

激光与光电子学进展

基于发射光谱分析介质阻挡放电固氮路径

朱敏琛, 王方全, 夏维东*

中国科学技术大学工程科学学院, 安徽 合肥 230027

摘要 针对微通道气液两相介质阻挡放电(DBD)固氮反应路径研究需求,提出一种基于发射光谱诊断DBD特征参数的方法。根据气液两相DBD固氮实验结果,进一步利用测得的发射光谱获取DBD等离子体有关特性参数和活性粒子成分等信息,深入分析DBD固氮反应路径。实验结果表明,该DBD发射光谱诊断方法可在DBD固氮反应过程中准确测定 N_2 的振动温度和转动温度以及活性粒子成分,避免传统侵入式测量手段对DBD固氮反应的影响,为气液两相DBD固氮反应路径研究提供一种可靠实用的新手段。

关键词 发射光谱;等离子体诊断;介质阻挡放电;固氮反应路径

中图分类号 O433.1;O433.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP231305

Nitrogen Fixation Reaction Path in Gas-Liquid Two-Phase Dielectric Barrier Discharge Using Emission Spectra

Zhu Minchen, Wang Fangquan, Xia Weidong*

School of Engineering Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, Anhui, China

Abstract To study the nitrogen fixation reaction path in micro-channel gas-liquid two-phase dielectric barrier discharge (DBD), we propose a method to determine DBD characteristics using emission spectra. Based on the experimental results obtained for gas-liquid two-phase DBD nitrogen fixation, the characteristic parameters and active particle composition of DBD plasma are derived using the measured emission spectra, facilitating an in-depth analysis of the DBD nitrogen fixation reaction path. The experimental results indicate that the proposed method can accurately determine the vibration temperature, rotation temperature, and active particle composition of N_2 during the DBD nitrogen fixation reaction. This approach circumvents the plausible effects of traditional intrusive measurement methods on the nitrogen fixation reaction of DBD. Therefore, this study offers a novel, reliable, and practical method for investigating the gas-liquid two-phase DBD nitrogen fixation reaction path.

Key words emission spectrum; plasma diagnosis; dielectric barrier discharge; nitrogen fixation reaction path

1 引言

固氮在工业和农业上有着巨大的用途,是全球范围内最重要的工业活动之一。作为人工固氮的主要方法,哈伯工艺自20世纪10年代问世以来一直大规模用于农业和化学工业。然而,哈伯工艺也有其自身无法避免的问题,如高能耗和高排放等^[1]。非热等离子体因其具有高不平衡态、高反应活性的特点,近年来被广泛关注并投入固氮研究中。介质阻挡放电(DBD)等离子体作为一种典型的非热等离子体,其特点是具备很高的电子能量(1~5 eV),而气体温度接近室温^[2]。

DBD放电气体温度低的特点有利于化学平衡向固氮方向转变,通过高能电子驱动反应进行,可有效避免加热气体时产生额外能耗,在固氮领域目前已经成为研究者的关注重点。

目前,DBD固氮研究大都集中在固氮性能分析上^[3-5],其中,等离子体-液体相互作用极其复杂,涉及气相化学、多相物质传递、传质传热、界面反应和液相化学,对于DBD固氮反应路径的分析研究较为缺乏,且分析手段对测量结果存在系统影响。当前常用的DBD等离子体参数诊断方法有探针法、微波法等:探针法需要侵入DBD等离子体内部,干扰流场信息;微

收稿日期: 2023-05-15; 修回日期: 2023-06-01; 录用日期: 2023-06-08; 网络首发日期: 2023-07-12

基金项目: 国家自然科学基金(12035015)、中央高校基本科研业务费专项资金资助

通信作者: *xiawd@ustc.edu.cn

波法响应速度慢,不满足 DBD 等离子体固氮反应测定需求。为了避免测量手段对气液两相 DBD 固氮反应的影响,发射光谱法(OES)是一种非侵入性的等离子体分析方法,可用于识别等离子体中的粒子种类^[6-8]。在 DBD 放电发生后,放电间隙中会形成微放电通道,自由电子能在放电通道中获得电场能从而成为高能电子,这些高能电子会与气体分子或其他原子分子发生非弹性碰撞,从而激发离解气体分子,并生成活性物质。通过分析这些活性物质产生的发射光谱,可以得到关于等离子体中的活性物质种类、浓度、温度等信息,而无需对等离子体进行侵入性的诊断手段,如取样或干预等操作。相比较侵入式诊断手段而言,发射光谱诊断技术对等离子体不存在干扰等问题,在研究 DBD 气液两相固氮路径方面具有很大优势。

