

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461.2024.04.003

锌的激光诱导击穿光谱与等离子体温度研究

张兴龙¹, 张启航¹, 刘玉柱^{1,2,3*}

(1 南京信息工程大学江苏省大气海洋光电探测重点实验室, 江苏 南京 210044;

2 南京信息工程大学江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏 南京 210044;

3 南京信息工程大学江苏省气象光子学与光电探测国际合作联合实验室, 江苏 南京 210044)

摘要: 金属锌的探测工作对于诸多领域有着重要意义。本研究采用激光诱导击穿光谱技术对锌进行了检测分析, 标记出锌在 200~895 nm 波段内的 31 条特征谱线。并且在不同激光能量下进行了多次探测, 发现激光能量对于锌谱线的相对强度影响显著。同时计算了不同激光能量下的等离子体温度, 发现等离子体温度随着激光能量的增加而逐渐升高。此外, 研究了离子线与原子线强度比和等离子体温度的关系, 结果表明, 锌的离子线与原子线强度比和等离子体温度之间呈正相关趋势。

关键词: 光谱学; 等离子体温度; 激光诱导击穿光谱; 光谱分析

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

文章编号: 1007-5461(2024)04-00587-08

Investigation of laser-induced breakdown spectroscopy and plasma temperature of zinc

ZHANG Xinglong¹, ZHANG Qihang¹, LIU Yuzhu^{1,2,3*}

(1 Jiangsu Key Laboratory for Optoelectronic Detection of Atmosphere and Ocean, Nanjing University of

Information Science & Technology, Nanjing 210044, China;

2 Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmosphere Environment and Equipment Technology, Nanjing University of

Information Science & Technology, Nanjing 210044, China;

3 Jiangsu International Joint Laboratory on Meteorological Photonics and Optoelectronic Detection, Nanjing University of

Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: The detection of metallic zinc (Zn) is of great significance in many fields. In this study, the laser-induced breakdown spectroscopy technique is used to detect Zn, and 31 characteristic spectral lines of Zn in the region of 200-895 nm are identified. Moreover, several detections are carried out under different laser energy, and it is found that laser energy has a great influence on the relative intensity of Zn spectral lines. At the same time, the plasma temperature under different laser energy is calculated, and the results indicate that the plasma temperature increases gradually with the increase of laser energy. In addition, the relationship between the ratio of ion line intensity to atomic line intensity and plasma

基金项目: 国家自然科学基金 (62375136)

作者简介: 张兴龙 (1996 -), 江苏淮安人, 研究生, 主要从事激光光谱方面的研究。E-mail: 20201217016@nuist.edu.cn

导师简介: 刘玉柱 (1984 -), 安徽六安人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事光电检测方面的研究。E-mail: yuzhu.liu@gmail.com

收稿日期: 2022-06-01; 修改日期: 2022-07-04

*通信作者。

temperature is investigated, and the results show that there is a positive correlation between the ratio of ion line intensity to atomic line intensity and plasma temperature of Zn.

Key words: spectroscopy; plasma temperature; laser-induced breakdown spectroscopy; spectral analysis

0 引言

锌是一种十分重要的金属元素,由于其具有良好的抗腐蚀和抗电磁性能等优点,在工业生产方面有着广泛应用。锌在电池中的应用研究一直是一个热点领域^[1,2],在材料、仪器仪表、冶金工程等诸多领域均有所涉及^[3-5]。同时,锌是一种典型的重金属,在重金属污染分析中也是重要的检测元素^[6-9]。锌还是对人体健康十分重要的微量元素,对于营养品等领域的锌元素检测也十分必要^[10-12]。因此,实现对锌元素的直接快速检测分析具有重要意义。

