

# 基于纳秒和飞秒及双脉冲激光诱导击穿光谱的燃煤热值定量分析

黄剑<sup>1\*\*</sup>, 卢景琦<sup>1\*</sup>, 杨欢<sup>2</sup>, 曹祥东<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 武汉理工大学理学院物理系, 湖北 武汉 430070;

<sup>2</sup> 武汉虹拓新技术有限责任公司, 湖北 武汉 430070

**摘要** 燃煤热值是煤质分析的一个重要指标, 采用纳秒和飞秒以及双脉冲激光诱导击穿光谱技术对 18 个含有不同热值的标准煤样进行热值定量分析。对比分析了纳秒和飞秒等离子体光谱的差异, 结果表明飞秒等离子体光谱较纳秒等离子体光谱具有更小的连续背景噪声, 信噪比更低, 谱线强度的相对标准偏差更小, 稳定性更高, 无需对光谱进行基线校正即可获得较高的元素含量线性拟合度, 但存在光谱强度较弱的缺点。搭建了一套以飞秒激光器作为光谱激发源, 以纳秒激光作为加热源的双脉冲激光诱导击穿光谱系统, 通过实验证明了双脉冲激光诱导击穿光谱技术可以大幅增强谱线强度。最后分别将纳秒、飞秒以及双脉冲激光诱导击穿光谱技术与偏最小二乘法结合, 对煤样的热值进行定量分析, 定标曲线拟合度( $R^2$ )分别为 0.9553、0.9897、0.9964, 说明双脉冲激光诱导击穿光谱技术可以有效提高燃煤热值的定量分析精度。

**关键词** 光谱学; 纳秒激光器; 飞秒激光器; 激光诱导击穿光谱; 偏最小二乘法; 热值

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.193002

## Quantitative Analysis on Coal Calorific Value Using Nanosecond, Femtosecond, and Dual-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Huang Jian<sup>1\*\*</sup>, Lu Jingqi<sup>1\*</sup>, Yang Huan<sup>2</sup>, Cao Xiangdong<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, College of Science of Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China;

<sup>2</sup> Wuhan Hongtuo New Technology Co., Ltd., Wuhan, Hubei 430070, China

**Abstract** Calorific value is a major indicator of the quality of coal. In this study, we use nanosecond, femtosecond, and dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to quantitatively analyze the calorific values of 18 standard coal samples exhibiting different calorific values. The comparison of nanosecond and femtosecond plasma spectra denotes that the femtosecond plasma spectra exhibit less continuous noise and better signal-to-noise ratio when compared with those exhibited by the nanosecond plasma spectra; further, the relative standard deviation of the spectral line intensity is smaller, whereas the stability is higher. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy (fs-LIBS) can obtain high linear fitness of the element content without any baseline correction but it has the disadvantage of weak spectral intensity. We construct a dual-pulse LIBS system using a femtosecond laser as the spectral excitation source and a nanosecond laser for plasma heating. Experiments denote that the dual-pulse LIBS can considerably enhance the emission lines. Finally, we combine nanosecond, femtosecond, and dual-pulse LIBS with the partial least squares (PLS) method to quantitatively determine the calorific values of coal samples. The fitting degrees of the calibration curves ( $R^2$ ) are 0.9553, 0.9897, and 0.9964 for the three aforementioned methods, respectively. The use of dual-pulse LIBS can effectively improve the accuracy of the quantitative analysis of the calorific value of coal.

**Key words** spectroscopy; nanosecond laser; femtosecond laser; laser-induced breakdown spectroscopy; partial least squares method; calorific value

