

# 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

王 琦 董凤忠 梁云仙 陈兴龙 王静鸽 吴 边 倪志波

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

**摘要** 使用单脉冲和再加热双脉冲激光对位于空气中的钢样进行烧蚀激发等离子体,对两种方式产生的光谱进行研究。再加热双脉冲激光诱导击穿光谱采用两束激光,一束烧蚀样品激发等离子体,另外一束激光对产生的等离子体进行加热。通过对比发现:采用再加热双脉冲激发样品,增强了发射光谱的信号,增大了等离子体的连续光谱,提高了信号的稳定性,十次测量信号的相对标准偏差从 5.0%降低到 2.0%。另外,还对影响双脉冲信号增强程度的因素进行了分析,研究了光谱的增强程度随两脉冲间隔和采集延时的变化;激发上能级对光谱增强程度的影响,上能级越高增强程度越大。

**关键词** 光谱学;激光诱导击穿光谱术;双脉冲;两脉冲间隔时间;相对标准偏差

中图分类号 O657.38 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.1030002

## Experimental Comparison Investigation on Emission Spectra of Reheating Double and Single Pulses Laser-Induced Fe Plasmas

Wang Qi Dong Fengzhong Liang Yunxian Chen Xinglong

Wang Jingge Wu Bian Ni Zhibo

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

**Abstract** Plasma of steel sample is produced by single and reheating double pulses laser-induced breakdown spectroscopy in air, and the spectrum excited by two ways is studied. Two lasers are used in reheating double pulses laser-induced breakdown spectroscopy. One arm is used to ablate samples to produce plasma; while the other arm is reheat to the produced plasma. Through comparison of reheating double pulses and single laser on steel sample show that intensity of emission spectrum is enhanced; signal of continuous spectrum is amplified; Signal repeatability is improved using reheating double pulses excitation, the measured signal relative standard deviation is decreased from 5.0% to 2.0% by ten times. In addition, the factor affecting signal enhancement is presented and discussed. The signal enhancement level with the delay between two pulses and the acquisition delay are also investigated. At the same time, an additional research issue to be tackled is the effect of the increasing influenced by excitation energy levels. The higher the excitation energy levels are, the more the enhancements are.

**Key words** spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; double pulses; the delay between two pulses; relative standard deviation

**OCIS codes** 300.6365; 300.6210; 300.2140

## 1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS):把激光能量聚焦于

样品表面,产生等离子体并发射光谱,通过检测发射光谱来对样品进行定性和定量分析。LIBS技术已

收稿日期:2011-04-22;收到修改稿日期:2011-05-10

基金项目:国家自然科学基金(11075184)和中科院合肥物质科学研究院知识创新工程领域前沿项目(Y03RC21124)资助课题。

作者简介:王 琦(1983—),博士研究生,主要从事激光诱导光谱在冶金行业应用方面的研究。

E-mail: wangqi1983@126.com

导师简介:董凤忠(1966—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事光纤传感、高灵敏气体在线检测和新的光机电一体化技术用于工业过程控制、环境监测和节能减排减灾等方面的研究。E-mail: fzdong@aiofm.ac.cn(通信联系人)

被广泛地应用到工业、农业以及空间开发等领域<sup>[1~11]</sup>。LIBS对大部分元素的检测限为百万分之一量级,但是相对于传统定量分析方法具有较差的检测限。最近双脉冲激光诱导光谱分析技术被广泛地研究,双脉冲激光诱导光谱技术采用了两束激光来代替一束激光,两束激光具有一定的脉冲间隔。相对于单脉冲 LIBS(SP-LIBS)采用双脉冲技术可以大大提高信噪比,从而降低了元素的检测限<sup>[12]</sup>。双脉冲激光诱导光谱分析主要分为:共线型和垂直型,国外对双脉冲的研究主要集中到对共线型双脉冲的研究,对垂直型双脉冲研究较少<sup>[13~22]</sup>。

