

doi: 10.3788/gzxb20164510.1030003

激光诱导有机物中氮元素的光谱特性分析

余建华^{1,3}, 董美蓉^{1,3}, 陆继东^{1,3}, 张博^{1,3}, 潘跃¹, 沈跃良², 卢志民^{1,3}

(1 华南理工大学 电力学院, 广州 510640)

(2 广东电网公司 电力科学研究院, 广州 510080)

(3 广东省能源高效清洁利用重点实验室, 广州 510640)

摘要: 选用同时含苯环和 C-N 结构的有机物苯甲酰胺样品为实验对象, 制备不同含氮量的样品并进行激光诱导击穿光谱实验; 在不同气体环境(空气、氩气)和激光能量条件下, 研究了有机物中 N 元素的激发特性, 建立了 N 元素光谱信息与 N 元素含量之间的关联性. 结果表明: 在氩气环境中, 含 N 元素样品的 N 原子谱线较难被探测到, 该结果说明在大气环境中探测到的 N 原子谱线主要源于空气中 N 的激发(空气中有 79% 的 N_2); 在空气或氩气条件下, 均能探测到较强的 CN 分子光谱, 且与样品中 N 元素含量有一定的关联性, 这种关联性不仅与气体环境有关还与激光能量有关; 在氩气条件下, 由于 CN 分子光谱的形成完全来源于样品, 不管在低能量还是高能量条件下, 均与 N 元素含量具有较高的相关性; 在大气环境中, 在低能量条件下, 关联性较好(R^2 高于 0.9), 而高能量条件下, 关联性较差, 说明在低能量条件下, 空气环境中探测到的 CN 主要来源于样品本身, 而在高能量条件下 CN 分子光谱的形成受环境中氩气的影响较大.

关键词: 光谱学; 激光诱导击穿光谱; CN 分子光谱; 非金属元素; N 元素

中图分类号: O433.4; O539; O561.3; P182.3+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4213(2016)10-1030003-6

Spectral Characteristics Analysis of Laser-induced Nitrogen in Organic Materials

YU Jian-hua^{1,3}, DONG Mei-rong^{1,3}, ZHANG Bo^{1,3}, PAN Yue¹, SHENG Yue-liang²,
LU Zhi-ming^{1,3}, LU Ji-dong^{1,3}

(1 School of Electric Power of South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2 Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Co. Ltd., Guangzhou 510080, China)

(3 Guangdong Province Key Laboratory of Efficient and Clean Energy Utilization, Guangzhou 510640, China)

Abstract: To choose the organic material benzamide containing benzene ring and the C-N structure as a model sample, the samples with different nitrogen content were prepared for the Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) experiment. The experiments were performed under different atmospheres (air and argon) to study the influence of atmosphere on the excitation characteristics of nitrogen in organic materials with different laser energy, then the correlation between nitrogen spectral information and N concentration was established. The results show that, under the air condition, the spectral lines of atomic N of the samples are difficult to be detected, which indicates that the spectral lines of atomic N detected in the atmospheric environment is mainly from the emission of atomic N contained in air (79% N_2 in air). Under the condition of air or argon atmosphere, the molecular CN emission can be both detected and there exists a correlation relationship between the CN emission and N concentration, which is related to the atmosphere and laser energy. Under the condition of argon, the good correlation relationship exists both under low and high laser energy due to the formation of CN is from the sample. Under the condition of air, environment there is a good correlation relationship under a lower energy but less under a high energy (R^2 higher than 0.9), which indicates that, in air

基金项目: 国家自然科学基金(Nos. 51476061, 51406059)和华南理工大学中央高校基本科研业务费专项资金(No. 2015ZM002)资助

第一作者: 余建华(1990-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为激光测量与诊断技术. Email: 1021129169@qq.com

导师(通讯作者): 董美蓉(1985-), 女, 讲师, 博士, 主要研究方向为激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用. Email: epdongmr@scut.edu.cn

收稿日期: 2016-04-12; **录用日期:** 2016-07-21

<http://www.photon.ac.cn>

environment, the CN is mainly from the sample under the low energy while the high laser energy causes the formation of CN strongly influenced by nitrogen in the air.