**OCIS codes** 300.6365; 120.4640; 230.2090

收稿日期: 2019-03-14; 修回日期: 2019-04-02; 录用日期: 2019-04-19

\* E-mail: lujingqi@whut.edu.cn; \*\* E-mail: 709008668@qq.com

# 1 引言

燃煤是我国能源结构中的主要能源,热值作为煤质评价的重要指标之一,其定义为单位质量的燃煤完全燃烧所释放出的热量<sup>[1]</sup>。热值通常用于评价燃煤的能源效率,是燃煤分类的重要指标,也是确定燃煤价格的一个主要因素。因此快速且准确地分析燃煤热值是优化火力电厂能源利用效率的极其重要的一个环节。目前,燃煤热值主要采用氧弹量热法测量,该方法操作十分复杂,也无法实现实时在线检测,分析周期很长,通常需要几个小时的测量时间,不能满足电厂实时控制优化燃烧设备的需求,因而一种能实现燃煤快速且准确测量的方法对于火力发电厂来说十分必要。此外,市场上用于燃煤热值快速分析的仪器有基于X射线荧光光谱技术(XRF)<sup>[2]</sup>、瞬发伽马射线中子活化分析技术(PGNAA)<sup>[3]</sup>等,但是这些方法都存在造价高昂、设备体积庞大、结构复杂的缺点,并且具有一定放射性,对现场操作人员的身体健康存在潜在的威胁和安全隐患。激光诱导击穿光谱技术(LIBS)作为一种新兴的光谱分析技术,具有检测方便、速度快、制样简单、多元素实时在线检测等优势,被广泛应用于环境监测、生物医学、矿产探测、文物考古、食品安全等领域,具有较大实用价值和巨大潜能<sup>[4]</sup>。因而,国内外许多学者将激光诱导击穿光谱技术用于燃煤热值的定量分析。研究人员通过激光诱导击穿光谱技术测得燃煤的光谱,再根据燃煤的物理化学性质,建立了燃煤中元素特征谱线强度与热值之间关系的分析模型,其中内标法<sup>[5]</sup>、多元线性回归法<sup>[6]</sup>、偏最小二乘(PLS)法<sup>[7-8]</sup>、神经网络法<sup>[9-11]</sup>等方法是比较常见和热门的分析模型。

激光诱导击穿光谱的基本原理如下:高能脉冲激光通过聚焦透镜聚焦到待测样品表面,辐照区域迅速吸收激光能量进而发生电离产生高温、高密度的等离子体,等离子体弛豫过程中发出的特征谱线被光谱仪收集,可通过谱线的强度来标定样品中的元素及其含量。根据激光诱导击穿光谱技术使用的激发光源可将其分为纳秒激光诱导击穿光谱技术(ns-LIBS)和飞秒激光诱导击穿光谱技术(fs-LIBS)。伴随着激光器和光谱仪的发展,ns-LIBS得到了快速发展,然而其仍存在着几大缺陷:相比于传统成熟的元素含量测量方法,激光诱导击穿光谱技术由于受激光强度波动和聚焦光斑大小的影响,测

量精度较低且重复性差;又因为纳秒激光器的脉宽较宽,容易形成等离子体屏蔽现象<sup>[12]</sup>,即等离子体中的电子会吸收激光能量而使后续激光能量不能传递给靶材,导致光谱的信噪比降低。除此之外,采用激光诱导击穿光谱技术测量燃煤等成分复杂的样品时,各元素谱线相互干扰严重,光谱具有较高的连续背景噪声,降低了样品定量分析的精度<sup>[13]</sup>。为了提高激光诱导击穿光谱技术的测量精度和可重复性,国内外研究人员进行了大量的工作:文献<sup>[14-15]</sup>采用再加热激光诱导击穿光谱技术,利用两束纳秒激光器对样品进行激发,提高了特征谱线的强度;文献<sup>[16]</sup>基于腔体限域法利用不同材料制成的各种形状的腔体对样品表面产生的等离子体进行约束,使等离子体的存活时间更长,达到了增强光谱信号的目的。

相比于纳秒激光,飞秒激光具有更窄的脉宽,因而与样品的作用时间极短,样品辐射区直接汽化,无融化过程,样品表面快速电离产生等离子体,避免了等离子体屏蔽现象的产生,且等离子体寿命较短,温度下降得更快,连续背景噪声较小,可实现无延迟探测。此外,将飞秒激光作为激发光源抑制了热效应,样品表面的熔蚀面积小,可以减小对样品的损坏。然而,由于飞秒激光与样品的作用时间较短,等离子体体积较小,光谱仪得到的谱线强度比纳秒激光器要弱得多,从而造成了谱线分辨困难,探测灵敏度降低。这也极大地限制了fs-LIBS的应用。目前,fs-LIBS多用于金属样品的检测,利用该技术对燃煤的检测尚未见公开报道。为了提高fs-LIBS的谱线强度,多种光谱信号增强方法被提了出来,如双飞秒激光诱导击穿光谱技术<sup>[17]</sup>、磁约束飞秒激光诱导击穿光谱技术<sup>[18]</sup>。

本文分别用纳秒和飞秒激光器组成的LIBS系统对18组标准煤样进行实验,对比分析煤样ns-LIBS与fs-LIBS的区别以及定量分析的精度差别。为了进一步提高光谱的信噪比,提高定量分析的精度,利用飞秒激光器对煤样进行等离子体激发,采用纳秒激光器与飞秒激光正交的方式对等离子体进行再加热即双脉冲激光诱导击穿光谱法(DP-LIBS),获得了煤样光谱,并结合偏最小二乘法对热值进行定量分析。