2 实验装置与诊断方法

2.1 固氮发生实验装置

DBD 气液两相放电实验装置如图 1 所示,本实验固氮发生器采用同轴式电极结构,整体由钨棒和石英玻璃管组成。钨棒的直径为 3 mm,作为内电极,石英管的外径为 6 mm,内径为 4 mm,在石英管的外侧采用 0.5 mm 厚的铜箔包裹作为外电极,包裹长度为 16 cm,放电间隙为 500 μm,同时利用三通接头将此石英管与另外的 T 型石英管(用于产生稳定的气泡流)相连接。本实验采用蠕动泵作为气液两相流体驱动源,同时使用蠕动泵对收集瓶里面的去离子水进行循环,该方法不仅节约了实验成本,还确保了实验的稳定性。最后在收集瓶后面增添一个浓度为 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液进行尾气吸收。

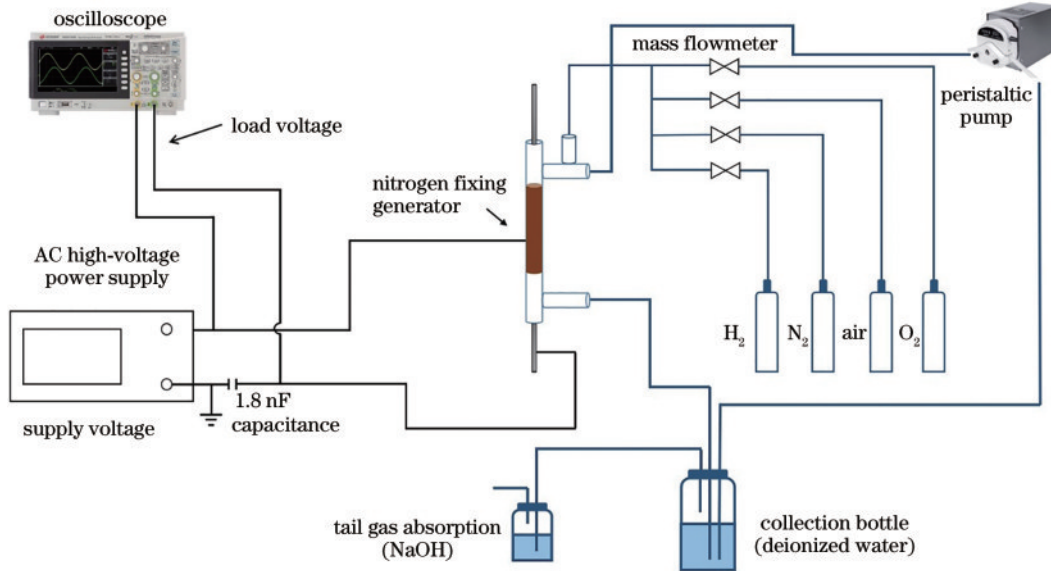


图 1 DBD 气液两相固氮实验系统图

Fig. 1 DBD gas-liquid two-phase nitrogen fixation experimental system diagram

实验中使用的低温等离子电源 CTP2000K,是正弦高压电源,输出的电压幅值范围在 0~30 kV,通过示波器记录放电时电压、电流信号,使用高压电压探头和电流探头分别对电压和电流数据进行采集,其中,电压信号采集使用的是 1000:1 的高压探头,电流信号采集使用 50 Ω 的取样电阻对放电装置进行采样。使用 1.8 nF 的薄膜电容测量放电电荷,利用 Lissajous 积分法^[9]计算放电功率,放电功率计算公式如下:

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T UI dt = \frac{C}{T} \int_0^T U dU = fCA, \quad (1)$$

式中: T 为放电的周期(s); C 为测量放电电荷的电容,为 1.8 nF; f 为频率(kHz); A 为 Lissajous 积分图面积; P 为功率(W); t 为实验时间。

样品中 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 等 3 种离子浓度分别采用氨基磺酸分光光度法、重氮偶合分光光度法、纳氏试剂

分光光度法用紫外-可见光分光光度计测得,换算之后可得到总氮质量浓度(C_{TNC}),单位为 μg/mL。本实验中去离子循环水的体积 V 为 100 mL,实验时间 t 为 0.5 h,通过固氮能效(E)表征固氮所需要的能量,单位为 g/(kW·h),其表达式为

$$E = \frac{C_{\text{TNC}} \times V}{Pt}. \quad (2)$$

实验中,每个工况重复 3 次及以上的实验取其平均值来减小实验误差,同时实验结果可能受到紫外-可见光分光计检测离子浓度时的仪器误差影响。

2.2 发射光谱诊断系统

利用发射光谱测定 DBD 气液两相固氮过程中产生的活性粒子和氮气分子的振动温度和转动温度。发射光谱诊断系统采用 Princeton 公司的三光栅光谱仪,型号为 Acton SP2750,可扫描波长范围为 180~