Key words: Spectroscopy; Laser-induced breakdown spectroscopy; CN molecular; Non-metallic element; Nitrogen

OCIS Codes: 300.0300; 300.6390; 300.6365; 160.2120

0 引言

激光诱导击穿光谱技术(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)^[1]是近年发展起来的为解决过程工业物料成分在线快速检测的一种全新的测量方法.在强脉冲激光作用下,分析对象被瞬间电离从而形成高温等离子体,对等离子体冷却过程中的发射光谱信息进行解析,进而实现元素种类和浓度的分析^[2].相对传统的光学测量方法,LIBS技术凭借其简单,无需复杂的样品前处理,分析简便、快速且能实现多元素同步检测等优势,正逐步发展成为一种极具竞争力的工业过程^[3-7]在线快速检测技术.非金属元素作为固体物质成分中的重要组成部分,越来越多的研究人员开始关注其等离子体光谱信息.

Aragon等^[8]将LIBS应用到钢液中的碳元素检测中,用氩气作为钢液表面的保护气体,选用C193nm作为分析线,Fe II 201.07nm作为内标线,建立定标曲线,实验所测碳含量范围为150~1100 ppm,精确度为10%.Lucena等^[9]指出分子光谱包含了用于物质鉴别的重要信息,他们利用等离子体中原子、离子、分子光谱等信息实现了不同有机结构爆炸物的检测.Anzano等^[10]使用分子光谱C₂、CN和原子光谱C、H、O、N的谱线强度对不同种类玻璃进行鉴别,发现C₂/C和H/C强度比在聚合物材料鉴别中有重要意义.Baudelet等^[11]运用飞秒激光对大肠杆菌进行研究,观察到很强的CN谱带,且可用于菌类物质的鉴别,认为探测到的CN直接源于样品;此外该团队还利用UV-LIBS(Ultra Violet Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)^[12]对有机样品中的原子和分子光谱在不同激光能量下的时间演化规律进行研究,发现激光能量较低时,可用探测到的CN来表征不同有机物特点.Lucia等^[13]运用LIBS研究了一系列富N分子(HAT-NO₃、HBT、BTHC、RDX、TNT、三聚氰胺、蔗糖、谷氨酸盐)的光谱特性,利用C、H、N、O等元素相关谱线的归一化强度及其比率,发现分子的化学组分对CN和C₂分子谱线有一定影响.

N元素作为自然界中最重要的非金属元素之一,存在于多种被检测对象中,因此实现对样品中N元素的有效检测具有重要意义.卢伟业等^[14]利用LIBS对复合肥N、P、K元素含量进行同步测量,应用偏小二

乘法(Partial Least Square, PLS)建立各个元素的定量分析回归模型,对待测样进行预测得到较小的相对标准偏差(Relative Standard Deviation, RSD).Harris等^[15]运用LIBS在空气环境中检测砂石中N元素,发现在气压低于0.04 Torr(约5.33Pa)时,N的原子发射光谱746.83nm和744.23nm适用于N含量分析,而N II 501nm由于受空气环境影响,致使其与样品中N含量无相关性,且随着压力降低,N II会消失,认为N I更适合在压力较低时的地质探测.Martin等^[16]运用LIBS对土壤中的C和N进行了测定,选取了15种不同的土壤样本进行实验.针对N元素的检测,为排除空气中N元素影响,考虑选取较低激光能量使探测到的N元素谱线源于样品本身.由所述研究看出,N元素的检测受检测条件的影响较大,因此有必要对样品中N元素的激发特性进行深入研究.本文选用含N有机物作为分析对象,配置不同含N量的实验样品,通过改变环境气氛(大气、氩气)和激光能量,研究N元素激发特性,建立N元素光谱信息与N元素含量之间的关联性,获取用于N元素定量分析的有效光谱信息,该研究为将LIBS应用于N元素检测提供了依据.