## 2 实验部分

### 2.1 实验装置

实验装置如图1所示。实验中使用的纳秒激光

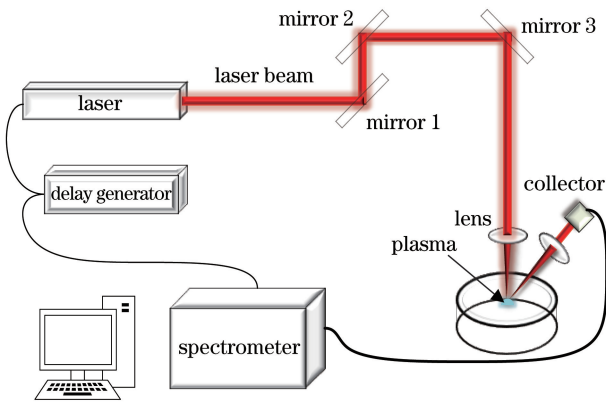


图 1 单脉冲激光诱导击穿光谱实验装置结构示意图  
Fig. 1 Structural diagram of single pulse LIBS setup

器为 Dawa-300 型灯泵浦电光调 Q 纳秒 Nd:YAG 激光器,其中心波长为 1064 nm,频率设置为 10 Hz,脉冲宽度小于 7 ns,输出能量为 0~300 mJ 且不稳定性小于 1%。飞秒激光光源采用武汉虹拓新技术公司研制的光纤飞秒激光器,其中心波长为 1030 nm,脉冲宽度为 800 fs,最大输出脉冲能量为 1 mJ。纳秒、飞秒激光器聚焦后的焦斑直径分别为 800 μm 和 100 μm。为了使激光能量密度基本保持一致,将纳秒激光脉冲能量设置为 64 mJ,飞秒激光脉冲能量设置为 1 mJ。光谱仪由 Kymera 328i 型光栅分光仪和 iStar DH334 型增强电荷耦合元件 (ICCD) 组成。激光与光谱仪的时序由数字延迟控制器 DG645 控制,可精确到皮秒量级。

在纳秒或飞秒单脉冲激光诱导击穿光谱实验中,激光经由焦距为 50 mm 的平凸石英聚焦透镜聚焦在样品表面,等离子体辐射光以 45°角通过焦距

表 1 实验所用标准煤样中的 C 元素质量分数和热值

Table 1 Carbon mass fraction and calorific value of standard coal samples

Sample No.	Mass fraction of C / %	Calorific value / (MJ · kg <sup>-1</sup> )	Sample No.	Mass fraction of C / %	Calorific value / (MJ · kg <sup>-1</sup> )
1	79.70	31.23	10	57.82	22.45
2	76.21	30.00	11	56.15	21.64
3	81.44	31.74	12	18.43	7.60
4	78.08	30.28	13	5.80	2.28
5	81.45	31.86	14	78.30	31.29
6	78.58	32.60	15	82.30	32.16
7	79.60	31.50	16	79.77	31.09
8	49.30	19.42	17	76.57	29.90
9	67.08	26.95	18	80.79	31.50

### 2.3 定量分析特征谱线的选择

燃煤热值的定量分析不仅要关注变量之间的相关性,还需要考虑所选元素谱线的物理意义<sup>[8]</sup>。燃煤中的有机物主要含有 C、H、O 等元素,在燃烧时

为 8 mm 的平凸石英聚焦透镜耦合进光纤并被传输到光谱仪中,光谱仪与计算机连接,可通过光谱分析软件显示光谱信息,并能够进行初步的暗电流噪声扣除。

双脉冲实验装置如图 2 所示。实验采用飞秒激光对样品进行等离子体的激发,以及纳秒激光器与飞秒激光器正交对等离子进行加热的方法,由数字延迟控制器 DG645 控制两者之间的延迟时间。

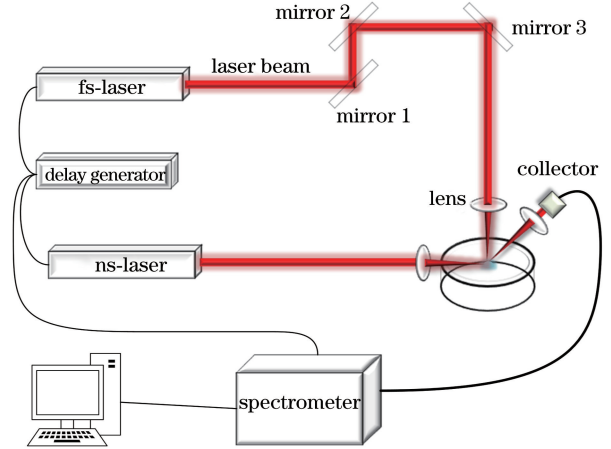


图 2 双脉冲激光诱导击穿光谱实验装置示意图  
Fig. 2 Structural diagram of double pulse LIBS setup

### 2.2 样品制备

采用济南众标科技有限公司生产的 18 组标准煤样作为样品。为了避免煤粉颗粒大小不同、密度不均以及表面不平整等因素引起的测量误差,称取同等质量的煤样,利用手动压片机在 20 MPa 压力下将其压制成直径为 40 mm 的煤饼,各组煤样中 C 元素的质量分数和热值如表 1 所示。

