology*, 2019, 21(3): 034008.
- [70] Wang Y., Yang M., Wei G., et al. Improved PLS regression based on SVM classification for rapid analysis of coal properties by near-infrared reflectance spectroscopy [J]. *Sensors and*

Actuators B: Chemical, 2014, 193: 723–729.

- [71] Zhang T., Tang H., Li H. Chemometrics in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Chemometrics*, 2018, 32(11): e2983.
- [72] Ji H., Pu D., Yan W., et al. Recent advances and application of machine learning in food flavor prediction and regulation[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2023, 138: 738–751.
- [73] Yang E., Ge S., Wang S. Characterization and identification of coal and carbonaceous shale using visible and near-infrared reflectance spectroscopy[J]. *Journal of Spectroscopy*, 2018, 2018: 1–13.
- [74] He L., Wang S., Guo Y., et al. Study of raw coal identification method by dual-energy X-ray and dual-view visible light imaging[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2023, 43(2): 361–376.
- [75] 王安,崔佳诚,宋惟然,等.基于激光诱导击穿光谱与半监督学习的煤质定量分析研究[J].*光谱学与光谱分析*,2024,44(07):1940-1945.
- [76] Thomas E. V. Semi-supervised learning in multivariate calibration[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2019.
- [77] Wang D., Xu L., Gao W., et al. Application of semi-supervised learning model to coal sample classification[J]. *Applied Sciences*, 2024, 14(4): 1606.
- [78] Yin X., Niu Z., He Z., et al. Ensemble deep learning based semi-supervised soft sensor modeling method and its application on quality prediction for coal preparation process[J]. *Advanced Engineering Informatics*, 2020, 46: 101136.
- [79] Alciaturi C. E., Escobar M. E., Rincón C. Partial least squares (PLS) regression and its application to coal analysis[J]. 2003, 26(3).
- [80] Chen F., Lu W., Chu Y., et al. High accuracy analysis of fiber-optic laser-induced breakdown spectroscopy by using multivariate regression analytical methods [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2021, 180: 106160.
- [81] Ni Q., Zhu Y., Zhu W., et al. Comparative study of four chemometric methods for the quantitative analysis of the carbon content in coal by laser-induced breakdown spectroscopy technology [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(11): 9443–9451.
- [82] Lv Y., Song W., Hou Z., et al. Incorporating empirical knowledge into data-driven variable selection for quantitative analysis of coal ash content by laser-induced breakdown spectroscopy[J/OL]. *Plasma Science and Technology*, 2024[2024-04-18].
- [83] Bui H.-B., Nguyen H., Choi Y., et al. A Novel Artificial Intelligence Technique to Estimate the Gross Calorific Value of Coal Based on Meta-Heuristic and Support Vector Regression Algorithms[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(22): 4868.
- [84] Dong M., Wei L., Lu J., et al. A comparative model combining carbon atomic and molecular emissions based on partial least squares and support vector regression correction for carbon analysis in coal using LIBS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(3): 480–488.