900 nm,分辨率为 0.03 nm,配合 ICCD,具有 2048 pixel×2448 pixel 的图像分辨率。实验中选取 1200 g/mm 光栅,波长范围选取 300~900 nm。

实验搭建的发射光谱平台如图 2 所示,为了更好地利用发射光谱对 DBD 固氮系统进行诊断,将外部铜箔电极沿石英管轴线圆周方向包裹 230°,留有未包裹区域便于发射光谱测量,包裹长度为 16 cm,其他与上述 2.1 节中所设计的固氮发生器装置保持一致。透镜正对 DBD 固氮反应器未被铜箔包裹的石英管侧面,透

镜直径为 5 mm,焦距为 12.5 mm,将透镜放置在距离 DBD 反应器 25 mm 处,在 DBD 反应器另外一侧放置光屏,能够观察到光屏上呈现倒立缩小的实像,调节透镜、光屏的位置,使三者保持同一高度。此时,将光屏换成光纤阵列,光纤阵列为直径 2 mm 的圆柱,其上有 7 根光纤,每根光纤直径 0.2 mm,并排成一条直线,光纤经过固定放置在三维位移平台上,可以调节位移平台,使得成像被光纤接受,光纤另外一段连接到狭缝处,经过光谱仪被相机接受。

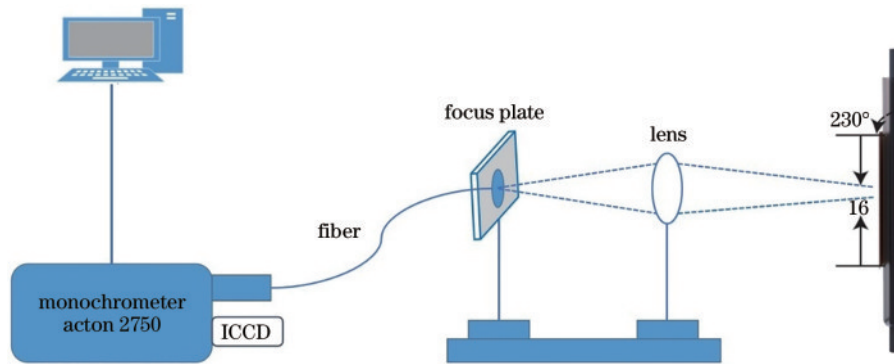


图 2 发射光谱诊断示意图

Fig. 2 Schematic diagram of emission spectrum diagnosis

2.3 实验工况

在不同气液比下 DBD 固氮实验的具体工况如表 1 所示。

表 1 气液比固氮实验工况
Table 1 Experimental conditions of gas-liquid ratio nitrogen fixation

Parameter	Value
Gas liquid ratio	1:2~5:1
Total flow rate / (mL·min ⁻¹)	6
Voltage of discharge /kV	20
Frequency of discharge /kHz	13
Volume of deionized water /mL	100
Time of discharge /h	0.5

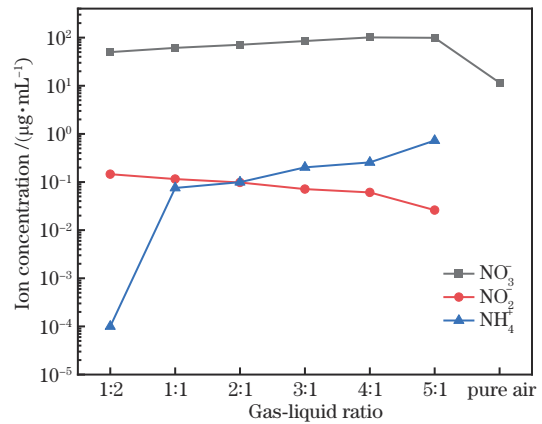


图 3 气液比与离子质量浓度(NO₃⁻、NO₂⁻、NH₄⁺)的关系图

Fig. 3 Relationship between gas-liquid ratio and ion mass concentration (NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺)

3 实验结果与分析

3.1 固氮性能及液相产物的分析

图 3 为不同气液比下 NO₃⁻、NO₂⁻、NH₄⁺ 等 3 种离子质量浓度变化关系。从图中可以看出,NO₃⁻ 的质量浓度远高于 NO₂⁻、NH₄⁺ 的质量浓度,NO₃⁻ 的选择性高于 95%,说明 DBD 放电的主要产物是 HNO₃。同时在气液比的范围在 1:2~4:1 时,随着气液比的增加,液体产物中 NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 的质量浓度逐渐上升,中间产物 NO₂⁻ 的质量浓度逐渐下降,说明 DBD 等离子体气液界面的反应逐渐加剧,同时中间产物 NO₂⁻ 逐渐氧化成 NO₃⁻。

