

doi:103969/j. issn. 1000-0364. 2013. 06. 014

钾元素单脉冲和双脉冲激光诱导击穿光谱研究

张巧, 胡振华, 丁蕾, 王颖萍, 郑海洋

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

摘要: 基于自行研制的新型液体射流的激光诱导击穿光谱(LIBS)实验装置,研究了实验条件(如积分延时、脉冲间隔、激光能量等)对K元素单脉冲LIBS和双脉冲LIBS等离子体发射的影响. 实验得知相对单脉冲激光激发,双脉冲激光激发可以显著提高等离子体发射谱线强度,增加谱线强度的衰减时间,提高LIBS数据的稳定性. 通过最佳实验条件下K766.49 nm谱线强度随溶液浓度的分析,得到该实验系统中,双脉冲激光激发时K元素的检测灵敏度和检测限约是单脉冲激光激发时的37倍. 实验结果为双脉冲LIBS技术应用于水体金属的检测提供了一定依据.

关键词: 激光诱导击穿等离子发射光谱;单脉冲激光;双脉冲激光;检测限

中图分类号: O433 文献标识码: A 文章编号: 1000-0364(2013)06-0945-09

Study on K single pulse- and double pulse-Laser induced breakdown spectroscopy

ZHANG Qiao, HU Zhen-Hua, DING Lei, WANG Ying-Ping, ZHENG Hai-Yang

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

Abstract: The effects of the experimental conditions (integration delay time, inter pulse delay time, laser energy and so on) on the KCl SP-LIBS(single pulse laser induced breakdown spectroscopy) and DP-LIBS(double pulse laser induced breakdown spectroscopy) were investigated using a self-developed new liquid jet. The intensity of line emission, time of line intensity-decay and LIBS stability were enhanced in DP-LIBS than SP-LIBS. It is found that the sensitivity and limit of detection (LOD) of K in DP-LIBS are 37 times those in SP-LIBS by curving the K 766.49nm spectra mean intensity with K metal concentration. The experimental results provide some basis for double pulse LIBS technique applying to the detection metallic elements in liquid.

Key words: laser-induced breakdown plasma emission spectroscopy, single-pulse laser, dual-pulse laser, limit of detection

1 引言

激光诱导击穿光谱(Laser Induced Breakdown Spectroscopy-LIBS)技术,是用高功率强激光聚焦于样品表面,产生等离子体发射光谱,通过

检测发射光谱强度来对样品进行定性和定量测量的光谱分析技术. 该技术因其无需样品准备、可以实时在线快速测量、对样品无损害无污染等优点在样品的元素分析和环境污染检测领域获得了越来越广泛的应用^[1,2]. 由于样品的激光诱导击穿光谱

收稿日期: 2013-03-04

基金项目: 中国科学院合肥物质科学研究院院长基金(Y03AG21136)

作者简介: 张巧(1984-),女,河南平顶山人,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

信号受光源(包括能量、波长、脉宽)、信号采集时间、信号采集延时、等离子光收集效率及样品特征等因素的影响很大,目前已有大量的实验工作来优化这些参数以提高 LIBS 技术检测样品的能力. 传统的激光诱导击穿光谱技术大多采用单脉冲(Single Pulse, SP)激光诱导击穿样品,检测灵敏度相比 X 射线荧光光谱分析法、电感耦合等离子体发射光谱、质谱分析方法等有所欠缺. 为了提高单脉冲激光诱导击穿光谱的检测能力, Piepmeier E H 等人^[3]提出了双脉冲(Double Pulse, DP)激光诱导击穿样品的方法,其原理是先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,获得信号更强的发射光谱.

数十年来,已有许多小组通过大量的实验证明了双脉冲 LIBS 相比单脉冲 LIBS 可以有效的增强元素等离子体发射光谱强度,围绕着双脉冲 LIBS 提高样品检出限的显著特点,他们进行大量的实验和基本原理方面的相关研究:法国的 Colao F 小组利用一台激光器发出的两束脉冲间隔可控和能量可控的激光器研究了铝(Al)合金、玻璃的 LIBS 光谱,发现 Fe、Ti、Ni 等微量元素发射谱线得到增强^[4];考虑到脉冲时序控制的易实现性,印度的 Rai V N 小组采用由时序发生器控制的两台激光器研究了 Cr、Mg、Mn 等的 LIBS 光谱^[5];加拿大委瑞内拉大学 Piscitelli V S 小组研究了不同波长组合的双脉冲激光(532 nm+1064 nm、532 nm+532 nm、532 nm+355 nm)对金属合金中 Pb 的 LIBS 的影响,得到相同条件,532 nm 和 355 nm 波长组合的激光激发时信号强度增强幅度更显著是前两者的数倍^[6];意大利的 Benedetti P A 小组改变第一束激光脉冲能量 E_1 固定第二束激光脉冲能量 E_2 研究了不同能量组合对 Al 的双脉冲 LIBS 的影响,发现当 $E_1 = 1/3E_2$ 时 Al 谱线发射增强效果最好^[7];在双脉冲激光诱导击穿光谱技术的研究中,双脉冲激光的入射作用方式有垂直、共线、一定夹角等,国外大部分研究采用共线入射方式^[8]和一定夹角入射方式^[9],国内中科院安光所董凤忠小组利用垂直入射结构研究了在加热和预烧蚀双脉冲激光诱导 Fe 的 LIBS 光谱,证明了垂直入射双脉冲 LIBS 的优越性^[10];林兆祥小组利用同一台激光器发出的 1064nm 和 532nm 波长激光研究了空气等离子体的空间和时间分辨 LIBS 光谱,发现双脉冲激光激发可以有效延长激光大气等离子体发射光

