

液体射流双脉冲激光诱导 Ca 等离子体发射光谱研究

张 巧 胡振华 丁 蕾* 王颖萍 郑海洋 方 黎

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究室, 安徽 合肥 230031)

摘要 在液体射流条件下,研究了 Ca 元素的双脉冲激光的激光诱导击穿光谱(LIBS),实验考察了积分延时、激光脉冲间隔等参数对 Ca 等离子体发射强度的影响。发现双脉冲激光作用时,Ca 元素的等离子体发射强度明显增强,激光脉冲间隔对等离子体发射谱线强度影响很大,间隔为 $0.4 \mu\text{s}$ 左右的双脉冲激光作用可以使 Ca 等离子体发射谱线强度达到最大,并且此时的等离子体发射时间明显增长,通过优化实验参数后对不同浓度下 LIBS 信号的探测分析,发现相比单脉冲激光作用时,间隔为 $0.4 \mu\text{s}$ 的双脉冲激光作用使 Ca 元素检测灵敏度提高了约 5 倍,实验所得结果为双脉冲 LIBS 技术对于液体中金属元素含量检测提供了依据。

关键词 激光技术;双脉冲激光;激光诱导击穿光谱;激光等离子体;液体射流;检测限

中图分类号 O433 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0215002

Study on the Liquid Jet Dual Pulse Laser-Induced Ca Plasma Emission Spectroscopy

Zhang Qiao Hu Zhenhua Ding Lei Wang Yingping Zheng Haiyang Fang Li

(Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract Dual pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) of Ca is studied in liquid jet. The influence of the experimental conditions, including delay of integration, inter pulse delay, on the emission intensity is investigated. It is found that Ca plasma emission intensity is greatly enhanced and the inter pulsed delay time has a great impact on emission intensity, and there is a maximum around $0.4 \mu\text{s}$. And at this time, plasma emission time is apparently longer in dual pulse excitation than that in single pulse excitation mode. Then the calibration curves of Ca elements with different concentrations in the liquid are acquired. The limit of detection in dual pulse laser with $0.4 \mu\text{s}$ interval excitation mode is about 5 times lower than that in single pulse. The results offer feasibility and basis for the detection of metallic elements in liquid by dual pulse-LIBS.

Key words laser technology; dual pulse laser; laser-induced breakdown spectroscopy; laser plasma; liquid jet; limit of detection

OCIS codes 300.6170; 300.2140; 300.6365; 260.3910

1 引 言

在过去的数十年中,激光诱导击穿光谱(LIBS)技术因无需准备样品、可以快速在线检测等优势已被广泛的应用于固体^[1~3]、液体^[4,5]、气体^[6,7]的分

析,然而,相比于其他一些光谱分析技术:电化学分析法、原子吸收光谱分析法(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP/AES)及质谱分析技术,LIBS技术在一些应用上因灵敏度不高而受到限制,围绕

收稿日期: 2012-09-05; **收到修改稿日期**: 2012-10-23

基金项目: 中国科学院合肥物质科学研究院院长基金(Y03AG21136)资助课题。

作者简介: 张 巧(1984—),女,硕士研究生,主要从事激光诱导击穿光谱方面的研究。

E-mail: zhangqiaowisdom@163.com

导师简介: 方 黎(1964—),男,博士,研究员,主要从事环境光谱在环境污染痕量检测方面的研究。

E-mail: fangli@aiofm.ac.cn

* **通信联系人**。E-mail: dinglei@aiofm.ac.cn

着提高 LIBS 技术的灵敏度,已有许多小组用不同方法提高等离子体的发射信号强度^[8~10]。其中双脉冲(DP)激发被证明是很有效的一种方法,基于单脉冲激光诱导击穿光谱(SP-LIBS)技术, Piepmeier 等^[11]于 1969 年首次提出了双脉冲激光诱导击穿光谱(DP-LIBS)技术,其原理是先采用一束脉冲激光对样品进行烧蚀,在等离子体膨胀冷却过程中,再用另一束脉冲激光对等离子体进行二次激发,获得其发射光谱。1970 年 Scott 等^[12]运用双脉冲技术对铝合金样品进行了分析,发现双脉冲与样品的能量耦合效率较单脉冲(SP)技术有所提高,1984 年 Cremers 等^[13]首次将双脉冲技术应用到液体样品的分析中,使所研究元素的发射信号得到大幅度的增强。由于双脉冲技术具有提高激光击穿光谱灵敏度潜力,受到许多研究者的关注,研究内容包括系统构型(相同^[14]或不同^[15]的两台激光器、两激光束入射夹角^[16,17])、机制与原理(脉宽^[18]、激光波长^[19]、能量^[15]),以及各种不同材料与形态(金属样品^[20]、土壤^[21]、水体^[22])上的应用。