本文采用再加热双脉冲激光诱导击穿光谱(RDP-LIBS)对钢样的发射光谱进行实验分析。实验对单脉冲和双脉冲激发产生的光谱信号进行研究,分别从信号强度、连续光谱强度以及两种方式产生的信号稳定性三个方面对比来说明第二束激光对信号的影响。然后研究了双脉冲相对于单脉冲的增强程度随两脉冲间隔和采集延时的变化,同时还探讨了激发上能级对光谱信号增强程度的影响。

## 2 实验系统

再加热双脉冲激光诱导击穿光谱实验系统如图1所示,实验采用两台 Big Sky 公司生产的调 Q Nd:YAG 激光器,工作波长为 1064 nm,激光器 1 脉冲的半峰全宽(FWHM)为 7.1 ns,激光能量为 50 mJ,激光器 2 的 FWHM 为 6.4 ns,激光能量为 40 mJ,两台激光器的重复频率为 0.1~20 Hz。本实验采用两台激光器的能量都为 40 mJ,为了与光谱仪相匹配,激光器的重复频率为 0.7 Hz。其中阶梯光栅光谱仪(英国安道尔公司:ME5000)的分辨率  $\Delta\rho = 5000$ ,光谱仪的光谱响应波段为 220~900 nm,光谱仪安装了增强型 CCD 探测器(Gistar,

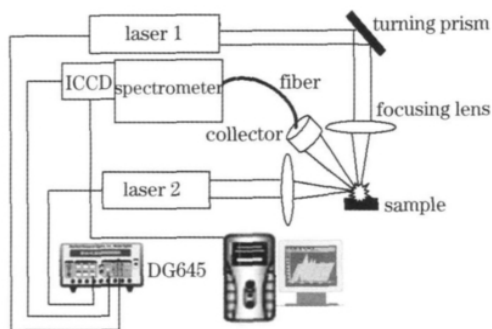


图1 再加热双脉冲 LIBS 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic setup of reheating double pulses-LIBS experimental system

DH734),ICCD的像素为 1024 pixel $\times$ 1024 pixel。采用数字延时脉冲发生器(美国 Stanford Research Systems :DG645)来控制两台激光脉冲的时间间隔以及激光脉冲和光谱仪采集时间间隔。再加热双脉冲激光诱导击穿光谱采用激光器 1 烧蚀样品产生等离子体,间隔一定时间,采用激光器 2 对第一束激光产生的等离子体进行加热,然后利用光谱仪对等离子体产生的光谱进行采集,光谱采集器的采集角度与两束激光都成 45°。

## 3 结果分析

由于 RDP-LIBS 只有第一束激光对样品进行烧蚀,所以 SP-LIBS 和 RDP-LIBS 第一束激光的能量都为 40 mJ,RDP-LIBS 第二束激光能量也为 40 mJ。第一束激光激发样品产生等离子体,所以本文采用第一束激光脉冲作为时间参考。

### 3.1 采集光谱对比

SP-LIBS 和 RDP-LIBS 激光光谱对比如图 2 所示,其中两激光脉冲间隔  $\Delta t$  为 200 ns,采集延时  $t_d$  为 2  $\mu$ s,采集门宽为 15  $\mu$ s,累加次数为 20 次。其中图 2(a)从 318~360 nm 波段的光谱,图 2(b)为 410~446 nm 波段的光谱图,对于单脉冲一些谱线淹没在背景之下或者没有被激发出来,采用 RDP-LIBS 可以激发或者大大提高光谱强度。例如图 2(a)中谱线 Fe I:344.06 nm,谱线强度从 SP-LIBS 的 809.64 增大到 5980.44;图 2(b)中 Fe I:432.55nm 的谱线强度从 3321.46 增大到 18602.2。这是由于采用 RDP-LIBS,第一束激光产生的等离子体被第二束激光加热,对等离子体再次激发,增加了等离子体的温度和密度,进而提高了发射光谱强度。