谱强度的衰变时间^[11];美国的 Effenberger A J 小组研究了从环境气压到更高的气压条件下 Ar、He、空气环境气体对 Cu、Zn 的双脉冲 LIBS 的影响,发现 Ar 气在任何气压下都可使元素信号强度增强较多^[8];所有的实验都有探究脉冲间隔对元素信号发射的影响.

为考察双脉冲 LIBS 技术在液体中金属检测上的原理并发展一种快速高效的水体金属检测方法,本文在实验室条件下,采用双脉冲 LIBS 技术结合液体射流进样技术,以等离子衰减速率较慢、发射信号较强的 K 元素为样本,考察脉冲间隔、积分延时、激光能量等参数对其特征谱线发射的影响,对检测灵敏度和检测限进行了分析计算,并与单脉冲激发的 LIBS 光谱做了比较. 我们采用两束激光成 45° 夹角作用于液体射流样品的双脉冲激光诱导击穿光谱实验装置.

2 实验装置

液体射流双脉冲激光诱导击穿等离子体发射光谱实验装置原理框图如图 1 所示. 时序发生器控制的一定脉冲间隔的两束高功率 Nd:YAG 532 nm 激光聚焦到液体射流上,产生高温等离子体,该高温等离子体的特征发射信号通过光路传输系统被光谱仪采集,其数据被与光谱仪相连的计算机软件储存和分析.

实验采用两台 Nd:YAG 激光器,工作频率 1 Hz,单脉冲最高能量分别为 23 mJ 和 99 mJ. 两束激光各自通过反射镜和焦距 90 mm 的石英透镜以 45° 夹角聚焦到射流同一点上,采用一定夹角的入射方式可以使得两束激光作用于不同区域,相比大部分小组采用的同一个聚焦透镜同轴入射使两束激光的聚焦区域几乎重合的入射方式有可能激发效果更好. 比如,香港大学的俞进小组采用 ArF 193 nm 激光和 Nd:YAG 532 nm 激光 30° 夹角入射研究了水溶液中的铅(Pb)的 LIBS 光谱,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 $\mu\text{g/L}$ ^[9].

液体射流进样方式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、实现连续采样与监测. 通过与蠕动泵相连的玻璃喷嘴产生与两束激光传播方向相垂直的竖直方向的射流,其中玻璃喷嘴呈圆形,内径约为 0.2 mm,通过调节蠕动泵电压来获得速度约为 40 m/s 的样品射流液. 配置 1 g/L 的 KCl 溶液

