

# 正交再加热双脉冲激光诱导黄连等离子体的光谱特性

王金梅, 郑慧娟, 郑培超\*, 谭癸宁

重庆邮电大学光电工程学院光电信息感测与传输技术重庆市重点实验室, 重庆 400065

**摘要** 搭建了正交的再加热双脉冲激光诱导击穿光谱(RDP-LIBS)实验装置。以黄连为研究对象,用其特征谱线的光谱强度和信背比评估了光谱特性。通过优化探测延时、两束激光能量值组合及脉冲间隔等实验参数,提高了检测的灵敏度。相比单脉冲激光诱导击穿光谱(SP-LIBS)技术,RDP-LIBS 技术对 4 条特征谱线(Fe、Al、Ca、CN)的光谱强度增强倍数分别为 4.0、5.5、10.0 和 3.5。RDP-LIBS 下的等离子体电子激发温度和电子数密度均比 SP-LIBS 下的有所提高。

**关键词** 激光技术; 激光诱导击穿光谱(LIBS); 光谱增强; 再加热双脉冲; 中药材; 电子激发温度; 电子数密度

**中图分类号** O433.5+4

**文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL201845.0702006

## Spectral Characteristics of Coptis Chinensis Plasma Induced by Orthogonal Re-Heating Double-Pulse Laser

Wang Jinmei, Zheng Huijuan, Zheng Peichao, Tan Guining

Chongqing Municipal Level Key Laboratory of Photoelectric Information Sensing and Transmission Technology, College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China

**Abstract** An orthogonal re-heating double pulse laser-induced breakdown spectroscopy (RDP-LIBS) experimental setup is built. The Coptis Chinensis is selected as the research target and the spectral intensities and signal-to-background ratios of its characteristic spectral lines are used to evaluate the spectral characteristics. The detection sensibility is improved by the optimization of detection delay, the combination of two laser energy values, the pulse interval and other experimental parameters. Compared with those by the single pulse laser-induced breakdown spectroscopy (SP-LIBS) technique, the enhancement factor of spectral intensities by the RDP-LIBS technique for the four characteristic spectral lines of Fe, Al, Ca and CN are 4.0, 5.5, 10.0 and 3.5 times, respectively. The electron excitation temperature and the electron number density of plasma by the RDP-LIBS technique are both higher than those by the SP-LIBS technique.

**Key words** laser technique; laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); spectral enhancement; re-heating double pulse; Chinese herbal medicines; electron excitation temperature; electron number density

**OCIS codes** 300.6365; 310.6188; 350.5400

## 1 引言

目前,对中药材中微量元素如 Fe、Ca、Al、Zn 等<sup>[1]</sup>的传统检测分析方法有电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法、原子吸收光谱(AAS)法、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法等<sup>[2-4]</sup>。这些方法

探测灵敏度高,但样品预处理过程复杂,不能进行实时检测。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术具有多元素在线分析功能,且样品制备过程简单,已经被应用于中药材的元素检测分析中<sup>[5-6]</sup>。王彩虹等<sup>[7]</sup>使用 LIBS 技术快速检测蔬菜中的 Ca 元素,结果表明,利用

**收稿日期:** 2018-01-10; **收到修改稿日期:** 2018-02-23

**基金项目:** 教育部留学回国人员科研启动基金(教外司留[2015]1098号)、重庆市基础科学与前沿技术研究专项项目重点项目(cstc2015jcyjBX0016)、重庆市基础科学与前沿技术研究专项项目一般项目(cstc2016jcyjA0389)、重庆市留学人员回国创业创新支持计划(cx2017126)、重庆邮电大学博士基金(A2016-113)

**作者简介:** 王金梅(1981—),女,博士,副教授,主要从事光电检测技术方面的研究。E-mail: wangjm@cqupt.edu.cn

\* **通信联系人.** E-mail: Zhengpc@cqupt.edu.cn

LIBS 技术能清晰探测出样品中浓度高的元素,但是对于浓度低的重金属,检测灵敏度不足。Yi 等<sup>[8]</sup>采用基于小波变换算法的背景去除的标准加入法,提高了粉末样品中元素的 LIBS 探测灵敏度,样品中 Pb 的预测浓度标准偏差提高到 97.76%。郭连波等<sup>[9]</sup>使用 LIBS 结合空间约束的方法检测钢铁样品中低浓度元素 V、Cr、Mn,结果证明该方法可以提高 LIBS 的探测灵敏度。杨宇翔等<sup>[10]</sup>采用激光诱导击穿光谱-激光诱导荧光联用技术,将液体样品转换为固体样品,实现了水中重金属元素 Pb 的超灵敏快速检测。

双脉冲(DP)LIBS 技术不仅具有单脉冲(SP)LIBS 的优点,还能增强光谱强度,提高 LIBS 的探测灵敏度<sup>[11-12]</sup>,主要用于分析金属样品<sup>[13-18]</sup>。目前关于 DP-LIBS 技术在中药材元素检测中的研究鲜有报道,对于金属样品和有机样品,它们的烧蚀机制也不同<sup>[19]</sup>。