大多数 DP-LIBS 实验研究都是关于固体的,如 2007 年 Santagata 等^[23]进行的 Al 合金纳秒/飞秒 DP-LIBS 研究,中国科学院安徽光学精密机械研究所的王琦^[3]利用 Fe 样品研究了 DP-LIBS 的增强机制。双脉冲激光对于提高固体材料金属元素检测灵敏度的效果非常显著,而研究液体 DP-LIBS 则相对较少,日本 Nagaoka 大学的 Nakamura 等^[22]在 1996 年进行水体中 FeO(OH) 悬浊液 DP-LIBS 技术研究,Fe 的检测限小于 20×10^{-9} ;德国自然科学中心的 Koch 等^[24]在 2004 年时将 DP-LIBS 技术用于水体中 Cr 的检测,之后印度的 Rai 等^[14,25,26]进行了大量的 DP-LIBS 研究,研究了液体中一些元素在双脉冲激光作用时的 LIBS 谱,发现双脉冲相对单脉冲,可使发射信号大幅度增强,元素的检测灵敏度和检测限均有很大提高。

为了发展水体金属元素污染的快速检测方法,实验室设计搭建了结合液体射流的 45° 夹角入射 DP-LIBS 实验装置。以等离子发射信号较强的 Ca 元素为样本,考察了 LIBS 强度与多种实验参数的关系,并与单脉冲激发光谱做了比较。

2 实验装置

本文研究的双脉冲液体射流激光诱导击穿等离子体发射光谱实验装置由文献^[5]中报道的单脉冲实验装置改建而成,增加了一束脉冲激光和时序控

制系统。实验装置原理框图如图 1 所示。由时序发生器控制的一定脉冲间隔的两束高功率 532 nm 激光聚焦到液体射流上,瞬间产生高温等离子体,之后该高温等离子体在随时间的演化过程中进行特征发射,通过光路传输系统,最终光谱仪采集这些发射信号并用与之相连的计算机软件进行存储分析。在数据采集过程中,需要严格控制两束激光脉冲间隔、光谱仪采集延时、采集时间等系统工作参数。

实验采用了的两台不同型号的 Nd:YAG 激光器,其工作波长均为 532 nm,工作频率为 2 Hz,单脉冲最高能量分别为 25 mJ 和 99 mJ。工作时,两束激光各自通过反射镜系统和焦距为 90 mm 的石英透镜聚焦到射流同一点上,两激光入射方向夹角为 45° 。

常见的双脉冲激光技术多采用同轴入射,可以有效地提高元素的检测限,如意大利 Corsi 等^[27]采用同轴入射构型研究了 Cu 合金在双脉冲激发和单脉冲激发 LIBS 的不同,发现双脉冲激发时可以探测到单脉冲激发时不能探测到的微量元素(Al、Fe、Mn、Ni)的谱线,证实了 DP-LIBS 技术具有提高微量元素检测的能力;同轴入射方式采用同一个聚焦透镜,两束激光的聚焦区域几乎重合。

采用正交或一定夹角入射的方式,可以使得两束激光作用于不同的区域,有可能获得更好的检测效果。如香港大学的 Pu 等^[17]采用 ArF193 nm 激光和 Nd:YAG 532 nm 激光以 30° 夹角入射研究了水溶液中的铅(Pb)的 LIBS,发现检测限从单光作用时的 2 mg/L 提高到双光作用时的 130 $\mu\text{g/L}$ 。

液体射流进样方式^[28]可以保证激光和液体相互作用时的稳定性、避免静态液面工作方式中严重的喷洒溅射现象,还可以实现连续采样与监测。实验中通过与蠕动泵相连的玻璃喷嘴产生竖直方向射流,和两束激光的传播方向相垂直,玻璃喷嘴呈圆形,内直径约为 0.2 mm,通过调节蠕动泵电压控制射流速度来获得平滑稳定连续的射流,射流速度约为 40 m/s。实验利用 CaCl_2 固体粉末和一定量的蒸馏水配制成质量分数为 1×10^{-3} 的 CaCl_2 溶液作为原液,在探究发射信号强度与浓度关系时,用蒸馏水对原液进行不同程度的稀释。

实验采用口径为 40 mm,焦距为 20 mm 的球面反射镜来收集样品所发射的信号光,该大面积的球面反射镜带来大的收集立体角,使得收集光效率高,同类装置^[3,19],球面反射镜反射的信号光经过一对凸透镜组传输(在透镜组中间插有 532 nm 陷波

