

# Double Pulsed Laser Induced Breakdown Spectroscopy and Its Applications

Jia Ren, Xun Gao

Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin  
Email: 1228662516@qq.com, lasercust@163.com

Received: Jan. 24<sup>th</sup>, 2019; accepted: Feb. 6<sup>th</sup>, 2019; published: Feb. 13<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a material composition analysis technique based on atomic emission spectroscopy. Laser-induced breakdown spectroscopy has become a research hotspot in the field of spectroscopy. Especially in recent years, LIBS technology has developed rapidly, and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy has appeared. This paper is divided into ns/ns-LIBS, fs/fs-LIBS, fs/ns-LIBS and different laser pulse structures. A brief review is made in part, and the advantages of femtosecond laser plasma-nanosecond laser induced breakdown spectroscopy (Filament-ns DP-LIBS) are given.

## Keywords

Double Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Pulse Width, Composition Structure

---

# 双脉冲激光诱导击穿光谱技术及其应用

任 佳, 高 勋

长春理工大学, 吉林 长春  
Email: 1228662516@qq.com, lasercust@163.com

收稿日期: 2019年1月24日; 录用日期: 2019年2月6日; 发布日期: 2019年2月13日

---

## 摘 要

激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种基于原子发射光谱学的物质组分分析技术, 激光诱导击穿光谱技术已经成为光谱学领域的研究热点。尤其是近几年, LIBS技术发展迅速, 出现了双脉冲激光诱导击穿光谱技术等, 本文分为ns/ns-LIBS、fs/fs-LIBS、fs/ns-LIBS和不同激光脉冲组成结构等部分做简要评述, 并给出利用飞秒激光等离子体丝-纳秒激光诱导击穿光谱技术(Filament-ns DP-LIBS)的优势。

## 关键词

双脉冲激光诱导击穿光谱技术, 脉冲宽度, 组成结构

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近半个世纪以来, 随着激光诱导击穿光谱技术(LIBS, Laser-induced breakdown spectroscopy)的不断发展, 针对于 LIBS 检测技术的要求和标准越来越高, 传统的单脉冲 LIBS (single pulse LIBS, SP-LIBS)已经逐渐满足不了更高的检测要求。单脉冲 LIBS 往往只对于单一等离子体进行分析, 主要用于一些有特殊需要的场合, 如考古鉴定、工业检测等, 而且要求在探测过程中不会破坏样品, 虽然 SP-LIBS 技术存在操作便捷、在线快速监测等优点, 但是 SP-LIBS 技术与其他成熟的化学光谱分析方法相比, 它易受样品基体成分的干扰, 实验重复性和稳定性较差, 并且在光谱定量分析的准确度与灵敏度方面尚有不足[1], 最终导致 LIBS 的检测限相对较差[2]。针对于这些问题, LIBS 技术的研究重点就放在了如何提高光谱强度、提高信号稳定性、改善光谱定量分析准确度和改善元素检测限等方面。

因此, 产生了多种基于 LIBS 技术衍生而出的元素探测新技术, 大多数下相关报道认为进行磁约束[3]、空间约束[4]、微波激励[5] [6] [7]以及开展双脉冲 LIBS (dual pulse LIBS, DP-LIBS) [8] [9]均能够实现激光诱导等离子体光谱强度的增强。而与单脉冲 LIBS 相比, 双脉冲 LIBS 是提高 LIBS 发射谱线强度、提高 LIBS 分析能力的有效途径。双脉冲技术提供了一种向等离子体和目标表面传递能量的更具时效性的方法。研究发现采用双脉冲 LIBS 可以克服单脉冲 LIBS 的缺陷, 提高 LIBS 的可重复性和准确性。对双脉冲 LIBS 的研究已经历 40 多年, 其仍是目前 LIBS 技术研究的热点之一。

