

# 激光烧蚀脉冲放电激发的土壤等离子体电子数密度和温度的研究

李霞芬 周卫东 钱惠国 李科学

(浙江师范大学信息光学研究所, 浙江 金华 321004)

**摘要** 以激光烧蚀-快脉冲放电激发土壤为例,研究了激光烧蚀-快脉冲放电等离子体技术产生的土壤等离子体的电子数密度和温度。根据实验测得的 Si 原子和离子谱线的强度和萨哈-玻尔兹曼方程,计算了等离子体的电子温度,并从分析 Si I 250.69 nm 谱线的斯塔克展宽中导出了等离子体的电子数密度。与使用同样激光能量激发的激光等离子体相比,激光烧蚀-快脉冲放电激发等离子体的电子数密度和温度都明显增加,与观察到的光谱信号强度是一致的。

**关键词** 光谱学;激光烧蚀-快脉冲放电;土壤;电子温度;电子数密度

中图分类号 O433.4 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.1130001

## Electron Temperature and Density of Soil Plasma Generated by Laser Ablation Fast Pulse Discharge Spectroscopy

Li Xiafen Zhou Weidong Qian Huiguo Li Kexue

(Institute of Information Optics, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

**Abstract** Electron number density and temperature of soil plasma generated by laser ablation-fast pulse discharge plasma spectroscopic (LA-FPDPS) technique are studied. The experimentally measured line intensities of atomic and ionic states of silicon are used for electron temperature calculation from the Saha-Boltzmann equation. The electron number density is determined by using the Stark broadening of silicon 250.69 nm line emitted by the plasma. In comparison to the laser-produced plasma using the same laser energy, there is a considerable enhancement both in electron number density and electron temperature in plasma generated by LA-FPDPS of using a fast micro second discharge spark, which is consistent with the line intensity enhancement in LA-FPDPS.

**Key words** spectroscopy; laser ablation-fast pulse discharge; soil; electron temperature; electron density

**OCIS codes** 300.6360; 020.6580; 300.3700; 300.6210

## 1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)<sup>[1~3]</sup>技术是近年来快速发展的一种实时光谱检测技术,在元素的快速定量检测中有非常重要的价值。等离子体温度和电子数密度是等离子体的重要参数,与等离子体辐射光谱密切相关。为此,国内外学者对激光等离子体温度和电子数密度做了广泛而深入的研究<sup>[4~12]</sup>, Aragon 等<sup>[13]</sup>还在测量激光等离子体温度和电子数密度的基础上,提出了自由定标光谱定量分析方法。

但在实际应用中,LIBS 检测技术较低的灵敏度制约了该技术更深入的发展和更广泛的应用<sup>[14,15]</sup>,为此本课题组最近提出了激光烧蚀-快脉冲放电等离子体光谱检测方法(LA-FPDPS)<sup>[16~18]</sup>。该技术在 LIBS 技术基础上,增加一个高压快脉冲放电回路,进一步放电激发激光等离子体。初步研究结果表明,该方法能很好地增强传统的激光诱导击穿光谱技术中光谱信号强度和稳定性,同时也具有更低的元素含量检出限。

收稿日期: 2011-05-03; 收到修改稿日期: 2011-05-20

基金项目: 国家自然科学基金(61178034)、浙江省自然科学基金(Y1100268)和浙江省高校重大科技攻关项目(ZD2009006)资助课题。

作者简介: 李霞芬(1986—),女,硕士研究生,主要从事激光光谱检测技术方面的研究。E-mail: lxf-205@163.com

导师简介: 周卫东(1966—),男,博士,教授,主要从事激光光谱检测和激光技术等方面的研究。

E-mail: wdzhou@zjnu.cn(通信联系人)