将不同气液比以及纯空气(纯气相放电)DBD 放电的固氮质量浓度和固氮能效进行对比,如图 4

所示。

从图 4 可以看出,DBD 气液两相固氮质量浓度和固氮能效远高于纯空气 DBD 固氮,说明在 DBD 等离子体放电区域引入 H₂O 能极大地提高固氮性能。在气液两相 DBD 放电中,随着气液比的增加,固氮质量浓度和固氮能效呈现出先增加后减小的趋势,并在气液比为 4:1 的时候,固氮质量浓度和固氮能效达到最大,分别为 102.464 µg/mL 和 1.625 g/(kW·h)。

3.2 光谱诊断及固氮路径分析

图 5 为气液两相 DBD 固氮系统在 Air-H₂O 体系下 DBD 放电的发射光谱,波长范围为 300~450 nm,图 5(a)是气液比为 1:1 时 DBD 放电发射光谱图,

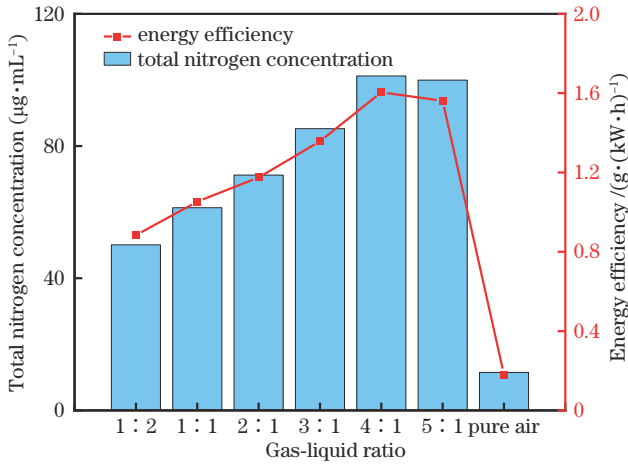


图 4 不同气液比下固氮质量浓度和固氮能效对比图
Fig. 4 Comparison of nitrogen fixation mass concentration and energy efficiency under different gas-liquid ratios

图 5(b)是气液比为 4:1 时 DBD 放电发射光谱图。在光谱图中以 N_2 分子第二正带系 $N_2(C-B)$ 为主, N_2^+ 第一负带系 $N_2^+(B-X)$ 以及羟基谱带 $OH(A-X)$ 也能够观察到。

从图 5 可以清晰地观察到氮气分子的第二正带系 $N_2[C^3\Pi_u(v') \rightarrow B^3\Pi_g(v''), \Delta v = 1, 0, -1, -2, -3]$, 这是 N_2 放电发射光谱的典型谱线^[10], 并且从图 3 可以看出, 该谱带的强度较高, 经常被用于 N_2 振动温度计算。

对比图 5(a) (气液比为 1:1) 和图 5(b) (气液比为

4:1) 可知, 气液比为 4:1 的发射光谱强度高于气液比为 1:1 的发射光谱强度, 直观地说明了在 DBD 放电过程中气液比为 4:1 内部含有的活性氮浓度高于气液比为 1:1 含有的。

除了观测到明显的 N_2 分子第二正带系 $N_2(C-B)$ 之外, 还可以看到 N_2^+ 第一负带系 $B^2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X^2\Sigma_g^+(v'')$ 。 $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ 的能级为 18.7 eV, 由于其能级很高, 所以跃迁谱带强度比较弱。同时 $N_2(C-B)$ 和 $N_2^+(B-X)$ 的谱带还出现了大量重叠。但是在 $N_2^+(B-X)$ 谱带中, 其分支 (0,0) 在 391.4 nm 处的强度较大并且可以和 N_2 分子第二正带系其他分支区分开来。因此, $N_2^+(B-X, 391.4 \text{ nm})$ 分支可被用来计算转动温度^[11-12]。

采用 Boltzmann 斜率法^[13-15] 对氮气发射光谱的第二正带系进行振动温度的计算。对于某一振动谱线, 满足如下关系:

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) = \ln D - \frac{E_u}{k_B T_{exc}}, \quad (3)$$

