

# $\text{AlCl}_3$ 水溶液和混合溶液中 Al 元素的双脉冲激光诱导击穿光谱

王莉<sup>1,2</sup> 徐丽<sup>1,2</sup> 周或<sup>2</sup> 郑贤锋<sup>2</sup> 季学韩<sup>2</sup> 姚关心<sup>2</sup> 崔执凤<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup> 蚌埠学院数学与物理系, 安徽 蚌埠 233030  
<sup>2</sup> 安徽师范大学原子与分子物理研究所, 安徽 芜湖 241000)

**摘要** 利用自建的液相射流和双脉冲激光诱导击穿光谱技术(LIBS)实验装置,测定了  $\text{AlCl}_3$  水溶液和混合溶液中 Al 元素的单脉冲和双脉冲激光诱导击穿光谱,给出了单、双脉冲下的最优 LIBS 实验参数,在最优化实验条件下,得到  $\text{AlCl}_3$  水溶液和混合溶液中 Al 元素质量分数的单、双脉冲 LIBS 检测限分别为  $26.79 \times 10^{-6}$ 、 $28.85 \times 10^{-6}$  和  $11.93 \times 10^{-6}$ 、 $14.46 \times 10^{-6}$ , 双脉冲 LIBS 检测灵敏度比单脉冲明显提高。

**关键词** 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 液体射流; 双脉冲; 检测限

**中图分类号** TN247 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.0415003

## Dual-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Al Element in $\text{AlCl}_3$ Aqueous and Mixed Compound Solutions

Wang Li<sup>1,2</sup> Xu Li<sup>1,2</sup> Zhou Yu<sup>2</sup> Zheng Xianfeng<sup>2</sup> Ji Xuehan<sup>2</sup>  
Yao Guanxin<sup>2</sup> Cui Zhifeng<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Mathematics and Physics, Bengbu College, Bengbu, Anhui 233030, China  
<sup>2</sup> Institute of Atomic and Molecular Physics, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000, China)

**Abstract** By home-made experimental setup with aqueous jets and dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique, the dual-pulse and single pulse LIBS are applied to the detection of Al trace element in  $\text{AlCl}_3$  aqueous and mixed compound solution jets. The optimum parameters of dual-pulse and single pulse LIBS experiment are presented. Both the dual-pulse and single pulse LIBS detection limits of mass fraction of Al element in  $\text{AlCl}_3$  aqueous and mixed compound solutions are obtained as  $26.79 \times 10^{-6}$ ,  $28.85 \times 10^{-6}$  and  $11.93 \times 10^{-6}$ ,  $14.46 \times 10^{-6}$  respectively under the optimum experiment conditions. It is shown that detection sensitivity of dual-pulse LIBS is enhanced dramatically compared to the single pulse case.

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

**OCIS codes** 300.6190; 300.6210; 300.6360; 300.6365

## 1 引言

激光诱导击穿光谱技术(LIBS)有望成为样品中微量成分的高灵敏度在线检测光谱技术,在环境污染和安全监测、生物、医学、考古等方面有重要的应用前景<sup>[1-4]</sup>,因此备受光谱分析工作者的关注。近年来,采用 LIBS 已成功实现对液体中微量金属

元素的定量分析,开展了对液滴、液体射流和静态液体中多种金属元素的 LIBS 实验研究<sup>[5-10]</sup>,结果表明,激光束直接作用到静态液体表面时,由于溅射引起的液体表面波动导致 LIBS 信号的重复性差。激光束作用于液体内部时,等离子体热效应所产生的气泡对入射激光束和等离子体信号都有散射作用,