### 3.2 单脉冲和双脉冲产生的连续光谱随延时变化的对比

SP-LIBS 和 RDP-LIBS 产生连续光谱随采集延时的变化如图 3 所示。其中 SP-LIBS 是单脉冲产生的连续光谱;RDP-LIBS 是双脉冲产生的连续光谱,其中  $\Delta t$  为 150 ns,采集门宽为 50 ns, $t_d$  分别为 100,150,200 和 250 ns。图 3(a)单脉冲和双脉冲产生的连续光谱强度大小和轮廓基本相同,没有明显的不同,这是由于  $t_d$  小于  $\Delta t$ ,采集的光谱没有受到第二束激光的影响。当  $t_d$  大于  $\Delta t$  时,第二束激光开始对采集的光谱产生影响,图 3(b)中双脉冲产生连续光谱强度比单脉冲有微小的增加,选取 435~452 nm 波段做研究,SP-LIBS 相对于 RDP-LIBS 的谱线平均强度从 2293.47 到 2310.30;从图 3(c)和

(d)可以发现,双脉冲产生连续光谱明显大于单脉冲产生的光谱,图 3(c)和(d)的平均谱线强度从 895.09增大到 2806.21 和 467.64 增大到 2166.83,图 3(d)中的单脉冲激发出明显的线状谱线,但是双脉冲的线状谱线还淹没在连续光谱之下。这是由于

激光对样品的烧蚀首先发射的是连续光谱,但是采用 RDP-LIBS 的结构,第二束激光对等离子体的再次激发,使等离子体的温度和电子密度都有了很大的增加,延长了连续光谱的持续时间,同时连续光谱的强度也有一定的增加。

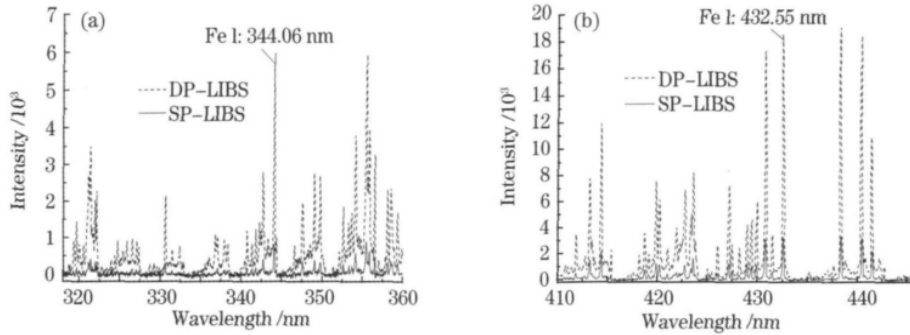


图 2 单脉冲和再加热双脉冲激发的钢样光谱图

Fig.2 Emission spectra of steel under the single-and reheating double-pulse excitation