- [85] Yang J. Combining spectroscopy and machine learning for rapid identification of plastic waste: Recent developments and future prospects[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023.
- [86] Lu J., Tan L., Jiang H. Review on Convolutional Neural Network (CNN) Applied to Plant Leaf Disease Classification[J]. *Agriculture*, 2021, 11(8): 707.
- [87] Zhang K., Wang W., Lv Z., et al. A CNN-based regression framework for estimating coal ash content on microscopic images [J]. *Measurement*, 2022, 189: 110589.
- [88] Alzubaidi L., Zhang J., Humaidi A. J., et al. Review of deep learning: concepts, CNN architectures, challenges, applications, future directions[J]. *Journal of Big Data*, 2021, 8(1): 53.
- [89] Yang J., Chang B., Zhang Y., et al. Research on cnn coal and rock recognition method based on hyperspectral data[R/OL]. In Review, 2021[2023-12-23].
- [90] Xiao D., Yan Z., Li J., et al. Coal Identification Based on Reflection Spectroscopy and Deep Learning: Paving the Way for Efficient Coal Combustion and Pyrolysis[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(27): 23919–23928.
- [91] Zhou M., Wen Z., Xu G., et al. Deep learning with tabnet: rapid coal ash content estimation via X-ray fluorescence[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2024: 1–25.
- [92] Yang J., Zhang Y., Wang K., et al. Coal–Rock Data Recognition Method Based on Spectral Dimension Transform and CBAM-VIT [J]. *Applied Sciences*, 2024, 14(2): 593.
- [93] Wang Q., Hua H., Tao L., et al. Spectral band selection and ANIMR-GAN for high-performance multispectral coal gangue classification[J]. *Scientific Reports*, 2024, 14(1): 7777.
- [94] Menon L. T., Laurensi I. A., Penna M. C., et al. Data augmentation and transfer learning applied to charcoal image classification[C/OL]//2019 International Conference on Systems, Signals and Image Processing (IWSSIP). Osijek, Croatia: IEEE, 2019: 69–74[2023-12-23].
- [95] Li L., Pan X., Chen W., et al. Multi-manufacturer drug identification based on near infrared spectroscopy and deep transfer learning[J]. *Journal of Innovative Optical Health Sciences*, 2020, 13(04): 2050016.
- [96] Yu Z., Yao S., 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): 2473–2479.
- [97] Cui J., Song W., Hou Z., et al. A transferred multitask regularization convolutional neural network (TrMR-CNN) for laser-induced breakdown spectroscopy quantitative analysis[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37(10): 2059–2068.
- [98] Chen J., Yan W., Kang L., et al. Accuracy improvement of laser-induced breakdown spectroscopy coal analysis by hybrid transfer learning [J]. *Analytical Methods*, 2023, 15(39): 5157–5165.
- [99] He T., Liang J., Tang H., et al. Quantitative analysis of coal quality by mutual information-particle swarm optimization (MI-PSO) hybrid variable selection method coupled with spectral fusion strategy of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2021, 178:

106112.

- [100] Li J., Gao R., Zhang Y., et al. Coal calorific value detection technology based on nirs-xrf fusion spectroscopy[J]. *Chemosensors*, 2023, 11(7): 363.
- [101] Yan C., Su Y., Liu Y., et al. Performing parameter optimization and variable selection simultaneously in fourier transform infrared and laser-induced breakdown spectroscopy data fusion [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2023, 38(11): 2424–2432.
- [102] Le B. T., Xiao D., Mao Y., et al. Coal quality exploration technology based on an incremental multilayer extreme learning machine and remote sensing images [J]. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 2019, 57(7): 4192–4201.
- [103] Yu J., Wang X., Ding E., et al. A Novel Method of On-Line Coal-Rock Interface Characterization Using THz-TDs [J]. *IEEE Access*, 2021, 9: 25898–25910.
- [104] Li B., Li R., Li J., et al. Spectroscopy identification method and system for coal and gangue based on multilocation feature fusion[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2023: 1–24.
- [105] Mao Y., Le B. T., Xiao D., et al. Coal classification method based on visible-infrared spectroscopy and an improved multilayer extreme learning machine[J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 114: 10–15.
- [106] Le B. T., Xiao D., Okello D., et al. Coal exploration technology based on visible-infrared spectra and remote sensing data [J]. *Spectroscopy Letters*, 2017, 50(8): 440–450.
- [107] Deng J., Ornik J., Zhao K., et al. Recognition of coal from other minerals in powder form using terahertz spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2020, 28(21): 30943.
- [108] Liu C., Jiang J., Jiang J., et al. Automatic coal-rock recognition by laser-induced breakdown spectroscopy combined with an artificial neural network[J]. *Spectroscopy*, 2023: 25–32.
- [109] Zou L., Yu X., Li M., et al. Nondestructive identification of coal and gangue via near-infrared spectroscopy based on improved broad learning[J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2020: 1–1.
- [110] Yang J., Chang B., Zhang Y., et al. CNN coal and rock recognition method based on hyperspectral data [J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2022, 9(1): 63.
- [111] Yang J., Chang B., Zhang Y., et al. PCViT: A Pre-Convolutional ViT Coal Gangue Identification Method [J]. *Energies*, 2022, 15(12): 4189.
- [112] Liu T., Li J., Xia R., et al. Experimental analysis of coal gangue identification using visible-near infrared spectroscopy under different working conditions with local and global model[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2023: 1–22.
- [113] Wang S., He L., Guo Y., et al. Dual-energy X-ray transmission identification method of multi-thickness coal and gangue based on SVM distance transformation [J]. *Fuel*, 2024, 356: 129593.
- [114] Ritz M. Identification of origin of coal from the Ostrava-Karvina Mining District by infrared spectroscopy and discriminant analysis [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2007, 43(2): 319–323.
- [115] Lei M., Yu X., Li M., et al. Geographic origin identification of coal using near-infrared