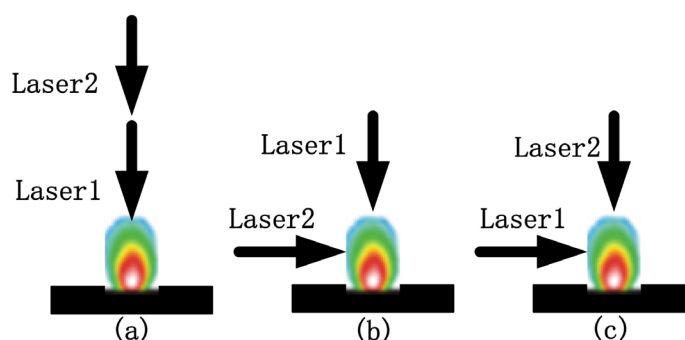
## 2. 双脉冲激光诱导击穿光谱技术的现状

追溯到 1969 年, Piepmeier 和 Malmstadt [10]首次提出双脉冲 LIBS (DP-LIBS, double pulse laser-induced breakdown spectroscopy)技术来代替 SP-LIBS 技术的方案, 表明双脉冲 LIBS 的谱线强度及元素检出限有很大程度上的提高。1984 年, Cremers 等人[11]开展 DP-LIBS 技术用于液体中元素分析, 目的是提高谱线强度降低检测限。1991 年, Uebbing 等人[12]第一次利用 DP-LIBS 技术检测固体物质成分, 降低了玻璃和钢中的 Al 和 Mn 元素的探测限。2011 年证实了双脉冲可以提高重金属元素的检测灵敏度。双脉冲 LIBS 主要工作原理: 首先用第一束激光对样品进行预烧蚀, 待等离子体膨胀冷却时, 用第二束激光对正在冷却的等离子体进行再次激发, 对等离子体进行探测发现等离子体光谱信号得到整体增强。DP-LIBS 技术目的是通过更好地将激光能量耦合到烧蚀目标上, 进而提高 LIBS 性能, 从而更有效地生成激发态的原子[13] [14]。为了提高 LIBS 的分析能力, 研究者深入研究了双脉冲对激光等离子体动力学以及不同材料的光谱发射影响。双脉冲方法既可灵活选择不同的激光波长也可以选择不同脉冲宽度的激光和组合结构。

针对于不同的组合结构, 双脉冲 LIBS 进行待测样品元素定性研究时可以分为: 双脉冲共线传输(a)或者正交传输两种方式; 正交传输又可以分为再加热(b)或预烧蚀(c)方式, 见图 1 所示。

共线传输型双脉冲(a)是指两束激光经由一套光学系统, 以一定的脉冲间隔或同时发出聚焦在待测靶材的同一点, 共线传输型双脉冲 LIBS 技术光路搭建和调节相对简单, 比较适合实际中的原位在线检测分

析使得光谱信号得以增强; 2008年, Rai V N 等人[15]利用共线双脉冲 LIBS 对溶液中 Cr 元素进行探测, 实验结果表明双脉冲 LIBS 技术可以将单脉冲 LIBS 的光谱信号强度提高大于 3.5 倍, 主要是由于在单脉冲与靶材相互作用时, 冲击波阻挡了激光能量的传递, 使得光谱信号快速下降, 而采用双脉冲 LIBS 技术时, 第二个脉冲由于等离子体屏蔽作用使光谱信号强度的衰减时间有所增加, 从而提高了信噪比和检测精度。2009年, BuraKov 等人[16]采用共轴纳秒 DP-LIBS 技术分析了土壤中 Pb 元素含量, 结果将 Pb 的检测限降低至 20mg/kg。2016年, 杨晖等人[17]以实验室污染处理的含镉(Cd)大米为例, 采用共轴双脉冲纳秒激光诱导击穿光谱(DP-LIBS)装置并对实验中的关键条件参数进行优化, 探讨了 DP-LIBS 在提高农产品重金属检测灵敏度与准确度方面的可行性。研究表明, DP-LIBS 能够提高 Cd 元素的检测灵敏度与准确度, 在 Cd 污染大米检测中具有一定的可开发潜力。



**Figure 1.** Double pulse collinear transmission (a), orthogonal transmission to reheat (b), pre-ablative (c) mode

**图 1.** 双脉冲共线传输(a), 正交传输以再加热(b), 预烧蚀(c)方式

正交传输双脉冲指两束激光相互垂直入射待测靶材表面, 其又分为两种方式: (b)正交再加热型双脉冲, 第一束脉冲垂直聚焦烧蚀待测靶材表面, 第二束激光脉冲经过一定的时间延迟后水平烧蚀待测靶材进行再次加热, 从而增强等离子体辐射得光谱强度; (c)正交预烧蚀型双脉冲, 第一束脉冲激光水平入射进行预烧蚀, 经过一定时间延迟后, 第二束脉冲激光垂直聚焦烧蚀待测靶材表面。因此正交型双脉冲比较适合于比较适合于微量靶材的信号增强。R. Sangines 和 H. Sobra 等人[18]进行了正交双脉冲 LIBS 实验, 探讨了 DP-LIBS 得辐射谱线的增强机制, 而且对等离子体从有到无的整个过程的形成机理进行了讨论。2016年, Nicolodell [19]等人再加热 DP-LIBS 研究土壤, 植物和肥料样品。当使用低能量测量的最大信号增强为 155 倍。在高激光能量( $\geq 16$  mJ)下, 最大信号增强可达 3 倍。实验得到离子线测量发射线增强总是高于原子线。

另外双脉冲 LIBS 研究工作主要采用以下几个工作方式: 双纳秒 LIBS (ns/ns-LIBS)、双飞秒 LIBS (fs/fs-LIBS)以及飞秒纳秒组合 LIBS (fs/ns-LIBS)。2011年 X. N. He 等人[20]利用利用两束纳秒激光烧蚀靶材产生低密度的纳米颗粒, 经时间延后用第二束纳秒激光脉冲再加热低密度纳米颗粒产生了高电子温度、低电子密度的等离子体, 其中两束激光聚焦位置影响等离子体光谱谱线强度, 实验发现第二束激光的水平聚焦位置需要超过第一束脉冲激光的垂直聚焦位置 2 mm, 实验结果表明优化两束激光的聚焦位置可以实现双脉冲增强效果明显, 谱线宽度变窄, 并提高了光谱分辨率。2008年, Weidman 等人[21]采用平行双脉冲 LIBS 技术在 Nd: YAG 和 CO<sub>2</sub> 激光器对硅上的聚苯乙烯检测, 研究表明 DP-LIBS 技术不但降低了靶材基体效应还增强了信号强度, 从而提高了光谱信噪比。2011年, 王琦等人[22]用 Fe 为靶材采用再加热和预烧蚀 DP-LIBS 研究了 Fe 的发射光谱, 并比较了单双脉冲条件下的等离子体光谱信号差异, 研究光谱信号增强程度随延时的变化规律, 得出脉冲间隔和光谱的采集延时对等离子体光谱信号都存在