片以滤除强烈的激发激光),耦合到 CCD 光谱仪的双通道分岔光纤中(每股光纤的直径为 400 μm ,数值孔径为 0.22),光纤端口与 CCD 光谱仪(AvaSpec-2048,荷兰 Avantes 公司)连接。光谱仪的波段范围是 194~966 nm,平均分辨率约 0.2 nm。

时序控制在 DP-LIBS 中非常重要。光谱仪通过门控模式控制工作,门控时序是由脉冲发生器控制的,并和激光器 2 出光时间保持一致。同时,通过

脉冲发生器来同步实现激光发生时间控制的操作,以便激光可以在特定的时间产生,两激光之间间隔可控制范围数百纳秒到数微秒。图 2 解释了实验所用的双脉冲时序,文献[27]也有相似介绍,其中 Δt 是两激光脉冲的间隔, t_d 为光谱仪开始采集与第二束激光发生相隔的时间(即积分延时), t_w 为光谱仪采集一幅谱图的时间(即积分时间)。

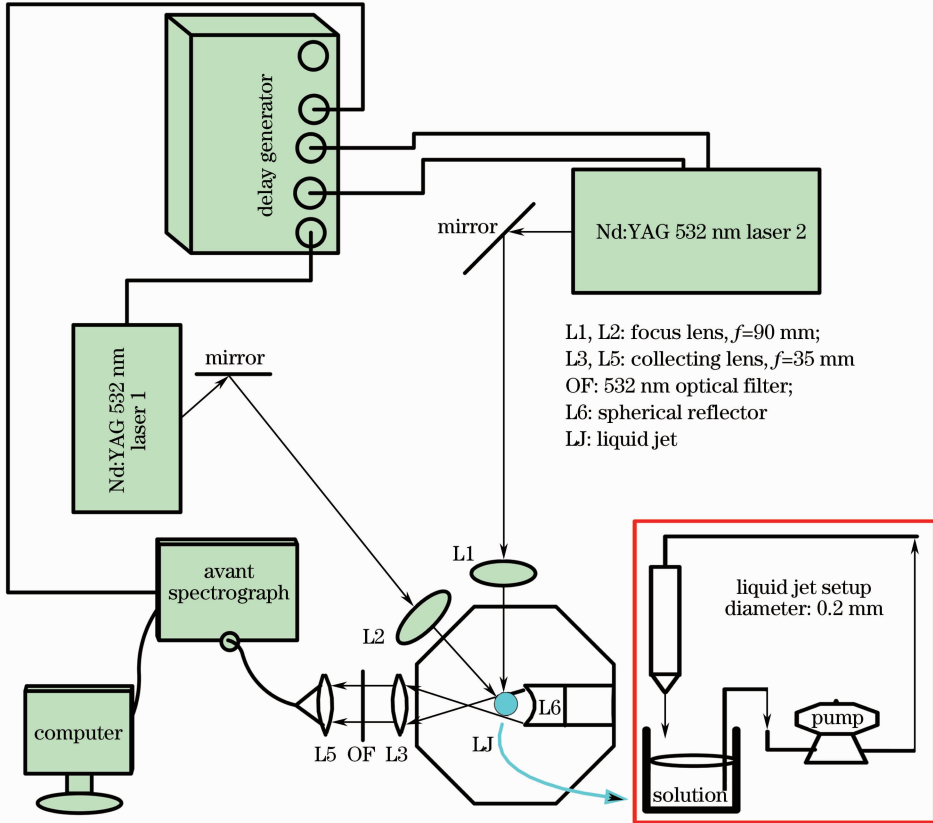


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experiment setup

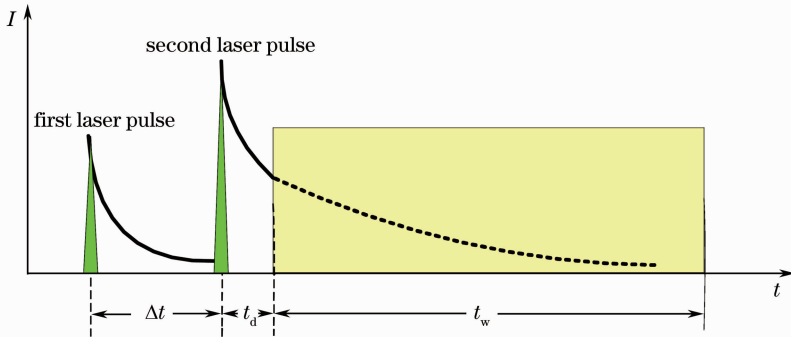


图 2 双脉冲时序

Fig. 2 Double LIBS timing used in the experiments

实验当中,通过自行研发的软件进行采集储存实验数据,为了考察 LIBS 信号在每一条条件下的差异性及其分布,单次记录得到一幅光谱图,而为了通

过数据处理来增加系统的灵敏性和减小标准偏差,实验中,每个实验条件下,单次实验采集至少 400 幅这样的谱图,通过计算其重叠艾伦(Allan)方差得到

平均值的标准偏差(即图中的 Error bar),采集 400 幅谱图时可以保证数据平均值的标准偏差小于 5%。

3 结果与分析

在该实验装置上,对质量浓度为 0.1 g/L 的 CaCl₂ 液体样品通过射流进样的方式进行了实验,获得了 Ca 的 LIBS 谱图,根据美国国家标准技术研究所(NIST)的原子光谱数据库,对 Ca 元素在短波段内非常灵敏的 3 条特征发射谱线进行了标识和比较,见表 1,其中 A_{ki}为自发跃迁几率。

表 1 Ca 的发射谱线

Table 1 Spectral lines of Ca

Element	Experimental data /nm	NIST database /nm	Relative intensity	A _{ki} /10 ⁸