- spectroscopy combined with improved random forest method[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2018, 92: 177–182.
- [116] Jin H., Hao X., Yang Y. Laser-induced breakdown spectroscopy combined with principal component analysis-based support vector machine for rapid classification of coal from different mining areas[J]. *Optik*, 2023, 286: 170990.
- [117] Metzinger A., Palásti D. J., Kovács-Széles É., et al. Qualitative discrimination analysis of coals based on their laser-induced breakdown spectra: 12[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(12): 10306–10313.
- [118] Zhan H., Zhao K., Xiao L. Spectral characterization of the key parameters and elements in coal using terahertz spectroscopy[J]. *Energy*, 2015, 93: 1140–1145.
- [119] Li B., Xiao D., Xie H., et al. Coal Classification Based on Reflection Spectroscopy and the IAT-TELM Algorithm [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(38): 35232–35241.
- [120] Xiao D., Li H., Sun X. Coal Classification Method Based on Improved Local Receptive Field-Based Extreme Learning Machine Algorithm and Visible–Infrared Spectroscopy [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(40): 25772–25783.
- [121] Xiao D., Le T. T. G., Doan T. T., et al. Coal identification based on a deep network and reflectance spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 270: 120859.
- [122] Begum N., Maiti A., Chakravarty D., et al. Diffuse reflectance spectroscopy based rapid coal rank estimation: A machine learning enabled framework[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 263: 120150.
- [123] Fauth G. The application of infrared-reflectance techniques to the monitoring of moisture in coal preparation plants[C]//Proc. Symp. Instr. Control for Fossil Energy Processes, ANL, Argonne Ill. 1982: 71-84.
- [124] Christy A., Velapoldi A., Karstang V., et al. Multivariate calibration of diffuse reflectance infrared spectra of coals as an alternative to rank determination by vitrinite reflectance[J]. [no date]. .
- [125] Tesch S., Rentrop K.-H., Otto M. Coal analysis by application of the partial least squares method to infrared spectra[J]. [no date]. .
- [126] Cloutis E. A. Quantitative characterization of coal properties using bidirectional diffuse reflectance spectroscopy [J]. *Fuel*, 2003, 82(18): 2239–2254.
- [127] KAIHARA M, SATO Y, SATO T, et al. Chemometrics for FT-IR Reflectance Spectroscopy- The Distinction between the Specular and the Diffuse Reflection[J]. *Analytical Sciences/Supplements*, 2002, 17: i701-i704.
- [128] Iwanski P., Griffiths P. R. Effect of the optical geometry on diffuse reflectance infrared spectra of coal [J]. *Energy & Fuels*, 1990, 4(5): 589–593.
- [129] Bona M. T., Andrés J. M. Reflection and transmission mid-infrared spectroscopy for rapid determination of coal properties by multivariate analysis [J]. *Talanta*, 2008, 74(4): 998–1007.