本文采用正交再加热双脉冲装置,对中药材黄连中的元素进行了检测,分析了探测延时、激光能量值组合、脉冲间隔等参数对再加热双脉冲激光诱导击穿光谱(RDP-LIBS)<sup>[20]</sup>检测灵敏度的影响。在最优的实

验条件下,获得了 4 条特征谱线 Fe I (358.17 nm)、Al I (396.15 nm)、Ca II (393.37 nm)、CN (388.34 nm) 的光谱强度增强倍数。对比了 SP-LIBS 和 RDP-LIBS 检测中,等离子体电子激发温度和电子数密度随探测延时的变化关系。

## 2 实验及理论

### 2.1 实验装置

搭建的正交 RDP-LIBS 系统如图 1 所示。黄连样品放在二维移动平台上。采用脉冲激光器 1 作为等离子体的激发光源,其工作波长为 1064 nm,脉冲宽度为 5.82 ns,工作频率为 20 Hz,激光能量为 100 mJ。采用脉冲激光器 2 作为等离子体再加热光源,其工作波长为 1064 nm,脉冲宽度为 6 ns,工作频率为 20 Hz,激光能量为 400 mJ。采用四通道数字延时脉冲发生器控制两个激光器光束发射的间隔时间。利用光谱收集器将等离子体光谱信号耦合至传输光纤,并利用中阶梯光栅光谱仪进行分光,再通过增强电荷耦合器件(ICCD)进行光电转换,最后利用计算机进行采集和处理,ICCD 的分辨率为 2014 pixel×512 pixel。

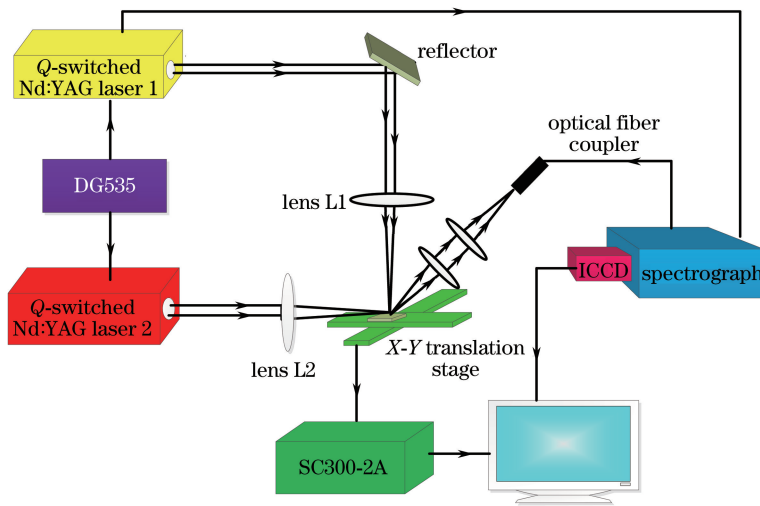


图 1 正交 RDP-LIBS 实验装置

Fig. 1 Experimental setup of orthogonal RDP-LIBS

### 2.2 实验样品

实验所用的黄连购自重庆中药材市场,如图 2(a)所示,通过粉碎机将其粉碎成粉末,过筛,置于 60 °C 的烘干箱烘干。用电子天平取 0.5 g 样品,使用液压机将其压成直径为 13 mm,厚为 2 mm 的黄连样品,如图 2(b)所示。

## 3 结果与分析

### 3.1 探测延时对光谱强度的影响

在激光等离子体形成初期,特征谱线的光谱强度和背景噪声都很强,但背景噪声的衰减速度远大于特征谱线的,故可以通过调节 ICCD 探测延时来

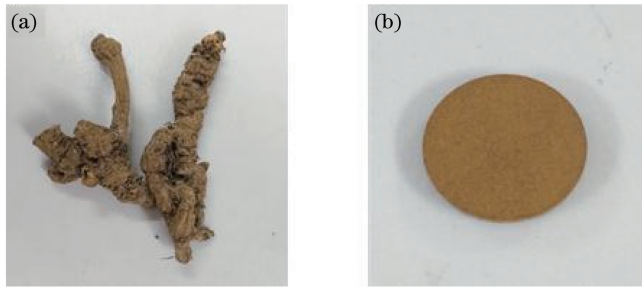


图 2 黄连。(a) 采购的实物;(b) 制备后的样品

Fig. 2 Coptis Chinensis. (a) Purchased real objects; (b) samples after preparation

观测特征谱线的时间演化特性。设定激光脉冲频率、ICCD 探测门宽和脉冲间隔分别为 4 Hz, 0.2  $\mu\text{s}$  和 3.6  $\mu\text{s}$ , 主脉冲激光能量值和再加热脉冲激光能量值都设为 25 mJ, 将 ICCD 探测延时从 0  $\mu\text{s}$  逐步

增加到 6.5  $\mu\text{s}$ , 间隔为 0.5  $\mu\text{s}$ 。中药材样品中的 4 条特征谱线 Fe I (358.17 nm)、Al I (396.15 nm)、Ca II (393.37 nm)、CN (388.34 nm) 的光谱强度和信背比(SBR)随探测延时的变化情况如图 3 所示。