Ca II	393.238	393.366	230	1.47
Ca II	396.768	396.847	220	1.4
Ca I	422.479	422.673	50	2.18

3.1 单脉冲和双脉冲作用时采集光谱的对比

单脉冲作用和不同间隔双脉冲作用的 Ca LIBS 谱图对比如图 3 所示,激光器 1 单独作用时 Ca 谱图为 d 线,激光器 2 单独作用时 Ca 谱图 c 线,无间隔的双脉冲激光作用时 Ca 谱图为 b 线,间隔为 0.4 μs 时的双脉冲激光作用时 Ca 谱图为 a 线,均是 400 幅谱图平均的结果,积分延时 t_d 为 0.1 μs,积分门宽 1.1 ms。从图 3 可以看到,DP-LIBS 相对于 SP-LIBS 光谱强度有很大的提高,这是由于第一束激光产生的等离子体被第二束激光加热,增加了等离子体的温度,有利于等离子体的再次激发,进而提高了发射光谱强度^[30]。同时可以观察到 DP-LIBS 相对于 SP-LIBS,一次离子线 Ca(393.366 nm,396.847 nm)比原子线 Ca(422.673 nm)的发射增强程度更大^[31],这是

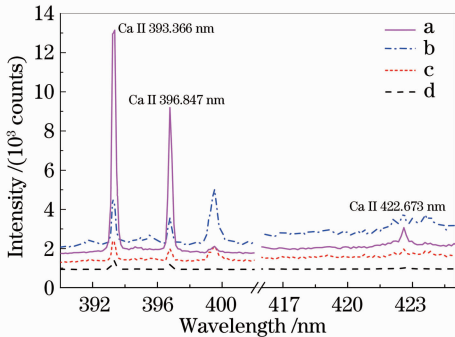


图 3 单脉冲作用和不同间隔的双脉冲作用的 Ca LIBS 谱图

Fig. 3 LIBS spectra of the plasma emissions produced by only single pulse and double pulse with different delay times

因为预形成等离子体中的自由电子吸收第二束激光能量后变成高能量自由电子,高能量的自由电子通过与原子、低价离子碰撞,激发了更多的离子,增加了离子数密度,减少了原子的数密度。

3.2 积分延时的影响

实验中通过改变积分延时 t_d,研究了单脉冲和双脉冲激发模式下等离子体发射随时间的演化特征,积分门宽 t_w 为 1.1 ms,实验当中分别记录了激光器 1、2 单独作用及间隔 0.4 μs 的双光共同作用时的样品信号随积分延时的变化情况,图 4 是间隔 0.4 μs 的双脉冲作用时 Ca 在不同积分延时下的谱图。从图 4 中可以看出,等离子形成初期,存在强的连续背景,这是因为存在大量剧烈碰撞的电子和激发态原子、离子,它们的存在影响 Ca 特征信号的检测。随着积分延时的增加,Ca 的特征发射信号强度和背景发射信号强度快速衰减,结合 Ca 特征信号强度和背景信号强度的适当比例,在实验中,选用 0.2 μs 的积分延时来探测 Ca 的特征信号。