会产生大量的热,无机物以及灰分中的主量元素也会对热值的预测有一定影响。最终选取 10 个元素以及 CN 和 C<sub>2</sub> 分子的一级电离谱线强度作为输入变量,偏最小二乘法输入波段信息如表 2 所示。

表2 偏最小二乘法定量分析输入的谱线信息

Table 2 Emission line of input parameter for quantitative analysis based on PLS

Element	Emission line /nm	Input emission /nm	Element	Emission line /nm	Input emission /nm
C	247.84	247.65-248.15	Si	288.13	288.02-285.54
Mg	285.17	285.00-285.52	Al	309.27	309.00-309.50
Ti	334.92	334.80-335.10	Fe	393.36	393.03-393.56
CN	388.28	387.44-388.48	Ca	422.69	422.42-422.90
C <sub>2</sub>	516.37	516.21-516.73	Na	589.72	589.52-589.91
H	656.22	653.00-659.78	O	777.34	776.47-777.88

## 3 结果与分析

### 3.1 ns-LIBS、fs-LIBS 信号的对比

纳秒激光诱导产生的等离子体的存活时间一般在  $\mu\text{s}$  量级,而飞秒激光诱导产生的等离子体的存活时间较短,一般在 ns 量级<sup>[19]</sup>,因而在 ns-LIBS 和 fs-LIBS 系统中的最佳延迟时间也不同,实验以最佳谱线信噪比为选择标准来优化实验参数,分别利用 ns-LIBS(延迟时间为 1.5  $\mu\text{s}$ ,积分时间为 100 ns)和 fs-LIBS(延迟时间为 100 ns,积分时间为 100 ns)对燃煤样品进行实验,获得的光谱如图 3 所示。图中分别标注出了 C、Mg、Si 等 12 个用于热值定标的元素

谱线特征峰,可以看出 fs-LIBS 获得的光谱相对于 ns-LIBS 获得的光谱具有更小的连续背景谱,这也是 fs-LIBS 的优势之一,这一结果与文献[17]得到的结论一致。此外还可以看出,fs-LIBS 得到的光谱更加丰富,紫外波段的谱线更加显著。但在对燃煤的检测实验中,fs-LIBS 获得的信号谱强度较低,这使得部分元素的信号谱被连续背景谱所掩盖,如图 3(b)中 Ti 元素的谱线。在 fs-LIBS 获得的光谱中,H、O 元素谱线的信噪比较 ns-LIBS 明显降低,这可能是由于纳秒激光器的能量密度较高,激发了空气中的 H、O 元素,从而使得这两种元素谱线的强度增加。