较大影响。2012年, R. W. Coons、S. S. Harilal [23]等人开展了再加热 DP-LIBS 中长波长的重要性实验研究, 采用 Nd: YAG 激光器和 CO<sub>2</sub> 激光器的交叉光路, 实验结果显示, IR 激光在 LIBS 信号强度提高中具有显著作用。2013年, Lazic 等人[24]以液体样品为靶材, 利用 2 台 Nd:YAG 纳秒激光器, 研究两脉冲间延时对 DP-LIBS 信号的影响, 结果发现, 在第一个激光脉冲产生的气泡完全展开时发射第二个激光脉冲能够得到最强的光谱信号; Gaft 等人[25]采用 2 台 Nd: YAG 纳秒激光器, 研究 Zr 元素在短紫外波段的发射光谱, 从已得的 228.0~247.0 nm 的光谱可知, 采用 DP-LIBS 得到的测量精度是高于 SP-LIBS 的。2018年, 杨瑞兆等人[26]采用两台波长 1064 nm 的调 Q 脉冲 Nd: YAG 激光器建立了一套共线双脉冲激光诱导击穿光谱装置。与单脉冲激光诱导技术相比, 双脉冲 LIBS 光谱强度分别增加了 14.3 倍和 17.2 倍, 检测灵敏度提高了约 20 倍。

我们知道, ns-LIBS 技术激光脉冲的持续时间远大于电子与晶格碰撞弛豫时间[27], 难以避免存在脉冲后沿与脉冲前沿所产生的等离子体之间相互作用; 另外目前由于高能量纳秒激光存在脉冲能量不稳定现象; 这些因素将导致 ns-LIBS 的重复性降低。与纳秒激光烧蚀相比, 超短飞秒激光烧蚀金属为烧蚀坑提供了更高的精度和控制[28]。对于从 IR 到 UV 的光谱范围内的任何波长, 超短脉冲的烧蚀效率也非常高。飞秒激光诱导击穿光谱技术(fs-LIBS)逐渐受到越来越多的关注。飞秒激光脉宽小, 与物质作用时间较短, 光强较高, 作用在靶材表面的热效应范围小, 可以使靶材快速电离; 然而, 对于飞秒激光 LIBS 而言, 由于缺少激光与等离子体的作用过程, 光谱强度要弱得多, 从而使得谱线的分辨变得困难, 这一局限会在很大程度上限制了 fs-LIBS 技术的进一步发展与应用。因而采用冷烧蚀技术的 fs-LIBS 可以提高 LIBS 的可重复性, 得到更高的信背比的谱线, 进而得到更低的元素检测限, 所以 fs-LIBS 可获得能够清晰判断靶材元素成分的原子、分子光谱。为了克服这一局限性, Angel 等人[29]在纳秒激光双脉冲 LIBS 基础上开创了飞秒激光双脉冲 LIBS 的实验研究, 实现了飞秒激光等离子体谱线强度的增强并极大地提高了飞秒激光 LIBS 的探测灵敏度。2008年, Piñon V [30]等人提出了利用飞秒 DP-LIBS 技术作用在黄铜, 铁, 硅, 硫酸钡等样品上, 分析 LIBS 信号可以增强可达 3~10 倍; 2011年, 伏再喜等人[31]在大气环境下采用波长为 800 nm、脉宽为 30 fs 的飞秒激光器研究 Ni DP-LIBS, 可得到光谱信号强度随着双脉冲之间延时变化的变化曲线, 其信号强度增加了 10 倍。2013年, 德国 Jutta Mildner [32]等人利用飞秒双脉冲通过马赫曾德尔干涉仪后烧蚀金属动力学研究两种金属 Al 和 Ti, 在 800ps 左右的脉冲间延迟下实现了大约 5 倍信号增强。2015年, Shen J 等人[33]对环境空气中的 Ni 样品进行了共线飞秒 DP-LIBS 的实验研究, 在采用最佳脉冲延时所得实验光谱的增强效果非常明显。2015年, 王猛猛[34]基采用飞秒激光作为光源研究了金属、半导体、有机电介质等不同物质的 DP-LIBS 的信号强度随双脉冲时间延时的变化规律, 通过飞秒激光与不同物质相互作用机理探讨了双脉冲飞秒激光光谱信号增强机制。2016年, Toshihiro Somekawa 等人[35]采用飞秒双脉冲激光诱导击穿光谱(LIBS)在 510.55、515.32 和 521.82 nm 三个波长下对 Cu I 谱线的影响, 实验显示最佳增强时间延迟为 50~150 ps 时, 光谱强度比单脉冲激发大 3~5 倍。这种增强可以为远程 LIBS 探测体现出新的可能性。