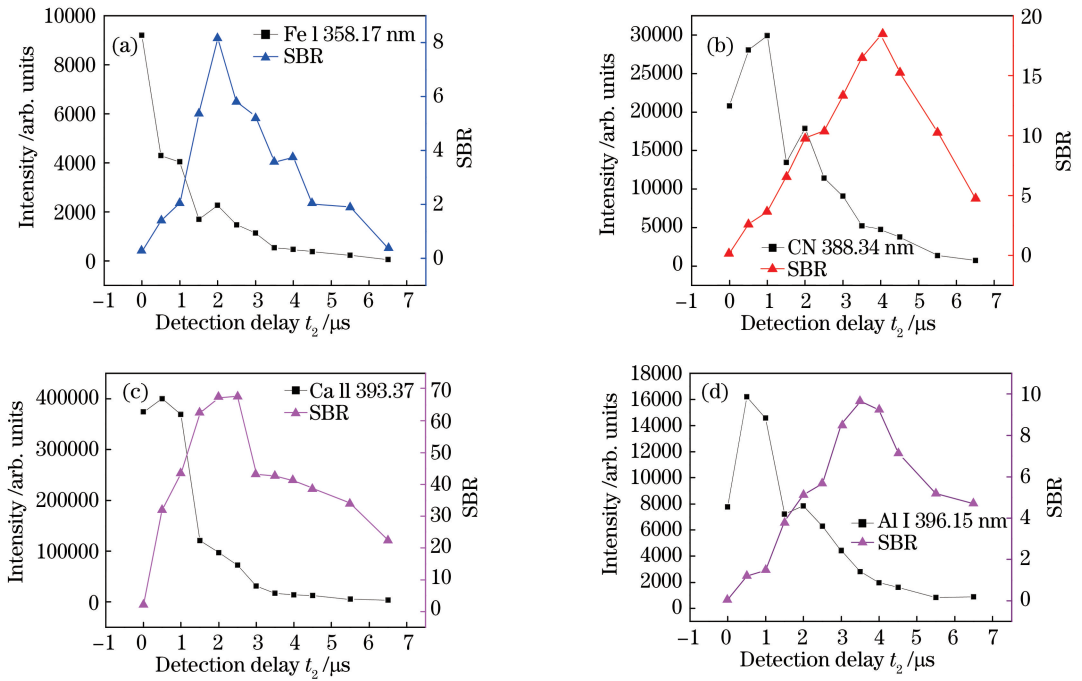


图 3 4 条特征谱线的光谱强度和信背比随探测延时的演化。(a) Fe I; (b) CN; (c) Ca II; (d) Al I

Fig. 3 Spectral intensities and SBRs of four characteristic spectral lines versus detection delay.

(a) Fe I; (b) CN; (c) Ca II; (d) Al I

由图 3 可知,特征谱线 Fe I (358.17 nm) 的光谱强度随着探测延时的增加而减小,而信背比随着探测延时的增加先增大,之后缓慢减小;特征谱线 CN (388.34 nm)、Ca II (393.37 nm)、Al I (396.15 nm) 的光谱强度在探测延时为 0~1  $\mu\text{s}$  的范围内逐渐增大,之后逐渐减小,它们的信背比都随着探测延时的增加先增大后减小。这是由于随着探测延时的增加,背景信号强度减小得很快,信背比逐渐增大。在背景信号基本衰减完后,由于等离子体逐渐消失,特征谱线强度减小,故信背比也开始减小。选取图 3 中两曲线交

点处的 1.5  $\mu\text{s}$  作为最优探测延时。

### 3.2 双脉冲的激光能量对光谱强度的影响

前后两束激光的能量值组合和脉冲间隔时间  $t_1$  是决定光谱强度的两个重要因素<sup>[21]</sup>。固定探测延时  $t_2$  为 1  $\mu\text{s}$ , 通过调节数字脉冲延时发生器来改变脉冲间隔  $t_1$ , 变化范围为 0~9  $\mu\text{s}$ 。每个光谱累加 20 次激光脉冲, 每个数据点测量 5 次光谱强度, 取平均值。

由文献[18, 21-23]可知, 第一束激光能量值会影响样品中等离子体的电子数和离子数密度, 从而改变第二束激光作用于等离子体的环境, 故对于不

同的样品,获得最强光谱信号的双脉冲激光能量取值组合是不同的。此外,样品的表面粗糙度和热特性也会影响激光诱导样品等离子体的烧蚀过程。图4所示为在不同激光能量组合下,样品中4条特征谱线的光谱强度和SBR随脉冲间隔 $t_1$ 的变化曲线。

由图4可知,4条特征谱线的最优SBR值均出现在脉冲间隔为 $3\sim 5\ \mu\text{s}$ 的范围内,在这一范围内,当主脉冲激光能量值为15 mJ,再加热脉冲激光能量值为35 mJ时,光谱强度最大,故它们为本实验的最优激光能量值组合。