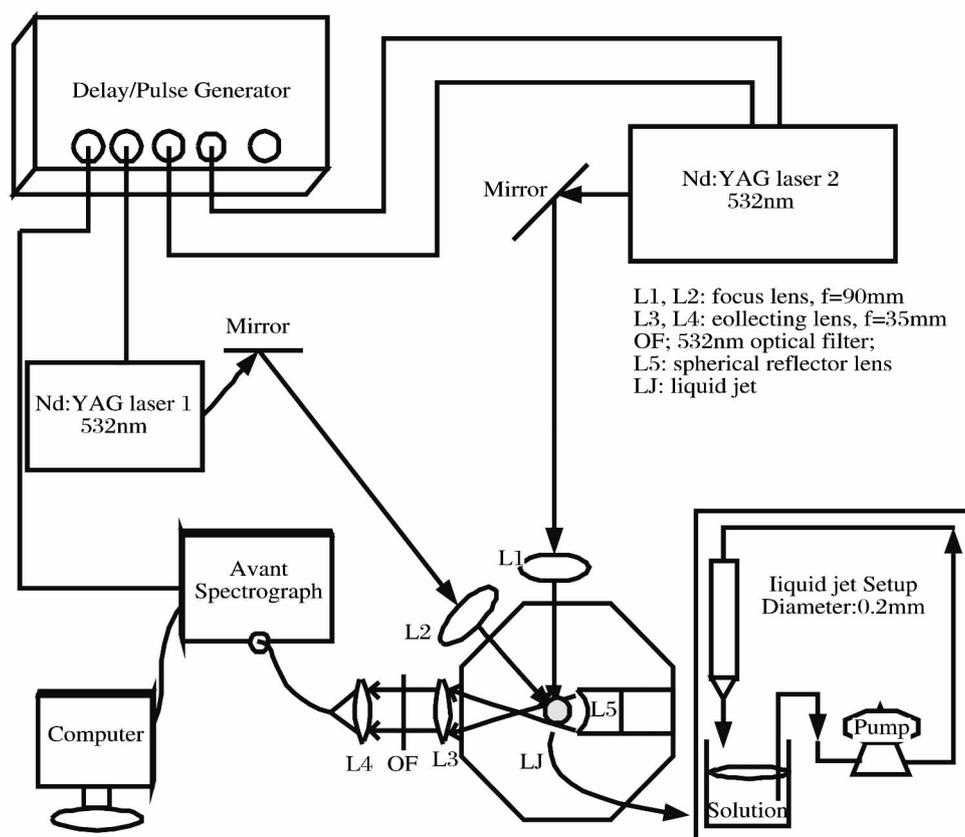


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experiment setup

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。

在与激光器 2 输出的 532 nm 激光入射方向及射流垂直的方向上用口径 40 mm, 焦距 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,使得收集光效率要高于同类装置^[5],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 μ m, 数值孔径 $NA=0.22$),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。

时序控制在双脉冲激光诱导击穿光谱中非常重要。通过门控模式控制光谱仪工作,门控时序是

由脉冲发生器控制的并和激光器 2 产生激光的时间保持一致。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妙。下面解释实验所用的双脉冲时序,文献[12]有相似介绍,其中 Δt 是两激光脉冲之间的脉冲间隔, 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。

通过自行研发的软件采集储存实验数据,单次记录得到一幅谱图,单次实验采集至少 200 幅这样的谱图,通过计算其标准误差均值(standard error of the mean, SEM)得到平均值的标准误差,采集 200 幅谱图可保证数据平均值的标准误差小于 10%。

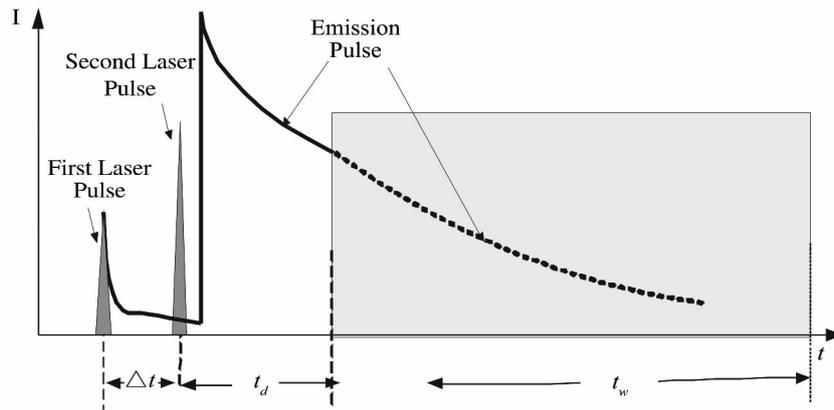


图2 双脉冲时序

Fig. 2 The double pulse LIBS timing used in the experiments

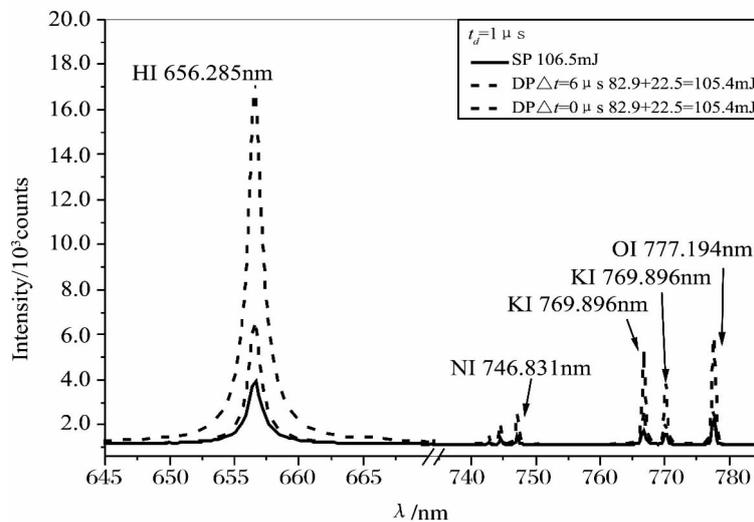


图3 KCl 溶液双脉冲和单脉冲激光诱导击穿光谱

Fig. 3 KCl spectra induced by double pulse and single pulse laser

3 结果与分析

对浓度 1 g/L 的 KCl 液体样品通过射流进样的方式进行实验, 获得其 LIBS 谱图, 在长波段 600 nm~800 nm 内 H、N、K、O 元素有非常灵敏的发射谱线, 根据原子光谱标准与技术数据库 NIST (National Institute for Standards and Technology, NIST) 对它们进行了标识和比较, 如表 1.