1 实验

1.1 实验系统

本文所采用的实验台架如图1,其中激光光源为Nd:YAG调Q脉冲激光器(Quantel激光器),工作波长为1046 nm,脉宽为6 ns,能量波动小于5%;光谱探测采用的是8通道光纤光谱仪(AvaSpec-2048FT-8-RM),每个通道集成了2048像素的线阵CCD作为探测器件.探测波长范围为175~1075 nm,光谱分辨率为0.05~0.10 nm.

实验分别在大气环境以及氩气环境中进行.实验开始时,先往样品室通入所需气体(氩气或空气)3 min,确保样品室内为实验所需环境气氛.激光器发出的脉冲激光光束水平入射至45°放置的激光反射镜上,再经垂直方向的聚焦透镜(其焦距为200 mm)形成高能量密度的脉冲激光并照射于样品表面,从而局部形成高温等离子体.等离子体在冷却过程中发射出光谱信号,通过收光镜头收光再经光纤进入光谱仪进行分光 and 光电转换,最后生成数字信号输入计算机中进行分析处理.

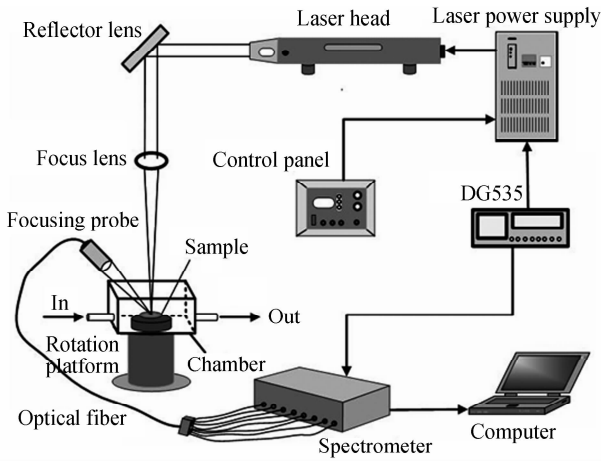


图1 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

通过数字延时脉冲信号发生器(DG535),调节激光器氙灯与调Q之间的时间间隔,获取不同的激光能量分别为60 mJ、80 mJ、100 mJ、130 mJ和160 mJ.为了获得信噪比较高的等离子体发射光谱信号,信号延迟时间为500 ns.积分时间设置为光谱仪的最小积分时间2 ms,焦深为-3 mm.

1.2 实验样品

N元素最常见的形态为机物态,且与C原子构成C-N结构.大部分有机物存在苯环结构,因此选择苯甲酰胺这种既有C-N结构又有苯环的有机物作为研究对象.为了获取不同含N量的实验样品,利用光谱分析中常见的粘合剂溴化钾作为配比物质,配置含N量不同的7个样品(0~10.7%).同时,在每个样品中添加相同质量的 Al_2O_3 样品,便于等离子体特性的评定.具体组分配比见表1(其中样品A1为不含N元素的空白样).利用混合器将样品混合均匀,再利用压片机将粉末状样品制成片状,然后将其置于样品室中进行实验.考虑到样品混合可能产生的不均性,每个位置击打40个脉冲进行平均,且在样品表面击打5个不同的位置,便于统计分析.

表1 实验样品

Table 1 Experimental samples

| | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 |
|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| C_7H_7ON/g | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| KBr/g | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| Al_2O_3/g | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| $N/wt. \%$ | 0 | 1.8 | 3.6 | 5.4 | 7.1 | 8.9 | 10.7 |

2 实验结果及分析

2.1 N元素相关谱线分析

N元素作为重要的非金属元素之一,其激发电位较高,根据能级跃迁大小判断,常用谱线波长分别为744.229 nm和746.831 nm,相关原子发射光谱信息可从原子光谱标准与技术数据库NIST(National

Institute for Standards and Technology)^[17]中查得,见表2.除了原子特征谱线以外,还存在与N元素相关的分子谱线,具体信息见表3^[18].