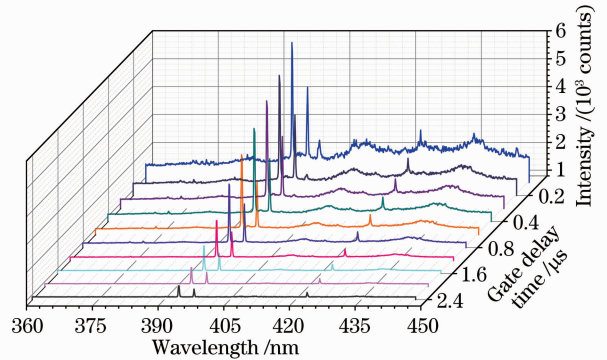


图 4 Ca 在不同积分延时下的 DP-LIBS 图
Fig. 4 DP-LIBS of calcium at the different gate delay times

实验结果的分析中,以 Ca 393.366 nm 线发射为例,研究了不同光源作用时等离子体发射强度随时间的演化特征,见图 5。

由图 5 可知,DP-LIBS 相对于 SP-LIBS Ca 特征光谱强度衰减得要慢些,即在双脉冲作用时等离子体发射时间相对要长些,这可能是因为双脉冲激发时烧蚀质量增加,增加了原子、离子数密度,进而增加了等离子体存在时间。另外,考虑到在实际过程中原子的寿命是由自发跃迁几率、碰撞、粒子数密度过高产生的相互淬灭共同影响决定的,认为双脉冲激发时等离子体发射时间较长还可能是因为第一束激光的作用减少了液体表面的大气压、第一束激光产生的冲击波前端对等离子体的限制等作用而使等离子体温度散失减慢。

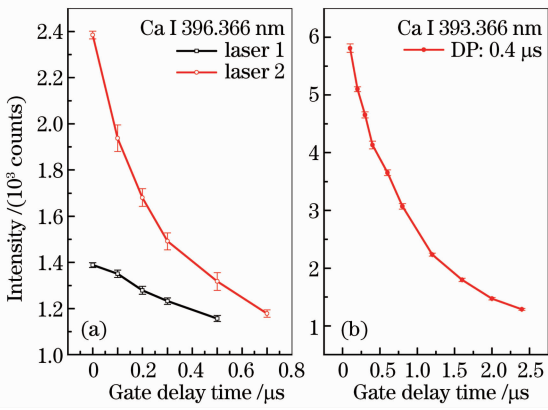


图 5 Ca 393.366 nm 线在不同激光器作用下 LIBS 信号随积分延时的变化。(a) SP-LIBS; (b) DP-LIBS
Fig. 5 Ca 393.366 nm LIBS signal intensity produced by different lasers versus the gate delay time. (a) SP-LIBS; (b) DP-LIBS

3.3 脉冲间隔的影响

两束激光的脉冲间隔对等离子体发射影响很大,这是由于第一束光产生的等离子体和第二束激光相互作用、射流样品和剩余的第二束激光能量的相互作用^[25,32,33]的结果。实验当中,通过数字脉冲发生器控制两脉冲激光发生时间,积分延时 0.2 μs 进行了信号强度随脉冲间隔变化的研究,见图 6。

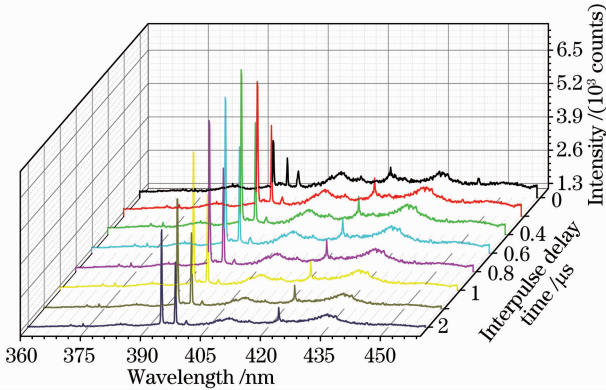


图 6 Ca 在不同脉冲间隔时的发射谱图
Fig. 6 Emission spectroscopy of Ca at the different inter pulse delay times

由图 6 可知,DP-LIBS 中 Ca 光谱强度随脉冲间隔的增加先增大后减小,到 0.4 μs 时光谱强度达到最大,所以 0.4 μs 被认为是最佳脉冲间隔。另外,由图 6 可知,在脉冲间隔小于等于或约大于 0.4 μs 时,一直具有很强的连续背景辐射,这是由于第一束激光产生的等离子体随时间演化时,等离子体羽体积增大,对第二束激光能量的吸收效率增加,促使等离子体温度升高,导致韧致辐射增强。但随着脉冲间隔的继续增大,同样积分延时下,Ca 特征信