3.1 单脉冲和双脉冲 LIBS 谱图比较

如图 3 所示为脉冲间隔 6 μs 的双脉冲和单脉冲激发时积分延时 1 μs 时采集到的 1 g/L 的 KCl 溶液 200 幅 LIBS 谱图的平均谱图, 可知双脉冲 LIBS 中 K、O、N、H 等元素的信号发射强度有不同程度的增强.

表 1 KCl 溶液的发射谱线

Table 1 Spectral lines of KCl solution

Element	Experimental observed wavelength /nm	NIST database wavelength /nm	Relative Intensity
H I	656.652	656.279	50000
N I	747.338	746.831	900
K I	766.715	766.49	25r
K I	770.265	769.896	24r
O I	777.85	777.194	870

实验采用无累加测量, 单次实验采集 200 组数据的方法, 信号的强度和稳定性是仪器性能的直接

表现, 实验通过 200 组数据 SEM, 分析液体射流 LIBS 数据分布稳定性, 其计算公式为 $SEM = \frac{S}{\sqrt{n}}$ (其中, S 为样本的标准差, n 为样本数量 (大小)), 由公式可知随样本数量 n 的增加, 数据平均值的标准误差逐渐减小, 所以通过增加采集次数来增加系统的灵敏度是可行的. 通过该方法分别计算以上三列数据中 H、N、K、O 的平均值相对标准误差值 (relative standard deviation, RSD), 如表 2, 可知 H、N、K、O 等元素谱线强度平均值的相对标准误差在双脉冲 LIBS 中约为 1.8%, 而单脉冲 LIBS 数据平均值相对标准误差约为 3.8%, 所以液体射流双脉冲 LIBS 技术可以有效提高 LIBS 信号的稳定性, 有利于样品的定量分析.

表 2 H、N、K、O 谱线强度平均值相对标准误差 RSD
Table 2 The relative standard deviation (RSD) of H、N、K、O spectrum

	DP($\Delta t = 6 \mu s$)	DP($\Delta t = 0 \mu s$)	SP
H I 656.285 nm	1.61%	1.82%	4.48%
N I 746.831 nm	1.99%	2.45%	4.0%
K I 766.49 nm	1.44%	1.82%	3.28%
K I 769.896 nm	1.23%	1.58%	3.02%
O I 777.194 nm	1.84%	2.15%	4.21%

3.2 积分延时的影响

激光诱导击穿光谱中存在连续光谱和分离的

原子离子谱线, 前者主要是等离子体形成初期高温等离子强的韧致辐射所致, 后者则是特定跃迁能级差的原子离子发生激发辐射所致. 在双脉冲 LIBS 中, 第二束激光加热第一束激光形成的等离子体, 同时通过再次烧蚀激发, 改变了等离子体的状态, 使其温度升高, 等离子体数密度增加, 表现为连续背景信号的增强, 如图 4 所示, 随着积分延时的增加, 连续背景信号和分离特征谱线信号快速衰减, 前者衰减速率更快, 所以实验选取最佳积分延时 $1 \mu s$ 以获取高信噪比和分辨率的 K 元素 LIBS 光谱.

谱线发射强在双脉冲 LIBS 和单脉冲 LIBS 中随采集延时的变化不同^[12], 如图 5 所示, 双脉冲间隔分别为 $0 \mu s, 1 \mu s, 5 \mu s$, 采集延时 0 到几十微秒, 以 K 766.49 nm 原子线为研究对象, 可知单脉冲 LIBS 和双脉冲 LIBS 的谱线强度随积分延时具有不同的衰减速率. 通过对发射谱线强度的时间演化曲线进行单指数拟合, 得知等离子体发射谱线强度衰减时间, 拟合结果表明, 在脉冲间隔 $6 \mu s$ 的双脉冲 LIBS 的等离子体光谱中 K 766.49 nm 谱线强度衰减时间约为 $16.58 \mu s$, 在单脉冲 LIBS 中约为 $2.69 \mu s$, 前者是后者的 5 倍左右, 对 K 的其他发射谱线研究亦得到相似结论. 对于不同的脉冲间隔 Δt , 信号强度随采集延时的变化不同, 如图 5(a) 所示, 脉冲间隔 Δt 越小, 信号强度随采集延时的衰减速率越慢, 谱线强度衰减时间长, 这是因为第一束激光改变样品表面环境所致.