在双脉冲飞秒激光 LIBS 中, 由于飞秒激光作用非线性吸收过程和有限的热效应使得烧蚀半径往往可以很小, 以及第二束飞秒激光对等离子体的加热作用相对较弱、发射强度较低, 因此相关研究人员开展使用飞秒-纳秒双脉冲激光来提高 LIBS 光谱信号强度。Scaffidi 等人[14]开展了正交组合的飞秒/纳秒 DP-LIBS 研究, 与纳秒激光双脉冲相比具有高的烧蚀精确度以及测量重复性。研究结果表明, DP-LIBS 能够延长等离子体寿命, 增强 LIBS 光谱强度[36] [37], 提高探测灵敏度, 但造成了谱线宽度有所加宽, 这对 LIBS 探测灵敏度有一定的影响。2006年, Santagata [38]等人通过利用飞/纳秒双脉冲激光正交再加热方法用于铜基合金研究。飞秒单脉冲能量为 0.75、3 mJ, 纳秒激光能量为 45 mJ, 空气中产生的等离子体发射光谱信号可增强 12~280 倍。2007年, 该课题组[39]采用相同的方法对 Ti 合金进行研究, 发现纳

秒激光再加热机制是信号增强的主要原因。2013年, 卢渊[40]采用“fs-ns 双脉冲增强微区 LIBS 探测技术”, 通过 ns 激光再次激发 fs 激光烧蚀物, 激励更多粒子处于上能级, 延长等离子体寿命, 增大辐射强度, 用来实现提高微区 LIBS 探测灵敏度。同年, Lu Y 等人[41]我们研究了使用紫外 fs/ns 双脉冲方案来提高激光诱导击穿光谱(LIBS)在几微米空间分辨率中的分析能力。实验结果表明, 与硅的单脉冲 fs-LIBS 相比, 双脉冲正交配置可以将光谱发射强度增加约 360 倍, 因此双脉冲 LIBS 是提高微米或亚微米空间分辨率的最佳装置。2014年, Guarnaccio [42]等人利用飞秒纳秒相互垂直的双脉冲激光烧蚀铜合金, 所得的线性回归系数表明, 使用的 fs-ns 双脉冲激光诱导击穿光谱正交装置可认为是用在超短激光烧蚀过程中喷射颗粒的组成测定的有效手段。

越来越多的研究中发现, 激光聚焦透镜到样品表面的距离对 LIBS 光谱强度以及检测精度有较大影响 [43] [44]。飞秒激光成丝诱导击穿光谱技术(FIBS, Filament laser induced breakdown spectroscopy)是 LIBS 技术和飞秒激光成丝技术相结合的一种光谱方法。对于飞秒激光放大系统来说, 输出的脉冲激光能量为毫焦量级, 脉冲宽度在  $10^{-13}$  s 量级, 光束光强分布为高斯分布, 在空气中传输时, 由于空气的非线性克尔自聚焦效应, 造成空气电离形成等离子体[45] [46], 形成的等离子体又会对激光光束产生散焦作用, 这两种作用的动态平衡可以使飞秒激光脉冲在空气中能够传输较长距离, 激光传输通道充满了高度电离的电子通道, 即形成了等离子通道。这样的等离子通道肉眼看上去是一个存在的、发光的细丝, 又称之为“等离子体丝”。由于细丝内部存在强度钳制(laser intensity clamping)效应[47], 可以在实验样品表面可形成稳定的低密度的物质颗粒源; 而且细丝内部激光功率近似为一恒定值能够维持在  $5 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> 左右, 因此 FIBS 克服了激光聚焦透镜到样品表面距离对光谱强度的影响, 降低了 LIBS 光学系统的复杂性, 同时提高了 LIBS 的测量稳定性。因此, 试图用飞秒激光等离子体丝代替传统 DP-LIBS 中的主烧蚀激光, 首先双脉冲激发可以使元素的辐射强度得到增强; 另外, 加入的第二束为纳秒激光后, 对第一束飞秒激光成丝激发产生的颗粒可以再烧蚀并且能够获得持续的长时间的辐射, 使激光与等离子体羽和靶材之间更好的耦合; 其次, 第二束激光击穿是发生在靶材烧蚀坑上方, 不会接触到靶材表面进行损伤; 利用飞秒激光等离子体丝-纳秒激光诱导击穿光谱技术(Filament-nsDP-LIBS)可以减弱了聚焦透镜到靶材表面的距离问题, 可以提升激光与靶材之间的相互作用效率, 既保证在激光成丝微量烧蚀的前提下, 也兼顾了增强探测能力的条件, 见表 1 所示为 DP-LIBS 和 SP-LIBS 不同技术参数的比较。