号和背景信号均开始减弱,这是和等离子体动力学过程相关的。实验中,考察了不同积分延时下,Ca 393.366 nm 特征信号强度随脉冲间隔的变化情况,见图 7。

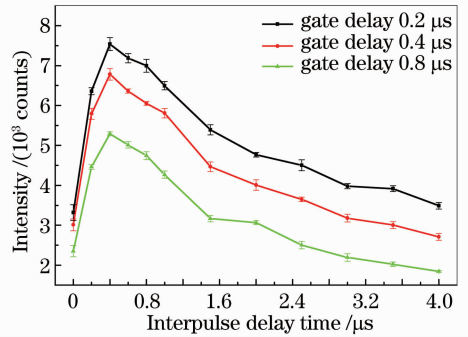


图 7 不同积分延时下 Ca 393.366 nm 线发射强度随脉冲间隔的变化

Fig. 7 Ca 393.366 nm emission line intensity at the different gate delay times versus inter pulse delay

由图 7 可知,Ca 393.366 nm 线发射强度在积分延时 0.2、0.4、0.8 μs 时随脉冲间隔具有相同的变化趋势,均是脉冲间隔从 0 开始迅速增大,在 0.4 μs 附近时达到最大,之后随脉冲间隔增加,信号先快速减弱再缓慢减弱,直到脉冲间隔过长,双光激发不再有发射增强效应。双光激发时的发射增强效应是和第一束光形成的等离子体对第二束激光能量的吸收有关的。等离子体对第二束激光能量的吸收理论可以解释如下:等离子体对激光能量的吸收通过逆韧致辐射吸收实现,而逆韧致辐射吸收是电子离子碰撞的结果,在低温、高密度等离子体中这种吸收会很强。所以当脉冲间隔很小,预形成等离子体温度很高时,它对第二束激光能量的吸收效率低,激发的离子原子数目少,表现为信号增强不多;但是此时高温的等离子体存在韧致连续辐射,就是实验所观察到的背景发射(见图 6),随着等离子体的扩张,等离子体温度降低,对第二束激光能量的吸收效率增加。表现出发射强度的增加,当脉冲间隔一定时吸收效率将最大,这个脉冲间隔叫最佳脉冲间隔,在该实验中为 0.4 μs。超过最佳脉冲间隔之后,发射强度将随脉冲间隔继续增大而快速减小,这是因为电子离子复合、等离子体扩散造成的等离子体密度快速减少而造成的。最终,随着脉冲间隔的增大,第一束光形成的等离子体和第二束激光不再有任何作用,体现为实验观察到的脉冲间隔时间过长,则无发射增强效应。

3.4 灵敏度与检测限

实验记录并分析了在单脉冲激发和双脉冲激发

时,Ca 特征信号强度随溶液浓度的变化,进行了灵敏度和检测限的计算,所采用的双脉冲间隔为 0.4 μs ,SP-LIBS 和 DP-LIBS 谱图的采集延时均为 0.2 μs ,采集时间为 1.1 ms。为了减少 LIBS 信号强度的不稳定性,每个实验均采集 800 组数据,从图中的误差棒可知此时信号浮动很小,帮助提高了系统的灵敏度,图 8 是 Ca 393.366 nm、396.847 nm 离子线在单脉冲和双脉冲激发时的线发射信号峰值平均强度质量浓度标定曲线。

由图 8 可知,对任一离子线,在质量浓度为 10~100 mg/L 内,单脉冲激发时和双脉冲激发时,峰值平均信号强度与质量浓度均为线性关系,但拟合直线的斜率 S(即定标灵敏度)相差很大,DP-LIBS 相对 SP-LIBS 灵敏度提高了 4~5 倍,检测限(LOD)定义为 3 倍的空白液多次测量的标准偏差 σ 与浓度标定曲线斜率 S 比值,即 $L_{OD} = 3\sigma/S$,计算 DP-LIBS

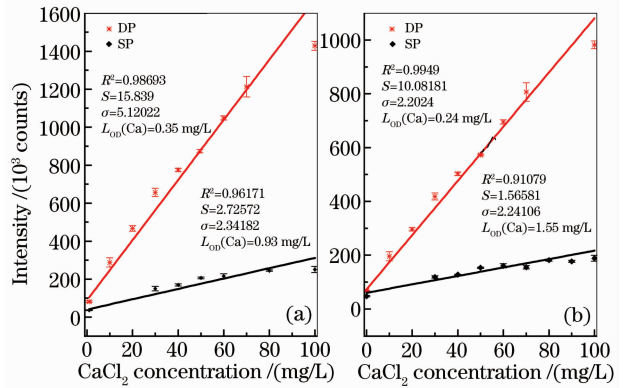


图 8 Ca (a) 393.366 nm 和 (b) 396.847 nm 峰值平均强度的质量浓度拟合曲线

Fig. 8 Calibrated curves for the ionic line Ca (a) 393.366 nm and (b) 396.847 nm with CaCl₂ concentration