表2 N元素原子发射光谱谱线参数

Table 2 Parameters of atomic Nitrogen emission lines

| Nitrogen atomic emission | λ/nm | $A_{ki}/(\times 10^8 s^{-1})$ | E_i/eV | E_k/eV |
|--------------------------|--------------|-------------------------------|-----------|-----------|
| N I | 744.229 | 0.124 | 10.330 09 | 11.995 58 |
| N I | 746.831 | 0.193 | 10.335 9 | 11.995 58 |

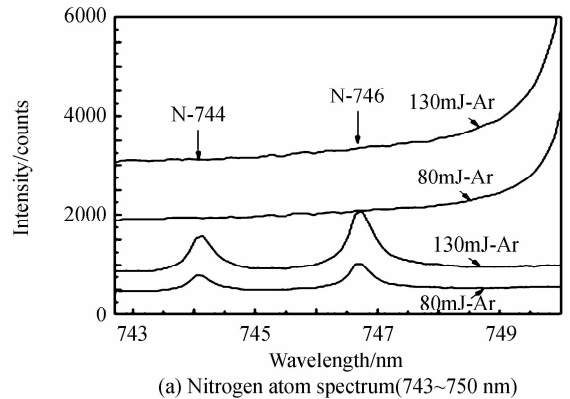
表3 CN分子光谱的谱线信息

Table 3 Parameters of molecular band emission lines

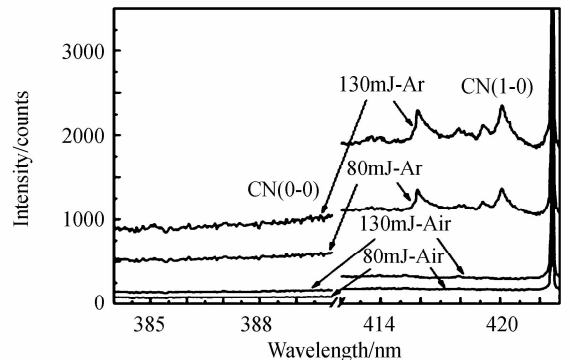
| Molecular species | Vibrational band | Wavelength /nm | Excitation energy/eV | Electronic transition |
|-------------------|------------------|----------------|----------------------|---|
| CN Violet system | (0-0) | 388.34 | 3.2 | $B^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Sigma^+$ |
| | (1-0) | 421.52 | | |

对比表2和表3可知,CN分子谱线的激发能级为3.2eV远小于N元素原子谱线的11.996 eV,当样品中含有C-N结构时,CN分子谱线较易形成.

图2(a)、(b)分别为不含苯甲酰胺的空白样品(A1)在不同气氛(空气和氩气)条件下,N元素原子光谱和分子光谱所在波段的光谱信息.从中可看出,在氩气条件下,无明显的N原子谱线;在空气和氩气条件下,均探测不到CN分子光谱.说明所选择的溴化钾和



(a) Nitrogen atom spectrum(743~750 nm)



(b) CN molecular spectrum(384~389 nm and 412~422 nm)

图2 空白样谱线所在波段

Fig. 2 Spectrum of Nitrogen atom and CN molecular spectrum from blank sample

Al₂O₃ 两种样品中均不含 C、N 元素,其余样品(A2~A7)中探测到的 C、N 均来自于所选有机物苯甲酰胺。

图 3(a)、(b)分别为样品(A7, N 含量为 10.7%),在不同气氛(空气和氩气)条件下,探测到的 N 元素相关的原子光谱和分子光谱(激光能量为 100 mJ)。图 3(a)为 N 原子谱线 N I 744 nm 和 N I 746 nm 所在波段的光谱图。从中可看出,在空气环境中,能探测到较强的 N 原子光谱,而氩气条件下探测到的 N 原子光谱背景强于空气气氛下探测到的光谱。除去背景之后,氩气条件下 NI 744 nm、NI 746 nm 的净强度很微弱,几乎淹没在背景中,因此在空气和氩气条件下,N 元素的原子光谱均难于 N 元素含量的光谱分析。图 3(b)为 N 元素相关的分子谱线 CN(0-0)和 CN(1-0)所在波段的光谱图。从中可以看出,在不同气氛条件下,均能得到较强的 CN 分子光谱。扣除光谱背景后,空气环境中探测的 CN 要略高于氩气环境,其差别远远小于原子光谱之间的差异。从图 3(a)可知,在空气环境下测得的 N 元素原子光谱主要是来源于空气中 N₂ 击穿。一般情况下,在氩气环境中,激发粒子的产生速率会增加,致使产生更高浓度的电子浓度,从而增强等离子体发射光谱强度^[19-22],说明探测到的 CN 分子光谱如果全部来源于样品本身,那么在氩气环境中,CN 分子谱线强度则会明显强于空气气氛下,而实际测量出来的结果是空气条件下分子光谱 CN 强度要略强于氩气环境,其