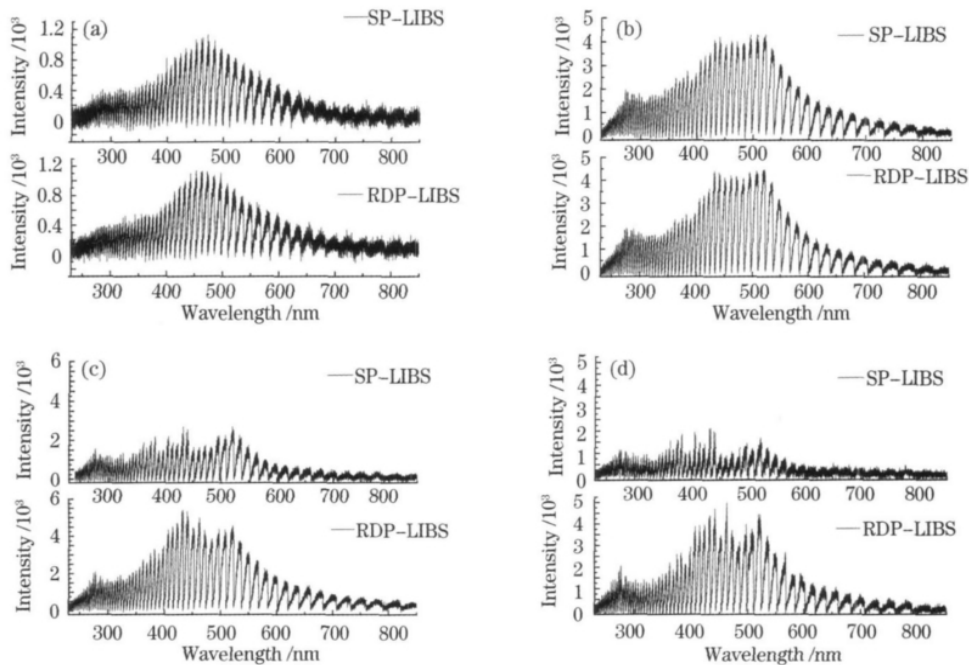


图 3 单脉冲和双脉冲激光诱导产生的连续光谱

Fig.3 Continuous spectrum using the single-and double-pulse excitation

### 3.3 单脉冲与双脉冲稳定性对比

SP-LIBS 和 RDP-LIBS 光谱强度稳定性对比如图 4 所示,对 SP-LIBS 和 RDP-LIBS 分别进行了十次重复性测量,每次测量的累加次数为 20 次,采集门宽为  $10 \mu s$ , $t_d$  为  $1.5 \mu s$ ,对于双脉冲  $\Delta t$  为  $100 ns$ ,选择 Fe 元素的八条原子谱线作为分析对象,对 SP-LIBS 和 RDP-LIBS 重复测量结果进行对比如表 1 所示,计算每条谱线十次测量的相对标准偏差,发现采用 SP-LIBS 的相对标准偏差为  $5.0\%$  左右,但是

采用 RDP-LIBS 的相对标准偏差为  $2.0\%$  左右,采用再加热双脉冲激发可以提高测量信号的稳定性,从而更加有利于对样品的定量分析。采用 RDP-LIBS 大大提高了光谱信号的重复性,这是由于采用单脉冲激光烧蚀样品产生等离子体中存在没有完全原子化的融滴和粒子,这种现象增大了信号的不稳定性,但是采用 RDP-LIBS 第二束激光对第一束激光产生的等离子体再激发,再次原子化等离子体中的融滴和粒子,从而提高信号的稳定性<sup>[19]</sup>。这是再

加热双脉冲激光诱导击穿光谱相对于单脉冲和其他双脉冲结构的一个很大的优点。

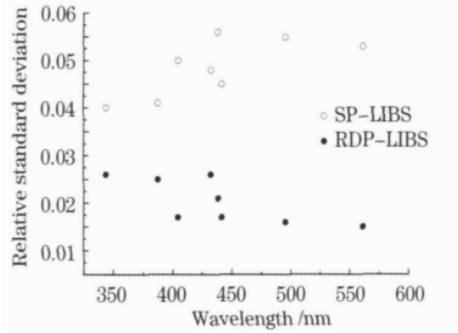


图 4 单脉冲和双脉冲激发的信号稳定性

Fig. 4 Signal repeatability using the single- and double-pulse excitation

表 1 单脉冲和双脉冲激发光谱强度相对标准偏差对比

Table 1 Comparison of relative standard deviation (RSD) using single and double pulse excitation

Spectral line /nm	SP-LIBS (RSD) /%	RDP-LIBS (RSD) /%
344.08	4.0	2.6
387.84	4.1	2.5
404.61	5.0	1.7
432.57	4.8	2.6
438.38	5.6	2.1
441.50	4.5	1.7
495.73	5.5	1.6
561.57	5.3	1.5

### 3.4 两脉冲间隔对信号增强程度的影响

两束激光的脉冲间隔是影响 RDP-LIBS 光谱增强程度的主要因素。选用  $\Delta t$  为 0~400 ns, 每隔 20 ns 采集一幅光谱图, 每幅光谱图累加 30 次。采集延时分别为 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1500, 2000, 2500 和 4000 ns。研究在不同采集延时下谱线的增强程度随两束激光脉冲间隔的变化, 如图 5 所示, 选用原子线 Fe I: 495.73 nm 为研究对象, RDP-LIBS 增强程度随  $\Delta t$  的变化是: 先迅速增大, 经过一个缓慢的变化后迅速减小。但是对于不同延时下的谱线的增强程度随  $\Delta t$  的变化有些不同, 对于  $\Delta t$  的变化为 500~1000 ns, 采集延时在  $\Delta t$  为 80 ns 只出现了一个峰值, 随着采集延时的增大, 分别在间隔 80 ns 和 200 ns 出现两个峰值, 而且两个峰值的大小相当, 呈对称分布, 谷值在  $\Delta t$  为 160 ns 左右。对于  $\Delta t$  小于 20 ns 和大于 340 ns 双脉冲相对于单脉冲没有增加反而减少; 当  $\Delta t$  在 300~320 ns 之间时, RDP-LIBS 的信号相对于 SP-LIBS 没有变化。在  $\Delta t$  为 60~280 ns, 信号有很大的提高。这是由于