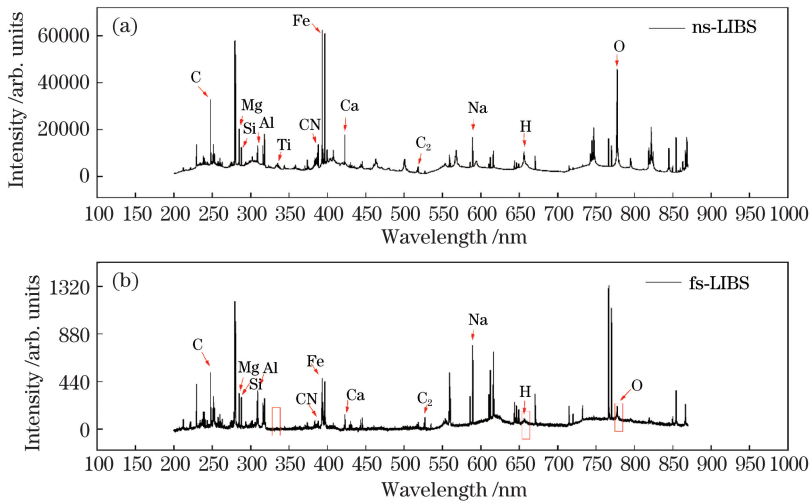


图3 燃煤样品的光谱图。(a) ns-LIBS;(b) fs-LIBS

Fig. 3 Spectrograms of coal samples. (a) ns-LIBS; (b) fs-LIBS

由于激光与样品作用的微观机理比较复杂,产生的等离子体不仅与激光能量、波长、偏振态、激光在样品表面的离焦深度有关,还会受到样品特性以及环境气体的影响,因而在测量等离子体谱线时发与发之间的差异往往较大,导致测量结果不准确,这也是目前激光诱导击穿光谱技术的缺点之一。实验以 C(I) 247.84 nm 的峰值强度作为分析对象,分别记录 ns-LIBS 和 fs-LIBS 系统 50 个单脉冲谱线峰值强度,并作散点图,结果如图 4 所示。记录了

18 组煤样中 C 元素的 50 个单脉冲谱线的峰值强度,并计算了其相对标准偏差(RSD)。相对标准偏差是反映数据离散程度的指标之一,其值越小,表明离散程度越小,稳定性越高;反之则说明数据的稳定性差。在其他实验条件一致的情况下,ns-LIBS 的相对标准偏差在 10%~15%之间,而 fs-LIBS 的相对标准则在 6%~10%之间,可见 fs-LIBS 的等离子体光谱更加稳定。造成这一结果的原因一方面是高能量的纳秒系统采用的是氙灯泵浦,脉冲能量不稳

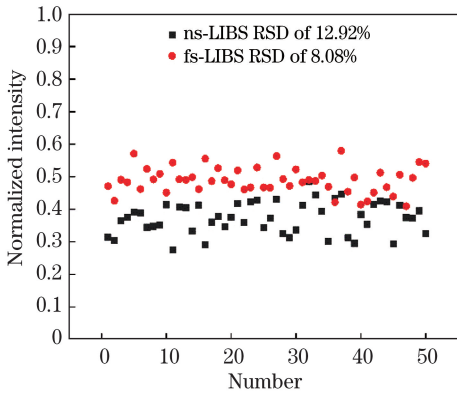


图4 C元素归一化谱线强度散点图

Fig. 4 Scatter plot of normalized emission intensity of C

定,飞秒激光器的脉冲能量虽弱,但脉冲能量更稳定;另一方面则是飞秒激光器的烧蚀效率更高且无热效应,使得光谱信号更加稳定。

### 3.2 元素含量的检测

以C(I)247.84 nm单个元素含量的测量为例,其

含量的计算公式可以表示为

$$y = ax + b, \quad (1)$$

式中: $x$ 为C元素谱线的峰值强度; $y$ 为C元素的质量分数; $a$ 、 $b$ 为定标参数。

单次脉冲光谱谱线峰值强度的差异较大,这会导致定量分析的精度变差,因而在定量分析时光谱谱线取20个脉冲的平均值,每个样品测得了50个光谱图,剔除异常数据后再求平均。ns-LIBS获得的C谱线强度与含量的关系如图5(a)所示,由于受到基体效应和自吸收效应等因素的影响,线性关系较差。采用Origin软件自带的非对称最小二乘平滑算法<sup>[20]</sup>对光谱图进行基线校正后,校正后的定标曲线图如图5(b)所示,可见,线性拟合度有了较大改善。而fs-LIBS无需进行光谱校正即可获得较高的拟合度线性拟合度,如图5(c),说明fs-LIBS在元素分析时具有更高的精度,无需对光谱进行校正。