式中: I 为谱线强度; λ 为对应波长; g 为统计权重; A 为跃迁几率; E_u 为跃迁能级; k_B 为玻尔兹曼常数; T_{exc} 为电子激发温度; $D = N_s(T)/U_s(T)$, D 为常数, $N_s(T)$ 为总粒子数密度, $U_s(T)$ 为配分函数。除谱线强度 I 、电子激发温度 T_{exc} , 其余均能从 NIST 数据库中查询, 选择不同的波长 λ 时, 式 (3) 只有 I 、 T_{exc} 是变量, 以 $\ln(I\lambda/gA)$ 为纵坐标, 跃迁能级 E_u 为横坐标, 对得到的数据点进行拟

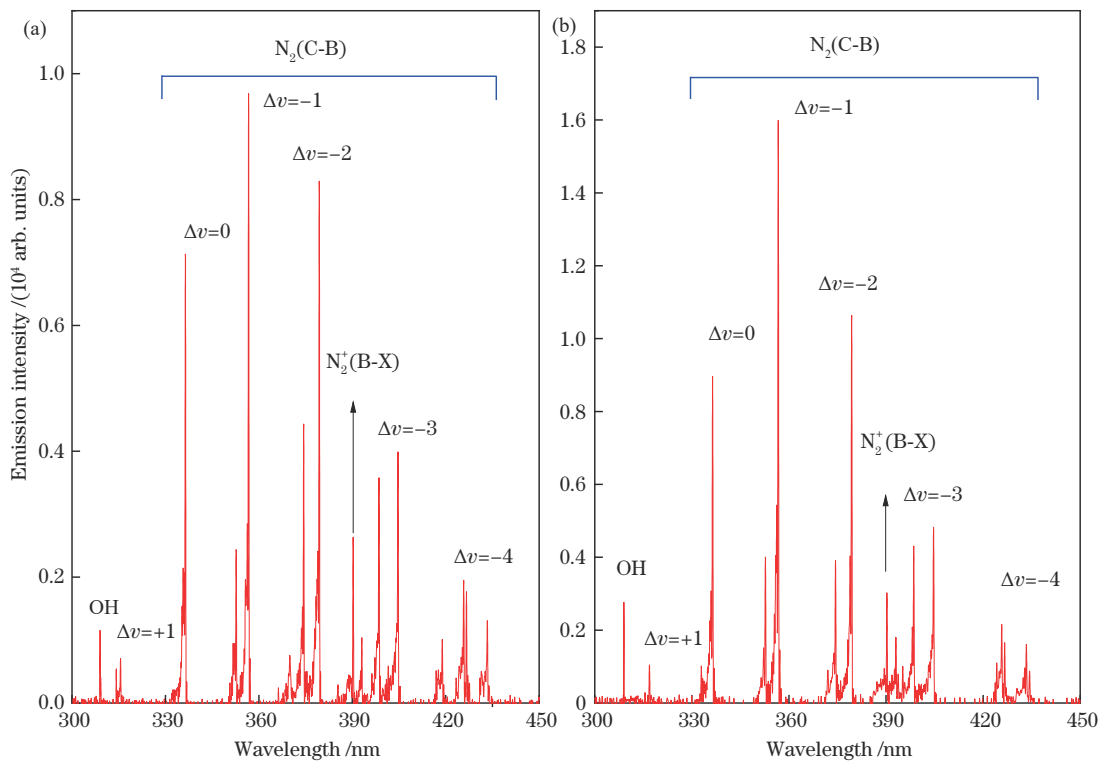


图 5 DBD 固氮系统发射光谱图。(a) 气液比为 1:1 时发射光谱图; (b) 气液比为 4:1 时发射光谱图
Fig. 5 Emission spectra of DBD nitrogen fixing system. (a) Emission spectra when the gas-liquid ratio is 1:1; (b) emission spectra when the gas-liquid ratio is 4:1

合,其斜率为 $-1/k_B T_{exc}$,即可求得振动温度 T_v 。

使用 Lifbase 软件对 N_2^+ 发射光谱的第一负带系进行拟合,并选择 388~392 nm 波长范围内的分支,通过

改变输入 N_2^+ 的转动温度使得拟合谱线与实验光谱能量接近,拟合并计算出等离子体的转动温度。DBD 固氮系统放电的振动温度和转动温度如表 2 所示。

表 2 不同气液比下的 N_2 振动温度、转动温度和总氮质量浓度

Table 2 N_2 vibration temperature, rotation temperature, and total nitrogen mass concentration at different gas-liquid ratios