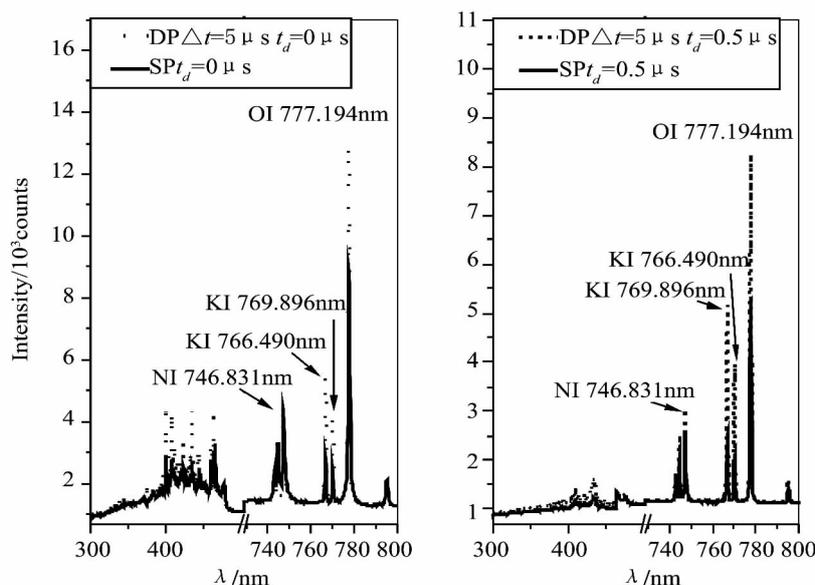


图 4 KCl 在不同积分延时的谱图

Fig. 4 KCl spectra at different CCD gate delay time

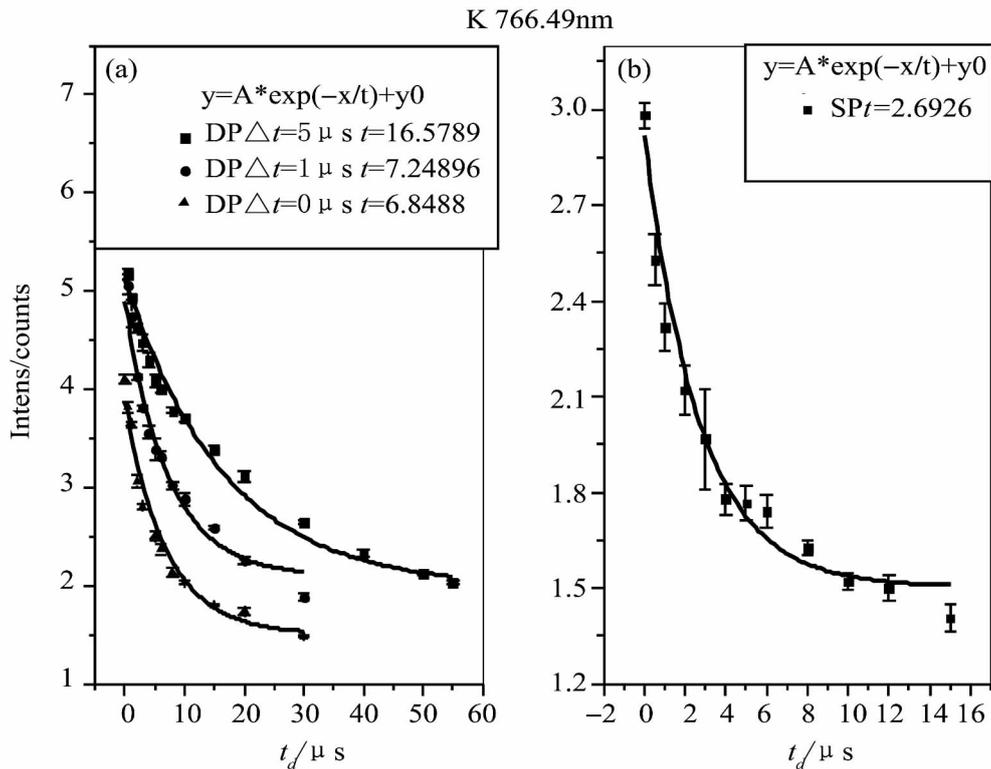


图5 单脉冲和双脉冲 LIBS 中 K766.49 nm 谱线强度随积分延时的变化

Fig. 5 The intensity of K 766.49 nm with t_d in SP-and DP-LIBS

3.3 脉冲间隔对谱线发射强度的影响

在 DP-LIBS 中,两束激光的脉冲间隔是重要参数,实验研究脉冲间隔 $0 \sim 30 \mu s$ 时的 KCl 的双脉冲 LIBS,采集延时 $1 \mu s$,每次采集 200 幅谱图. H、N、K、O 等元素在双脉冲 LIBS 中特征谱线发射强度受脉冲间隔的影响如图 6 所示.

由图 6 可知,元素的谱线发射强度随脉冲间隔的增大先增大,在不同的脉冲间隔时增到相对稳定的较大值,然后随脉冲间隔的增大逐渐减小,这和公认的脉冲间隔对发射增强的影响分为三个阶段^[13](初始、中间、最后阶段)是一致的,但不同元素谱线发射强度最大的脉冲间隔(为其元素谱线最佳脉冲间隔)并不相同, H 656.285 nm、O 777.194 nm 最佳脉冲间隔在 $1 \mu s \sim 3 \mu s$, K 766.49 nm、769.896 nm 最佳脉冲间隔在 $4 \mu s \sim 8 \mu s$, N 746.831 nm 最佳脉冲间隔在 $1 \mu s \sim 2 \mu s$,综合考虑不同原子线和离子线的强度,选择 $6 \mu s$ 为最有利于 K 元素信号分析的最佳脉冲间隔.