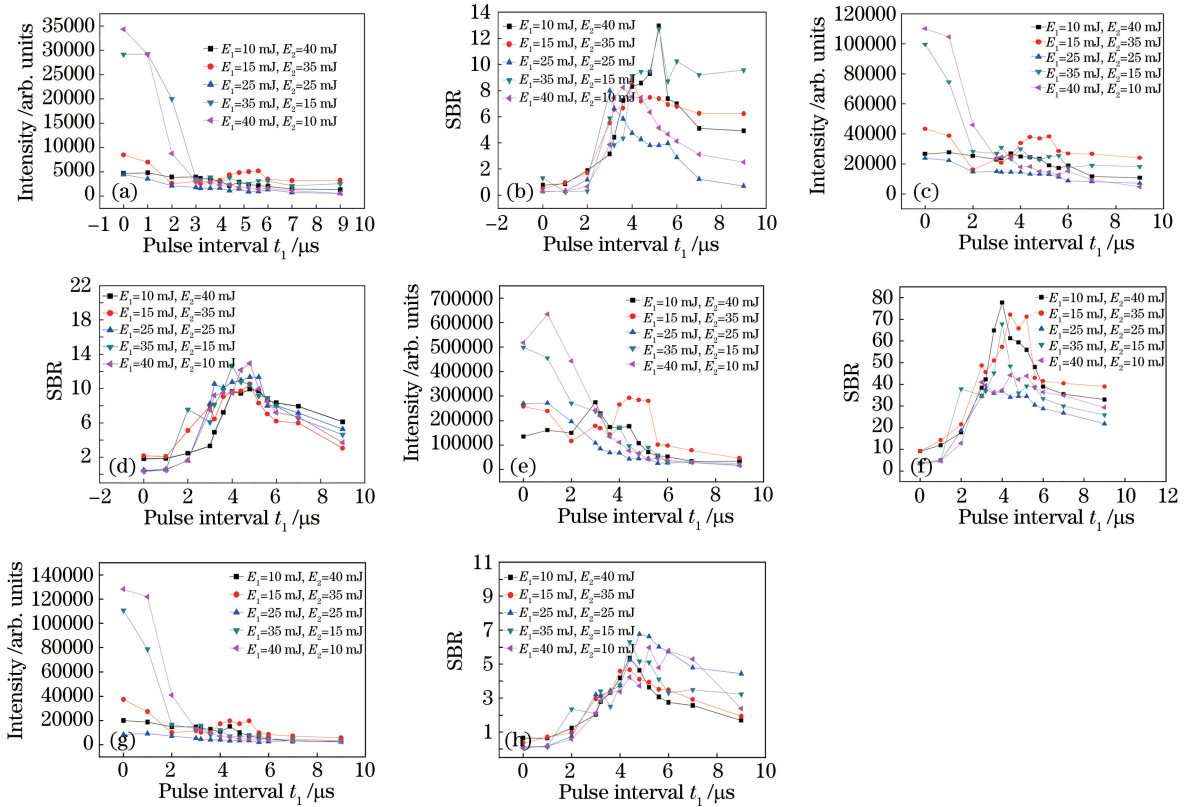


图4 不同激光能量组下4条特征谱线的光谱强度和SBR随脉冲间隔的变化。

(a)(b) Fe I; (c)(d) CN; (e)(f) Ca II; (g)(h) Al I

Fig. 4 Spectral intensities and SBRs of four characteristic spectral lines versus pulse interval under different energy groups. (a)(b) Fe I; (c)(d) CN; (e)(f) Ca II; (g)(h) Al I

### 3.3 脉冲间隔对光谱强度的影响

脉冲间隔是影响双脉冲 LIBS 信号强度的主要因素<sup>[24]</sup>。设置主脉冲激光能量为 15 mJ,再加热激光能量为 35 mJ,探测延时为 1.5  $\mu\text{s}$ ,4 条特征谱线 Fe I (358.17 nm)、Al I (396.15 nm)、Ca II (393.37 nm)、CN (388.34 nm) 的光谱强度和信背比随脉冲间隔的变化规律基本一致,如图 5 所示。当脉冲间隔为  $0\sim 2\ \mu\text{s}$  时,光谱强度随着脉冲间隔的增加而减小,这是由于第一束激光脉冲与样品相互作用产生等离子体,等离子体的屏蔽效应使光谱强度逐渐减小,此时的光谱强度和背景信号都很高。当脉冲间隔大于  $2\ \mu\text{s}$  时,光谱强度先增大后减小,这是由于第一束激光脉冲瞬时改变了样品表面的环境粒子密度,被第二束脉冲消融的样品材料能够更好地膨胀,光谱信号增强。随着脉冲间隔的延长,第

二束激光开始与样品表面发生相互作用,光谱信号减弱。4 条特征谱线特别是 Ca II (393.37 nm),在脉冲间隔为 4.4  $\mu\text{s}$  时有最优的信背比和光谱强度。