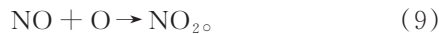
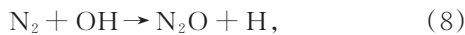
Gas liquid ratio	Vibration temperature /K	Rotational temperature /K	Total nitrogen concentration /($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
1:1	2200	340	61.348
2:1	2310	357	71.199
3:1	2480	368	85.274
4:1	2680	376	101.203
5:1	2800	382	99.951

从表 2 可以看出, N_2 的转动温度 T_r 比 N_2 的振动温度 T_v 低很多,这意味着等离子体产生焦耳热消耗的能量更少,更多的能量被用于通过振动激励解离 N_2 分子。同时随着气液比的增加, T_v/T_r 的比值增大,在一定程度上提高了 DBD 等离子体的不平衡程度,有利于提高等离子体的能量效率,使得固氮反应速率提高。但随着气液比的进一步增大, N_2 转动温度逐步升高,气体温度上升,造成了 DBD 反应器内 H_2O 蒸发以及产物的分解。因此,在 DBD 等离子体输入能量效率提高的情况下,反而出现了 DBD 固氮系统的总氮质量浓度下降、固氮性能也下降的情况。

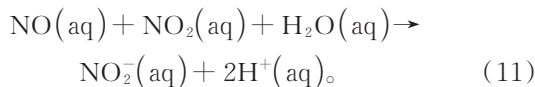
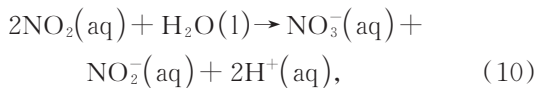
同时在光谱图中 309 nm 处可以观测到羟基 OH 的谱带 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$,这是由于在 DBD 放电区域中引入了 H_2O ,等离子体产生的高能电子有效地将 H_2O 分解为 H 和 OH^[16]:



国内外一些研究报道^[17-18]指出,NO 和 NO_2 是等离子体在气相中的主要产物,这些产物的形成主要遵循 Zeldovich 机制,如式(5)、(6),以及通过 OH 自由基扩展 Zeldovich 机制,如式(7)~(9)。

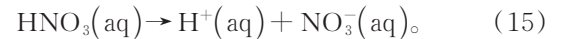
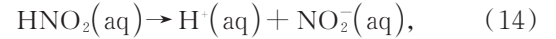
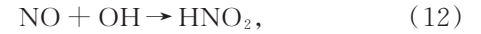


在等离子体气液界面上,虽然气相等离子体当中生成的 NO 和 NO_2 可以直接与水反应生成水中的 NO_2^- 和 NO_3^- ,如式(10)、(11)所示^[19]。但由于 NO 和 NO_2 的亨利定律常数(k_H)都很小,所以这一反应路径并不是生成 NO_2^- 和 NO_3^- 的主要途径。

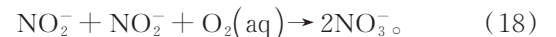


因此,等离子体气相中的 NO 和 NO_2 继续与 OH 自由基反应生成 HNO_2 和 HNO_3 ,如式(12)、(13)所示,然后

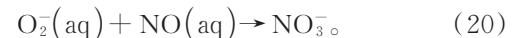
在等离子体气液界面上溶解于去离子水中,如式(14)、(15)所示^[20-21]。由于 HNO_2 ($k_H=4.8 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$)和 HNO_3 ($k_H=2.6 \times 10^4 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$)具有较高的可溶性,因此这也是液相中形成 NO_3^- 的主要途径。



同时,气相 OH 自由基重新结合形成 H_2O_2 ,如式(16)所示。 H_2O_2 的亨利定律常数较高($9.1 \times 10^2 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$),易溶于水,有助于在等离子体处理过程中通过反应将 NO_2^- 快速转化为 NO_3^- ,如式(17)所示^[22]。在液相中活性物质(主要是 H_2O_2 和 O_2 等)的作用下, NO_2^- 在溶液中产生最终氧化生成产物 NO_3^- ,如式(18)所示^[23]。



同时,因为在 DBD 放电反应中有氧气的存在,所以气相等离子体中生成的 NO 和 NO_2 又与氧分子以及激发态的氧分子反应生成 NO_2^- 和 NO_3^- ,如式(19)、(20)所示。



基于以上分析,OH 自由基是由 H_2O 在等离子体作用下形成的,可以与气相中生成的氮氧化物反应,生成 HNO_2 和 HNO_3 。因此,OH 自由基量的多少可以间接反映液相中固氮质量浓度。从图 5 可以看出,气液比为 4:1 时 OH(A-X) 谱带强度高于气液比为 1:1 时的谱带强度,从另一方面证明气液比为 4:1 时液相总固氮质量浓度高。此外,在空气 DBD 放电固氮实验中,检测到少量的 NH_4^+ 离子,主要原因是水在等离子体气液界面产生了 H 原子和 OH 自由基,其中, H 原子可有效地将 N_2 还原为 NH_4^+ ,最后 NH_4^+ 溶于水形成 NH_4NO_3 。