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术是利用高能脉冲激光在样品表面激发高温等离子体,进而对样品元素成分进行分析的有力工具。LIBS 技术已应用于工业、医学和环境科学等诸多领域^[13-16]。等离子体温度是激光诱导等离子体的重要参数,研究等离子体温度对理解 LIBS 过程、提高分析精度具有重要意义^[17,18]。文献^[19-21]研究了激光参数、样品的物理性质、实验条件等因素对等离子体温度的影响。同时,光谱线强度作为 LIBS 技术定量分析的重要参数,对 LIBS 离子线和原子线的研究同样重要^[22,23]。而对于谱线强度和等离子体温度的关系的研究目前还鲜有报道。

本文以锌作为实验样品研究了谱线强度与等离子体温度间的关系,标记分析了锌在 200~895 nm 波段内的所有 LIBS 谱线,并且在不同激光能量下计算了相应等离子体温度和锌离子线与原子线强度比的关系。

1 实验方案与装置

实验装置示意如图 1 所示。实验系统包括激光器、反射镜、聚焦透镜、光纤探头、光谱仪和计算机。采用调 Q 的 Nd:YAG 激光器作为激发光源,在 1064 nm 的基本波长下工作,以 10 Hz 的重复频率产生脉宽为 6 ns 的激光脉冲,单个激光脉冲的最大能量可达 680 mJ。激光束通过一个焦距为 150 mm 的平凸透镜聚焦在样品表面。高温等离子体的发射信号由光纤探头采集并传输到光谱仪系统。该光谱仪的波长范围为 200~895 nm,光谱分辨率约为 0.1 nm。实验样品为高纯度锌。将激光脉冲能量从 50 mJ 逐步调节到 260 mJ,得到了不同激光能量下的 LIBS 谱线。光纤探头的位置对 LIBS 光谱的强度等信息有着较大影响,实验中对光纤探头进行调整使所得 LIBS 信号处于最优状态,同时探头的位置并不会对谱线的相对强度造成干扰。

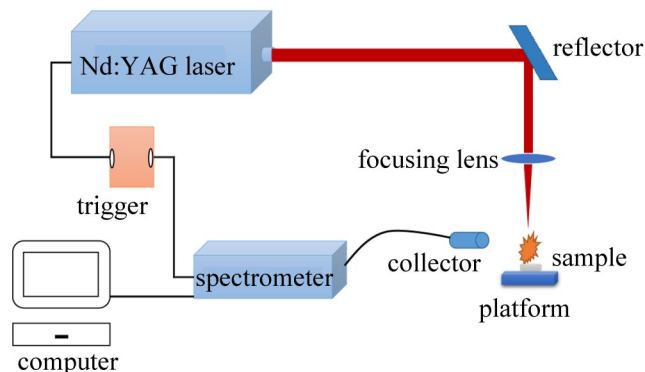


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the experimental setup

2 实验结果与讨论

2.1 锌的 LIBS 光谱分析

在 150 mJ 激光能量下对锌进行了 LIBS 测试。光谱仪接收光谱信号并传输至计算机, 通过相应的软件处理得到光谱。将实验中收集的 LIBS 光谱与美国国家标准与技术研究所 (NIST) 数据库中的锌特征谱线进行了比较^[24], 并对实验中获得的谱线进行了精确校准。

图 2、3 为锌在 200~895 nm 波段范围内的所有 LIBS 谱线。从图 2-3 可以看出, 实验中精准识别了锌的 31 条谱线。值得注意的是, 这些谱线主要分布在紫外波段, 在 200~400 nm 波段范围内有 27 条谱线。相比之下, 在可见光波段只有 4 条谱线, 而在红外波段没有检测到锌的 LIBS 光谱。此外, 此 31 条谱线中只有 6 条离子线, 其余都是原子线。导致这种现象的主要原因是离子态比原子态更难触发, 也更不稳定。