较 SP-LIBS 检测限提高 2~6.5 倍,具体数值见表 2。

表 2 双脉冲和单脉冲作用时 Ca 393.366 nm、396.847 nm 标定灵敏度和检测限的比较

Table 2 Comparison of sensitivity and LOD of Ca 393.366 nm and 396.847 nm calibration curve in DP and SP excitation modes

Ionic line /nm	S(DP) / [counts/(mg/L)]	S(SP) / [counts/(mg/L)]	S(DP)/S(SP)	LOD(DP) / (mg/L)	LOD(SP) / (mg/L)	LOD(SP)/LOD(DP)
393.366	15.839	2.726	5.81	0.35	0.93	2.66
396.847	10.082	2.241	4.50	0.24	1.55	6.46

由此可知,双脉冲激发时,Ca 离子发射线的检测限有所提高,因此,双脉冲激发技术对提高 LIBS 系统的灵敏度是非常有用的。

4 结 论

通过对液体射流条件下双脉冲和单脉冲作用时的 Ca 等离子体发射光谱的研究,发现双脉冲作用相比单脉冲作用 Ca 的发射光谱信号强度有明显增加。积分延时和脉冲间隔与金属发射信号强度关系研究的结果表明,双脉冲激发模式下,等离子体发射时间长于单脉冲作用时。在双脉冲作用下,0.2 μs 积分延时时背景信号占总信号强度的比例合适,而脉冲间隔 0.4 μs 时 Ca 特征发射信号有最大强度。通过定量化浓度标定实验,双脉冲作用时,由 Ca 元素不同离子发射线计算得到的检测灵敏度均好于单脉冲,最大值约为 5 倍。初步的研究结果表明,双脉冲激光激发对于提高液体样品中金属元素的检测灵敏度有一定的效果。

参 考 文 献

1 Cong Ran, Zhang Baohua, Fan Jianmei. Experimental

investigation on time and spatial evolution of emission spectra of Al atom in laser induced plasmas[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(9): 2594~2600
 然,张保华,樊建梅.激光诱导等离子体中 Al 原子发射光谱的时间-空间演化特性实验研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(9): 2594~2600
 2 Shen Qinmei, Zhou Weidong, Li Kexue. Determination of Cr and Ba in soil using laser induced breakdown spectroscopy with artificial neural networks [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(12): 2134~2138
 沈沁梅,周卫东,李科学.激光诱导击穿光谱结合神经网络测定土壤中的 Cr 和 Ba[J]. *光子学报*, 2010, **39**(12): 2134~2138
 3 Wang Qi, Liang Yunxian, Chen Xinglong *et al.*. Experimental investigation on pre-ablation dual-pulse laser-induced Fe plasmas [J]. *Chinese J. Laser*, 2011, **38**(12): 1215001
 王琦,梁云仙,陈兴龙等.预烧蚀双脉冲激光诱导 Fe 等离子体发射光谱的实验研究[J]. *中国激光*, 2011, **38**(12): 1215001
 4 Xu Yuan, Yao Mingyin, Liu Muhua *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of chromium in water solution[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **31**(12): 1230002
 徐媛,姚明印,刘木华.水溶液中铬元素的激光诱导击穿光谱研究[J]. *光学学报*, 2011, **31**(12): 1230002
 5 Yan Jing, Ding Lei, Ge Linlin *et al.*. Research about analysis of heavy metals in liquid jet by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Laser*, 2012, **39**(2): 0215001
 闫静,丁蕾,葛琳琳等.液体射流激光击穿光谱检测重金属研究[J]. *中国激光*, 2012, **39**(2): 0215001
 6 Yin Wangbao, Zhang Lei, Wang Le *et al.*. Research on accurate measurement of oxygen content in coal using laser-induced breakdown spectroscopy in air environment[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, **32**(1): 200~203