**收稿日期**: 2013-09-12; **收到修改稿日期**: 2013-11-01

**基金项目**: 国家自然科学基金(11074003)、蚌埠学院校级大学物理团队项目(2013jyxm05)、安徽省光电科学与工程专业建设项目(2013zytz077)

**作者简介**: 王莉(1987—),女,硕士,助教,主要从事激光光谱及其应用等方面的研究。E-mail: wangli8710@163.com

\* **通信联系人**。E-mail: zfcui@mail.ahnu.edu.cn

导致 LIBS 信号的检测灵敏度降低。采用流动液滴的样品取样方式,可以避免液体表面的波动,但由于液滴的尺寸不统一,难以实现对液滴的控制,导致 LIBS 信号重复性降低<sup>[5,11]</sup>。采用液固转换和离子交换技术可以提高液体的检测限<sup>[12-15]</sup>,但是这种基质转换的实验方法会增加实验的复杂程度和检测耗时。采用液体射流的取样方式可以提高 LIBS 信号检测限和重复性<sup>[6,16-17]</sup>,本课题组在前期 LIBS 研究中,主要研究了金属材料中单脉冲(SP)激光诱导等离子体的特性,土壤中微量重金属元素和纯溶液中金属元素的单脉冲 LIBS 特性<sup>[16,18-19]</sup>,但单脉冲 LIBS 的探测灵敏度仍难以达到实际检测要求,双脉冲(DP)LIBS 可以明显提高检测灵敏度<sup>[7,20-22]</sup>,因此本文采用双脉冲结合液体射流方式研究溶液中金属元素的 LIBS 特性。以提高 LIBS 信号的信噪比为目标,对增强型电荷耦合器件(ICCD)探测延时、ICCD 门宽、单脉冲激光能量等实验参数进行了优化,并在最佳实验参数下测量了水溶液和混合溶液中 Al 元素的单脉冲、双脉冲 LIBS 检测限。

## 2 实验装置

实验装置如图 1 所示,采用液体射流取样技术,  $\text{AlCl}_3$  溶液经过一个直径为 0.4 mm 的喷嘴流出,通过蠕动泵控制液体的流速。双脉冲 LIBS 实验装置是在单脉冲的基础上增加一束激光,两束激光均为 Nd:YAG 调 Q 脉冲激光二倍频 532 nm 输出,脉宽为 10 ns,重复频率为 10 Hz,单脉冲能量在 10~300 mJ 之间可调,两束激光脉冲之间的延时由 DG535 控制,第一束脉冲激光(Spectra-Physics, LAB170-10)先后经过焦距为 30 cm 和 12 cm 的透镜 L1 和 L2 垂直聚焦于液柱表面,对样品进行烧蚀,第二束激光脉冲(Quanta Ray Sirah, PRSC-D-30)与第一束脉冲成约  $15^\circ$  夹角,经过焦距为 20 cm 的透镜 L3 聚焦,作用于第一束激光脉冲产生的等离子体羽上。在与第一束激光垂直的方向上,产生的 LIBS 信号经焦距为 5 cm 的透镜成像于单色仪(Princeton Instruments, ACTON SP 2300i,光栅常数为 1200 line/mm,焦距为 750 mm,分辨率为 0.023 nm)的光纤探测探头,LIBS 信号经过单色仪后由 ICCD(Princeton, PIMAX1024)探测,最后由计算机完成信号的采集与处理。本文以  $\text{AlCl}_3$  水溶液和混合溶液为研究对象,实验样品是用二次蒸馏水和待分析样品按一定的比例自行配制而成。

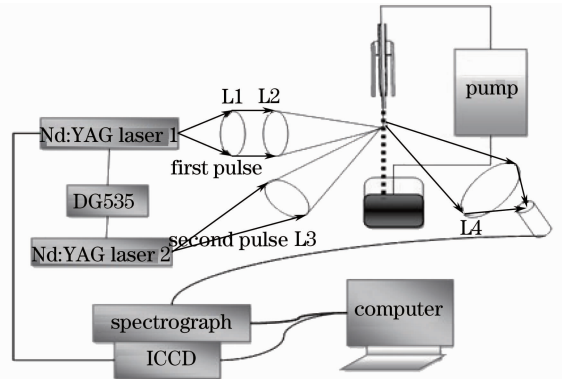


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the experimental setup

## 3 实验结果及分析

### 3.1 单脉冲 LIBS

在单脉冲激光能量为 50 mJ、ICCD 门宽为 150 ns、溶液浓度(质量分数,下同)流速分别为  $150 \times 10^{-6}$  和 18 mL/min 的实验条件下,以二次蒸馏水的光谱作背景,采集 LIBS 信号光谱时扣除背景的光谱,测得  $\text{AlCl}_3$  水溶液的单脉冲激光诱导击穿光谱如图 2 所示,实验检测到样品中 Al(I) 的 308.26、309.27、396.15、394.40 nm 共 4 条谱线。

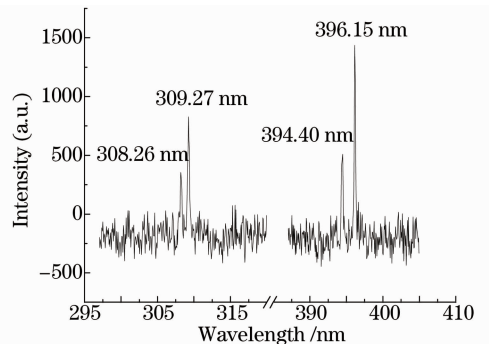


图 2  $\text{AlCl}_3$  水溶液内 Al 元素的单脉冲 LIBS

Fig. 2 Single pulse LIBS of Al element in  $\text{AlCl}_3$  aqueous

提高 LIBS 探测灵敏度的核心是提高 LIBS 信号的信噪比,为此以得到 Al 元素 LIBS 信号(396.15 nm)最佳信噪比为标准,对单脉冲 LIBS 的实验参数(如激光能量、ICCD 探测延时、ICCD 增益和 ICCD 门宽)进行了优化,得到了如下最佳实验参数:激光能量为 50 mJ,延时为 1200 ns,门宽为 150 ns,ICCD 增益为 80。