### 3.4 光谱增强程度

SP-LIBS 的激光能量设为 50 mJ,探测延时设为 1.5  $\mu\text{s}$ ;RDP-LIBS 的主脉冲激光能量设为 15 mJ,再加热激光能量设为 35 mJ,脉冲间隔和探测延时分别为 4.4  $\mu\text{s}$  和 1.5  $\mu\text{s}$ ,获得的 4 条特征谱线 Fe I (358.17 nm)、Al I (396.15 nm)、Ca II (393.37 nm)、CN (388.34 nm) 的光谱对比图如图 6 所示。由图 6 可知,RDP-LIBS 可以显著提高样品谱线的强度<sup>[20]</sup>。表 1 所示为 4 条特征谱线的光谱增强倍数和相对标准偏差(RSD)。由表 1 可知,采用 SP-LIBS 获得的光谱信号平均 RSD 为 13.5%,而采用 RDP-LIBS 获得的光谱信号平均 RSD 为

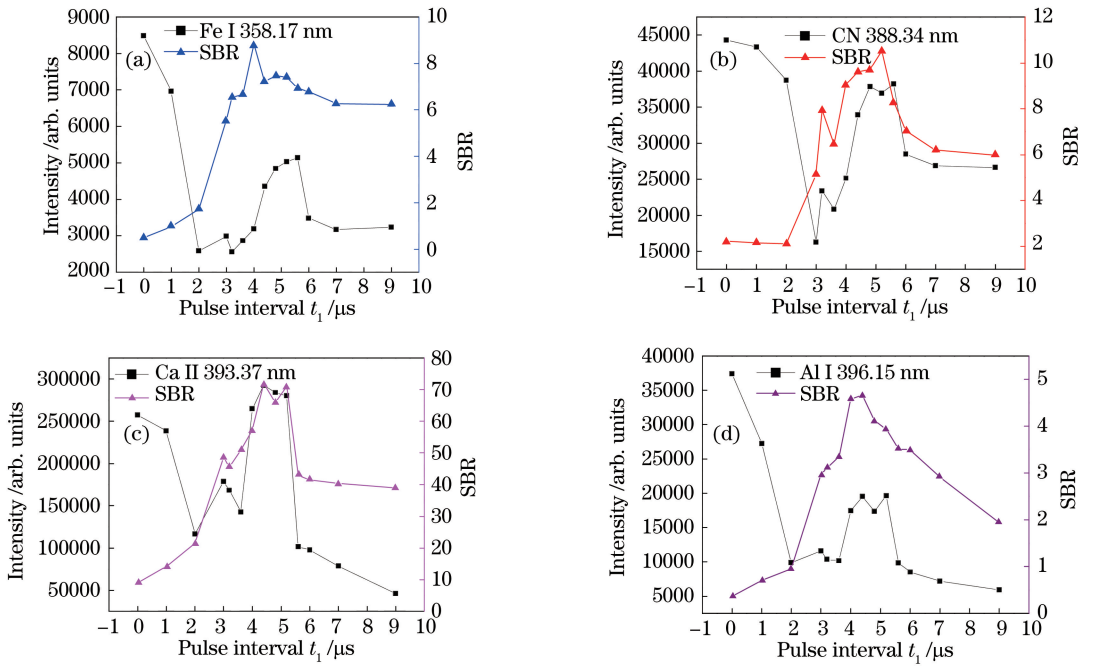


图 5 4 条特征谱线的光谱强度和信背比随脉冲间隔的变化规律( $E_1=15\text{ mJ}$ ,  $E_2=35\text{ mJ}$ ,  $T_1=1.5\text{ }\mu\text{s}$ )。

(a) Fe I; (b) CN; (c) Ca II; (d) Al I

Fig. 5 Spectral intensities and SBRs of four characteristic spectral lines versus pulse interval

( $E_1=15\text{ mJ}$ ,  $E_2=35\text{ mJ}$ ,  $T_1=1.5\text{ }\mu\text{s}$ ). (a) Fe I; (b) CN; (c) Ca II; (d) Al I

9.3%, 说明 RDP-LIBS 所采集的光谱信号的稳定性要高于 SP-LIBS 的。

### 3.5 等离子体的电子激发温度和电子数密度

研究了等离子体电子激发温度和电子数密度随探测延时的变化规律, 并与单脉冲 LIBS 的结果进行对比。选择 Ca II (317.93 nm)、Ca II (370.60 nm)、Ca II (373.69 nm)、Ca II (393.37 nm) 和 Ca II (396.85 nm) 5 条谱线, 利用 Boltzmann 平面法计算等离子体电子激发温度, 对 Ca II (393.37 nm) 进行 Lorentz 拟合, 从而计算电子数密度。表 2 所示为计算等离子体电子激发温度所需的 Ca II 谱线的跃迁参数, 其中  $E_k$  为上能级能量,  $E_i$  为下能级能量, p、d、s 为电子组态, P、D、S 为原子组态,  $g_k$  为上能级权重,  $A_{ki}$  为跃迁几率。