等离子体数密度、谱线强度随脉冲间隔的变化是和延迟双脉冲激光与等离子体的相互作用有关的,

延迟双脉冲产生等离子经历了四个过程:第一束激光击穿样品产生等离子,等离子产生第一次扩张衰变,第二束激光与等离子相互作用并且再次烧蚀样品,等离子产生二次扩张衰变.而单脉冲激光作用击穿样品产生等离子,等离子直接进行一次扩张衰变.实验进行了激光 1(22.5 mJ)和激光 2(83.5 mJ)单独作用及一定延迟双脉冲作用的研究,得知激光 1 单独作用,由于激光能量低的限制,等离子电子密度较低,谱线强度较弱,较大能量的第二束延迟脉冲激光作用,等离子体密度大幅增加,谱线强度大幅增强.其机理主要有:等离子吸收激光能量和延迟的第二束激光对样品的再次烧蚀.第一束激光形成的等离子吸收激光能量通过逆韧致辐射实现,使等离子体升温并增加自由电子数密度.实验中,第一束激光能量较小,产生的等离子数密度有限,对第二束激光能量吸收有限,但第一束激光同时在样品表面形成稀薄的气体环境,所以延迟的第二束激光作用后,在稀薄的气体环境中再次有效地烧蚀样品,增加等离子体数密度,是光谱发射强度增强的主要原因.

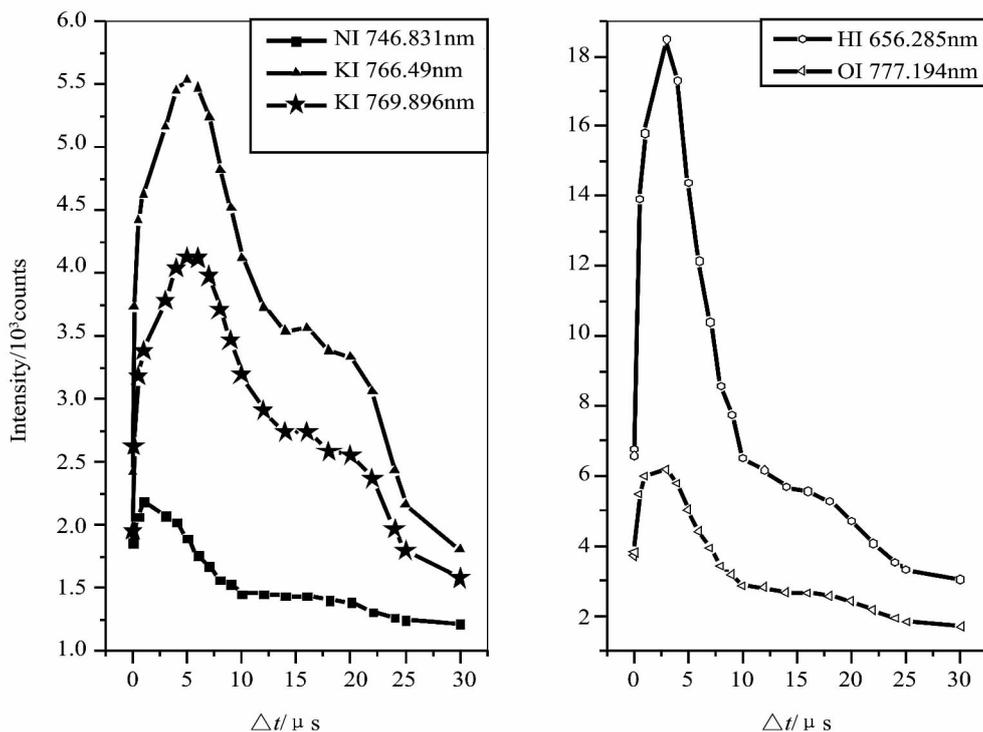


图 6 谱线强度随脉冲间隔的变化

Fig. 6 Spectral intensity with Δt in DP-LIBS

3.4 激光能量对谱线信号的影响

激光能量是影响 LIBS 信号强度的重要因素, 随激光能量的增加, 光斑的功率密度提高, 激发更多样品, 从而有利于 LIBS 光谱信号的探测, 但同时会增加击穿液流的水雾溅射, 进而影响等离子体光的收集效率, 再者液流抖动, 降低光谱信号的质量; 同时, 激光能量过高, 谱线可能由于自吸收效应

而使信号强度降低, 所以激光能量并非越高越好.