#### 3.1.1 Al 元素的单脉冲 LIBS 定标曲线

在最佳实验参数下,测定了  $\text{AlCl}_3$  水溶液中不同 Al 元素浓度的 396.15 nm LIBS 信号强度,谱线

强度是 120 个谱线峰值强度的平均,如图 3 所示。由图可见,随着样品中 Al 元素浓度的减小,LIBS 信号和噪声信号强度都逐渐减弱,同时信噪比(SNR)也逐渐减小。当质量分数为  $50 \times 10^{-6}$  时,仍然可以观测到 Al 元素的 LIBS 信号,但此时 SNR 值比较小。当质量分数减小到  $25 \times 10^{-6}$  以后,尽管噪声信号较弱,但观测不到 Al 元素的 LIBS 信号。由实验测定的不同 Al 元素浓度下 LIBS 信号强度,得到了  $\text{AlCl}_3$  水溶液中 Al 元素的 LIBS 定标曲线,如图 4 所示。检测限公式如下<sup>[23]</sup>:

$$D_{\text{LOD}} = \frac{3\sigma}{S}, \quad (1)$$

式中  $\sigma$  是背景信号的标准偏差,  $S$  是定标曲线的斜率。

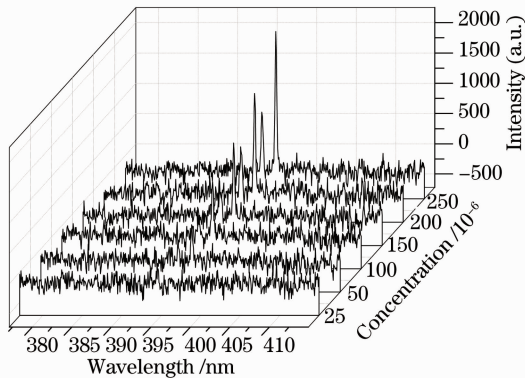


图 3  $\text{AlCl}_3$  水溶液中不同 Al 元素浓度的 LIBS

Fig. 3 LIBS of Al element with different concentrations of  $\text{AlCl}_3$  aqueous

实验测得的背景信号标准偏差  $\sigma$  为 83.597, 由图 4 可得定标曲线的斜率  $S$  为 9.44, 代入(1)式可得水溶液中 Al 元素的单脉冲 LIBS 检测限为  $26.79 \times 10^{-6}$ 。

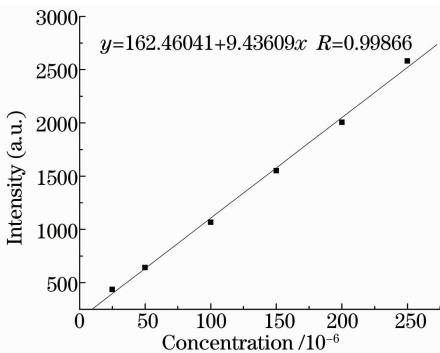


图 4 Al 元素的单脉冲 LIBS 定标曲线

Fig. 4 Calibration curve of SP-LIBS of Al element

### 3.1.2 混合溶液中 Al 元素的单脉冲 LIBS 定标曲线

为了使所测样品更接近实际情况,在  $\text{AlCl}_3$  的水溶液中加入了一定量的  $\text{PbNO}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CdCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ , 其中各成份质量分数分别为 Al 元素  $1000 \times 10^{-6}$ 、 $\text{PbNO}_3$   $1000 \times 10^{-6}$ 、 $\text{CrCl}_3$   $1000 \times 10^{-6}$ 、 $\text{CdCl}_3$   $1000 \times 10^{-6}$ 、 $\text{CaCl}_2$   $125 \times 10^{-6}$ 。在激光脉冲能量为 50 mJ、ICCD 门宽为 150 ns、ICCD 门延迟为 1200 ns 的实验条件下,测定了 Al、Pb、Cr、Cd、Ca 等元素的 LIBS,如图 5 所示。由图可知这些元素的 LIBS 信号主要分布在以下三个光谱区域:1) 375~435 nm 区域,观测到 Al 的 396.15、394.40 nm 谱线,Pb 的 405.78 nm 谱线,Cr 的 425.43、427.48、428.97 nm 谱线;2) 274~340 nm 区域,探测到 Al 的 308.21 nm 和 309.27 nm 谱线,在这两条谱线的周围出现了 Cr 的多条谱线,其中强度较大的有 283.56、284.32、284.98、286.67、315.95、318.07 nm;3) 389~401 nm 区域,有 Al 的 396.15 nm 和 394.40 nm 谱线,在其周围出现了强度较大的 Ca 的 393.37 nm 和 396.84 nm 谱线。由于 Ca 元素的 393.37 nm 和 396.84 nm 激发电位比较低,发射 LIBS 谱线强度特别大,所以混合溶液中  $\text{CaCl}_2$  质量分数降到了  $125 \times 10^{-6}$ 。