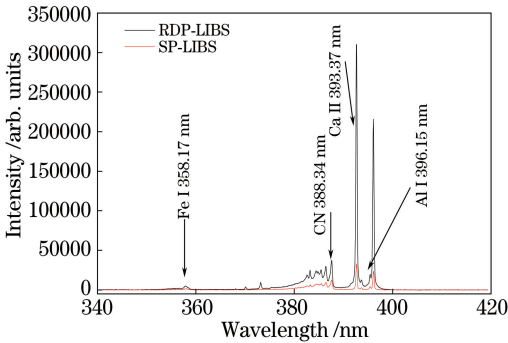


图 6 SP-LIBS 与 RDP-LIBS 的信号强度对比

Fig. 6 Signal intensity comparison for SP-LIBS and RDP-LIBS

表 1 4 条特征谱线的光谱增强倍数和相对标准偏差

Table 1 Enhancement factor of spectral intensity and RSD for four characteristic spectral lines

Characteristic spectral line	Enhancement factor	RSD of SP-LIBS /%	RSD of RDP-LIBS /%
Fe I 358.17 nm	4.0	13.5	11.1
CN 388.34 nm	5.5	9.1	6.1
Ca II 393.37 nm	10.0	10.3	8.7
Al I 396.15 nm	3.5	21.0	11.3

图 7 所示为 RDP-LIBS 与 SP-LIBS 中黄连样品 Ca II 谱线的 Boltzmann 线性拟合结果, 其中  $I$  为光谱强度,  $\lambda$  为特征谱线波长,  $R^2$  为线性拟合度。以探测延时  $t_2=750\text{ ns}$  为例, 得到 RDP-LIBS

黄连样品等离子体的电子激发温度为 12692 K, SP-LIBS 黄连样品等离子体激发温度为 11763 K, 表明双脉冲可以提高中药材等离子体的电子激发温度。

表 2 Boltzmann 拟合所使用的 Ca II 谱线的光谱参数

Table 2 Spectral parameters of Ca II spectral line used for Boltzmann fitting

Wavelength $\lambda$ /nm	Transition parameter	Weight factor of up level $g_k$	Transition probability $A_{ki}/s^{-1}$	Energy /eV	
				$E_k$	$E_i$
317.93	$3p^6 4d^2 D_{5/2} \rightarrow 3p^6 4p^2 P_{3/2}$	6	$3.6 \times 10^8$	7.049150	3.150984
370.60	$3p^6 5s^2 S_{1/2} \rightarrow 3p^6 4p^2 P_{1/2}$	2	$8.8 \times 10^7$	6.467875	3.123349
373.69	$3p^6 5s^2 S_{1/2} \rightarrow 3p^6 4p^2 P_{3/2}$	2	$1.7 \times 10^8$	6.467875	3.150984
393.37	$3p^6 4p^2 P_{3/2} \rightarrow 3p^6 4s^2 S_{1/2}$	4	$1.47 \times 10^8$	3.150984	0
396.85	$3p^6 4p^2 P_{1/2} \rightarrow 3p^6 4s^2 S_{1/2}$	2	$1.4 \times 10^8$	3.123349	0

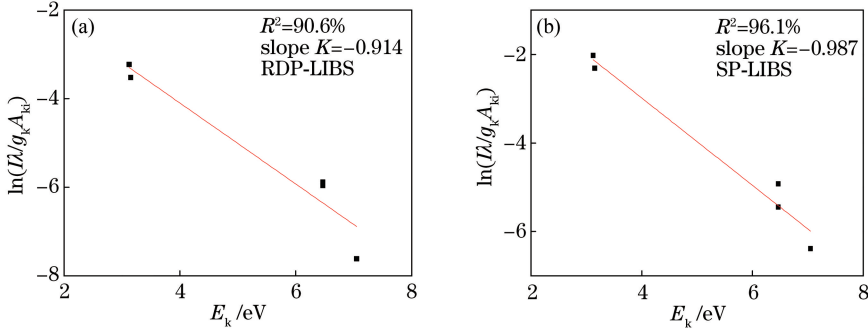


图 7 黄连样品 Ca II 谱线的 Boltzmann 线性拟合。(a) RDP-LIBS; (b) SP-LIBS

Fig. 7 Boltzmann linear fitting of Ca II spectral line of Coptis Chinensis samples. (a) RDP-LIBS; (b) SP-LIBS

### 3.5.1 脉冲间隔对等离子体电子激发温度的影响

设置 RDP-LIBS 的主脉冲激光能量  $E_1 = 15$  mJ, 再加热脉冲激光能量  $E_2 = 35$  mJ; SP-LIBS 的激光能量为 50 mJ; ICCD 门宽  $\Delta t = 150$  ns。图 8 所示为探测延迟在 0 ~ 1750 ns 范围内的等离子体电子激发温度的变化曲线。由图 8 可知, 等离子体电子激发温度均随着探测延时的增加而降低, 这是由于等离子体在膨胀、外扩过程中与周围环境气体不断进行能量交换, 其快速冷却。当 RDP-LIBS 的脉冲间隔  $t_1 = 4.4 \mu s$  时, 等离子体电子激发温度  $T_e$  的变化范围为 13764 ~ 12739 K, 平均等离子体电子激发温度为 12783 K; 当脉冲间隔为  $t_1 = 4.6 \mu s$  时, 等离子体电子激发温度变化范围为 13795 ~ 12160 K, 平均等离子体电子激发温度为 12661 K; SP-LIBS 的等离子体电子激发温度变化范围为 12675 ~ 11611 K, 平均等离子体电子激发温度为 11846 K。对比 SP-LIBS, RDP-LIBS 能减小等离子体的冷却速度, 因而其电子激发温度衰减速率较慢。在 RDP-LIBS 条件下, 等离子体电子激发温度比 SP-LIBS 下的提高了 937 K, 说明光谱信号增强能增加等离子体电子激发温度。