当  $\Delta t$  很小时, 第一束激光产生体积小、高密度和高温度的等离子体, 对第二束激光产生屏蔽作用, 所以谱线没有增强反而有所减少; 随着  $\Delta t$  增加, 等离子体的密度和温度都有所下降, 等离子体的体积迅速膨胀, 第二束激光可以很好地耦合到等离子体, 谱线得到了很大的增强;  $\Delta t$  更大时, 第二束激光对等离子体的影响可以忽略, 所以谱线没有得到增强, 甚至在  $\Delta t$  更大时 RDP-LIBS 小于 SP-LIBS 的谱线强度。

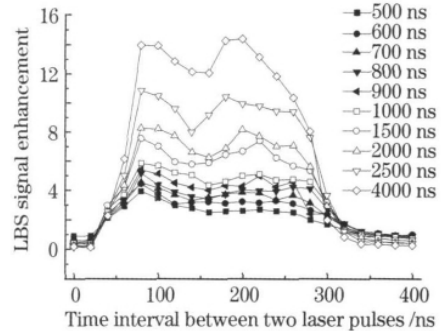


图 5 原子线的增强程度随两激光脉冲间隔的变化

Fig. 5 Correlation between the signal enhancement of atom line and time interval between two pulses

相对于原子线, 离子线随  $\Delta t$  变化相对简单一点, 如图 6 所示, 图中为离子线 Fe II: 272.73 nm 随  $\Delta t$  变化, 离子线的增强程度随  $\Delta t$  先增大然后减少, 但是  $\Delta t$  从 0~400 ns 范围内只出现一个峰值。这个峰值的位置和原子线峰值的位置不同, 离子线峰值的位置在 220 ns 左右, 而原子线的峰值位置在 80 ns 和 200 ns 处, 这可能是由于原子线和离子线的激发能级的不同造成的。这有利于优化 RDP-LIBS 的脉冲间隔, 对于目前的实验系统, 综合考虑离子线和原子线的发射强度, 选择为 200 ns 最有利于信号的分析。这与 C. Gautier 等<sup>[22]</sup>得到的结果相同。

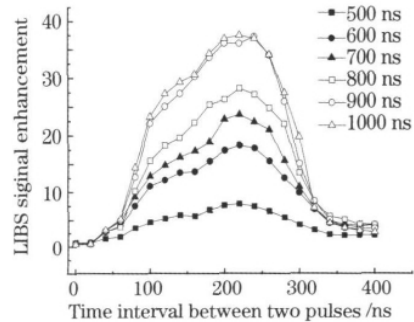


图 6 离子线的增强程度随两激光脉冲间隔的变化

Fig. 6 Correlation between the signal enhancement of ionic line and time interval between two pulses

### 3.5 采集延时对谱线的增强程度的影响

激光诱导等离子体发射的线状谱线, 不管是离

子谱线还是原子谱线都会随延时经历先增加后减小的变化,但是对于 RDP-LIBS 第二束激光改变了等离子体的状态,同时也改变了发射谱线随采集延时的变化,选择 Fe I: 479.73nm 作为分析对象,  $\Delta t$  的变化为 0~400 ns,  $t_d$  的变化为 0~4400 ns, 采集门宽为 2  $\mu$ s。可以发现对于不同两脉冲间隔,原子谱线的增强程度随采集延时变化也不相同。如图 7(a)所示。对于  $\Delta t$  为 60~280 ns, 谱线的增强程度随延时是线性增加的,这是由于 RDP-LIBS 发