通过对 ICCD 探测延时、ICCD 门宽和脉冲激光能量的优化发现,混合溶液的最优化条件和  $\text{AlCl}_3$  水溶液接近,所以实验参数仍设置为门宽 150 ns, ICCD 探测延时 1200 ns, 能量 50 mJ。实验测定了混合溶液中不同 Al 元素浓度的 396.15 nm 谱线对应的 LIBS 信号相对强度,如图 6 所示。由图可以看出,Al 元素的 LIBS 信号强度在加入其他重金属后,比纯溶液中 Al 元素的 LIBS 强度有所降低。随着溶液浓度的降低,Al 的 LIBS 信号强度也随着下降。由实验测定的混合溶液中不同 Al 元素浓度下 LIBS 信号强度,得到了  $\text{AlCl}_3$  混合溶液中 Al 元素的 LIBS 定标曲线,如图 7 所示。实验测得的背景信号标准偏差  $\sigma$  为 30.328, 由图 7 可得定标曲线的斜率  $S$  为 3.15, 代入(1)式可得混合溶液中 Al 元素的单脉冲 LIBS 检测限为  $28.85 \times 10^{-6}$ , 略高于  $\text{AlCl}_3$  水溶液中的 Al 元素的检测限。混合溶液中检出限略高于纯溶液可能因为加入其他金属后,这些金属元素吸收部分脉冲激光能量,导致处在激发态上的 Al 原子数目减少、Al 元素的 LIBS 信号强度减小,从而使得其检测限比纯溶液中检测限要高。