本文采用发射光谱法,研究了土壤的激光烧蚀-快脉冲放电激发的等离子体的温度和电子数密度,并讨论了激光烧蚀-快脉冲放电等离子体光谱技术增强辐射光谱强度的机理。

## 2 等离子体电子数密度和温度测量

### 2.1 萨哈-玻尔兹曼方法

假设等离子体满足局部热平衡,并忽略中性原子分析谱线的自吸收效应。则等离子体两能级  $E_k$  和  $E_i$  之间跃迁的谱线强度表示为<sup>[4]</sup>

$$I_{\lambda}^{ki} = N_s A_{ki} \frac{g_k \exp(-E_k/k_B T)}{U_s(T)}, \quad (1)$$

式中  $\lambda$  为跃迁的波长,  $N_s$  为发射粒子数密度,  $A_{ki}$  为该谱线的跃迁几率,  $U_s(T)$  为等离子体温度  $T$  时  $S$  类粒子的配分函数。考虑到光接收系统的效率,实验测定谱线强度可表示为

$$I_{\lambda}^{ki} = FC_s A_{ki} \frac{g_k \exp(-E_k/k_B T)}{U_s(T)}, \quad (2)$$

式中  $C_s$  为该发射线所对应的元素浓度含量,  $F$  为与实验系统相关的参数。由(2)式可以得到

$$\ln \frac{I_{\lambda}^{ki}}{g_k A_{ki}} = -\frac{E_k}{k_B T} + \ln \frac{FC_s}{U_s(T)}. \quad (3)$$

进一步简化为一次函数:

$$y_i = mx_i + q_s, \quad (4)$$

式中  $y_i = \ln \frac{I_{\lambda}^{ki}}{g_k A_{ki}}$ ,  $m = -\frac{1}{k_B T}$ ,  $q_s = \ln \frac{C_s F}{U_s(T)}$ 。

(4) 式是  $E_k$  和  $\ln \frac{I_{\lambda}^{ki}}{g_k A_{ki}}$  的关系式,理论上是一条直线,称为玻尔兹曼斜线,直线的斜率  $m$  反映了等离子体的电子温度。

由实验测得的同一元素原子(或离子)的多条发射谱线的强度和相应的能级,通过线性拟合得到  $x$  与  $y$  的关系直线,即可方便地由拟合直线的斜率导出等离子体的电子温度。

由于有的时候很难找到多条相同元素原子同一电离态的谱线,或者与这些谱线对应的各上能级间的能量差不够大,这时应用玻尔兹曼斜线法往往很难准确地测定电子温度,为此常使用萨哈-玻尔兹曼方法。根据斯塔克方程:

$$n_e \frac{n^{\text{II}}}{n^{\text{I}}} = \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{2U^{\text{II}}(T)}{U^{\text{I}}(T)} \exp(-E_{\text{ion}}/k_B T), \quad (5)$$

式中  $n_e$  为电子数密度,  $E_{\text{ion}}$  为电离能,  $m_e$  为电子质量,  $h$  为普朗克常数。由(5)式可得离子态的光谱信号强度表示为

$$I_{\lambda}^{\text{II}} = n^{\text{II}} A_{ki}^{\text{II}} g_k^{\text{II}} \frac{\exp(-E_k^{\text{II}}/k_B T)}{U_s^{\text{II}}(T)} = A_{ki}^{\text{II}} g_k^{\text{II}} \frac{\exp(-E_k^{\text{II}}/k_B T)}{U^{\text{I}}(T)} \frac{n^{\text{I}}}{n_e} \left[ \frac{2(2\pi m_e)^{3/2}}{h^3} \right] \times (k_B T)^{3/2} \exp(-E_{\text{ion}}/k_B T). \quad (6)$$

对(6)式两边取对数可得

$$\ln \left( \frac{I_{\lambda}^{\text{II}}}{A_{ki}^{\text{II}} g_k^{\text{II}}} \right) = \ln \left( \frac{FC^{\text{I}}}{U^{\text{I}}} \right) + \ln \left[ \frac{2(2\pi m_e)^{3/2} (k_B T)^{3/2}}{n_e h^3} \right] - \left( \frac{E_{\text{ion}} + E_k^{\text{II}}}{k_B T} \right). \quad (7)$$