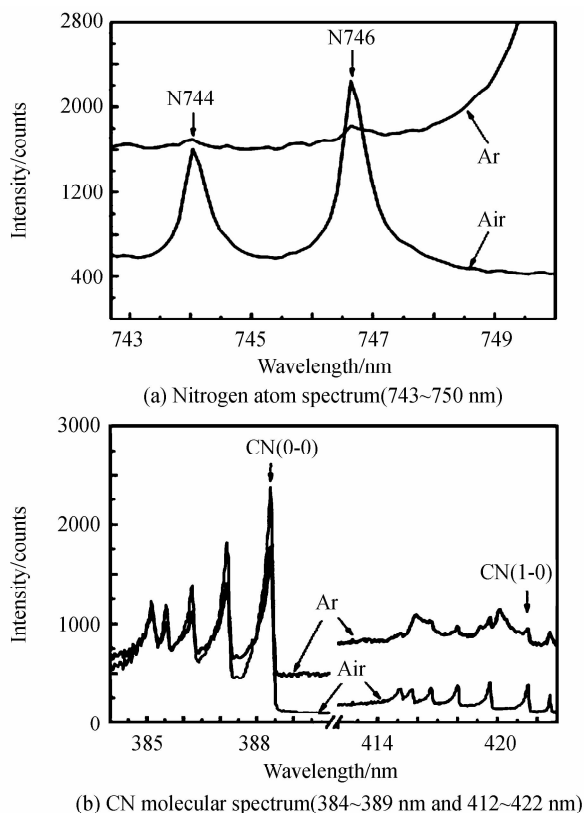


图 3 N 元素相关谱线所在波段

Fig. 3 Spectral emission spectrum of Nitrogen

主要原因在于空气环境中,CN 分子光谱除了来源于样品本身存在的 C-N 结构,还由于空气中有 N₂ 的存在,激光与样品作用产生 C,促使其产生分子光谱 CN(C+N₂→CN+N)^[23-24]。

2.2 不同含 N 量样品的 CN 分子光谱特性分析

根据上述分析可知,空气环境中探测到 N 的原子谱线主要来源于空气击穿,不利于 N 元素含量的光谱分析。因此考虑选取探测到的分子谱线 CN 388 nm 和 CN 421 nm 作为分析线,用作 N 元素含量的光谱分析。图 4(a)、(b)和图 5(a)、(b)分别为在激光能量为 100 mJ 时,在空气气氛和氩气气氛条件下,CN 分子光谱谱线强度与 N 元素含量之间的关联拟合曲线。

从中可以看出,在空气和氩气条件下,CN 分子谱线强度均与 N 元素含量呈良好的正相关性。且在氩气条件下,CN 分子谱线强度要稍弱于空气条件下的,但其谱线强度的偏差及相关性均比在空气环境下的好。这主要是因为,在空气环境中探测到的 CN 分子光谱不仅与样品中的 C-N 有关,且一定程度上受大气环境中的 N₂ 影响。

图 6(a)、(b)分别为在两种气氛条件下,CN 388 nm、CN 421 nm 分子谱线强度与 N 元素含量之间的拟合相关系数 R² 随激光能量的变化曲线。从中可以看出,在空气环境中,相关系数 R² 随着激光能量的增加而出现