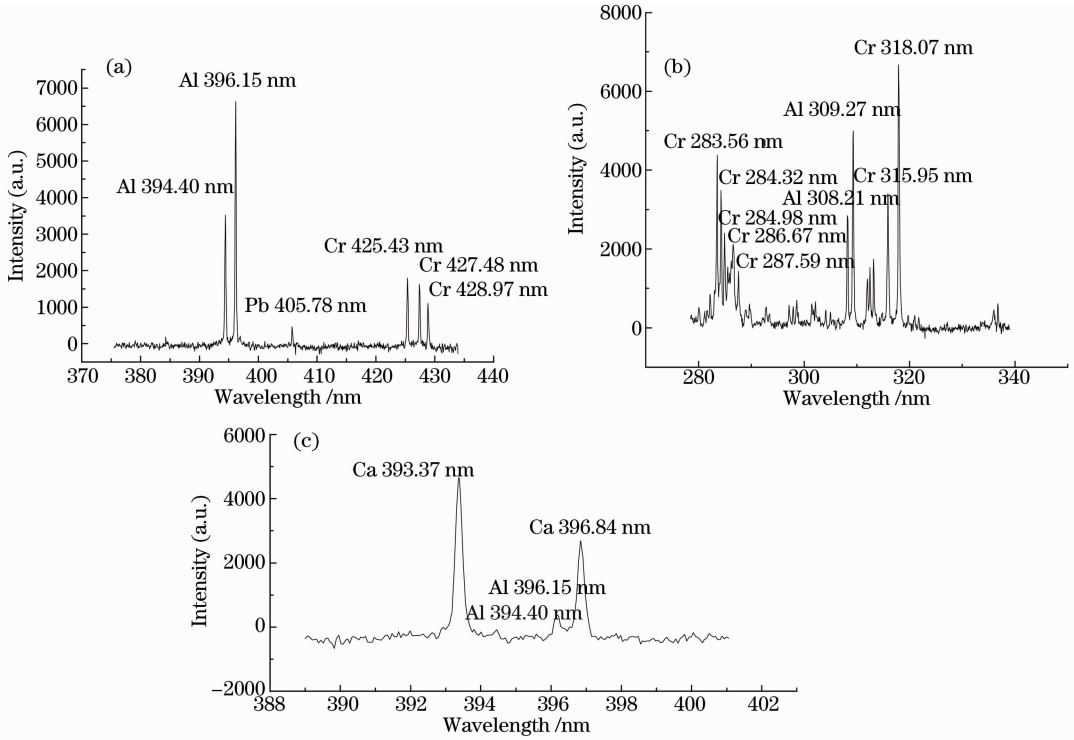


图 5 混合溶液中 Al、Pb、Cr、Cd 和 Ca 元素的 LIBS。(a) 375~435 nm；(b) 274~340 nm；(c) 389~401 nm

Fig. 5 LIBS of Al、Pb、Cr and Ca elements in mixed compound solution. (a) 375~435 nm；  
(b) 274~340 nm；(c) 389~401 nm

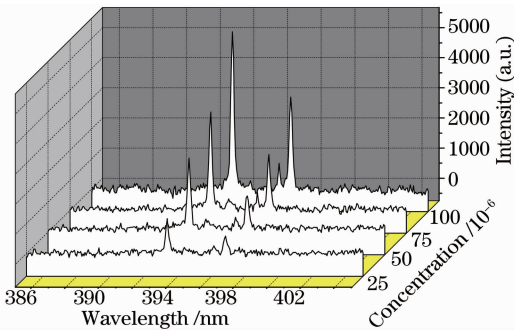


图 6 混合溶液中不同 Al 元素浓度的单脉冲 LIBS

Fig. 6 SP-LIBS of Al element with different concentrations of mixed compound solution

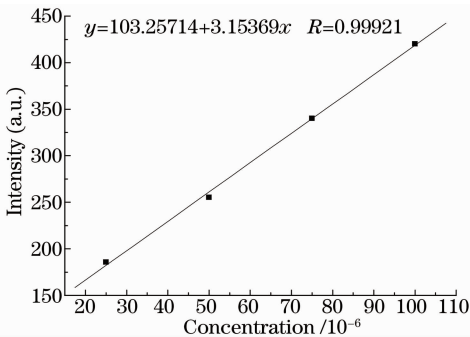


图 7 混合溶液中 Al 元素的单脉冲 LIBS 定标曲线

Fig. 7 SP-LIBS calibration curve of Al element in mixed compound solution

### 3.2 双脉冲 LIBS

在双脉冲 LIBS 实验中,通过第二束激光对第一束激光产生等离子体的再加热作用,可以明显提高 LIBS 信号的强度和信噪比。在入射激光脉冲总能量为 50 mJ、单束激光脉冲能量为 25 mJ、ICCD 门宽为 150 ns、两束激光脉冲的相对延时为 1200 ns、ICCD 探测延迟相对第二束激光延迟 500 ns、Al 元素质量分数  $200 \times 10^{-6}$  的实验条件下,测定了  $AlCl_3$  水溶液中 Al 元素的双脉冲 LIBS 光谱,如图 8 所示,由图可见,双脉冲 LIBS 信号的强度和 SNR 值较单脉冲都得到明显提高。

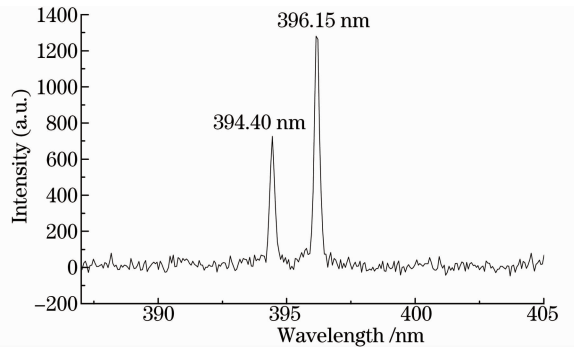


图 8  $AlCl_3$  水溶液中 Al 元素双脉冲 LIBS

Fig. 8 DP-LIBS of Al element in  $AlCl_3$  aqueous

### 3.2.1 双脉冲之间的延迟对 LIBS 信号的影响

在其他实验参数不变的情况下,通过改变两束激光脉冲之间的相对延迟  $\Delta T$ ,测定了  $\Delta T$  对 Al 元素 396.15 nm 谱线对应的 LIBS 信号强度的影响,如图 9 所示,结果表明,在相同  $\Delta T$  下,ICCD 相对第二束激光的探测延迟  $\Delta t$  越小,Al 的 LIBS 信号相对强度越大。在相同的  $\Delta t$  下,随着  $\Delta T$  增大,Al 的 LIBS 信号相对强度先增大, $\Delta T$  增大到 1000 ns 时,LIBS 的相对强度最大,继续增大两脉冲之间的延迟,信号强度开始降低, $\Delta T$  最佳值为 1000 ns。不同 ICCD 探测延迟下 LIBS 信号的信噪比如图 10 所示,可见  $\Delta T$  固定在 1000 ns, $\Delta t$  为 100 ns 时,信号强度最大,此时的信噪比也很大, $\Delta t$  最佳值为 100 ns。