射谱线相对于 SP-LIBS 持续的时间更久<sup>[18]</sup>;对于  $\Delta t$  为 40,300 和 320 ns 信号的增强程度没有明显的变化,这是由于第二束激光对第一束激光产生的等离子体的影响消失;对于  $\Delta t$  为 0~20 ns, 信号增强程度随着  $t_d$  的增加而减小,这是由于等离子体对第二束激光的屏蔽效应造成的,对于 340~400 ns, 信号增强程度也随着  $t_d$  的增加而减小,具体原因尚不清楚,有待于进一步分析。如图 7(b)所示。

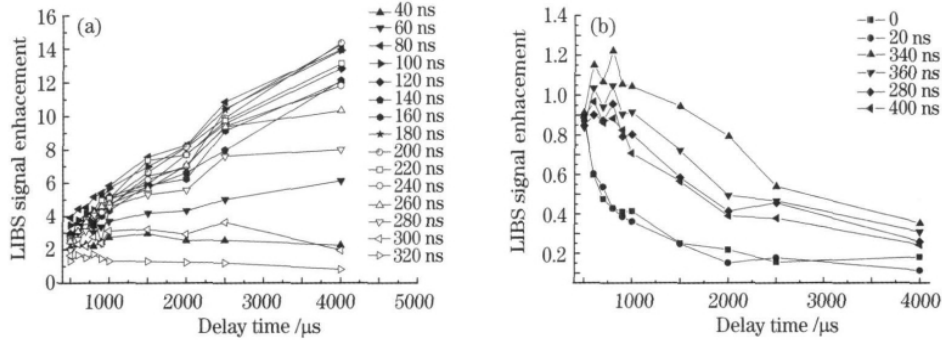


图 7 原子线 FeI: 495.73 nm 的增强程度随采集延时变化

Fig. 7 Signal enhancement of atom line (FeI: 495.73 nm) versus the gate delay time

对于不同的两激光脉冲间隔,离子线的增强程度随采集延时的变化趋势与原子线是不同的。如图 8 所示,选取 Fe 元素的离子线 Fe II: 272.73 nm 作为分析对象,  $t_d$  变化为 0~1000 ns,  $\Delta t$  的变化范围为 0~400 ns, 采集门宽为 2  $\mu$ s。对于  $\Delta t$  为 0 和 20 ns, 增强程度随  $t_d$  越来越小,这是由于第一束激光产生的等离子体对第二束激光的屏蔽影响所致;  $\Delta t$  为 40 ns 以及 340~400 ns, 信号的增强程度在 2 到 4 倍变化,随采集延时变化稳定;对于  $\Delta t$  为 60~320 ns 变化,谱线的增强程度呈线性增加。相对于原子谱线,离子线的增强程度更大,以  $\Delta t$  为 1000 ns 为例,离子线的最大增强程度为 36 倍左右,但是原子线的增强程度

为 6 倍左右。这可能是激发能级的影响,激发能级越高,谱线的增强程度越大,由于离子线相对于原子线具有更高的激发能级(离子线是电离能+上能级),离子谱线的增强程度更大<sup>[21]</sup>。将在 3.6 有更详细的论述。

### 3.6 激发能级的影响

如图 9 所示是 RDP-LIBS 信号的增强程度与激发上能级的关系,详细的数据如表 2 所示。采用  $\Delta t$  为 110 ns,  $t_d$  为 1000 ns。从表 2 可以发现信号的增强程度与谱线的跃迁几率没有明显的关系,但是谱线的增强程度与激发能级有很大的关系:激发能级越高, RDP-LIBS 相对于 SP-LIBS 的增强程度越大,

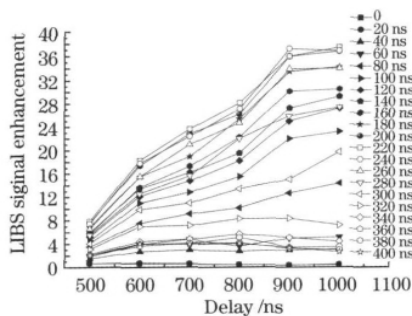


图 8 离子线 Fe II: 272.73 nm 增强程度随采集延时的变化

Fig. 8 Signal enhancement of ion line (Fe II: 272.73 nm) with the gate delay time