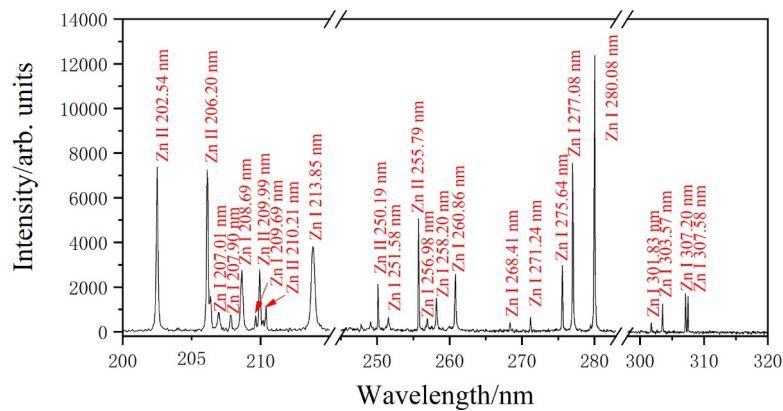


图 2 150 mJ 激光能量下锌在 200~310 nm 波段范围内的 LIBS 光谱

Fig. 2 LIBS spectra of Zn in the 200-310 nm band at 150 mJ laser energy

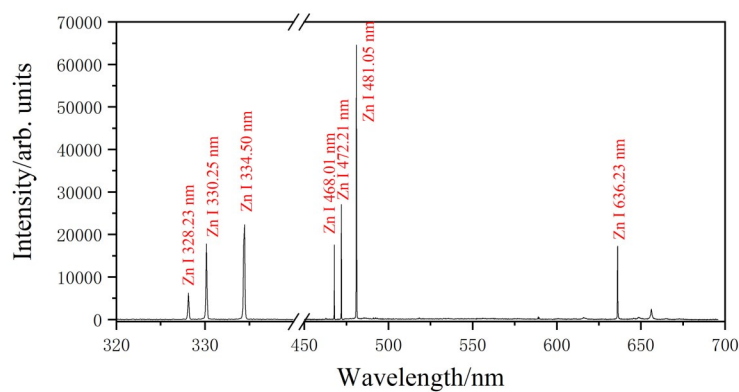


图 3 激光能量为 150 mJ 时, 锌在 310~895 nm 波段范围内的 LIBS 光谱

Fig. 3 LIBS spectra of Zn in the 310-895 nm band at 150 mJ laser energy

基于 NIST 数据库, 对实验中捕获谱线的各项参数进行识别。实验中探测的所有谱线的波长、爱因斯坦系数等各项参数信息如表 1 所示。发现的 13 条未记录在锌强谱线中的原子线, 分别为 207.01、207.90、208.69、209.69、251.58、256.98、258.20、268.41、271.24、275.64、301.83、303.57、307.20 nm。实验中所

使用的锌样品纯度为99.8%, 含有极少量的铁、砷、铅等其他元素, 而根据NIST数据库, 这几种干扰元素最强的谱线波长分别为248.32、405.78、286.04 nm, 与此13条谱线均不吻合, 因此判断这13条谱线均为锌的特征谱线。

表1 谱线的波长、上下能级、爱因斯坦系数等参数

Table 1 Wavelength, upper and lower energy level, Einstein coefficient and other parameters of the spectral lines