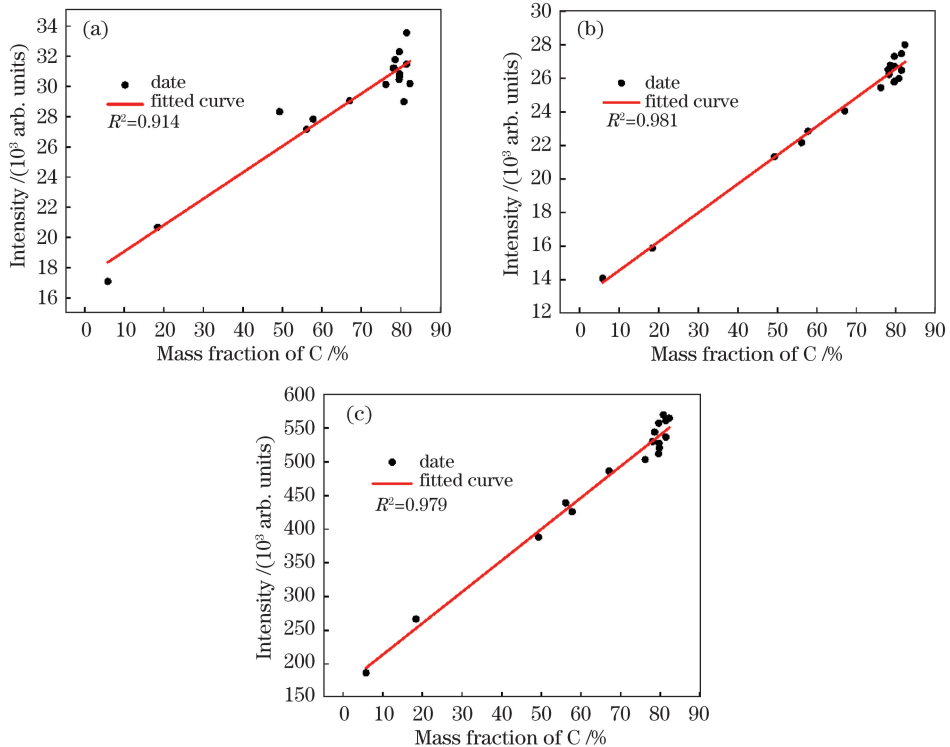


图5 C元素含量的线性拟合。(a) ns-LIBS;(b)校正后的 ns-LIBS;(c) fs-LIBS

Fig. 5 Linear fitting of C content. (a) ns-LIBS; (b) ns-LIBS after correction; (c) fs-LIBS

### 3.3 双脉冲谱线增强

相比于 ns-LIBS, fs-LIBS 有着诸多优势,但由于飞秒激光的作用时间短,等离子体体积较小,光谱强度要比纳秒激光弱得多,导致谱线分辨困难,甚至有些谱线被淹没在连续背景中,影响热值定量分析的精度。双脉冲激光诱导击穿光谱<sup>[21-22]</sup>已

经被证实是增强激光诱导击穿光谱信号的有效办法。为有效增强 fs-LIBS 的信号,采用正交双脉冲的方法进行实验,并对实验参数进行优化,采用飞秒激光器激发(脉冲能量为 1 mJ),采用纳秒激光器(脉冲能量为 64 mJ)对等离子体进行正交加热,数字延迟控制器控制两者之间的延迟为 100 ps,光

谱仪延迟时间为 $1.5\ \mu\text{s}$ ,积分时间为 $100\ \text{ns}$ 。飞秒单脉冲 LIBS 与飞秒、纳秒双脉冲 LIBS 的燃煤光谱如图 6 所示,可以看到 DP-LIBS 显著提高了信

号光谱的强度,较 fs-LIBS 的信号提高了 5 倍以上,fs-LIBS 中被连续背景谱掩盖的谱线也可以被检测到,如 Ti 元素谱线。

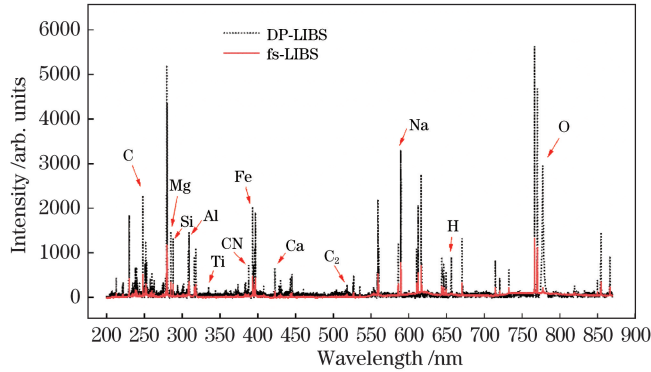


图 6 飞秒激光与双脉冲激光诱导的光谱图

Fig. 6 Femtosecond laser and dual-pulse laser induced spectrogram

### 3.4 热值的定量分析

燃煤热值主要来源于其有机物燃烧时产生的热量,另外煤中的水分和灰分也会吸收掉部分热量,从而影响热值的预测。由于激光诱导击穿光谱的强度与元素的含量之间存在线性关系,因而将有机物中的主量

元素 C、H、O 和微量元素 Si、Mg、Al 等 20 个元素的谱线强度作为输入变量,利用偏最小二乘法预测模型建立元素谱线强度和热值之间的多元线性回归分析,实现对热值的定量分析。经过光谱预处理后的 ns-LIBS、fs-LIBS 以及 DP-LIBS 燃煤热值定标曲线如图 7 所示。