若定义

$$x^* = \begin{cases} E_k & \text{atom} \\ E_j + E_{\text{ion}} & \text{ion} \end{cases} \quad y^* = \begin{cases} \ln \left( \frac{I_{ki}}{A_{ki} g_k} \right) & \text{atom} \\ \ln \left( \frac{I_{jh}}{A_{jh} g_i} \right) - \ln \left[ \frac{2(2\pi m_e)^{3/2} (k_B T)^{3/2}}{n_e h^3} \right] & \text{ion} \end{cases}. \quad (8)$$

则(6)式可以简化成与(4)式类似的形式:

$$y^* = mx^* + q_s. \quad (9)$$

该方程称为萨哈-玻尔兹曼方程。与前面类似,根据实验测得的某元素原子和其一价离子的多条发射谱线的强度和相应的能级,根据方程(9)可以拟合得到关于  $y^*$  与  $x^*$  的直线,由直线的斜率即可求出等离子体的电子温度。

### 2.2 电子数密度的测量

一般来说谱线展宽主要是共振吸收展宽,多普勒展宽,斯塔克展宽以及光谱仪的仪器展宽。选用的 Si 1250.69 nm 谱线的上能级较高且跃迁几率不大,共振吸收展宽可以忽略,而在放电等离子体温度下,原子谱线的多普勒展宽一般为  $10^{-3}$  nm 量级,也可以忽略。由于等离子体中存在大量的电子和离子,使斯塔克展宽成为主要加宽机制之一,斯塔克线型属于洛伦兹线型。Griem<sup>[12]</sup> 给出的等离子体辐射光谱中由于斯塔克展宽导致的谱线宽度为

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega \left( \frac{N_e}{10^{16}} \right) + 3.5A \left( \frac{N_e}{10^{16}} \right)^{1/4} \times (1 - 1.2N_D^{1/3}) \omega \left( \frac{N_e}{10^{16}} \right) \times 0.1 \text{ nm}, \quad (10)$$

式中右边第一项表示电子展宽的贡献,第二项为离子展宽贡献。 $\omega$  为电子碰撞参数,  $A$  为离子展宽参数,其中离子对线宽的贡献远小于电子展宽的贡献。在忽略离子贡献后,(10)式简化为

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega \left( \frac{N_e}{10^{16}} \right). \quad (11)$$

### 3 实验装置

激光烧蚀-快脉冲放电等离子光谱实验系统在文献<sup>[16~18]</sup>中已经进行过详细的描述。如图 1 所示,整个实验系统主要由高压放电电路、Nd:YAG 调 Q 激光器和光谱检测系统组成。高压放电回路包括直流高压电源、高压二极管、电感、电容和两个放电电极组成,电极间距通常是 5~6 mm 左右。高压直流电源的电压在为 0~30 kV 范围内可调,经高压二极管和电感与两个放电电极相连,在电极两端并联有一个大小为 6 nF 的电容,电路负极接地。激光光源为调 Q 的脉冲 Nd:YAG 激光器,波长为 1064 nm,单脉冲激光能量在 0~300 mJ 之间,脉宽为 10 ns。光谱仪是 Avantes Spectrometer,采用紫外增强线阵 CCD 探测器,共有 2048 pixel。光谱仪的光谱范围为 200~510 nm,分辨率为 0.1 nm,采用外触发方式工作。工作时,激光垂直入射到样品表面上产生激光等离子体,激光等离子体迅速向外膨胀,等离子体中的电子和离子在高压作用下形成雪崩放电,将电容中的电能沉积到放电等离子体中,并产生非常强的辐射光谱,典型放电脉冲持续约数微秒<sup>[16~18]</sup>。

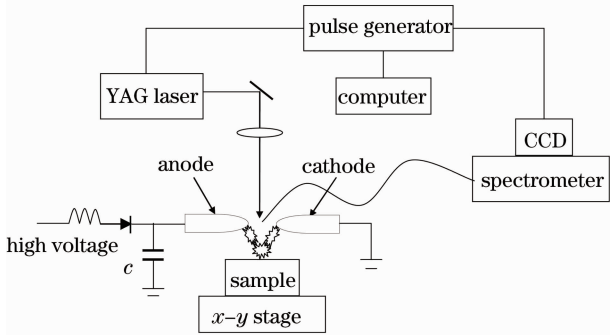


图 1 激光烧蚀-快放电等离子体光谱检测系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of LA-FPDPS system