综上所述,在气液两相 DBD 固氮系统中, NO_2^- 和 NO_3^- 主要是在等离子体气体化学反应中产生的,然后通过等离子体气液界面从气相转移到液相,其中,液相

中的 NO_2^- 氧化生成 NO_3^- , 最终液体中固定产物主要为 NO_3^- 。根据上述分析,给出了 DBD- H_2O 相互作用下重要化学过程和固氮形成机理示意图,如图 6 所示。

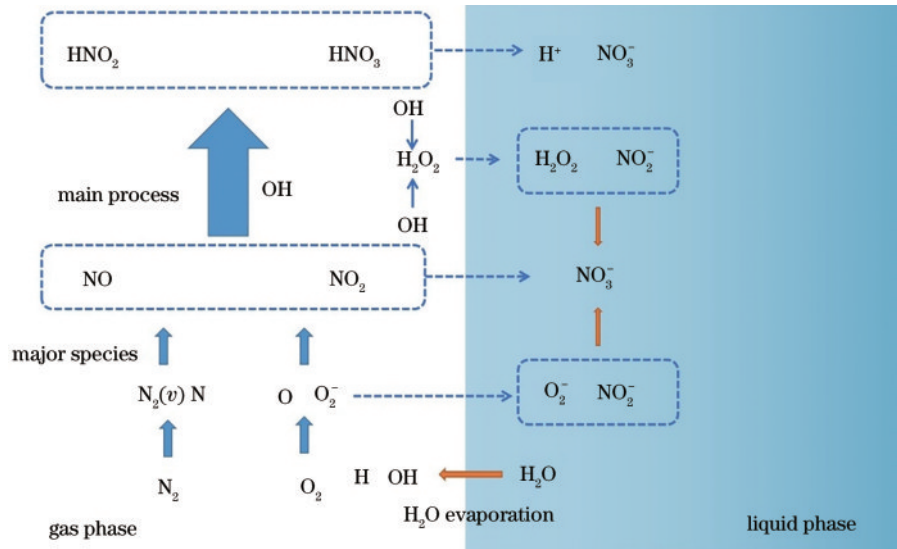


图 6 DBD- H_2O 相互作用下重要化学过程和固氮形成机理示意图

Fig. 6 Schematic diagram of important chemical processes and formation mechanism of nitrogen fixation under DBD- H_2O interaction

4 结 论

针对目前气液两相介质阻挡放电固氮反应路径研究需求,提出一种非侵入式发射光谱诊断 DBD 特征参数的方法。通过微通道气液两相 DBD 系统固氮实验以及发射光谱诊断方法对该 DBD 系统下的固氮路径进行深入分析。DBD 系统固氮实验结果表明,液相产物主要为 HNO_3 , 固氮能效最大可达到 $1.625 \text{ g}/(\text{kW}\cdot\text{h})$ 。发射光谱诊断结果表明,在 DBD 放电中确定存在 N_2 (C-B)、 N_2^+ (B-X) 和 OH (A-X) 等谱带, DBD 等离子体对 N_2 分子具有较强的激发活化作用,能够有效地促进等离子体固氮反应。根据发射光谱可计算出振动温度和转动温度,随着气液比的增加, T_v/T_r 的比值增大, DBD 等离子体的不平衡程度提高,有利于提高等离子体的能量效率,使得固氮反应速率提高。通过建立的发射光谱诊断方法,可在 DBD 固氮反应过程中准确测定 N_2 的振动温度和转动温度以及活性粒子成分,避免侵入式测量手段对 DBD 固氮反应的影响,为 DBD 固氮反应路径研究提供了一种可靠实用的测量手段。