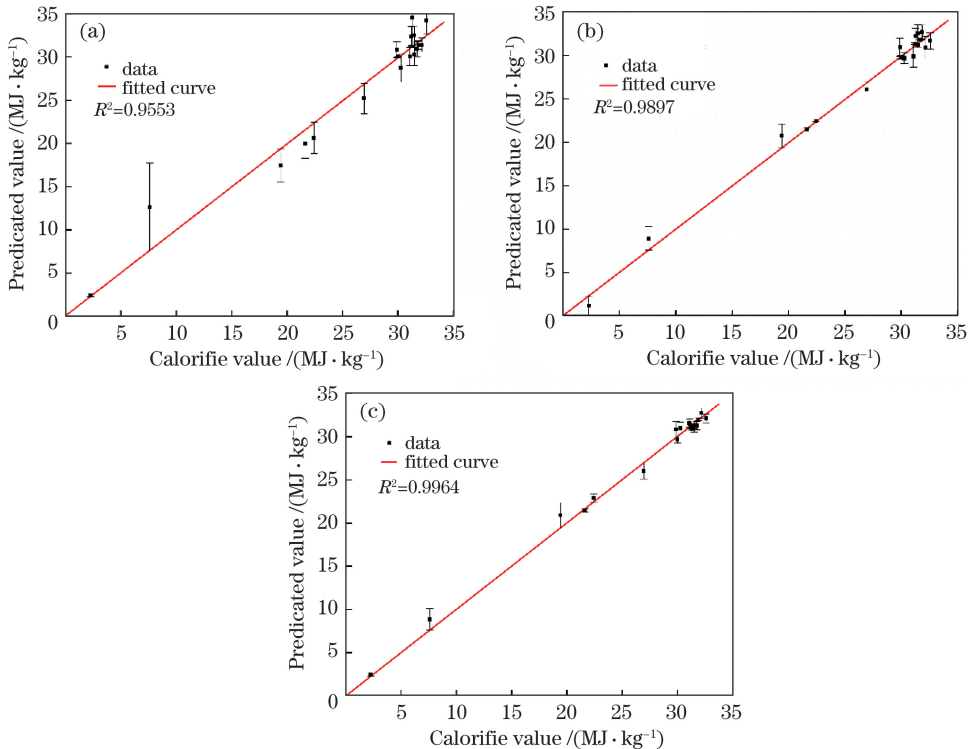


图 7 偏最小二乘法对热值的预测结果。(a) ns-LIBS;(b) fs-LIBS;(c) DP-LIBS

Fig. 7 Predicted calorific value by PLS. (a) ns-LIBS; (b) fs-LIBS; (c) DP-LIBS

根据定标结果可知, ns-LIBS、fs-LIBS 以及 DP-LIBS 的定标曲线拟合度  $R^2$  分别为 0.9553、0.9897、0.9964。可见:相比于 ns-LIBS,fs-LIBS 具有更高的精度,但仍存在光谱强度较弱、部分信号

谱线被连续背景谱掩盖的问题;DP-LIBS 能有效提高 fs-LIBS 的谱线强度,进一步提高燃煤热值定标的精度,能够满足对燃煤热值定量分析的精度要求。

## 4 结 论

本文分别采用 ns-LIBS、fs-LIBS 以及 DP-LIBS 对 18 组标准煤样进行研究,结果表明, fs-LIBS 较 ns-LIBS 具有更小的连续背景噪声,单发脉冲光谱强度的相对标准偏差更小,说明该技术的稳定性更高,可重复性更好。对煤光谱中主量元素 C(I) 247.84 nm 的谱线峰值强度与含量进行拟合后发现, ns-LIBS 未进行基线校正时的线性关系较差,而 fs-LIBS 则无需校正处理即可获得较高的线性关系。最后结合偏最小二乘法进行定量分析, ns-LIBS、fs-LIBS 以及 DP-LIBS 的热值定标曲线拟合度  $R^2$  分别为 0.9553、0.9897、0.9964,说明 fs-LIBS 较 ns-LIBS 有更高的预测精度,且 DP-LIBS 能进一步提高燃煤热值定量分析的精度。

## 参 考 文 献

- [1] Mott R A, Spooner C E. The calorific value of carbon in coal: the Dulong relationship [J]. *Fuel*, 1940, 19(226): 242-251.
- [2] Wang Z, Dong F Z, Zhou W D. A rising force for the world-wide development of laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Plasma Science and Technology*, 2015, 17(8): 617-620.
- [3] Borsaru M, Biggs M, Nichols W, *et al.* The application of prompt-gamma neutron activation analysis to borehole logging for coal [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2001, 54(2): 335-343.
- [4] Chen N, Liu Y X, Du S Z, *et al.* Research progress in applications of nanosecond and femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(5): 050003.  
陈娜, 刘尧香, 杜盛喆, 等. 纳秒、飞秒激光诱导击穿光谱技术的应用研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(5): 050003.
- [5] Ding Y, Xiong X, Zhao X Q. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy of P and S in steel sample based on internal standard method [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, 47(8): 0847011.  
丁宇, 熊雄, 赵兴强. 基于内标法的钢铁中硫和磷激光诱导击穿光谱定量分析 [J]. *光子学报*, 2018, 47(8): 0847011.
- [6] Dong M R, Lu J D, Yao S C, *et al.* Quantitative analysis of carbon content in coal with multivariate calibration by LIBS [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2012, 33(1): 175-179.  
董美蓉, 陆继东, 姚顺春, 等. 基于多元定标法的煤