### 4 实验结果和讨论

分别记录了采用 LIBS 和 LA-FPDPS 技术时土壤样品(GBW07419)的辐射光谱。实验中激光能量采用 46 mJ,重复频率为  $1/3 \text{ s}^{-1}$ ,激光聚焦于样品表面以下 0.5 mm。放电电极到样品间的距离是 2 mm,两电极之间的距离是 6 mm。图 2(a)为采用传统单脉冲 LIBS 技术得到的土壤等离子体的发射光谱,而图 2(b)为放电电压为 8 kV 时利用 LA-FPDPS 技术采集的土壤等离子体的发射光谱。显然,利用 LA-FPDPS 技术采集的光谱强度相比传统单脉冲 LIBS 技术采集的光谱有很大程度的增强。

采用与文献<sup>[19]</sup>类似的方法,在待测谱线边上

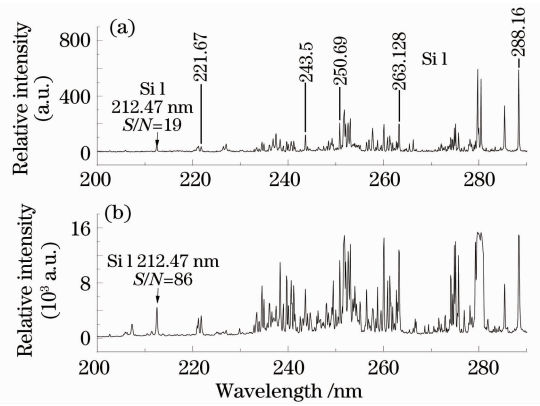


图 2 (a) LIBS 土壤光谱图; (b)放电电压为 8 kV 的 LA-FPDPS 土壤光谱图

Fig. 2 (a) Spectrum of soil sample obtained by SP-LIBS; (b) spectrum of soil sample obtained by LA-FPDPS at 8 kV discharge voltage

取多个没有谱线干扰的背景信号,并求这些背景信号的标准偏差作为噪声,信噪比则为待测谱线的峰值强度与所求噪声(背景信号的标准偏差)的比值。根据谱线所测光谱的谱线强度,分别计算了信噪比,LA-FPDPS 光谱中 Si I 212.47, 221.667, 288.16 和 Si II 385.7 nm 谱线的信噪比分别为 86, 80, 262 和 54,而单脉冲 LIBS 光谱中 Si I 212.47, 221.667, 288.16 和 Si II 385.7 nm 谱线的信噪比分别为 19, 17, 120 和 21。图 2 中是有关 Si I 212.47 nm 的结果,与 LIBS 相比,LA-FPDPS 技术不仅有更强的光谱辐射,而且有了更好的信噪比,与文献<sup>[16]</sup>结论一致。

表 1 为实验所观察到的 Si 元素的原子谱线和一价离子谱线,以及与这些谱线跃迁相关的参数。由实验测得的各谱线的强度值,再根据光谱采集系统的光谱响应曲线对谱线强度进行校正。利用萨哈-玻尔兹曼方法,得到放电电压为 8 kV 时等离子体的电子温度为 16389 K,如图 3 所示。

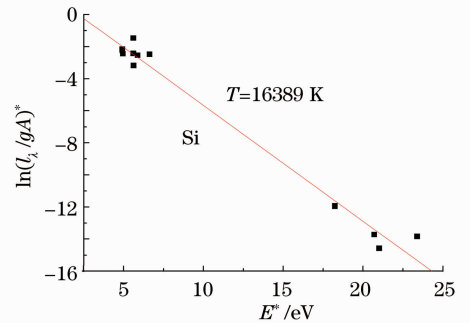


图 3 LA-FPDPS 激发的土壤等离子体辐射 Si 谱线的萨哈-玻尔兹曼斜线

Fig. 3 Saha-Boltzmann plot calculated from Si lines of soil plasma generated by LA-FPDPS