**Table 1.** Comparison of different technical parameters of DP-LIBS and SP-LIBS

**表 1.** DP-LIBS 和 SP-LIBS 不同技术参数的比较

	DP-LIBS			SP-LIBS		
	ns/ns	fs/ns	fs/fs	Filament/ns	ns-LIBS	fs-LIBS
脉冲组合	ns/ns	fs/ns	fs/fs	Filament/ns	ns-LIBS	fs-LIBS
辐射强度	较强		较低	较强	较低	低
实验稳定性重复性			较低	高	较低	低
探测灵敏度			较低	高	较低	低
光谱分辨率			较低	高	较低	低

### 3. 双脉冲激光诱导击穿光谱技术的应用

LIBS 技术经过了许多研究人员五十多年的潜心研究, 已经逐步走向成熟。理论上, LIBS 技术是可以对任何固、液、气三态材料检测的一种全光学的技术; 在工业上, LIBS 技术现在可以认为是一种无损的检测技术; 双脉冲激光诱导击穿光谱技术已经应用到各个领域。

环境保护和环境污染监测: 研究人员通过 LIBS 技术对工业废水污染源中的重金属元素和有毒有害元素进行检测, 也可以检测出土壤沙石中的微量元素; 杜闯、高勋[48]等人使用正交 DP-LIBS 技术定量分

析了长春多个临近地点土壤当中重金属元素含量, 正交预烧蚀 DP-LIBS 延时为 20  $\mu\text{s}$  时 Mn (406.4 nm) 波长的谱线强度提高了 2.75 倍。郭锐[49]等人采用双脉冲 LIBS 技术检测了土壤中 Cr 的含量, Cr 元素的检测限降至 15.68 mg/kg; Corsi 等人[50]利用 DP-LIBS 技术研究了土壤中污染物的含量。和单脉冲 LIBS 相比, 光谱信号强度增加了 5~10 倍, 以此验证了双脉冲技术可以实行; 2015 年, Nicolodelli 等人[51]开展了 DP-LIBS 技术对土壤等离子光谱强度增强研究, 实验结果得到等离子体光谱信号产生了 5 倍的增强效果, 同时降低了信背比。

工业生产监控、冶金和成分分析检测: 2000 年, Colao F、Lazic V 和 Fantoni R 等人[52]利用 DP-LIBS 和 SP-LIBS 作用在铝靶材进行实验, 研究结果表明 DP-LIBS 与 SP-LIBS 比较在检出限方面有明显优势, 而且 DP-LIBS 技术在线宽等方面优于 SP-LIBS。2001 年, 美国南卡罗来纳大学 S. Michael Angel [53]等人采用近共线 fs/ns DP-LIBS 技术烧蚀铜、黄铜、钢铁三种材料, 发现光谱增强最高可达 40 倍, 有效提高了 LIBS 探测灵敏度。使用皮秒激光与纳秒激光相互垂直烧蚀靶材诱导等离子体, 发现等离子体发射光谱线明显增强。2012 年, 为了提高光谱强度, Yurdanur-Tasel 等人[54]采用 2 台 Nd: YAG 激光器和对晶体 Si 进行光谱分析。实验表明, 双脉冲在任何时间间隔延迟下产生的等离子体光谱强度都要比单脉冲 LIBS 强。加拿大 Piscitelli VS 研究小组[55]分析了不同波长组合的双脉冲激光对金属合金中铅元素 DP-LIBS 光谱信号的影响, 给出了最佳实验装置。

食品安全、医学制药和爆炸材料进行 LIBS 检测: 2012 年, 印度 Sreedhar Sunku [56]等人利用飞秒和纳秒激光诱导击穿光谱研究 NTO, HMX 和 RDX 以上三种化合物, 认为此方案可以为检测诸如此类化合物提供技术保障和依据。2014 年, 胡慧琴等人[57]试验运用集成 ICCD 的单、双脉冲 LIBS 分别对 6 种不同质量浓度含 Cr 水溶液进行了检测。确立了 Cr 特征分析谱线 Cr I 425.43 nm, 并对进行了线性拟合, 试验结果表明双脉冲的稳定度、灵敏度和准确度均较单脉冲 LIBS 好。

空间探测和航空航天技术[58]: 2014 年美国宇航局在好奇号探测车上安装了使用 LIBS 检测技术的 Chem-Cam 系统, 发现火星表面存在一些罕见的浅色岩石, 利用远离 LIBS 技术成功探测了火星表面土壤物质的组成成份, 这是首次发现火星表面有潜在的“大陆地壳”的证据。

艺术品鉴定和考古学: M. A. Gondala 等人[59]他们利用双脉冲激光诱导击穿光谱技术来检测钢筋混凝土中的硫磺金, 最终给出了在现有实验条件下硫磺金的检测限。2014 年, Salvatore Almaviva [60]等人对青铜器等文物作处理时利用共线飞秒/纳秒双脉冲 LIBS 技术提高烧蚀效率, 第二束脉冲加入之后辐射强度增强, 并且利用该方案可以检测痕量元素, 效果明显。