- 尹王保, 张雷, 王乐等. 空气环境下基于 LIBS 煤中氧含量分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, **32**(1): 200~203
- 7 Ji Zhenguo, Li Tieqiang, Xi Junhua *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy and its applications in elements analysis [J]. *Journal of Material Science & Engineering*, 2011, **29**(3): 455~460
- 季振国, 李铁强, 席俊华等. 激光诱导击穿光谱及其在元素分析中的应用[J]. 材料科学与工程学报, 2011, **29**(3): 455~460
- 8 V. Hohreiter, D. W. Hahn. Dual-pulse laser induced breakdown spectroscopy: time-resolved transmission and spectral measurements [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, **60**(7,8): 968~974
- 9 S. Nakamura, Y. Ito, K. Sone. Determination of an iron suspension in water by laser-induced breakdown spectroscopy with two sequential laser pulses[J]. *Analytical Chemistry*, 1996, **68**(17): 2981~2986
- 10 G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi *et al.*. Influence of ambient gas pressure on laser-induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double-pulse configuration [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, **59**(12): 1907~1917
- 11 E. H. Piepmeier, H. V. Malmstadt. Q-switched laser energy absorption in the plume of an aluminum alloy[J]. *Analytical Chemistry*, 1969, **41**(6): 700~707
- 12 R. H. Scott, A. Strasheim. Laser induced plasmas for analytical spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta B.*, 1970, **25**(7): 327~332
- 13 D. A. Cremers, L. J. Radziemski, T. R. Loree. Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark [J]. *Applied Spectroscopy*, 1984, **73038**(5): 721~730
- 14 V. N. Rai, F. Y. Yueh, J. P. Singh. Study of laser-induced breakdown emission from liquid under double-pulse excitation[J]. *Appl. Opt.*, 2003, **42**(12): 2094~2101
- 15 P. A. Benedetti, G. Cristoforetti, S. Legnaioli *et al.*. Effect of laser pulse energies in laser induced breakdown spectroscopy in double-pulse configuration [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, **60**(11): 1392~1401
- 16 W. Pearman, J. Scaffidi, S. M. Angel. Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in bulk aqueous solution with an orthogonal beam geometry [J]. *Appl. Opt.*, 2003, **42**(30): 6085~6093
- 17 X. Y. Pu, N. H. Cheung. ArF laser induced plasma spectroscopy of lead ions in aqueous solutions plume reheating with a second Nd:YAG laser pulse [J]. *Appl. Spectroscopy*, 2003, **57**(5): 588~590
- 18 S. M. Angel, D. N. Stratis, K. L. Eland *et al.*. LIBS using dual- and ultra-short laser pulses [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2001, **369**(3,4): 320~327
- 19 S. V. Piscitelli, M. A. Martinez L., A. J. Fernández C. *et al.*. Double pulse laser induced breakdown spectroscopy: experimental study of lead emission intensity dependence on the wavelengths and sample matrix [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, **64**(2): 147~154
- 20 K. Rifai, S. Laville, F. Vidal *et al.*. Quantitative analysis of metallic traces in water-based liquids by UV-IR double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, **27**(2): 276~283
- 21 K. K. Ayyalasomayajula, V. Dikshit, F. Y. Yueh *et al.*. Quantitative analysis of slurry sample by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, **400**(10): 3315~3322
- 22 S. Nakamura, Y. Ito, K. Sone. Determination of an iron suspension in water by laser-induced breakdown spectroscopy with two sequential laser pulses [J]. *Analytical Chemistry*, 1996, **68**(17): 2981~2986
- 23 A. Santagata, R. Teghil, G. Albano *et al.*. Fs/ns dual-pulse LIBS analytic survey for copper-based alloys [J]. *Applied Surface Science*, 2007, **254**(4): 863~867
- 24 S. Koch, W. Garen, M. Müller *et al.*. Detection of chromium in liquids by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Appl. Phys. A*, 2004, **79**(4): 1071~1073
- 25 V. N. Rai, F. Y. Yueh, J. P. Singh. Optical emission from laser-produced chromium and magnesium plasma under the effect of two sequential laser pulses [J]. *Pramana-Journal of Physics*, 2005, **65**(6): 1075~1083
- 26 V. N. Rai, F. Y. Yueh, J. P. Singh. Theoretical model for double pulse laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl. Opt.*, 2008, **47**(31): 30~37
- 27 M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida *et al.*. Three-dimensional analysis of laser induced plasmas in single and double pulse configuration [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, **59**(5): 723~735
- 28 Chang Liang, Lin Zhaoxiang, Li Jie *et al.*. Analysis of metals in liquid by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, **22**(6): 1369~1372
- 常亮, 林兆祥, 李捷等. 溶液中金属元素的激光诱导击穿光谱 [J]. 强激光与粒子束, 2010, **22**(6): 1369~1372
- 29 L. Nagli, M. Gaft, I. Gornushkin. Comparison of single and double-pulse excitation during the earliest stage of laser induced plasma [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, **400**(10): 3207~3216
- 30 R. Ahmed, M. A. Baig. A comparative study of single and double pulse laser induced breakdown spectroscopy [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**(3): 033307
- 31 L. St-Onge, V. Detalle, M. Sabsabi. Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, **57**(1): 121~135
- 32 D. H. Lee, S. C. Han, T. H. Kim *et al.*. Highly sensitive analysis of boron and lithium in aqueous solution using dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, **83**(24): 9456~9461