表 1 用于求等离子体的电子温度的 Si 原子和离子谱线的相关参数

Table 1 Parameters of emission lines of Si atoms and ions for electron temperature calculations of plasma (I: neutral, II: singly ionized)

Si I				Si II			
$\lambda_{ki}/\text{nm}$	$E_k/\text{eV}$	$g_k$	$A_{ki}/(10^8 \text{ s})$	$\lambda_{ki}/\text{nm}$	$E_k/\text{eV}$	$g_k$	$A_{ki}/(10^8 \text{ s})$
212.412	53362.24	7	2.97	207.202	103556.16	6	0.96
220.797	45276.188	3	0.262	385.602	81251.32	4	0.44
221.174	45276.187	3	0.181	386.260	81191.34	2	0.391
221.667	45321.848	7	0.454	413.089	103556.03	8	1.74
243.5	47351.554	5	0.443	504.103	101023.05	4	0.7
250.690	39955.053	5	0.547	505.598	101024.35	6	1.45
251.611	39955.053	5	1.68				
251.92	39760.285	3	0.549				
252.410	39683.163	1	2.22				
252.85	39760.285	3	0.904				
263.128	53387.334	3	1.06				
288.16	40991.884	3	2.17				
298.764	39760.285	3	0.0134				

Spectroscopic data are from the NIST database<sup>[20]</sup>.

Si 元素原子 250.69 nm 谱线与其他谱线没有重叠,干扰小,同时上能级高,跃迁几率小,光谱信号不强,可以忽略自吸的影响,因而被用做分析线求斯塔克线宽。根据文献<sup>[12]</sup>中的数据通过非线性拟合获得 Si I 250.69 nm 谱线的碰撞系数与温度的关系曲线图 4,求出与温度 16389 K 相对应的电子原子碰撞参数  $\omega$  为  $6.16 \times 10^{-4}$  nm,对 Si I 250.69 nm 谱线进行洛伦兹拟合线宽为 0.1744 nm 如图 5(a)所示,由于电子碰撞线移导致谱线最高点偏离 250.69 nm 处<sup>[11]</sup>,图 5(b)是采用低压汞灯谱线(Hg 253.65 nm)拟合的仪器线宽。根据公式<sup>[21]</sup>:

$$\Delta\lambda_s = \sqrt{\Delta\lambda_{fit}^2 - \Delta\lambda_{ins}^2}, \quad (12)$$

式中  $\Delta\lambda_{fit}$  为通过光谱拟合得到光谱测量线宽,  $\Delta\lambda_{ins}$  为拟合的仪器线宽,除去仪器展宽的影响,斯塔克线宽为 0.143 nm,由(12)式可得到等离子体电子数密

度约为  $1.162 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。

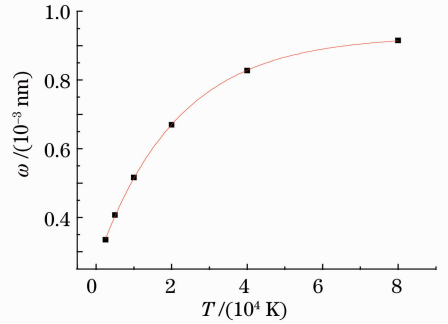


图 4 Si I 250.69 nm 谱线的碰撞系数与温度关系图  
Fig. 4 Relation between the  $\omega$  and temperature of the Si I 250.69 nm