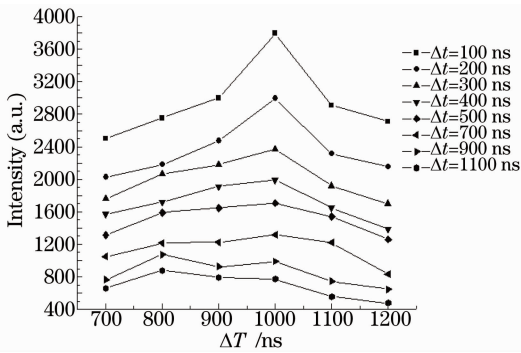


图 9 不同  $\Delta t$  下 Al 元素 LIBS 信号的相对强度随  $\Delta T$  的变化  
Fig. 9 LIBS signal intensity of Al element versus  $\Delta T$  with different  $\Delta t$

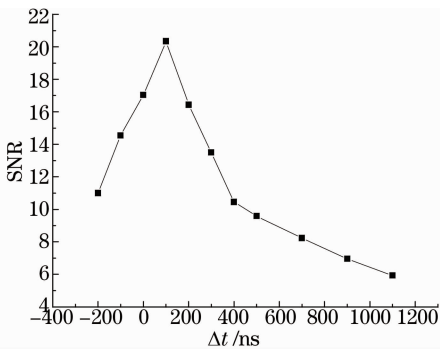


图 10 不同 ICCD 探测延迟下 LIBS 信号的信噪比  
Fig. 10 SNR of DP-LIBS signal versus gate delay of ICCD

### 3.2.2 Al 元素的双脉冲 LIBS 定标曲线

在最佳实验参数下(激光脉冲总能量为 50 mJ,  $\Delta T$  为 1000 ns,  $\Delta t$  为 100 ns, 门宽为 150 ns)测定了 Al 质量分数分别为  $250 \times 10^{-6}$ 、 $200 \times 10^{-6}$ 、 $150 \times 10^{-6}$ 、 $100 \times 10^{-6}$ 、 $50 \times 10^{-6}$ 、 $25 \times 10^{-6}$  和  $10 \times 10^{-6}$  时,Al 元素的 396.15 nm LIBS, 实验结果如图 11 所示。由图可见,随着 Al 元素浓度的减小,Al 元素 LIBS 信号、噪声信号和 SNR 值都在逐渐减小,

当质量分数减小到  $10 \times 10^{-6}$  以后,尽管噪声信号较弱,但 LIBS 信号已不具有可探测的强度。由实验测定的不同 Al 元素浓度下双脉冲 LIBS 信号强度,得到了  $\text{AlCl}_3$  水溶液中 Al 元素的双脉冲 LIBS 定标曲线,如图 12 所示。实验测得的背景信号标准偏差  $\sigma$  为 55.020, 由图 12 可得定标曲线的斜率  $S$  为 13.84, 代入(1)式可得 Al 元素的双脉冲 LIBS 检测限为  $11.93 \times 10^{-6}$ , 比单脉冲检测限值减小了一半多。

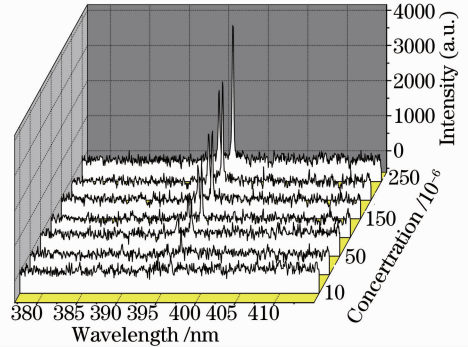


图 11 不同 Al 元素浓度下  $\text{AlCl}_3$  的 LIBS 光谱图  
Fig. 11 LIBS of Al element with different concentrations of  $\text{AlCl}_3$  aqueous