Species	Wavelength/nm	Transitions		$A_{ki}/(S^{-1})$	Energy $/(cm^{-1})$		g_k	
		Upper level	Lower level		E_i	E_k		
Zn I	207.01	$3d^{10}4p^2, ^3P_2$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_1$	-	32501.399	80792.1	5	
	207.90	$3d^{10}4p^2, ^3P_1$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_0$	-	32311.3176	80394.173	3	
	208.69	$3d^{10}4p^2, ^3P_2$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_2$	-	32890.3267	80792.1	5	
	209.69	$3d^{10}4p^2, ^3P_0$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_1$	-	32501.399	80175.022	1	
	213.85	$3d^{10}4s4p, ^1P^{\circ}_1$	$3d^{10}4s^2, ^1S_0$	7.14×10^8	0	46745.4032	3	
	251.58	$3d^{10}4s7d, ^3D_3$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_2$	-	32890.3267	72627.05	7	
	256.98	$3d^{10}4s6d, ^3D_1$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_0$	-	32311.3176	71212.1380	3	
	258.20	$3d^{10}4s7p, ^1P^{\circ}_1$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_1$	-	32501.399	71218.994	3	
	260.85	$3d^{10}4s6d, ^3D_3$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_2$	-	32890.3267	71214.243	5	
	268.41	$3d^{10}4s7s, ^3S_1$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_1$	-	32501.399	69745.9590	3	
	271.24	$3d^{10}4s7s, ^3S_1$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_2$	-	32890.3267	69745.9590	3	
	275.64	$3d^{10}4s5d, ^3D_1$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_0$	-	32311.3176	68579.1399	3	
	277.08	$3d^{10}4s5d, ^3D_2$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_1$	-	32501.399	68580.7053	5	
	280.08	$3d^{10}4s5d, ^3D_3$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_2$	-	32890.3267	68583.0827	7	
	301.83	$3d^{10}4s6s, ^3S_1$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_0$	-	32311.3176	65432.2887	3	
	303.57	$3d^{10}4s6s, ^3S_1$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_1$	-	32501.399	65432.2887	3	
	307.20	$3d^{10}4s6s, ^3S_1$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_2$	-	32890.3267	65432.2887	3	
	307.58	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_1$	$3d^{10}4s^2, ^1S_0$	3.80×10^4	0	32501.3990	3	
	328.23	$3d^{10}4s4d, ^3D_1$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_0$	9.00×10^7	32311.3176	62768.7462	3	
	330.25	$3d^{10}4s4d, ^3D_2$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_1$	1.20×10^8	32501.399	62772.0144	5	
	334.50	$3d^{10}4s4d, ^3D_3$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_2$	1.70×10^8	32890.3267	62776.9809	7	
	468.01	$3d^{10}4s5s, ^3S_1$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_0$	-	32311.3176	53672.2398	3	
	472.21	$3d^{10}4s5s, ^3S_1$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_1$	-	32501.399	53672.2398	3	
	481.05	$3d^{10}4s5s, ^3S_1$	$3d^{10}4s4p, ^3P^{\circ}_2$	-	32890.3267	53672.2398	3	
	636.23	$3d^{10}4s4d, ^1D_2$	$3d^{10}4s4p, ^1P^{\circ}_1$	4.70×10^7	46745.4032	62458.5323	5	
	Zn II	202.54	$3d^{10}4p, ^2P^{\circ}_{3/2}$	$3d^{10}4s, ^2S_{1/2}$	4.07×10^8	0	49355.04	4
		206.20	$3d^{10}4p, ^2P^{\circ}_{1/2}$	$3d^{10}4s, ^2S_{1/2}$	3.86×10^8	0	48481.00	2
209.99		$3d^{10}4d, ^2D_{5/2}$	$3d^{10}4p, ^2P^{\circ}_{3/2}$	5.60×10^8	49355.04	96960.40	6	
210.21		$3d^{10}4d, ^2D_{3/2}$	$3d^{10}4p, ^2P^{\circ}_{3/2}$	9.30×10^7	49355.04	96909.74	4	
250.19		$3d^{10}5s, ^2S_{1/2}$	$3d^{10}4p, ^2P^{\circ}_{1/2}$	1.97×10^8	48481	88437.15	2	
255.79		$3d^{10}5s, ^2S_{1/2}$	$3d^{10}4p, ^2P^{\circ}_{3/2}$	3.91×10^8	49355.04	88437.15	2	

2.2 激光能量对等离子体温度和谱线强度的影响

等离子体温度是研究等离子体特性的一个重要参数。假设等离子体满足局部热力学平衡并且是光学薄的, 它应该满足萨哈-玻尔兹曼方程, 可表示为

$$\ln \frac{\lambda I}{g_k A_{ki}} = -\frac{1}{K_B T} E_k + \ln \frac{hc N^S}{U^S(T)}, \quad (1)$$