### 3.5.2 探测延时对等离子体电子数密度的影响

黄连样品中的等离子体电子数密度为

$$N_e = \left( \frac{\Delta\lambda_{1/2}}{2\omega} \right) \times 10^{16}, \quad (1)$$

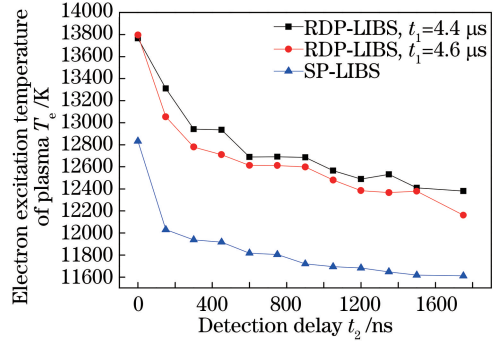


图 8 等离子体电子激发温度随探测延时的变化曲线

Fig. 8 Electron excitation temperature of plasma versus detection delay

式中  $\Delta\lambda_{1/2}$  为待测元素谱线的半峰全宽, 可通过 Lorentz 拟合得到;  $\omega$  为电子碰撞参数, 可根据计算出的等离子体电子激发温度表得到<sup>[25]</sup>。图 9 所示为探测延迟在 0 ~ 1750 ns 范围内的等离子体电子数密度的变化曲线。由图 9 可知, 等离子体电子数密度随探测延迟的增大而不断减小, 当 RDP-LIBS 脉冲间隔  $t_1 = 4.4 \mu s$  时, 等离子体电子数密度变化范围为  $3.66 \times 10^{16} \sim 1.58 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 平均电子数密度为  $2.41 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ; 当 RDP-LIBS 脉冲间隔  $t_1 = 4.6 \mu s$  时, 等离子体电子数密度变化范围为  $3.38 \times 10^{16} \sim 1.52 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 平均电子数密度  $2.28 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ; SP-LIBS 的等离子体电子数密度变化范围为  $1.85 \times 10^{16} \sim 1.28 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 平均电

子数密度  $1.50 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。实验结果表明,RDP-LIBS 信号的增强和等离子体电子数密度的增加有关;另外,SP-LIBS 的电子数密度的衰减速度比 RDP-LIBS 的快,这是由于 RDP-LIBS 的等离子体冷却速率较慢。

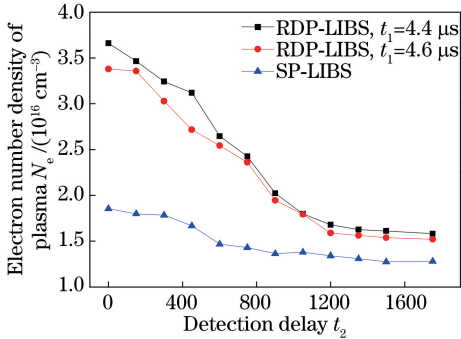


图 9 等离子体电子数密度随探测延时的变化曲线  
Fig. 9 Electron number density of plasma versus detection delay

### 3.5.3 局部热平衡验证

由于所采集的谱线均未发现明显的自吸收现象,因此在计算等离子体参数时可假设其满足局部热动平衡 (LTE),一般通过 McWhirter 准则来验证:

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} \times T_e^{\frac{1}{2}} (\Delta E)^3, \quad (2)$$

式中  $\Delta E$  为上下能级间的最大能量差。本实验中黄连样品的等离子体电子激发温度范围为 11611~13795 K,由表 2 可知  $\Delta E = 3.8986 \text{ eV}$ ,由(2)式可得,电子数密度  $N_e$  的最小值为  $1.11 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,满足 LTE 条件。

## 4 结 论

选用 4 条特征谱线 Fe I (358.17 nm)、Al I (396.15 nm)、Ca II (393.37 nm)、CN (388.34 nm) 对 RDP-LIBS 实验参数进行优化,当探测延时为  $1.5 \mu\text{s}$ ,主脉冲能量为 15 mJ,再加热脉冲能量为 35 mJ,脉冲间隔为  $4.4 \mu\text{s}$  时,RDP-LIBS 获得最大的光谱信号增强。与 SP-LIBS 结果相比,4 条特征谱线的增强倍数分别为 4.0,5.5,10.0 和 3.5。同时研究了 LIBS 实验中等离子体的电子激发温度和电子数密度随探测延时的演化规律,取最优脉冲间隔  $4.4 \mu\text{s}$  时,RDP-LIBS 的黄连样品等离子体电子激发温度和电子数密度平均值分别为 12783 K 与  $2.41 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,与 SP-LIBS 实验结果相比,等离子体电子激发温度提高了 937 K,电子数密度增大了  $0.91 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,表明 RDP-LIBS 可以提高中药材