参 考 文 献

- [1] Zhou D J, Zhou R W, Zhou R S, et al. Sustainable ammonia production by non-thermal plasmas: status, mechanisms, and opportunities[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 421(6743): 129544.
- [2] Vandenbroucke A M, Morent R, De Geyter N, et al. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 195: 30-54.
- [3] Rusanov V D, Fridman A A, Sholin G V. The physics of a chemically active plasma with nonequilibrium vibrational excitation of molecules[J]. Soviet Physics Uspekhi, 1981, 24(6): 447-474.
- [4] Cherkasov N, Ibhaddon A O, Fitzpatrick P. A review of the existing and alternative methods for greener nitrogen fixation[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2015, 90: 24-33.
- [5] Chen H, Yuan D K, Wu A J, et al. Review of low-temperature plasma nitrogen fixation technology[J]. Waste Disposal & Sustainable Energy, 2021, 3(3): 201-217.
- [6] 熊明. 氩气放电等离子体特征参数的光谱测量方法[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(17): 1730002. Xiong M. Spectral measurement method of characteristic parameters of argon discharge plasma[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(17): 1730002.
- [7] 杨昆, 陈雷, 程凡翀, 等. 大气压空气滑动弧等离子体发射光谱诊断[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(10): 3006-3011. Yang K, Chen L, Cheng F C, et al. Diagnosis of atmospheric pressure air sliding arc plasma emission spectrum[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(10): 3006-3011.
- [8] 胡璇, 程紫辉, 张树朝, 等. 基体分离-电感耦合等离子体发射光谱法测定赤泥中的稀土氧化物[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(10): 3130-3134. Hu X, Cheng Z H, Zhang S C, et al. Determination of rare earth oxides in red mud by matrix separation-inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(10): 3130-3134.
- [9] Liu K, Xia H T, Yang M H, et al. Insights into

- generation of OH radicals in plasma jets with constant power: the effects of driving voltage and frequency[J]. *Vacuum*, 2022, 198: 110901.
- [10] Zhao Z L, Wang W C, Yang D Z, et al. Nanosecond pulsed array wire-to-wire surface dielectric barrier discharge in atmospheric air: electrical and optical emission spectra characters influenced by quantity of electrodes[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2019, 47(8): 4219-4224.
- [11] Laux C O, Spence T G, Kruger C H, et al. Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2003, 12(2): 125-138.
- [12] Wu A J, Zhang H, Li X D, et al. Determination of spectroscopic temperatures and electron density in rotating gliding arc discharge[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2015, 43(3): 836-845.
- [13] 李永康, 卢景琦, 江冰. 基于激光诱导击穿光谱技术对防晒霜中镉元素检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2023, 60(1): 0130005.
Li Y K, Lu J Q, Jiang B. Detection of cadmium in sunscreen based on laser-induced breakdown spectroscopy technology[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2023, 60(1): 0130005.
- [14] 代玉银, 于丹, 李英华, 等. 不同空间约束壁数对激光诱导铜击穿光谱的影响[J]. *中国激光*, 2022, 49(6): 0611001.
Dai Y Y, Yu D, Li Y H, et al. Effect of different numbers of spatial confinement walls on laser-induced Cu plasma spectra[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(6): 0611001.
- [15] 盛绍辉, 薛博洋, 王章军, 等. 激光透射探针用于液相激光诱导击穿光谱全过程诊断及光谱校正[J]. *激光与光电子学进展*, 2023, 60(7): 0730006.
Sheng S H, Xue B Y, Wang Z J, et al. Overall temporal diagnostic and spectral normalization of liquid phase laser-induced breakdown spectroscopy using laser-beam-transmission probe[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2023, 60(7): 0730006.
- [16] Bruggeman P, Schram D C. On OH production in water containing atmospheric pressure plasmas[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2010, 19(4): 045025.
- [17] Pattyn C, Maira N, Remy A, et al. Potential of N₂/O₂ atmospheric pressure needle-water DC microplasmas for nitrogen fixation: nitrite-free synthesis of nitrates[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(42): 24801-24812.
- [18] Bahnamiri O S, Verheyen C, Snyders R, et al. Nitrogen fixation in pulsed microwave discharge studied by infrared absorption combined with modelling[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2021, 30(6): 065007.
- [19] Tan S P, Piri M. Modeling the solubility of nitrogen dioxide in water using perturbed-chain statistical associating fluid theory[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(45): 16032-16043.
- [20] Toth J R, Abuyazid N H, Lacks D J, et al. A plasma-water droplet reactor for process-intensified, continuous nitrogen fixation at atmospheric pressure[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(39): 14845-14854.
- [21] Abdelaziz A A, Seto T, Abdel-Salam M, et al. Influence of N₂/O₂ mixtures on decomposition of naphthalene in surface dielectric barrier discharge based reactor[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2014, 34(6): 1371-1385.
- [22] Abdelaziz A A, Ishijima T, Osawa N, et al. Quantitative analysis of ozone and nitrogen oxides produced by a low power miniaturized surface dielectric barrier discharge: effect of oxygen content and humidity level[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2019, 39(1): 165-185.
- [23] Kovačević V V, Dojčinović B P, Jović M, et al. Measurement of reactive species generated by dielectric barrier discharge in direct contact with water in different atmospheres[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50(15): 155205.