式中: λ 为波长、 I 为谱线强度、 g_k 为上能级统计权重、 A_{ki} 为爱因斯坦系数、 K_B 为玻尔兹曼常数、 T 为等离子体温度、 E_k 为上能级激发能、 h 、 c 分别为普朗克常数和真空中光速、 N^S 为电子数密度、 $U^S(T)$ 为电子或离子配分函数。

利用线性回归法获得(1)式中直线的斜率, 然后可计算等离子体温度。从(1)式可以发现, 等离子体温度的计算需要很多参数信息, 例如光谱线的波长和爱因斯坦系数等。然而, 一些较强谱线的相应参数缺失。此外, 鉴于实验中使用的光谱仪分辨率仅为0.1 nm, 无法确定某些谱线的准确波长信息。例如, 334.50 nm处的原子线在0.1 nm范围内还有334.55 nm的谱线, 而光谱仪无法区分两者, 无法确定谱线的强度是否是两条谱线的叠加。因此, 综合考虑谱线强度和相关参数等因素, 本研究选用原子线307.58 nm和离子线209.99、250.19、255.79 nm的四条谱线来估算等离子体温度。

波长 λ 、上能级统计权重 g_k 、爱因斯坦系数 A_{ki} 和上能级激发能 E_k 可从NIST数据库获得, 如表1所示。在对光谱仪响应函数校准之后记录了四条选定谱线在不同激光能量下的强度 I 。用沙哈-玻尔兹曼图像法计算等离子体温度: 令 E_k 为横轴、 $\ln \lambda I / (g_k A_{ki})$ 为纵轴, 拟合得到沙哈-玻尔兹曼图如图4所示, 直线斜率 $-1/(K_B T)$ 为-1.25636, 由此可得等离子体温度。

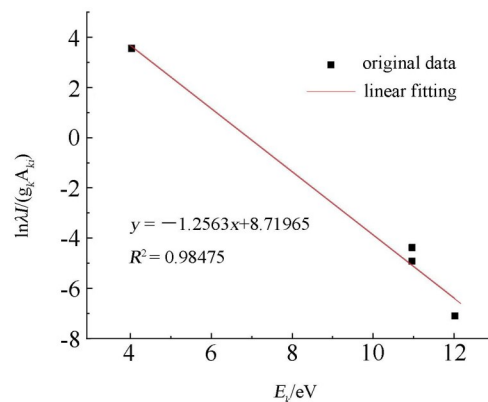


图4 锌谱线拟合的沙哈-玻尔兹曼图

Fig. 4 Saha-Boltzmann plot of Zn lines

图5显示了在不同激光能量下, 200~320 nm波长范围内的归一化LIBS光谱线和相应的等离子体温度间的关系。如图5所示, 等离子体温度随着激光能量的增加而升高。这主要是由于样品的烧蚀速率随着激光能量的增加而逐渐增加, 这增加了原子和分子跃迁到更高能级并产生更多高能电子的概率, 因此光谱线的强度变得更高。根据(1)式, 随着谱线强度的增加, 直线斜率更大, 因此在较高激光能量下, 等离子体温度更高。

此外, 离子线和原子线的强度之间也呈现一定的关系。如图5所示, 随着激光能量的增加, 离子线(209.99、250.19、255.79 nm)的相对强度更高。相反, 原子线(307.58 nm)的相对强度与激光能量之间呈现负相关。这一现象不只是在本研究选取的四条谱线上观察到, 对于其他锌的谱线也有类似的趋势^[25]。出现这种现象的原因是激光与物质相互作用过程中的高温会使原子电离, 激光能量越高, 原子越容易电离。较高的激光能量能够满足谱线跃迁所需的能量, 导致更多的原子发生跃迁, 从而使得原子线和离子线的强度相对