## 4. 结论

综上所述, 基于不同脉冲宽度的双脉冲 LIBS 组合的研究, 其中飞秒激光等离子体丝-纳秒激光双脉冲 LIBS (Filament-ns DP-LIBS) 技术可以改善 LIBS 技术实验的重复性和稳定性问题, 而且随着人们生活水平质量的提高, 物质含量检测已成为人们生活中的安全问题的主要话题, 结合激光诱导击穿光谱的诸多优越性, 因此, 建立一套简便、快速、无损和灵敏的微量元素的检测方法, 同时采取有效的监控措施, 减少和控制重金属残留的发生势在必行。

## 基金项目

吉林省自然科学基金(20180101283JC), 吉林省教育厅项目(JJKH20190539KJ)。

## 参考文献

- [1] Gautier, C., Fichet, P., Menut, D., *et al.* (2005) Quantification of the Intensity Enhancements for the Double-Pulse La-

- ser-Induced Breakdown Spectroscopy in the Orthogonal Beam Geometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **60**, 265-276. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.01.006>
- [2] Gautier, C., Fichet, P., Menut, D., *et al.* (2004) Study of the Double-Pulse Setup with an Orthogonal Beam Geometry for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **59**, 975-986. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.05.002>
- [3] Rai, V.N., Rai, A.K., Yueh, F.Y., *et al.* (2003) Optical Emission from Laser-Induced Breakdown Plasma of Solid and Liquid Samples in the Presence of a Magnetic Field. *Applied Optics*, **42**, 2085-2093. <https://doi.org/10.1364/AO.42.002085>
- [4] Shen, X.K., Sun, J., Ling, H., *et al.* (2007) Spectroscopic Study of Laser-Induced Al Plasmas with Cylindrical Confinement. *Journal of Applied Physics*, **102**, 30. <https://doi.org/10.1063/1.2801405>
- [5] Liu, Y., Baudelet, M. and Richardson, M. (2010) Elemental Analysis by Microwave-Assisted Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Evaluation on Ceramics. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **25**, 1316-1323. <https://doi.org/10.1039/c003304a>
- [6] Kearton, B. and Mattley, Y. (2008) Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Sparking New Applications. *Nature Photonics*, **2**, 537-540. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2008.173>
- [7] Liu, Y., Bousquet, B., Baudelet, M., *et al.* (2012) Improvement of the Sensitivity for the Measurement of Copper Concentrations in Soil by Microwave-Assisted Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, **73**, 89-92. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.06.041>
- [8] Benedetti, P.A., Cristoforetti, G., Legnaioli, S., *et al.* (2005) Effect of Laser Pulse Energies in Laser Induced Breakdown Spectroscopy in Double-Pulse Configuration. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, **60**, 1392-1401. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.08.007>
- [9] Mysyrowicz, A., Houard, A., Prade, B., *et al.* (2009) Revival of Femtosecond Laser Plasma Filaments in Air by a Nanosecond Laser. *Optics Express*, **17**, 11450-11456. <https://doi.org/10.1364/OE.17.011450>
- [10] Piepmeier, E.H. and Malmstadt, H.V. (1969) Q-Switched Laser Energy Absorption in the Plume of an Aluminum Alloy. *Analytical Chemistry*, **41**, 700-707. <https://doi.org/10.1021/ac60275a014>
- [11] Cremers, D.A., Radziemski, L.J. and Loree, T.R. (1984) Spectrochemical Analysis of Liquids Using the Laser Spark. *Applied Spectroscopy*, **38**, 721-729. <https://doi.org/10.1366/0003702844555034>
- [12] Uebbing J., Brust, J., Sdorra, W., *et al.* (1991) Reheating of a Laser-Produced Plasma by a Second Pulse Laser. *Applied Spectroscopy*, **45**, 1419-1423. <https://doi.org/10.1366/0003702914335445>
- [13] St-Onge, L., Detalle, V. and Sabsabi, M. (2002) Enhanced Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using the Combination of Fourth-Harmonic and Fundamental Nd:YAG Laser Pulses. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, **57**, 121-135. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00358-5](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00358-5)
- [14] Scaffidi, J., Angel, S.M. and Cremers, D.A. (2006) Emission Enhancement Mechanisms in Dual-Pulse LIBS. *Analytical Chemistry*, **78**, 24-32. <https://doi.org/10.1021/ac069342z>
- [15] Rai, V.N., Yueh, F.Y. and Singh, J.P. (2008) Time-Dependent Single and Double Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Chromium in Liquid. *Applied Optics*, **47**, 21-29. <https://doi.org/10.1364/AO.47.000G21>
- [16] Burakov, V.S., Tarasenko, N.V., Nedelko, M.I., *et al.* (2009) Analysis of Lead and Sulfur in Environmental Samples by Double Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, **64**, 141-146. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.11.005>
- [17] 杨晖, 黄林, 刘木华, 等. 双光束激光诱导击穿光谱提高污染大米中镉元素检测灵敏度实验[J]. 激光与光电子学进展, 2016(5): 289-295.
- [18] Sangines, R. and Sobral, H. (2013) Time Resolved Study of the Emission Enhancement Mechanisms in Orthogonal Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, **88**, 150-155. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.06.008>
- [19] Cabral, J., Nicolodelli, G., Senesi, G., *et al.* (2016) Development of a Double-Pulse (DP) Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Setup in the Orthogonal Configuration for Environmental Applications. *Nano Letters*, **72**, 6506-6513.
- [20] He, X.N., *et al.* (2011) Generation of High-Temperature and Low-Density Plasmas for Improved Spectral Resolutions in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Optics Express*, **19**, 10997-11006. <https://doi.org/10.1364/OE.19.010997>
- [21] Weidman, M., Baudelet, M., Palanco, S., *et al.* (2010) Nd: YAG-CO<sub>2</sub> Double-Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy of Organic Films. *Optics Express*, **18**, 259-266. <https://doi.org/10.1364/OE.18.000259>
- [22] 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): 273-279.