- [130] Acosta-Pérez P. L., Mejía-Ospino E., Cabanzo R. Comparison of photoacoustic and attenuated total reflectance for the qualitative analysis of a bituminous Colombian coal by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, 1159: 012001.
- [131] Vinod A., Prasad A. K., Mishra S., et al. A novel multi-model estimation of phosphorus in coal and its ash using FTIR spectroscopy[J]. *Scientific Reports*, 2024, 14(1): 13785.
- [132] Ito O., Seki H., Iino M. Diffuse reflectance spectra in near-i.r. region of coals; a new index for degrees of coalification and carbonization [J]. *Fuel*, 1988, 67(4): 573–578.
- [133] Kaihara M., Takahashi T., Akazawa T., et al. APPLICATION OF NEAR INFRARED SPECTROSCOPY TO RAPID ANALYSIS OF COALS [J]. *Spectroscopy Letters*, 2002, 35(3): 369–376.
- [134] Bona M., Andres J. Coal analysis by diffuse reflectance near-infrared spectroscopy: hierarchical cluster and linear discriminant analysis [J]. *Talanta*, 2007, 72(4): 1423–1431.
- [135] Kim D. W., Lee J. M., Kim J. S. Application of near infrared diffuse reflectance spectroscopy for on-line measurement of coal properties[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2009, 26(2): 489–495.
- [136] Hu R., Wang Y., Yang M., et al. Improved analysis of inorganic coal properties based on near-infrared reflectance spectroscopy [J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(12): 5282–5288.
- [137] Ming Li., Zhibin Xu., Lei Yu., et al. Application research on coal analysis of Near Infrared Spectroscopy (NIRS) by intelligent algorithms[C/OL]//2010 Chinese Control and Decision Conference. Xuzhou, China: IEEE, 2010: 2416–2419[2023–12–23].
- [138] Wang Y. M., Shi G. Q., Zhong X. X., et al. PLS Regression on Coal Infrared Spectrum with Wavelet Pre-Processing[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2011, 80–81: 279–283.
- [139] Yang X. L., Wang F. Pre-processing influence on near-infrared spectra for determination of volatile in lignite coal samples[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 898: 831–834.
- [140] Yang X. L., Wang F., Chen J. S., et al. DWT-SVM on Near-Infrared Spectra for Moisture and Volatile Determination of Coal [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 483: 71–74.
- [141] Wang S., Sun L., Zhang G., et al. Coal properties on-line analysis with synergy adaptive moving window support vector regression based on immune clone algorithm[C/OL]//2018 Chinese Control And Decision Conference (CCDC). Shenyang: IEEE, 2018: 5913–5918[2023–12–23].
- [142] Liu W., Peng B., Liu X., et al. Intelligent proximate analysis of coal based on near-infrared spectroscopy [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2021, 88(3): 645–652.
- [143] Yan Z., Xiao D., Li J., et al. Detection method of coal low calorific value based on machine learning[C/OL]. Lu Y., Cheng C., eds.//International Conference on Computer Application and Information Security (ICCAIS 2021). Wuhan, China: SPIE, 2022: 97[2023–12–23].
- [144] Xiao D., Yan Z., Li J., et al. Rapid proximate analysis of coal based on reflectance spectroscopy and deep learning[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*

Spectroscopy, 2023, 287: 122042.

- [145] Zou L., Qiao J., Yu X., et al. Intelligent proximate analysis of coal based on near infrared spectroscopy and multi-output deep learning[J]. IEEE Transactions on Artificial Intelligence, 2023: 1–13.
- [146] Hicks D. G., O'Reilly J. E., Kopenaal D. W. On the rapid estimation of % ash in coal from silicon content obtained via FNAA, XRF, or Slurry-injection AA[C/OL]//AIP Conference Proceedings. AIP, 1981: 454–455[2024–01–31].
- [147] Wawrzonek L., Parus J. L. Application of Multivariate Linear Regression for Determination of Ash Content in Coal by XRF Analysis [J]. Isotopenpraxis Isotopes in Environmental and Health Studies, 1988, 24(2): 82–84.
- [148] Arikan P., Zararsiz A., Efe N. Determination of Ash and Sulfur in Coal Via Off-line Calibration of XRF [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 1996, 31(1–2): 167–178.
- [149] Li X.-L., An S.-Q., Liu Y.-X., et al. Investigation of a high-pressure pressed powder pellet technique for the analysis of coal by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2018, 132: 170–177.
- [150] Huang J., Li Z., Chen B., et al. Rapid detection of coal ash based on machine learning and X-ray fluorescence [J]. Journal of Mining Institute, 2022, 256: 663–676.
- [151] Ottesen D. K., Baxter L. L., Radziemski L. J., et al. Laser spark emission spectroscopy for in-situ, real-time monitoring of pulverized coal particle composition [J]. Energy & Fuels, 1991, 5(2): 304–312.
- [152] Noda M., Deguchi Y., Iwasaki S., et al. Detection of carbon content in a high-temperature and high-pressure environment using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, 57(4): 701–709.
- [153] Body D., Chadwick B. L. Optimization of the spectral data processing in a libs simultaneous elemental analysis system[J]. Atomic Spectroscopy, 2001.
- [154] Chadwick B. L., Body D. Development and commercial evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy chemical analysis technology in the coal power generation industry: 1[J]. Applied Spectroscopy, 2002, 56(1): 70–74.
- [155] Dong M., Lu J., Yao S., et al. Application of libs for direct determination of volatile matter content in coal: 11[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(11): 2183.
- [156] Yao S., Lu J., Dong M., et al. Extracting Coal Ash Content from Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Spectra by Multivariate Analysis[J]. Applied Spectroscopy, 2011, 65(10): 1197–1201.
- [157] Song W., Afgan M. S., Yun Y.-H., et al. Spectral knowledge-based regression for laser-induced breakdown spectroscopy quantitative analysis[J]. Expert Systems with Applications, 2022, 205: 117756.
- [158] Gu W., Song W., Yan G., et al. A data preprocessing method based on matrix matching for coal analysis by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B:

Atomic Spectroscopy, 2021, 180: 106212.

- [159] Zhan K., Chen J., He C., et al. Study on the spectral characteristics and analytical performance of pulverized coal using laser-induced breakdown spectroscopy under a fast physical constraint[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(6): 1210–1216.
- [160] Chen M., Yuan T., Hou Z., et al. Effects of moisture content on coal analysis using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 112: 23–33.
- [161] Yao S., Zhao J., Wang 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.
- [162] Zhang L., Gong Y., Li Y., et al. Development of a coal quality analyzer for application to power plants based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 113: 167–173.
- [163] Song Y., Song W., Yu X., et al. Improvement of sample discrimination using laser-induced breakdown spectroscopy with multiple-setting spectra[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1184: 339053.
- [164] Xu X., Li A., Wang X., et al. The high-accuracy prediction of carbon content in semi-coke by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(5): 984–992.
- [165] Yao S., Mo J., Zhao J., et al. Development of a Rapid Coal Analyzer Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)[J]. *Applied Spectroscopy*, 2018, 72(8): 1225–1233.
- [166] Li A., Zhang X., Wang X., et al. High-accuracy quantitative analysis of coal by small sample modelling algorithm based laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37(10): 2022–2032.
- [167] Dou Y., Wang Q., Wang S., et al. Quantitative analysis of coal quality by a portable laser induced breakdown spectroscopy and three chemometrics methods [J]. *Applied Sciences*, 2023, 13(18): 10049.
- [168] Yao S., Xu J., Bai K., et al. Improved measurement performance of inorganic elements in coal by laser-induced breakdown spectroscopy coupled with internal standardization [J]. *Plasma Science and Technology*, 2015, 17(11): 938–943.
- [169] Li X., Wang Z., Fu Y., et al. Application of a Spectrum Standardization Method for Carbon Analysis in Coal Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied Spectroscopy*, 2014, 68(9): 955–962.
- [170] Lu P., Zhuo Z., Zhang W., et al. Accuracy improvement of quantitative LIBS analysis of coal properties using a hybrid model based on a wavelet threshold de-noising and feature selection method9[J]. *Appl. Opt.*, 2020, 59:6443-6451.
- [171] Yuan T., Wang Z., Li Z., et al. A partial least squares and wavelet-transform hybrid model to analyze carbon content in coal using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Analytica*

Chimica Acta, 2014, 807: 29–35.