粉碳元素 LIBS 定量分析 [J]. *工程热物理论*, 2012, 33(1): 175-179.

- [7] Yang H, Huang L, Liu M H, *et al.* Detection of cadmium in navel orange by laser induced breakdown spectroscopy combined with moving window partial least square [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(8): 083002.  
杨晖, 黄林, 刘木华, 等. 激光诱导击穿光谱结合移动窗口偏最小二乘对脐橙中重金属 Cd 的检测 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(8): 083002.
- [8] 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.
- [9] Shen Q M, Zhou W D, Li K X. Quantative elemental analysis using laser induced breakdown spectroscopy and neuro-genetic approach [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(3): 0315001.  
沈沁梅, 周卫东, 李科学. 基于遗传神经网络的激光诱导击穿光谱元素定量分析技术 [J]. *中国激光*, 2011, 38(3): 0315001.
- [10] Li Y S, Lu W Y, Zhao J B, *et al.* Detection of caloric value of coal using laser-induced breakdown spectroscopy combined with BP neural networks [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(8): 2575-2579.  
李越胜, 卢伟业, 赵静波, 等. 基于 BP 神经网络和激光诱导击穿光谱的燃煤热值快速测量方法研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(8): 2575-2579.
- [11] Lu Z M, Mo J H, Yao S C, *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.
- [12] Mao X L, Bol' Shakov A A, Choi I, *et al.* Laser ablation molecular isotopic spectrometry: strontium and its isotopes [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011, 66(11/12): 767-775.
- [13] Pan J. Reseach on detection of industrial coal quality analysis based on LIBS [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.  
樊炬. 基于激光诱导击穿光谱的煤质工业分析研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [14] Nicolodelli G, Senesi G S, Ranulfi A C, *et al.* Double-pulse laser induced breakdown spectroscopy in orthogonal beam geometry to enhance line emission intensity from agricultural samples [J]. *Microchemical Journal*, 2017, 133: 272-278.

- [15] Wang J M, Zheng H J, Zheng P C, *et al.* Spectral characteristics of *Coptis chinensis* plasma induced by orthogonal re-heating double-pulse laser[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(7): 0702006.  
王金梅, 郑慧娟, 郑培超, 等. 正交再加热双脉冲激光诱导黄连等离子体的光谱特性[J]. 中国激光, 2018, 45(7): 0702006.
- [16] Li X W, Yin H L, Wang Z, *et al.* Quantitative carbon analysis in coal by combining data processing and spatial confinement in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2015, 111: 102-107.
- [17] de Giacomo A, Dell'Aglio M, Santagata A, *et al.* Early stage emission spectroscopy study of metallic titanium plasma induced in air by femtosecond- and nanosecond-laser pulses [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005, 60(7/8): 935-947.
- [18] Margetic V, Pakulev A, Stockhaus A, *et al.* A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2000, 55(11): 1771-1785.
- [19] Gurevich E L, Hergenröder R. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy: physics, applications, and perspectives [J]. Applied Spectroscopy, 2007, 61(10): 233A-242A.
- [20] Jiang A, Peng J T, Xie Q W, *et al.* An improved asymmetric least squares baseline correction algorithm [J]. Computers and Applied Chemistry, 2012, 29(5): 537-540.  
姜安, 彭江涛, 谢启伟, 等. 一种改进的非对称最小二乘基线校正算法[J]. 计算机与应用化学, 2012, 29(5): 537-540.
- [21] Elnasharty I Y, Doucet F R, Gravel J F Y, *et al.* Double-pulse LIBS combining short and long nanosecond pulses in the microjoule range [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29(9): 1660-1666.
- [22] Wu J, Wu Y J, Fan S, *et al.* Signal stability of collinear double pulse laser induced breakdown spectroscopy combining with auto-focusing system [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(7): 0711003.  
武进, 吴跃进, 范爽, 等. 结合自动聚焦系统的共线双脉冲激光诱导击穿光谱信号稳定性研究[J]. 中国激光, 2018, 45(7): 0711003.