为对激光能量进行优化, 探测了不同激光能量下的 KCl 溶液的 LIBS 信号, 如表 4 所示, 相同激光能量下, 脉冲间隔 6 μs 的双脉冲 LIBS 中 K766.49 nm 谱线强度远远大于单脉冲 LIBS 中 K766.49 nm 谱线强度, 所以双脉冲激发 LIBS 中, 较低的激光能量亦能实现 K 信号的探测.

表 4 单脉冲和双脉冲 LIBS 中 K766.49 nm 谱线强度及稳定性随激光能量的变化
Table 4 The intensity and RSD of K 766.49 nm with laser energy in SP- and DP-LIBS

DP energy/mJ	Intensity/counts	RSD(%)	SP energy/mJ	Intensity/counts	RSD(%)
99.08+22	5062.8	1.42	106.5	685	3.41
88.92+22	4790.6	1.11	98.64	509.3	2.51
82.9+22	4165.4	1.44	92.8	443.2	3.57
72.3+22	2805.7	1.8	83.06	296.3	2.63
60.82+22	2081.5	1.14	78.5	271.7	3.15
50.12+22	2027.2	1.82	67.9	251.8	2.7
39+22	1029.7	1.2			

3.5 单脉冲和双脉冲 LIBS 的检测灵敏度和检测限

实验探测了不同浓度的 KCl 的 DP-LIBS 和 SP-LIBS 信号,其中脉冲间隔 6 μs,积分延时 1 μs,采取无累加单次采集,每个实验条件下共采集 400 组实验数据,发现双脉冲激发时能探测到的最小浓度约为 12.5 μg/L,而单脉冲激发时能探测到的最小浓度约为 250 μg/L,以 K 元素浓度为横坐标,以 K 766.49 nm 谱线峰值平均强度为纵坐标进行了

质量浓度-强度标定曲线,如图 7 所示. 检测灵敏度 S 定义为

$$S = \frac{d(\text{Intensity})}{d(\text{Concentration})}$$

S 为浓度 C 的变化 (dC) 所引起的测量值强度的变化程度 (dI) 之比,即定标曲线的斜率,从图 7 可知,双脉冲激发时 K 元素的检测灵敏度约是单脉冲激发时的 37 倍.

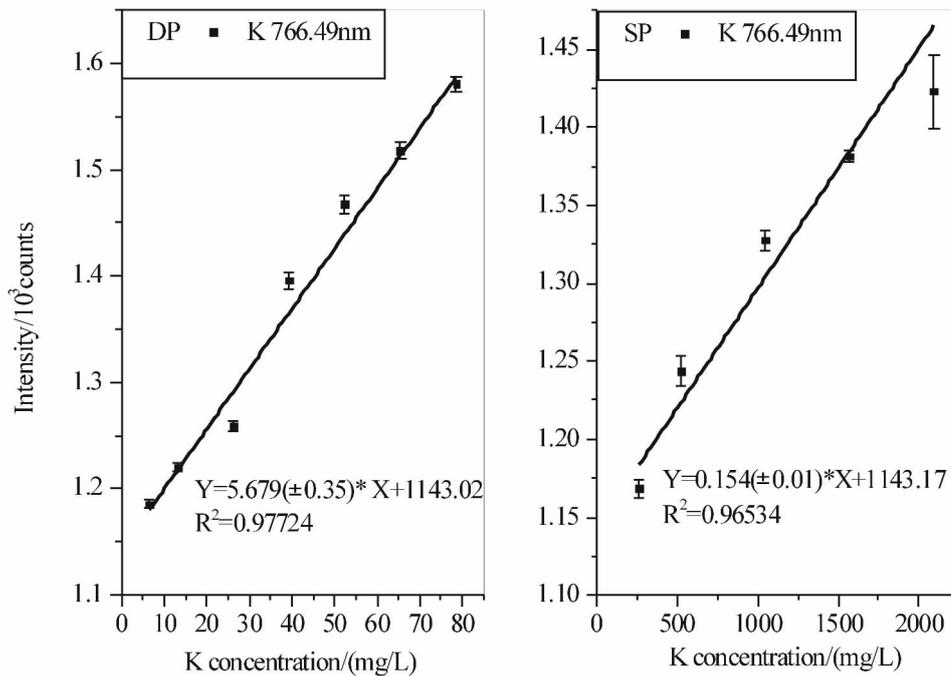


图 7 K 766.49 nm 在双脉冲和单脉冲 LIBS 中峰值平均强度的质量浓度拟合曲线
Fig. 7 Calibrated curve for K 766.49 nm with K concentration in DP-and SP-LIBS

其中检测限 LOD(Limit of Detection)指仪器所能检测出的元素的最低浓度或最小质量,通常定义为:能给出信号强度等于 3 倍噪声信号强度标准偏差时所对应的元素浓度或质量,即 $LOD = \frac{3\sigma}{S}$, 其

中 σ 为空白样品多次测量的标准偏差或最小浓度信号的标准偏差, S 为定标曲线的斜率. 结合定标曲线斜率,用 K 766.49 nm 离子谱线计算检测限如表 5.