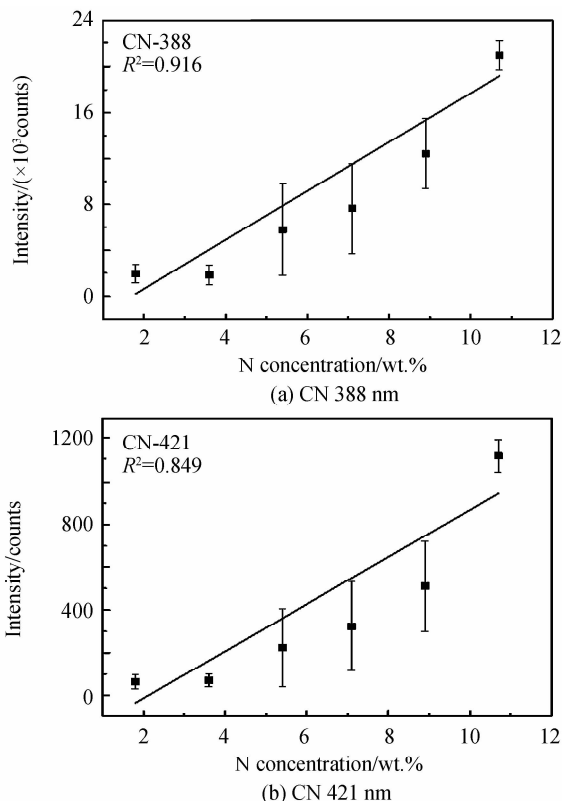


图 4 空气条件下 CN 分子谱线强度与 N 元素含量之间的关联性(激光能量为 100 mJ)

Fig. 4 Correlation between CN molecular emission with N concentrations in air (laser energy is 100 mJ)

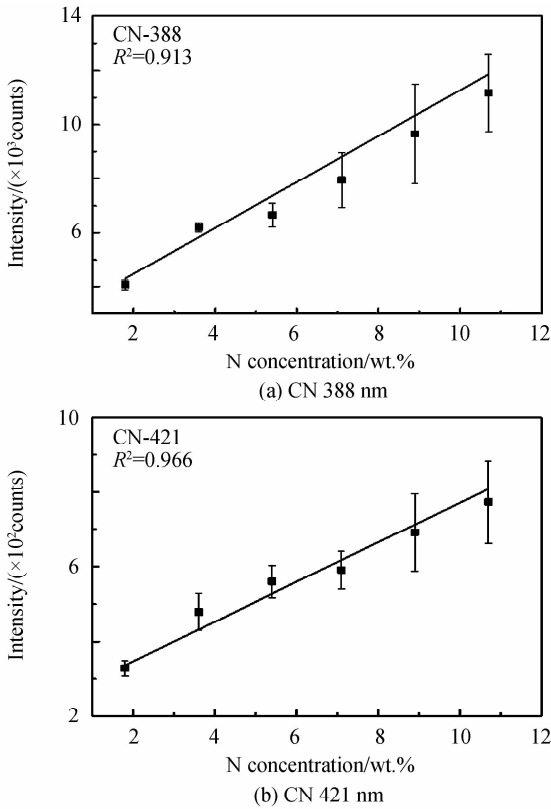


图 5 氩气条件下 CN 分子谱线强度与 N 元素含量之间的关联性(激光能量为 100 mJ)

Fig. 5 Correlation between CN molecular emission with N concentrations in argon (laser energy is 100mJ)