- [23] Coons, R.W., Harilal, S.S., Hassan, S.M., *et al.* (2012) The Importance of Longer Wavelength Reheating in Dual-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Physics B*, **107**, 873-880. <https://doi.org/10.1007/s00340-012-4997-6>
- [24] Lazic, V., Laserna, J.J. and Jovicevic, S. (2013) Insights in the Laser Induced Breakdown Spectroscopy Signal Generation Underwater Using Dual Pulse Excitation—Part II: Plasma Emission Intensity as a Function of Interpulse Delay. *Spectrochimica Acta Part B*, **82**, 50-59. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.01.009>
- [25] Gaft, M., Nagli, L. and Gornushkin, I. (2013) Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Zr in Short Ultraviolet Wavelength Range. *Spectrochimica Acta Part B*, **85**, 93-99. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.04.006>
- [26] 杨瑞兆, 苏雪娇, 於有利, 周卫东. 共线双脉冲激光诱导击穿光谱技术检测铝合金中的 Cr 和 Mn[J]. 强激光与粒子束, 2018, 30(9): 166-169.
- [27] Scaffid, I.J., Pender, J., Pearman, W., *et al.* (2003) Dual-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy with Combinations of Femtosecond and Nanosecond Laser Pulses. *Applied Optics*, **42**, 6099-6106. <https://doi.org/10.1364/AO.42.006099>
- [28] Semerok, A. and Dutouquet, C. (2004) Ultrashort Double Pulse Laser Ablation of Metals. *Thin Solid Films*, **453-454**, 501-505. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.115>
- [29] Angel, S.M., Stratis, D.N., Eland, K.L., *et al.* (2001) LIBS Using Dual- and Ultra-Short Laser Pulses. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **369**, 320. <https://doi.org/10.1007/s002160000656>
- [30] Piñon, V. and Anglos, D. (2009) Optical Emission Studies of Plasma Induced by Single and Double Femtosecond Laser Pulses. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, **64**, 950-960. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.07.036>
- [31] 伏再喜. 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(6): 1061-1066.
- [32] Mildner, J., Sarpe, C., Götte, N., *et al.* (2014) Emission Signal Enhancement of Laser Ablation of Metals (Aluminum and Titanium) by Time Delayed Femtosecond Double Pulses from Femtoseconds to Nanoseconds. *Applied Surface Science*, **302**, 291-298. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.137>
- [33] Shen, J., Yang, Z., Liu, X., *et al.* (2015) Analysis of Enhanced Laser-Induced Breakdown Spectroscopy with Double Femtosecond Laser Pulses. *Plasma Science & Technology*, **17**, 147-152. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/17/2/09>
- [34] 王猛猛. 双脉冲飞秒激光诱导击穿光谱研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [35] Somekawa, T., Otsuka, M., Maeda, Y., *et al.* (2016) Signal Enhancement in Femtosecond Laser Induced Breakdown Spectroscopy with a Double-Pulse Configuration Composed of Two Polarizers. *Japanese Journal of Applied Physics*, **55**, Article ID: 058002. <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.058002>
- [36] Oba, M., Maruyama, Y., Akaoka, K., *et al.* (2010) Double-Pulse LIBS of Gadolinium Oxide Ablated by Femto- and Nano-Second Laser Pulses. *Applied Physics A*, **101**, 545-549. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5894-7>
- [37] Liu, X.L., Sun, S.H., Wang, X.S., *et al.* (2013) Effect of Laser Pulse Energy on Orthogonal Double Femtosecond Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Optics Express*, **21**, 704-713. <https://doi.org/10.1364/OE.21.00A704>
- [38] Santagata, A., Bonis, A.D., Villani, P., *et al.* (2006) Fs/Ns-Dual-Pulse Orthogonal Geometry Plasma Plume Reheating for Copper-Based-Alloys Analysis. *Applied Surface Science*, **252**, 4685-4690. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.07.153>
- [39] Santagata, A., Teghil, R., Giacomo, A.D., *et al.* (2007) Optical Emission Spectroscopy Investigation of an Ultra-Short Laser Induced Titanium Plasma Reheated by a Ns Laser Pulse. *Applied Surface Science*, **253**, 7792-7797. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.104>
- [40] 卢渊. 导向沉积富集与 fs-ns 双脉冲激发 LIBS 增强方法研究[D]: [博士学术论文]. 青岛市: 中国海洋大学, 2013.
- [41] Lu, Y., Zorba, V., Mao, X., *et al.* (2013) UV fs-ns Double-Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy for High Spatial Resolution Chemical Analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **28**, 743-748. <https://doi.org/10.1039/c3ja30315b>
- [42] Guarnaccio, A., Parisi, G.P., Mollica, D., *et al.* (2014) Fs-Ns Double-Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy of Copper-Based-Alloys: Generation and Elemental Analysis of Nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, **101**, 261-268. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.09.011>
- [43] Li, Y., Tian, D., Ding, Y., *et al.* (2017) A Review of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Signal Enhancement. *Applied Spectroscopy Reviews*, **53**, 1-35.
- [44] 吴君兰, 张国平, 朱恩. 土壤中重金属含量检测技术的研究[J]. 上海农业学报, 2005, 21(4): 82-85.
- [45] Couairon, A. and Bergé, L. (2002) Light Filaments in Air for Ultraviolet and Infrared Wavelengths. *Physical Review Letters*, **88**, Article ID: 135003.
- [46] Ackermann, R., Méjean, G., Kasparian, J., Yu, J., Salmon, E. and Wolf, J.-P. (2006) Laser Filaments Generated and Transmitted in Highly Turbulent Air. *Optics Letters*, **31**, 86-88. <https://doi.org/10.1364/OL.31.00086>
- [47] Daigle, J.F., Jarońbecker, A., Hosseini, S., Wang, T.J., Kamali, Y., Roy, G., Becker, A. and Chin, S.L. (2010) Intensity