于激光功率较低时都要更高,然而此时的电离率也会更高。因此,本研究激光能量范围内随着激光能量的增加,离子线的相对强度变得更高,而原子线的相对强度则变低。

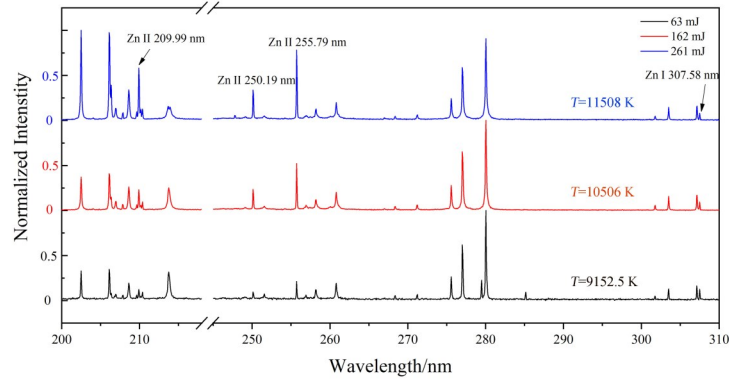


图5 不同激光能量下等离子体温度和光谱线的变化

Fig. 5 Variation of plasma temperature and spectral lines with different laser energy

2.3 等离子体温度与谱线强度关系

在一定条件下,等离子体温度越高,Zn II 谱线的相对强度越高,而Zn I 谱线的相对强度变低。也就是说, $I_{ion}^{Zn}/I_{atom}^{Zn}$ 随着等离子体温度的升高而增加。因此,推测等离子体温度与 $I_{ion}^{Zn}/I_{atom}^{Zn}$ 之间可能存在某种线性关系。将激光脉冲能量从50 mJ 调节到260 mJ (每次约12 mJ 的能量间隔),从而计算出不同激光能量下三条Zn II 线与一条Zn I 线之间的强度比($I_{Zn II 209.99}/I_{Zn I 307.58}$ 、 $I_{Zn II 250.19}/I_{Zn I 307.58}$ 、 $I_{Zn II 255.79}/I_{Zn I 307.58}$) 和对应的等离子体温度。将 $I_{ion}^{Zn}/I_{atom}^{Zn}$ 设定为x轴,等离子体温度设定为y轴,然后通过拟合得到三条曲线,如图6所示。

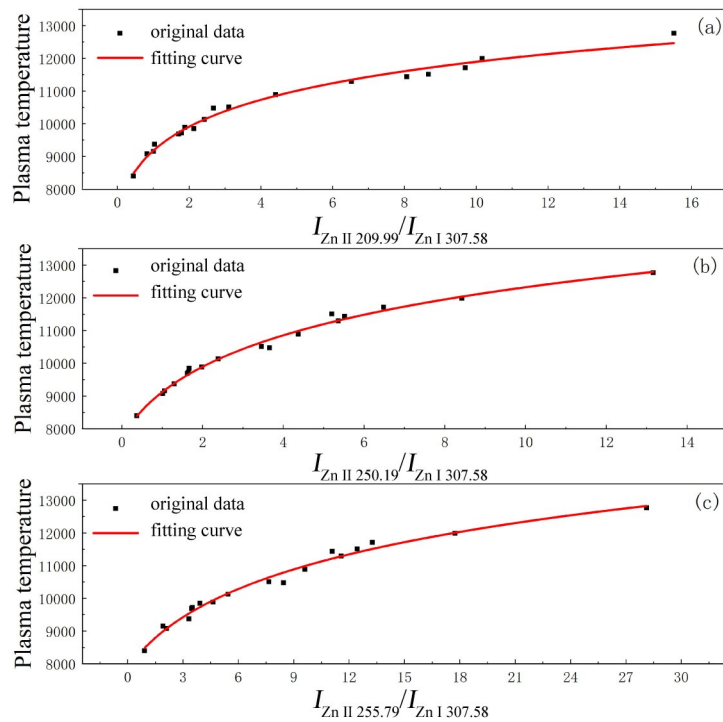


图6 等离子体温度和 $I_{ion}^{Zn}/I_{atom}^{Zn}$ 之间的关系曲线。(a) $I_{Zn II 209.99}/I_{Zn I 307.58}$; (b) $I_{Zn II 250.19}/I_{Zn I 307.58}$; (c) $I_{Zn II 255.79}/I_{Zn I 307.58}$