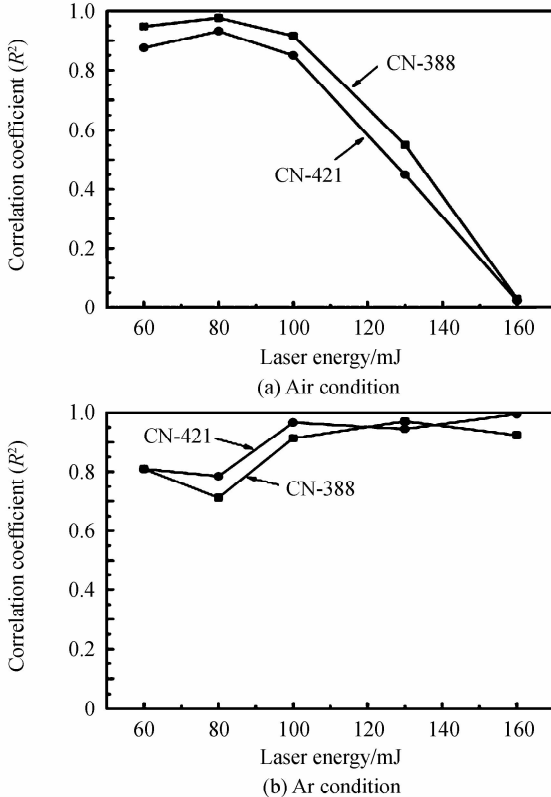


图 6 CN 谱线拟合度随激光能量的变化

Fig. 6 Correlation coefficient (R^2) of CN emissions changed with laser energy

减小的变化趋势. 在低能量条件下, 相关性系数均高于 0.9, 在高能量条件下, 相关性系数较差. 在氩气条件下, 在各个激光能量条件下, 相关系数均较高, 且在高能量条件下(100~160 mJ), R^2 接近于 1. 对比两种气氛在不同能量条件下的相关性可知, 在空气环境中, 随着激光能量的增加, CN 分子光谱的形成受环境中的 N_2 的影响增加, 致使在高能量条件下, CN 分子光谱与样品中 N 元素含量之间的相关性变差. 而在低能量条件下, 空气中 CN 分子光谱的形成与样品本身的关联性较大, 说明在低能量条件下, 探测到的 CN 分子光谱主要来源于样品本身. 而在氩气环境中, CN 的形成全部来源于样品, 因此在氩气条件下, CN 分子光谱与样品中的 N 元素具有较高的相关性.

3 结论

本文以常见的有机物苯甲酰胺样品为实验对象, 配置不同含 N 量的样品, 分析不同环境气氛(大气、氩气)条件下, N 元素的激光诱导击穿光谱特性. 实验发现: 在大气环境下, 能探测到较强的 N 元素的原子谱线, 而在氩气条件下, N 元素原子谱线强度较弱, 说明含 N 样品在空气环境中探测到 N 的原子谱线主要来源于空气, 且不利于光谱分析; 而无论是在空气中还是在氩气环境中, 均能探测到较强的 CN 分子光谱, 便于光谱分析. 研究发现: CN 分子光谱强度与 N 元素含量之间的关联性不仅与环境气氛有关, 还与激光能量有关; 在空气环境下, 在激光能量较低时, 两者的相关性较好(R^2 高于 0.9), 随着激光能量的增大, 相关性下降; 而在氩气条件下, 相关性均较高; 说明在激光能量较低时, 空气中的 N_2 对 CN 形成的影响要小于高能量条件下的, 致使在低能量条件时, 在空气气氛下探测到的 CN 谱线强度与样品中的 N 元素含量有较好的相关性.

参考文献

- [1] CREMERS D A, YUEH F Y, SINGH J P, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy, elemental analysis [M]. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [2] 陆同心, 路铁群. 激光光谱技术原理及应用[M]. 中国科学技术大学出版社, 2006: 105-107.
- [3] EBINGER M H, NORFLEET M L, BRESHEARS D D, *et al.* Extending the applicability of laser-induced breakdown spectroscopy for total soil carbon measurement [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2003, **67** (5): 1616-1619.
- [4] SALLE B, LACOUR J L, VORS E, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, **59**(9): 1413-1422.
- [5] YAO Shun-chun, LU Ji-dong, LU Zhi-min, *et al.* Influence of sample morphology on laser ablation properties of coal [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(4): 1126-1130.