表 5 双脉冲 LIBS 和单脉冲 LIBS 中 K 766.49 nm 标定灵敏度和检测限的比较
Table 5 The comparison of sensitivity and LOD for K 766.49 nm in SP and DP-LIBS

IonicLine/ (nm)	S(DP)/S(SP)	σ DP	σ SP	LOD(DP) (mg/L)	LOD(SP) (mg/L)	LOD(SP)/ LOD(DP)
K766.49	36.95	2.42	2.44	1.285	47.53	37

从表中 5 可知, 双脉冲激发较单脉冲激发时不仅大幅度的提高元素的检测灵敏度, 亦提高了检测限, 是单脉冲激发时的 37 倍。

4 结 论

通过对 1 g/L 的 KCl 溶液的单脉冲和双脉冲 LIBS 的研究, 发现两束激光之间的脉冲间隔起对 DP-LIBS 极其关键, 脉冲间隔 6 μs 的双脉冲激发时谱线发射强度得到大幅度增强, K 766.49 nm 谱线强度衰减时间增长 4 左右, 长的时间分辨率存在时间, 有利于元素的实时在线检测。另外通过对数据平均值相对标准误差的分析, 得到相同条件下, 双脉冲 LIBS 较单脉冲 LIBS 信号更加稳定, 方便了样品的定量分析。最后通过不同浓度的物质信号强度随物质浓度关系的标定, 计算了物质的检测灵敏度和检测限, 得到双脉冲 LIBS 较单脉冲 LIBS 时 K 元素的检测灵敏度和检测限约是单脉冲激发时的 37 倍, 所以双脉冲 LIBS 技术非常有利于液体中 K 元素的检测并能取得很好的检测效果, 这一结论为双脉冲 LIBS 技术用于水体其他金属的检测提供了依据。

参考文献:

- [1] Xiong Wei, Zhang Qian, Zhao Fang, *et al.* High sensitive detection of trace hexavalent chromium ion in water by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2010, 27(1): 283 (in Chinese) [熊威, 张谦, 赵芳, 等. 水中痕量六价铬离子的激光诱导击穿光谱高灵敏检测[J]. 原子与分子物理学报, 2010, 27: 283]
- [2] Zhao Fang, Li R 到 H, Zhou L B, *et al.* Quantitative analysis of toxic heavy metal in paints with laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2010, 27(1): 107 (in Chinese) [赵芳, 李润华, 周伦彬, 等. 用激光诱导击穿光谱技术定量分析油漆中的有害重金属[J]. 原子与分子物理学报, 2010, 27: 107]
- [3] Piepmeier E H, Malmstadt H V. Q-switched laser energy absorption in the plume of an aluminum alloy [J]. *Analytical Chem.*, 1968, 40: 700.
- [4] Colao F, Lazic V, Fantoni R, *et al.* A comparison of single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum samples[J]. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2002, 57: 1167.
- [5] Rai V N, Yueh F Y, Singh J P. Time-dependent single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of chromium in liquid [J]. *Appl Optics*, 2008, 47: G21.
- [6] Piscitelli V S, Martinez M A, Fernandez A J, *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: 147.
- [7] Benedetti P A, Cristofortti G, Legnaioli S, *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: 1392.
- [8] Effenberger A J, Scott J R. Effect of atmosphere on collinear double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytical and Bioanalytical Chem.*, 2011, 400: 3217.
- [9] Pu X Y, Cheung N H. ArF laser induced plasma spectroscopy of lead ions in aqueous solutions: Plume reheating with a second Nd : YAG laser pulse [J]. *Applied Spectroscopy*, 2003, 57: 588.
- [10] Wang Q, Liang Y X, Chen X L, *et al.* Experimental investigation on pre-ablation dual-pulse laser-induced Fe plasmas [J]. *J. Laser*, 2011, 38: 1 (in Chinese) [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: 1]
- [11] Lin Z X, Wu J Q, Gong S S, *et al.* Spectroscopic study on the air plasma induced by delayed dual-laser pulses [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2006, 55: 5892 (in Chinese) [林兆祥, 吴金泉, 龚顺生. 延迟双脉冲激光产生的空气等离子体的光谱研究[J]. 物理学报, 2006, 55: 5892]
- [12] Nagli L, Gaft M, Gornushkin I. Comparison of single and double-pulse excitation during the earliest stage of laser induced plasma [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 400: 3207.
- [13] Fu Z X, Zhang X Y, Lu L H, *et al.* Investigation on the signal enhancement of the double femtosecond pulse laser induced breakdown spectroscopy of nickel [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2011, 28: 1061 (in Chinese) [伏再喜, 张先焱, 吕良宏, 等. Ni 原子双飞秒脉冲激光诱导击穿光谱的信号增强研究[J]. 原子与分子物理学报, 2011, 28: 1061]