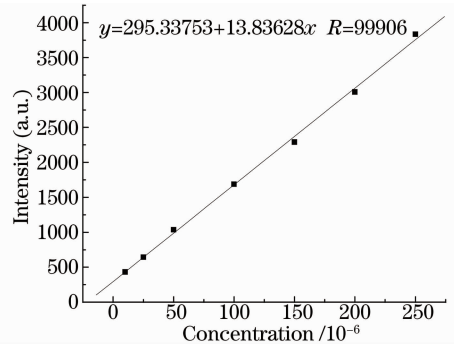


图 12 Al 元素的双脉冲 LIBS 定标曲线  
Fig. 12 DP-LIBS calibration curve of Al element

### 3.2.3 混合溶液 Al 元素的双脉冲 LIBS 定标曲线

在最佳实验参数下(激光能量为 50 mJ,  $\Delta T$  为 1000 ns,  $\Delta t$  为 100 ns, 门宽为 150 ns)测定了 Al 元素质量分数分别为  $100 \times 10^{-6}$ 、 $75 \times 10^{-6}$ 、 $50 \times 10^{-6}$ 、 $25 \times 10^{-6}$  和  $10 \times 10^{-6}$  时 Al (I) 394.40、396.15 nm 两条谱线对应的 LIBS 信号相对强度, 实验结果如图 13 所示。由实验测定的混合溶液中不同 Al 元素浓度下 LIBS 信号强度, 得到了  $\text{AlCl}_3$  混合溶液中 Al 元素 396.15 nm 谱线的双脉冲 LIBS 定标曲线, 如图 14 所示。实验测得的背景信号标准偏差  $\sigma$  为 23.953, 由图 14 可得定标曲线的斜率  $S$  为 4.97, 代入(1)式可得混合溶液中 Al 元素的双脉冲 LIBS 检测限为  $14.46 \times 10^{-6}$ , 略高于  $\text{AlCl}_3$  水溶液中 Al 元素的双脉冲检测限, 但比水溶液中 Al 元

素的单脉冲 LIBS 检测限值减小了一半。

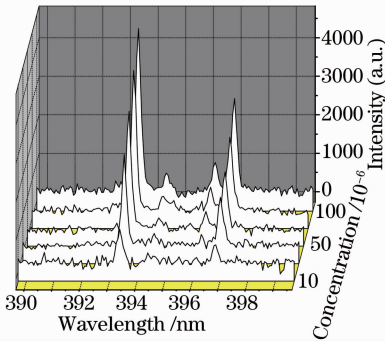


图 13 混合溶液中不同 Al 元素浓度的双脉冲 LIBS  
Fig. 13 DP-LIBS of Al element with different concentrations of mixed compound solution

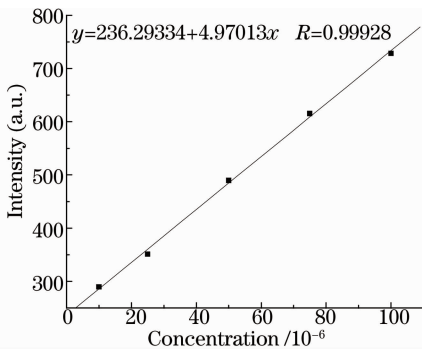


图 14 混合溶液中 Al 元素的双脉冲 LIBS 定标曲线  
Fig. 14 DP-LIBS calibration curve of Al element in mixed compound solution

## 4 结 论

通过对各实验参数的优化,得到了单脉冲下的最优实验条件为 ICCD 探测延迟 1200 ns,ICCD 门宽 150 ns,激光能量 50 mJ。在该实验条件下得到  $\text{AlCl}_3$  水溶液中 Al 元素的检测限为  $26.79 \times 10^{-6}$ ,混合溶液中 Al 元素的检测限为  $28.85 \times 10^{-6}$ 。双脉冲下的最优实验条件为 ICCD 门宽 150 ns,ICCD 探测延迟相对第二束激光 100 ns、单束激光脉冲的能量都是 25 mJ、两脉冲间的相对延迟 1000 ns,测得双脉冲下水溶液中 Al 元素的检测限为  $11.93 \times 10^{-6}$ ,检测限值比单脉冲减小了一半多,混合溶液中 Al 元素的检测限为  $14.46 \times 10^{-6}$ ,检测限值比单脉冲减小了一半,双脉冲 LIBS 技术能有效提高 LIBS 技术在液相样品中的检测灵敏度。

## 参 考 文 献

1 Yang Xujiao, Peng Feifei, Li Runhua. Measuring laser ablation threshold of aluminum by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2013, 25(3): 557-560.

杨雪娇, 彭飞飞, 李润华. 用激光诱导击穿光谱测量铝合金的激光烧蚀阈值[J]. 强激光与粒子束, 2013, 25(3): 557-560.

2 Mirror S B, Pitt Robert E, Dergracher, *et al.*. A novel laser breakdown spectrometer for environmental monitoring [C]. SPIE, 1999, 3855: 34-41.

3 Pascal Fichet, Patrick Mauchien, J F Wagner, *et al.*. Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 429(2): 269-278.