采用类似的方法,分析采用相同激光能量(46 mJ)激发的 LIBS 光谱,通过萨哈-玻尔兹曼方法和 Si I 250.69 nm 谱线的斯塔克线宽,得到的激光等

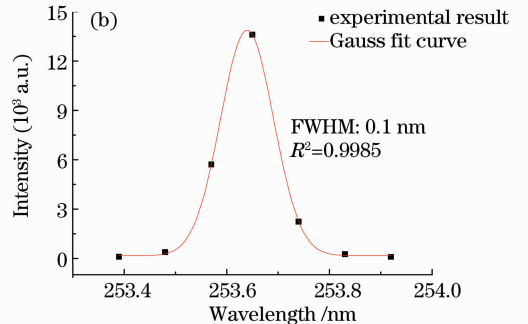
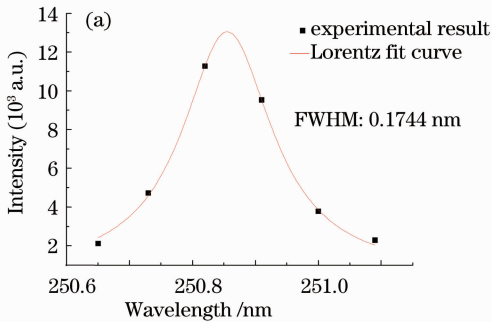


图 5 Si I 250.69 nm 洛伦兹拟合曲线; (b) Hg 253.65 nm 高斯拟合曲线

Fig. 5 (a) Lorentz fit curve of Si I transition at 250.69 nm; (b) Gauss fit curve of Hg at 253.65 nm

离子体的温度(图6)和电子数密度分别为 14260 K 和  $\sim 0.98 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。

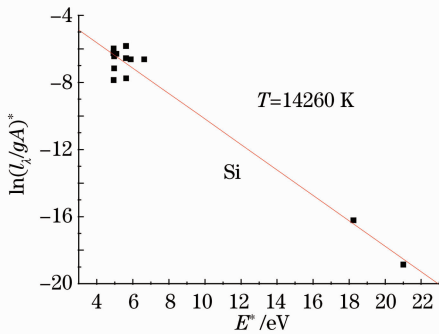


图6 LIBS激发的土壤等离子体辐射Si谱线的萨哈-玻尔兹曼斜线

Fig. 6 Local Saha-Boltzmann plot calculated from Si lines of soil plasma generated by LIBS

## 5 结 论

采用了萨哈-玻尔兹曼方法,得到了土壤的激光烧蚀-快脉冲放电等离子体的电子温度为 16389K,并根据 Si I 250.69 nm 谱线的斯塔克展宽,求出等离子体的电子数密度为  $1.162 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。得到的等离子体温度,高于相同激光能量激发的激光等离子体温度,因而激光烧蚀-快脉冲放电等离子体中有更多的原子和离子被激发到高能级,导致光谱信号的增强,另一方面,激光烧蚀-快脉冲放电等离子体电子数密度比通常的文献中报道的激光等离子体中的电子数密度( $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )高 1~2 个数量级,表明在激光烧蚀-快脉冲放电等离子体中,由于快速放电,电能量能快速地沉积到激光等离子体中,导致更多的中性粒子被电离,因而光谱中离子谱线强度得到了很大的增强,且比中性原子谱线具有更大的增强倍数,与实验观察到、以及之前报道的离子谱线强度有较大增强倍数的实验结果<sup>[18]</sup>相一致。

## 参 考 文 献

- 1 Sun Lanxiang, Yu Haibin, Cong Zhibo *et al.*. Quantitative analysis of Mn and Si of steels by laser-induced breakdown spectroscopy combined with neural networks[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(9): 2757~2765  
孙兰香,于海斌,丛智博等.激光诱导击穿光谱技术结合神经网络定量分析钢中的Mn和Si[J].*光学学报*, 2010, **30**(9): 2757~2765
- 2 Lu Yunzhang, Wang Jiasheng, Li Weilin *et al.*. Quantitative analysis of Si and Mg in ore samples using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2109~2114  
陆运章,汪家升,李威霖等.用激光诱导击穿光谱技术定量分析矿石样品中Si和Mg[J].*中国激光*, 2009, **36**(8): 2109~2114
- 3 Li Jie, Lu Jidong, Lin Zhaoxiang *et al.*. Experimental analysis of