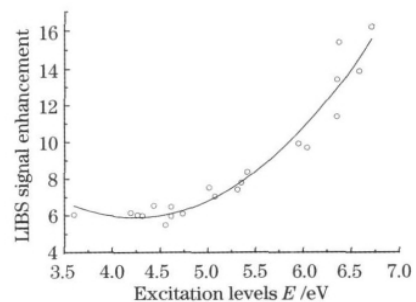


图 9 信号的增强程度与激发能级的关系

Fig. 9 Intensity enhancement of the signal versus their excitation energy levels

这与一些文献[18,21]得到的结果一致。对于谱线的激发能从 3.5~5 eV,谱线的增强程度都为 6 倍左右,但是随着激发能级的进一步增大,谱线的增强程度随激发能级呈指数增加。这主要可能是由于第

二束激光对第一束激光产生的等离子体进行加热,等离子体被进一步激发,增加了等离子体的温度和密度,所以具有较高激发能级的谱线增加程度会更大。

表 2 激发能级与谱线的增强程度的关系

Table 2 Correlation between excitation energy levels  $E_k$  and increases in intensity

	Atom line	Wavelength /nm	Probability transition	Excitation energy	LIBS signal
			$A_{ki}(10^7 \text{ s}^{-1})$	level $E_k$	enhancement
1	Fe I	309.99	1.93	5.01	7.53
2	Fe I	319.61	1.40	6.71	16.22
3	Fe I	320.54	9.77	6.35	11.40
4	Fe I	330.59	4.05	5.95	9.93
5	Fe I	344.06	1.71	3.60	6.05
6	Fe I	354.11	8.65	6.35	13.46
7	Fe I	375.82	6.34	4.26	6.03
8	Fe I	381.58	1.12	4.73	6.10
9	Fe I	383.42	4.52	4.19	6.15
10	Fe I	395.64	1.76	6.37	15.41
11	Fe I	404.58	8.62	4.55	5.49
12	Fe I	406.35	6.65	4.61	6.48
13	Fe I	411.85	4.96	6.58	13.93
14	Fe I	413.20	1.18	4.61	5.97
15	Fe I	414.34	2.70	6.04	9.71
16	Fe I	427.11	1.82	5.35	7.80
17	Fe I	428.24	1.21	5.07	7.05
18	Fe I	429.92	1.29	5.31	7.42
19	Fe I	430.79	3.38	4.43	6.54
20	Fe I	438.35	5.00	4.31	5.99
21	Fe I	522.68	1.36	5.41	8.38

## 4 结 论

再加热双脉冲激光诱导击穿光谱相对于单脉冲不仅提高了光谱的强度,而且大大提高了信号的稳定性,但是 RDP-LIBS 产生的连续光谱高于 SP-LIBS 的强度,同时 RDP-LIBS 的连续光谱持续时间更长。光谱的增强程度随采集延时的变化是不同的,有些随采集延时而逐渐减小,有些随延时逐渐增大;对于离子线和原子线,谱线的增强程度随  $\Delta t$  的变化不同,原子线在  $\Delta t$  为 80 ns 和 200 ns 时出现两个峰值,而离子线只在  $\Delta t$  为 220 ns 左右出现峰值。离子线的增强程度远大于原子线,谱线的上能级越大增强程度越高。下一步将采用 RDP-LIBS 对样品进行定量分析,从而确定 RDP-LIBS 对定量分析的精度和检测限的影响。

## 参 考 文 献

1 G. Hubmer, R. Kitabgerger, K. Morwald. Application of LIBS

to the in-line process control of liquid high-alloy steel under pressure [J]. *Ana. Bioanal. Chem.*, 2006, **385**(2): 219~224

2 J. Gruber, J. Heitz, N. Arnold *et al.*. In situ analysis of metal melts in metallurgic vacuum devices by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2004, **58**(4): 457~462

3 Dong Meirong, Lu Jidong, Li Jun *et al.*. Properties of laser-induced breakdown spectroscopy between liquid steel and solid steel[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(1): 013002