的光谱特性。

## 参 考 文 献

- [1] Kalny P, Fijałek Z, Daszczyk A, *et al.* Determination of selected microelements in polish herbs and their infusions[J]. Science of the Total Environment, 2007, 381(1/2/3): 99-104.
- [2] Yuan X, Koh H L, Chui W K. The analysis of heavy metals in Chinese herbal medicine by flow injection-mercury hydride system and graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Phytochemical Analysis, 2009, 20(4): 293-297.
- [3] Arpadjan S, Celik G, Taşkesen S, *et al.* Arsenic, cadmium and lead in medicinal herbs and their fractionation[J]. Food and Chemical Toxicology, 2008, 46(8): 2871-2875.
- [4] Senila M, Drolc A, Pintar A, *et al.* Validation and measurement uncertainty evaluation of the ICP-OES method for the multi-elemental determination of essential and nonessential elements from medicinal plants and their aqueous extracts[J]. Journal of Analytical Science and Technology, 2014, 5: 37.
- [5] Zheng P C, Liu H D, Wang J M, *et al.* Online mercury determination by laser-induced breakdown spectroscopy with assistance of solution cathode glow discharge[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30(4): 867-874.
- [6] Wang J M, Liao X Y, Zheng P C, *et al.* Classification of Chinese herbal medicine by laser induced breakdown spectroscopy with principal component analysis and artificial neural network[J]. Analytical Letters, 2018, 51(4): 575-586.
- [7] Wang C H, Huang L, Yang H, *et al.* Rapid detection of Ca in vegetables by LIBS [J]. Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis, 2016, 38(3): 483-487.  
王彩虹, 黄林, 杨晖, 等. 蔬菜中 Ca 含量的 LIBS 快速检测研究[J]. 江西农业大学学报, 2016, 38(3): 483-487.
- [8] Yi R X, Guo L B, Zou X H, *et al.* Background removal in soil analysis using laser-induced breakdown spectroscopy combined with standard addition method[J]. Optics Express, 2016, 24(3): 2607-2618.
- [9] Guo L B, Hao Z Q, Shen M, *et al.* Accuracy improvement of quantitative analysis by spatial confinement in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Optics Express, 2013, 21(15): 18188-18195.
- [10] Yang Y X, Kang J, Wang Y R, *et al.* Super sensitive detection of lead in water by laser-induced breakdown spectroscopy combined with laser-induced

- fluorescence technique[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(11): 1130001.
- 杨宇翔, 康娟, 王亚蕊, 等. 水中铅元素的激光诱导击穿光谱-激光诱导荧光超灵敏检测[J]. *光学学报*, 2017, 37(11): 1130001.
- [11] Babushok V I, De Lucia F C, Gottfried J L, *et al.* Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(9): 999-1014.
- [12] Scaffidi J, Angel S M, Cremers D A. Emission enhancement mechanisms in dual-pulse LIBS [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(1): 24-32.
- [13] Stratis D N, Eland K L, Angel S M. Dual-pulse LIBS: Why are two lasers better than one? [J]. *Proceedings of SPIE*, 1999, 3853: 385-392.
- [14] Uebbing J, Brust J, Sdorra W, *et al.* Reheating of a laser-produced plasma by a second pulse laser [J]. *Applied Spectroscopy*, 1991, 45(9): 1419-1423.
- [15] Ahmed R, Iqbal J, Aslam Baig M. Effects of laser wavelengths and pulse energy ratio on the emission enhancement in dual pulse LIBS [J]. *Laser Physics Letters*, 2015, 12(6): 066102.
- [16] St-Onge L, Detalle V, Sabsabi M. 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.
- [17] Hussain A, Gao X, Hao Z, *et al.* Combined effects of double pulses and magnetic field on emission enhancement of laser-induced breakdown spectroscopy from aluminum plasma [J]. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2016, 127(20): 10024-10030.
- [18] Ahmed R, Baig M A. A comparative study of enhanced emission in double pulse laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics & Laser Technology*, 2015, 65: 113-118.
- [19] Lei W, Motto-Ros V, Boueri M, *et al.* Time-resolved characterization of laser-induced plasma from fresh potatoes [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(9): 891-898.
- [20] Wang Q, Dong F Z, Liang Y X, *et al.* Experimental comparison investigate on emission spectra of reheating double and single 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.
- [21] Chen F F, Su X J, Zhou W D. Effect of parameters on Si plasma emission in collinear double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Frontiers of Physics*, 2015, 10: 104207.
- [22] Benedetti P A, Cristoforetti 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(11): 1392-1401.
- [23] Rashid B, Ahmed R, Ali R, *et al.* A comparative study of single and double pulse of laser induced breakdown spectroscopy of silver [J]. *Physics of Plasmas*, 2011, 18(7): 073301.
- [24] Sobral H, Villagrán-Muniz M, Navarro-Gonzalez R, *et al.* Temporal evolution of the shock wave and hot core air in laser induced plasma [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(20): 3158-3160.
- [25] Griem H R. *Spectral line broadening by plasma* [M]. New York: Academic Press, 1974: 342.