Fig. 6 Relationship curve between plasma temperature and $I_{ion}^{Zn}/I_{atom}^{Zn}$. (a) $I_{Zn II 209.99}/I_{Zn I 307.58}$; (b) $I_{Zn II 250.19}/I_{Zn I 307.58}$; (c) $I_{Zn II 255.79}/I_{Zn I 307.58}$

根据图6, 可以观察到虽然等离子体温度和 $I_{\text{ion}}^{\text{Zn}}/I_{\text{atom}}^{\text{Zn}}$ 之间的关系不是线性的, 但两者之间呈现出正相关的趋势。并且根据拟合所得的三条曲线还可以得到它们各自的函数关系, 即离子线和原子线强度比与等离子体温度之间的函数关系, 因而当需要快速估算等离子体温度时, 或许可以使用谱线强度比来得出。而等离子体温度作为 LIBS 技术的重要参数, 对于定量分析有着重要意义, 锌的谱线强度比和等离子体温度之间关系的确定为锌元素的定量检测提供了便利。由此为等离子体温度研究提供一种新的思路, 即等离子体温度与发射光谱的离子线和原子线强度比之间是否存在着某种函数关系, 这对于 LIBS 技术等离子体温度研究和分析精度的提高有着一定意义。本研究实验直接在大气环境中进行, 对于一些特殊基体条件下的实验结果可能有所差异。

3 结 论

本研究在 150 mJ 激光能量条件下识别了 31 条 Zn 特征谱线, 并借助 NIST 数据库提供了 31 条特征谱线的各项参数。在不同激光能量下重复进行 LIBS 检测实验, 实验结果表明, 等离子体温度随激光能量的增加而升高, 离子线的相对强度也随之增加, 而原子线的相对强度则呈现相反的趋势。通过拟合不同激光能量下的等离子体温度和离子线与原子线强度比值, 得到了二者之间的关系曲线, 发现等离子体温度和离子线原子线强度比呈现正相关趋势。这一结果对于 LIBS 技术的谱线分析和等离子体温度计算有着一定意义。

参考文献:

- [1] Liang G J, Mo F N, Wang D H, *et al.* Commencing mild Ag-Zn batteries with long-term stability and ultra-flat voltage platform [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 86-92.
- [2] Shen X Y, Cao Z P, Zhang J Y, *et al.* In-situ loading of ZnO nanoparticles on carbon felt as novel binder-free flexible anode for high performance lithium-ion batteries [J]. *Materials Letters*, 2018, 229: 93-97.
- [3] Gao Z Y, Zhang L C, Chang J L, *et al.* ZnCo₂O₄-reduced graphene oxide composite with balanced capacitive performance in asymmetric supercapacitors [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 442: 138-147.
- [4] Wang Y, Liu Z W, Lu X Y, *et al.* Facile synthesis of high antistatic mica-titania@graphene composite pearlescent pigment at room temperature [J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 145: 436-443.
- [5] Chu Y L, Young S J, Dai H R, *et al.* Improved pH-sensing characteristics by Pt nanoparticle-decorated ZnO nanostructures [J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2021, 10(6): 067001.
- [6] Xie Z H, Meng L W, Feng X A, *et al.* Identification of heavy metal-contaminated Tegillarca granosa using laser-induced breakdown spectroscopy and linear regression for classification [J]. *Plasma Science and Technology*, 2020, 22(8): 085503.
- [7] Yao S C, Zhang L F, Zhu Y M, *et al.* Evaluation of heavy metal element detection in municipal solid waste incineration fly ash based on LIBS sensor [J]. *Waste Management*, 2020, 102: 492-498.
- [8] Fang L, Zhao N J, Ma M J, *et al.* Detection of heavy metals in water samples by laser-induced breakdown spectroscopy combined with annular groove graphite flakes [J]. *Plasma Science and Technology*, 2019, 21(3): 034002.
- [9] Ji G L, Ye P C, Shi Y J, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy for rapid discrimination of heavy-metal-contaminated seafood tegillarca granosa [J]. *Sensors*, 2017, 17(11): 2655.