董美蓉, 陆继东, 李 军 等. 液相和固相钢铁的激光诱导击穿光谱特性[J]. *光学学报*, 2011, **31**(1): 013002

4 Sun Lanxiang, Yu Haibin, Cong Zhibo *et al.*. Quantitative analysis of Mn and Si of steels by laser induced breakdown spectroscopy combined with neural networks[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(9): 2757~2765

孙兰香, 于海斌, 丛智博 等. 激光诱导击穿光谱技术结合神经网络定量分析钢中的 Mn 和 Si[J]. *光学学报*, 2010, **30**(9): 2757~2765

5 Pan Shenghua, Lu Jidong, Yao Shunchun *et al.*. Impact of metallurgical structure on laser induced steel plasma [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2126~2130

潘圣华, 陆继东, 姚顺春 等. 金相组织对激光诱导钢铁等离子体的影响[J]. *中国激光*, 2010, **37**(8): 2126~2130

6 Lu Yunzhang, Wang Jiasheng, Li Weilin *et al.*. Quantitative analysis of Si and Mg in ore sample using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8):

- 2109~2114  
陆运章, 汪家升, 李威霖等. 用激光诱导击穿光谱技术定量分析矿物样品中的 Si 和 Mg [J]. 中国激光, 2009, **36**(8): 2109~2114
- 7 J. Gruber, J. Heitz, H. Strasser *et al.*. Rapid in-situ analysis of liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**(6): 685~693
- 8 P. L. Garcia, J. M. Vadillo, J. J. Laserna. Real-time monitoring of high-temperature corrosion in stainless steels by open-path laser-induced plasma spectrometry [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2004, **58**(11): 1347~1352
- 9 Edilene C. Ferreira, Eveline A. Menezes, Wladiana O. Matos *et al.*. Determination of Ca in breakfast cereals by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Food Control.*, 2010, **21**(10): 1327~1330
- 10 Lidiane Cristina Nunes, Gilmar Antônia da Silva, Lilian Cristina Trevizan *et al.*. Simultaneous optimization by neuro-genetic approach for analysis of plant materials by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, **64**(6): 565~572
- 11 L. Lanza Nina, C. Wiens Roger, M. Clegg Samuel *et al.*. Calibrating the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument for carbonate minerals on Mars [J]. *Appl. Opt.*, 2010, **49**(13): C211~C217
- 12 N. Jedlinski, G. Galbács. An evaluation of the analytical performance of collinear multi-pulse laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Microchemical Journal*, 2011, **97**(2): 255~263
- 13 Annemie Bogaerts, Zhao Chen, David Autrique. Double pulse laser ablation and laser induced breakdown spectroscopy: a modeling investigation[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, **63**(7): 746~754
- 14 V. Piscitelli S, M. A. Martínez 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
- 15 Céline Gautier, Pascal Fichet, Denis Menut *et al.*. Main parameters influencing the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the collinear beam geometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, **60**(15): 792~804
- 16 Céline Gautier, Pascal Fichet, Denis Menut *et al.*. Applications of the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in the collinear beam geometry to the elemental analysis of different materials [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, **61**(2): 210~219
- 17 Dimitra N. Stratis, Kristine L. Eland, S. Michael Angel. Effect of pulse delay time on a pre-ablation dual-pulse LIBS plasma [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2001, **55**(10): 1297~1303
- 18 Dimitra N. Stratis, Kristine L. Eland, S. Michael. Dual-pulse LIBS using a pre-ablation spark for enhanced ablation and emission [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2000, **54**(9): 1270~1274
- 19 Céline Gautier, Pascal Fichet, Denis Menut *et al.*. Quantification of the intensity enhancements for the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the orthogonal beam geometry [J]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2006, **60**(2): 265~276
- 20 J. Uebbing, J. Brust, W. Sdorra *et al.*. Reheating of a laser-produced plasma by a second pulse laser [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1991, **45**(9): 1419~1423
- 21 G. Cristoforetti, S. Legnaioli, L. Pardini *et al.*. Spectroscopic and shadowgraphic analysis of laser plasmas in the orthogonal double pulse pre-ablation configuration [J]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2006, **61**(3): 340~350
- 22 C. Gautier, P. Fichet, D. Menut *et al.*. Study of the double-pulse setup with an orthogonal beam geometry for laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2004, **59**(7): 975~986