- Clamping Measurement of Laser Filaments in Air at 400 and 800 nm. *Physical Review A*, **82**, 811.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.82.023405>
- [48] Du, C. (2013) Analyses of Heavy Metals by Soil Using Dual-Pulsed Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Acta Physica Sinica*, **62**, 221-229.
- [49] 郭锐, 宋海燕. 土壤中重金属元素铬的双脉冲激光诱导击穿光谱研究[J]. 太原理工大学学报, 2014, 45(5): 679-683.
- [50] Corsi, M., Cristoforetti, G., Hidalgo, M., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., Tognoni, E. and Vallebona, C. (2006) Double Pulse, Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: A New Technique for *in Situ* Standard-Less Analysis of Polluted Soils. *Applied Geochemistry*, No. 21, 748-755. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.02.004>
- [51] Nicolodelli, G., Senesi, G.S., Romano, R.A., *et al.* (2015) Signal Enhancement in Collinear Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Applied to Different Soils. *Spectrochimica Acta Part B*, **111**, 23-29.  
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.06.008>
- [52] Colao, F., Lazić, V., Fantoni, R. and Pershin, S.A. (2002) Comparison of Single and Double Aluminum of Pulse Samples Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, **57**, 1167-1179.  
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00058-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00058-7)
- [53] Stratis, D.N., Eland, K.L. and Angel, S.M. (2001) Effect of Pulse Delay Time on a Pre-Ablation Dual-Pulse LIBS Plasma. *Applied Spectroscopy*, **55**, 1297-1303. <https://doi.org/10.1366/0003702011953649>
- [54] Yurdanur-Tasel, E., Berberoglu, H. and Bilikmen, S. (2012) Investigation of Materials of Different Crystal Structure under Various Time Delays Using Double Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, **74-75**, 74-79. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.07.006>
- [55] Piscitelli S, V., *et al.* (2009) Double Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Experimental Study of Lead Emission Intensity Dependence on the Wavelengths and Sample Matrix. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, **64**, 147-154. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.11.008>
- [56] Sunku, S., Gundawar, M.K., Myakalwar, A.K., *et al.* (2013) Femtosecond and Nanosecond Laser Induced Breakdown Spectroscopic Studies of NTO, HMX, and RDX. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, **79-80**, 31-38.  
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.11.002>
- [57] 胡慧琴, 黄林, 何秀文, 等. 单双脉冲 LIBS 对水体中 Cr 元素检测精确性能比较[J]. 应用激光, 2014, 34(2): 137-141.
- [58] Winefordner, J.D., Gornushkin, I.B., Correll, T., *et al.* (2004) Comparing Several Atomic Spectrometric Methods to the Super Stars: Special Emphasis on Laser Induced Breakdown Spectrometry, LIBS, a Future Super Star. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **19**, 1061-1083. <https://doi.org/10.1039/b400355c>
- [59] Gondal, M.A., Dastageer, A., Maslehuddin, M., *et al.* (2012) Detection of Sulfur in the Reinforced Concrete Structures Using a Dual Pulsed LIBS System. *Optics & Laser Technology*, **44**, 566-571.  
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2011.09.001>
- [60] Almaviva, S., Caneve, L., Colao, F., *et al.* (2015) Double Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy Measurements on ITER-Like Samples. *Fusion Engineering & Design*, **96-97**, 848-851.  
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2015.02.068>

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7567, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [app@hanspub.org](mailto:app@hanspub.org)