- [172] Yan C., Liang J., Zhao M., et al. A novel hybrid feature selection strategy in quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1080: 35–42.
- [173] Lu Z., Mo J., Yao S., et al. Rapid determination of the gross calorific value of coal using laser-induced breakdown spectroscopy coupled with artificial neural networks and genetic algorithm [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(4): 3849–3855.
- [174] Yan C., Zhang T., Sun Y., et al. A hybrid variable selection method based on wavelet transform and mean impact value for calorific value determination of coal using laser-induced breakdown spectroscopy and kernel extreme learning machine[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 154: 75–81.
- [175] Song W., Hou Z., Afgan M. S., et al. Validated ensemble variable selection of laser-induced breakdown spectroscopy data for coal property analysis[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(1): 111–119.
- [176] Song W., Hou Z., Gu W., et al. Incorporating domain knowledge into machine learning for laser-induced breakdown spectroscopy quantification[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2022, 195: 106490.
- [177] Poggialini F., Campanella B., Cocciaro B., et al. Catching up on calibration-free LIBS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2023, 38(9): 1751–1771.
- [178] Zhang N., Ou T., Wang M., et al. A brief review of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Frontiers in Physics*, 2022, 10: 887171.
- [179] Iqbal S. M. Z., Uddin Z., Umar Z. A., et al. Analysis of Lakhra Coal by Calibration Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (CF-LIBS) and Comparison of Self-Absorption Correction Procedures [J]. *Analytical Letters*, 2022, 55(1): 11–23.
- [180] Costa V., Babos D., Castro J., et al. Calibration Strategies Applied to Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: A Critical Review of Advances and Challenges[J/OL]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2021[2024-02-15].
- [181] Liu Y., Wang D., Ren X. Rapid quantitation of coal proximate analysis by using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Energies*, 2022, 15(8): 2728.
- [182] Zhang Y., Xiong Z., Ma Y., et al. Quantitative analysis of coal quality by laser-induced breakdown spectroscopy assisted with different chemometric methods[J]. *Analytical Methods*, 2020, 12(27): 3530–3536.
- [183] Romero C. E., Saro R. D., Craparo J., et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for coal characterization and assessing slagging propensity[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(1): 510–517.
- [184] Yan C., Qi J., Ma J., et al. Determination of carbon and sulfur content in coal by laser induced breakdown spectroscopy combined with kernel-based extreme learning machine[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2017, 167: 226–231.
- [185] Yan C., Qi J., Liang J., et al. Determination of coal properties using laser-induced breakdown

- spectroscopy combined with kernel extreme learning machine and variable selection: 12[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(12): 2089–2097.
- [186] Zhang L., Yang Y. Simultaneous quantitative analysis of non-metallic elements in coal by laser-induced breakdown spectroscopy assisted with machine learning[J]. *Optik*, 2020, 222: 165449.
- [187] Wang Z., Feng J., Li L., et al. A non-linearized PLS model based on multivariate dominant factor for laser-induced breakdown spectroscopy measurements[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(11): 2175.
- [188] Wang Z., Feng J., Li L., et al. A multivariate model based on dominant factor for laser-induced breakdown spectroscopy measurements[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(11): 2289.
- [189] Feng J., Wang Z., Li L., et al. A Nonlinearized Multivariate Dominant Factor–Based Partial Least Squares (PLS) Model for Coal Analysis by Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2013, 67(3): 291–300.
- [190] Feng J., Wang Z., West L., et al. A pls model based on dominant factor for coal analysis using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 400(10): 3261–3271.
- [191] Yuan T., Wang Z., Lui S.-L., et al. Coal property analysis using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(7): 1045.
- [192] Li X., Wang Z., Fu Y., et al. A model combining spectrum standardization and dominant factor based partial least square method for carbon analysis in coal using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, 99: 82–86.
- [193] Hou Z., Wang Z., Yuan T., et al. A hybrid quantification model and its application for coal analysis using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(3): 722–736.
- [194] Hou Z., Wang Z., Li L., et al. Fast measurement of coking properties of coal using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2022, 191: 106406.
- [195] 张业才, 郑见云, 郝红亮, 等. 提高激光诱导击穿光谱的在线测定煤质方法研究[J]. *煤炭科技*, 2022, 43(06): 30-35. 2022.06.008.
- [196] Zhang W., 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.
- [197] Li X., Yang Y., Li G., et al. Accuracy improvement of quantitative analysis of calorific value of coal by combining support vector machine and partial least square methods in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Plasma Science and Technology*, 2020, 22(7): 074014.
- [198] Zhang C., Zhou L., Liu F., et al. Application of deep learning in laser-induced breakdown spectroscopy: a review [J]. *Artificial Intelligence Review*, 2023, 56(S2): 2789–2823.