- spectra of metallic elements in solid samples by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **36**(11): 2882~2887  
李捷,陆继东,林兆祥等.激光诱导击穿固体样品中金属元素光谱的实验研究[J].*中国激光*, 2010, **36**(11): 2882~2887
- 4 J. A. Aguilera, C. Aragon. Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions: comparison of local and spatially integrated measurements [J]. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2004, **59**(12): 1861~1876
- 5 J. A. Aguilera, C. Aragon, G. Cristoforetti *et al.*. Application of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy to radially resolved spectra from a copper-based alloy laser-induced plasma [J]. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2009, **64**(7): 685~689
- 6 E. M. Monge, C. Aragon, J. A. Aguilera. Space- and time-resolved measurements of temperatures and electron densities of plasmas formed during laser ablation of metallic samples [J]. *Appl. Phys. A*, 1999, **69**(7): S691~S694
- 7 E. Tognoni, M. Hidalgo, A. Canals. Combination of the ionic-to-atomic line intensity ratios from two test elements for the diagnostic of plasma temperature and electron number density in inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy [J]. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, **62**(6): 435~443
- 8 Pan Shenghua, Lu Jidong, Yao Shunchun *et al.*. Impact of metallurgical structure on laser induced steel plasma[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2126~2130  
潘圣华,陆继东,姚顺春等.金相组织对激光诱导钢铁等离子体的影响[J].*中国激光*, 2010, **37**(8): 2126~2130
- 9 Li Ping, Lu Jidong, Xie Chengli *et al.*. Influence of moisture on plasma characters of laser-induced pulverized coal[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(4): 828~832  
李婷,陆继东,谢承利等.水分对激光诱导煤粉等离子体特性的影响[J].*中国激光*, 2009, **36**(4): 828~832
- 10 Xin Chaojun, Jin Xing, Cui Cunyan *et al.*. Design of the temperature measurement method for laser-induced plasma[J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2009, **7**(6): 69~72  
辛朝军,金星,崔村燕等.激光等离子体温度测量方法设计[J].*光学与光电技术*, 2009, **7**(6): 69~72
- 11 Lu Tongxing, Zhao Xianzhang, Cui Zhifeng. The determination of the electron temperature and electron density of laser plasma from the emission spectra[J]. *J. Atomic and Molecular Physics*, 1994, **1**(2): 120~128  
陆同兴,赵献章,崔执风.用发射光谱测量激光等离子体的电子温度和电子密度[J].*原子与分子物理学报*, 1994, **1**(2): 120~128
- 12 H. R. Griem. *Plasma Spectroscopy*[M]. New York: McGraw-Hill, 1964, 483~521
- 13 A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi *et al.*. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1999, **53**(8): 960~964
- 14 Zheng Zeke, Ma Xiaohong, Zhao Huafeng *et al.*. Research on laser induced breakdown spectroscopy for detection of trace Cu in polluted soil [J]. *Spectrosc. & Spectral Anal.*, 2009, **29**(12): 3383~3387  
郑泽科,马晓红,赵华凤等.激光诱导击穿谱检测土壤微量铜元素污染研究[J].*光谱学和光谱分析*, 2009, **29**(12): 3383~3387
- 15 Xu Hongguang, Guan Shicheng, Fu Yuanxia *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of the trace metal element Pb in soil[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 577~581  
许洪光,管士成,傅院霞等.土壤中微量元素重金属元素Pb的激光诱导击穿谱[J].*中国激光*, 2007, **34**(4): 577~581
- 16 Zhou Weidong, Li Kuexue, Shen Qinmei. Optical emission enhancement using laser ablation combined with fast pulse discharge [J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(3): 2573~2578
- 17 Li Kuexue, Zhou Weidong, Shen Qinmei. Signal enhancement of

- lead and arsenic in soil using laser ablation combined with fast electric discharge [J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2010, **65**(5): 420~424
- 18 Li Kuexue, Zhou Weidong, Shen Qinmei. Laser ablation assisted spark induced breakdown spectroscopy on soil samples [J]. *J. Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, **25**(9): 1475~1481
- 19 O. A. Nassef, H. E. Elsayed-Ali. Spark discharge assisted laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2005, **60**(12): 1564~1572
- 20 NIST Atomic Spectra Database. <http://physics.nist.gov>
- 21 F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic *et al.*. LIBS application for analyses of martian crust analogues; search for the optimal experimental parameters in air and CO<sub>2</sub> atmosphere[J]. *Appl. Phys. A*, 2004, **79**(1): 143~152