4 J Gruber, J Heitz, H Strasser, *et al.*. Rapid *in-situ* analysis of liquid steel by laser-induced induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 685-693.

5 J Christoph, F Rüdiger, N Reinhard, *et al.*. Analysis of small droplets with a new detector for liquid chromatography based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Tomic Spectroscopy, 2005, 60(7): 993-1001.

6 K Akshaya, Y Y Fang, P S Jagdish. Double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with liquid jets of different thicknesses [J]. Appl Opt, 2003, 42(30): 6047-6051.

7 Zhang Qiao, Hu Zhenhua, Ding Lei, *et al.*. Study on the liquid jet dual pulse laser-induced Ca plasma emission spectroscopy [J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(2): 0215002.

张巧, 胡振华, 丁蕾, 等. 液体射流双脉冲激光诱导 Ca 等离子体发射光谱研究 [J]. 中国激光, 2013, 40(2): 0215002.

8 L Violeta, J Sonja, F Roberta, *et al.*. Efficient plasma and bubble generation underwater by an optimized laser excitation and its application for liquid analyses by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62(12): 1433-1442.

9 C Z Jiang, L H Kun, L Ming, *et al.*. Fast and sensitive trace metal analysis in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using wood slice substrates [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008, 63(1): 64-68.

10 A De Giacomo, M Dell'Aglio, O De Pascale, *et al.*. From single pulse to double pulse ns-Laser Induced Breakdown Spectroscopy under water: Elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62(8): 721-738.

11 H Jer Shing, L Hsiao Tsui, L King Chuen. Laser-induced breakdown spectroscopy in analysis of  $\text{Al}^{3+}$  liquid droplets: on-line preconcentration by use of flow-injection manifold [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 581(2): 303-308.

12 S Arnab, K A Suresh, K Sasibhusan, *et al.*. Determination of sub-ppm levels of boron in ground water samples by laser induced breakdown spectroscopy [J]. Microchimica, 2010, 168(1-2): 65-69.

13 X Fang, S R Ahmad. Detection of mercury in water by laser-induced breakdown spectroscopy with sample pre-concentration [J]. Appl Phys B, 2012, 106(2): 453-456.

14 S Arnab, D Alamelu, K A Suresh. Gallium quantification in solution by LIBS in the presence of bulk uranium [J]. Optics & Laser Technology, 2012, 44(1): 30-34.

15 K Taesam, L R Michael, L Chhiu Tsu. Analysis of copper in an aqueous solution by ion-exchange concentrator and laser-induced breakdown spectroscopy [J]. J Chin Chem Soc, 2010, 57(4): 829-835.

16 Wang Chuanhui, Dai Lin, Zhang Xianyi, *et al.*. Investigation on laser-induced breakdown spectroscopy of  $\text{AlCl}_3$  water solution [J]. Chinese J Lasers, 2006, 33(9): 1190-1194.

王传辉, 戴琳, 张先燚, 等.  $\text{AlCl}_3$  水溶液的激光诱导击穿光谱研究 [J]. 中国激光, 2006, 33(9): 1190-1194.

17 W J Lai, F Y Xia, L Ying, *et al.*. Analysis of heavy metals in liquids using laser induced breakdown spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(9): 1979-1982.

- 18 Cong Ran, Zhang Baohua, Fan Jianmei, *et al.*. Experimental investigation on time and spatial evolution of emission spectra of Al atomic in laser induced plasmas[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(9): 2954–2600.  
从 然, 张保华, 樊建梅, 等. 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.
- 19 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. 土壤中微量重金属元素 Pb 的激光诱导击穿光谱[J]. *中国激光*, 2007, 34(4): 577–581.
- 20 Dong Hyoung Lee, Sol Chan Han, Tae Hyeong Kim, *et al.*. Highly sensitive analysis of boron and lithium in aqueous solution using dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Anal Chem*, 2011, 83(4): 9456–9461.
- 21 Rifai K, Larille S, Vidal F, *et al.*. Quantitative analysis of metallic traces in water-based liquids by UV-IR double-pulses laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *J and At Spectrom*, 2012, 27(2): 276–283.
- 22 Wang Qi, Dong Fengzhong, Liang Yunxian, *et al.*. Experimental comparison investigation on emission spectra of reheating double and single pulses laser-induced Fe plasmas[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(10): 1030002.  
王 琦, 董凤忠, 梁云仙, 等. 再加热双脉冲与单脉冲激光诱导 Fe 等离子体发射光谱实验对比研究[J]. *光学学报*, 2011, 31(10): 1030002.
- 23 J D Ingle, S R Crouch. *Spectrochemical Analysis*[M]. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1988.

栏目编辑: 史 敏