- [10] Cama-Moncunill R, Casado-Gavalda M P, Cama-Moncunill X, *et al.* Quantification of trace metals in infant formula premixes using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 135: 6-14.
- [11] Bocková J, Tian Y, Yin H L, *et al.* Determination of metal elements in wine using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(8): 1750-1759.
- [12] Alsharnoubi J, Nassef Y, Fahmy R F, *et al.* Using LIBS as a diagnostic tool in pediatrics beta-thalassemia [J]. *Lasers in Medical Science*, 2021, 36(5): 957-963.
- [13] Noll R, Fricke-Begemann C, Connemann S, *et al.* LIBS analyses for industrial applications - An overview of developments from 2014 to 2018 [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(6): 945-956.
- [14] Chen X, Li X H, Yu X, *et al.* Diagnosis of human malignancies using laser-induced breakdown spectroscopy in combination with chemometric methods [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 139: 63-69.
- [15] Fang L, Qian X L, Wu B K, *et al.* Identification method of Xuan paper based on laser-induced breakdown spectroscopy technique [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2021, 38(3): 272-280.
方 莲, 钱晓陆, 吴本科, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的宣纸鉴别方法研究 [J]. 量子电子学报, 2021, 38(3): 272-280.
- [16] Zeng Q, Pan C Y, Li C Y, *et al.* Online monitoring of corrosion behavior in molten metal using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 142: 68-73.
- [17] Rezaei F, Tavassoli S H. A new method for calculation of thick plasma parameters by combination of laser spectroscopy and shadowgraphy techniques [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(12): 2371-2378.
- [18] Aragón C, Aguilera J A. CSigma graphs: A new approach for plasma characterization in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2014, 149: 90-102.
- [19] Yao S, Zhang J, Gao X, *et al.* The effect of pulse energy on plasma characteristics of femtosecond filament assisted ablation of soil [J]. *Optics Communications*, 2018, 425: 152-156.
- [20] Khalil A A I, Gnadol M A, Al-Mokbil G. Laser wavelength and argon ambient gas pressure effects on metallic plasma emission [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2018, 85(4): 645-652.
- [21] Fikry M, Tawfik W, Omar M M. Investigation on the effects of laser parameters on the plasma profile of copper using picosecond laser induced plasma spectroscopy [J]. *Optical and Quantum Electronics*, 2020, 52(5): 249.
- [22] Huang Q J. Studies on atomic and ion emission spectrum produced by pulsed laser ablation of copper [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, 35(12): 1818-1822.
黄庆举. 激光烧蚀铜产生原子和离子光谱线的研究 [J]. 光子学报, 2006, 35(12): 1818-1822.
- [23] Jia H Y, Guo G Q, Zhao F Q, *et al.* Investigation on hardness of D2 steel based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(12): 3895-3900.
贾皓月, 郭古青, 赵富强, 等. 基于激光诱导击穿光谱的D2钢硬度研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(12): 3895-3900.
- [24] National Institute of Standards and Technology. NIST Chemistry WebBook, SRD69 [OL]. [2020-10-28]. <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>.
- [25] Zhang Q H, Liu Y Z, Yin W Y, *et al.* The *in situ* detection of smoking in public area by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chemosphere*, 2020, 242: 125184.