姚顺春, 陆继东, 卢志民, 等. 样品形态对燃煤的激光烧蚀特性

- 影响分析[J]. 光学学报, 2009, **29**(4): 1126-1130.
- [6] LU Yun-zhang, WANG Jia-sheng, LI Wei-lin, *et al.* Quantitative analysis of Si and Mg in ore samples using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of 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.
- [7] CTVRTNICKOVA T, MATEO M P, YANEZ A, *et al.* Application of LIBS and TMA for the determination of combustion predictive indices of coals and coal blends [J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(12): 5447-5451.
- [8] ARAGON C, AGUILERA J A, Campos J. Determination of carbon content in molten steel using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 1993, **47**(5): 606-608.
- [9] LUCENA P, DONA A, TOBARIA L M, *et al.* New challenges and insights in the detection and spectral identification of organic explosives by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011, **66**(1): 12 - 20.
- [10] ANZANO J, LASHERAS R J, BONILLA B, *et al.* Classification of polymers by determining of C₁:C₂:CN:H; N;O ratios by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS) [J]. *Polymer Testing*, 2008, **27**(6): 705-710.
- [11] BAUDELET M, GUYON L, YU J, *et al.* Spectral signature of native CN bonds for bacterium detection and identification using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**(6): 063901.
- [12] BAUDELET M, BOUERI M, J. YU J, *et al.* Time-resolved ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy for organic material analysis [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, **62**(12): 1329 - 1334.
- [13] DE L F C, GOTTFRIED J L. Characterization of a series of Nitrogen - rich molecules using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, **35**(3): 268-277.
- [14] LU Wei-ye, LU Ji-dong, YAO Shun-chun, *et al.* Synchronization detection of nitrogen phosphorus potassium in compound fertilizer with laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, **38**(10): 1008003.
卢伟业, 陆继东, 姚顺春, 等. 陈凯复合肥氮磷钾元素含量的 LIBS 同步测量 [J]. 中国激光, 2011, **38**(10): 1008003.
- [15] HARRIS R D, CREMERS D A, EBINGER M H, *et al.* Determination of nitrogen in sand using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2004, **58**(7): 770-775.
- [16] MARTIN M Z, WULLSCHLEGER S D, GARTEN C T, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy for the environmental determination of total carbon and nitrogen in soils [J]. *Applied Optics*, 2003, **42**(12): 2072-2077.
- [17] NIST atomic spectra database lines form [N/OL]. http://www.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [18] ABDELLI M S, KERDJA T, BENDIB A, *et al.* CN emission spectroscopy study of carbon plasma in nitrogen environment [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, **60**(7): 955-959.
- [19] ZHANG Yang, QIAN Jing, LI Peng-fei, *et al.* Upconversion luminescence of Mn²⁺ doped-germanate glass induced by femtosecond laser pulses [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(7): 738-743.
张扬, 钱静, 李鹏飞, 等. 飞秒激光诱导的 Mn²⁺ 掺杂锗酸盐玻璃上转化发光 [J]. 发光学报, 2015, **36**(7): 738-743.
- [20] AGUILERA J A, ARAGON C. A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure [J]. *Applied Physics A*, 1999, **69**(1): S475-S478.
- [21] AGUILERA J A, ARAGON C. Temperature and electron density distributions of laser-induced plasmas generated with an iron sample at different ambient gas pressures [J]. *Applied Surface Science*, 2002, **197**(9): 273-280.
- [22] BABUSHOK V I, DELUCIA F C, DAGDIGIAN P J, *et al.* Experimental and kinetic modeling study of the laser-induced breakdown spectroscopy plume from metallic lead in argon [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, **60**(7): 926-934.
- [23] LI Ning, DUAN Ping-ping, SUN Xu-wei, *et al.* Photo luminescent properties of S_m³⁺ doped SnNb₂O₆ powders [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(11): 1278-1281.
李宁, 段萍萍, 孙旭炜, 等. S_m³⁺ 掺杂的 SnNb₂O₆ 粉体的光谱特性 [J]. 发光学报, 2015, **36**(11): 1278-1281.
- [24] DONG M, CHAN G C Y, MAO X, *et al.* Elucidation of C₂ and CN formation mechanisms in laser-induced plasmas through correlation analysis of carbon isotopic ratio [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, **100**(1): 62-69.