- [199] Xiao D., Le B. T. Rapid analysis of coal characteristics based on deep learning and visible-infrared spectroscopy[J]. *Microchemical Journal*, 2020, 157: 104880.
- [200] Noll R., Fricke-Begemann C., Brunk M., et al. Laser-induced breakdown spectroscopy expands into industrial applications[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, 93: 41–51.
- [201] Legnaioli S., Campanella B., Poggialini F., et al. Industrial applications of laser-induced breakdown spectroscopy: a review[J]. *Analytical Methods*, 2020, 12(8): 1014–1029.
- [202] Gaft M., Sapir-Sofer I., Modiano H., et al. Laser induced breakdown spectroscopy for bulk minerals online analyses [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(12): 1496–1503.
- [203] Pedarnig J. D., Trautner S., Grünberger S., et al. Review of Element Analysis of Industrial Materials by In-Line Laser—Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)[J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(19): 9274.
- [204] Redoglio D., Golinelli E., Musazzi S., et al. A large depth of field LIBS measuring system for elemental analysis of moving samples of raw coal[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 116: 46–50.
- [205] Redoglio D. A., Golinelli E., Musazzi S., et al. Development of a large depth of field collection optics for on-line laser-induced breakdown spectroscopy applications[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 123: 179–183.
- [206] Legnaioli S., Campanella B., Pagnotta S., et al. Determination of ash content of coal by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 155: 123–126.
- [207] Lu W., Yang Q., Yu Z., et al. Developing a compact coal quality rapid detection integrated machine based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2024, 66(1): e33991.
- [208] Qin H., Lu Z., Yao S., et al. Combining laser-induced breakdown spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy for the analysis of coal properties [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(2): 347–355.
- [209] Yao S., Qin H., Wang Q., et al. Optimizing analysis of coal property using laser-induced breakdown and near-infrared reflectance spectroscopies[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 239: 118492.
- [210] Li X., Zhang L., Tian Z., et al. Ultra-repeatability measurement of the coal calorific value by XRF assisted LIBS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(12): 2928–2934.
- [211] Bai Y., Li J., Zhang W., et al. Accuracy Enhancement of LIBS-XRF Coal Quality Analysis Through Spectral Intensity Correction and Piecewise Modeling[J]. *Frontiers in Physics*, 2022, 9: 823298.
- [212] Dong M., Oropeza D., Chirinos J., et al. Elemental analysis of coal by tandem laser induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma time of flight mass

- spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 109: 44–50.
- [213] Dong M., Wei L., González J. J., et al. Coal Discrimination Analysis Using Tandem Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Time-of-Flight Mass Spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(10): 7003–7010.
- [214] Zhu L., Gu W., Song T., et al. Coal seam in-situ inorganic analysis based on least angle regression and competitive adaptive reweighted sampling algorithm by XRF–visNIR fusion[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 22365.
- [215] Gao R., Li J., Wang S., et al. Ultra-repeatability measurement of the coal calorific value by XRF assisted LIBS[J]. *Analytical Methods*, 2023, 15(13): 1674–1680.
- [216] 倪明辉,李燕,易镇鑫,等.激光诱导击穿光谱(LIBS)在煤质检测中的应用现状[J].*中国无机分析化学*,2022,12(04):80-88.
- [217] 刘瑞斌,殷允嵩.激光诱导击穿光谱技术相关物理机制研究进展[J].*中国光学(中英文)*,2024,17(01):19-37.
- [218] Yu Z. Investigation on plasma morphology fluctuation in laser-induced breakdown spectroscopy analysis of particle flow due to stochastic particle ablation[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2024.
- [219] 郑建平,陆继东,姚顺春,等.激光诱导击穿光谱技术应用于煤质分析的研究综述[J].*广东电力*,2012,25(10):13-17+21.
- [220] 侯宗余,宋惟然,宋玉洲,等.激光诱导击穿光谱煤质在线分析技术现状与展望[J].*煤质技术*,2023,38(01):1-12.
- [221] Wang B.,Song W.,Tian Y.,et al. Applying plasma acoustic and image information for underwater LIBS normalization [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*,2023,38(2):281-292
- [222] Zhang D,Nie J,Ma H,et al. A plasma image-spectrum fusion correction strategy for improving spectral stability based on radiation model in laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2022,1236:340552.
- [223] 王洪磊,郭鑫,张亦凡,等.煤质煤量全面在线检测技术发展现状及应用进展[J].*煤炭科学技术*,2024,52(02):219-237.