

## 多光纤耦合诱导击穿光谱土壤微量元素检测

乔蔚<sup>1</sup>, 胡梦云<sup>1,2,3\*</sup>, 葛锦蔓<sup>4</sup>, 李芳芳<sup>1,2</sup>, 许书鹏<sup>1,2</sup>, 闫明<sup>1,2</sup>, 李小军<sup>4</sup>, 曾和平<sup>1,2</sup><sup>1</sup>华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200062;<sup>2</sup>华东师范大学重庆研究院精密光学重庆市重点实验室, 重庆 401120;<sup>3</sup>上海朗研光电科技有限公司, 上海 201108;<sup>4</sup>中国空间技术研究院西安分院空间微波技术国家级重点实验室, 陕西 西安 710100

**摘要** 检测灵敏度是衡量一项检测技术的重要参数。为了提高激光诱导击穿光谱技术(LIBS)的检测灵敏度,搭建了多光纤耦合诱导击穿光谱(TIBS)系统,对土壤中的微量铬元素进行检测,并将检测结果与等离子体光栅诱导击穿光谱(GIBS)系统、光纤诱导击穿光谱(FIBS)系统进行对比。TIBS系统的谱线信号强度比GIBS系统增强了2倍,比FIBS系统增强了7~11倍。研究了FIBS、GIBS、TIBS系统的谱线强度随样品位置的变化,发现TIBS系统的激发稳定性与GIBS系统相近。此外,在对土壤中重金属铬的定量研究中,发现FIBS、GIBS、TIBS系统对土壤中铬元素的检出限分别为 $22.18 \times 10^{-6}$ 、 $8.68 \times 10^{-6}$ 、 $5.06 \times 10^{-6}$ 。TIBS系统相较于GIBS系统能进一步提高检测灵敏度。

**关键词** 光谱学; 激光诱导击穿; 等离子体光栅; 超快飞秒脉冲; 重金属; 检出限

**中图分类号** O436 **文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/CJL221538

## 1 引言

近年来,农业重金属的防治形势越发严峻,其中铬元素是对农作物构成严重危害的重金属之一<sup>[1]</sup>。土壤中的铬含量过高会影响植物的细胞分裂与光合作用,造成农作物产量的大幅下降<sup>[2]</sup>,因此土壤中铬元素的检测是农业领域中的一个重要研究方向。目前铬元素的检测方法包括原子吸收光谱法(AAS)、X射线荧光法(XRF)、激光诱导击穿光谱(LIBS)法等。其中,LIBS技术首先使用激光激发待测物质产生等离子体,再通过分析光谱仪收集到的等离子体荧光信号,对待测物质的成分进行检测。目前,LIBS技术由于具有可同时检测多元素<sup>[3-5]</sup>、实时检测<sup>[6-7]</sup>、样品准备便捷<sup>[8-10]</sup>、可远程检测<sup>[11-12]</sup>等优点,被广泛应用于冶炼加工<sup>[13-15]</sup>、生物医药<sup>[16-17]</sup>、食品安全<sup>[18-20]</sup>、垃圾处理<sup>[21-22]</sup>等诸多领域。

传统的LIBS使用纳秒、皮秒脉冲对材料进行激发,对激发的谱线进行检测,存在低检测灵敏度<sup>[23]</sup>、自吸收效应<sup>[24-26]</sup>、基体效应<sup>[27]</sup>等缺点。为了解决上述问题,学者提出光纤诱导击穿光谱(FIBS)技术,该技术利用透镜对超快飞秒脉冲激光进行聚焦,产生飞秒光

丝,并激发材料产生等离子体,收集到的光谱信号相比传统LIBS有显著增强,但同时FIBS技术依然存在功率钳制、基体效应等问题。为了改进FIBS技术,研究者提出一种基于两束飞秒光丝相干叠加的等离子体光栅诱导击穿光谱(GIBS)技术<sup>[28]</sup>,将其两束光丝耦合形成等离子体光栅,激发产生的等离子体中的电子密度与等离子体密度相较FIBS有显著提升。由于光子与电子双重激发作用,GIBS技术能够有效突破FIBS技术中单光丝的峰值功率钳制,谱线信号强度相比FIBS技术增加了近2倍。此外,由于其谱线信号的稳定性相比FIBS技术有了大幅提升,因此GIBS系统更容易实现自定标。在此基础上,研究者进一步提出一种基于三束飞秒光丝非共面相干叠加的多维等离子体光栅诱导击穿光谱(MIBS)技术<sup>[29]</sup>,谱线信号强度相比GIBS技术增加了2倍,检出限提高了30%。这是由于三束飞秒光丝非共线非共面叠加相互作用将一维等离子体光栅进一步扩展到了二维等离子体光栅,因此飞秒脉冲能量被更紧密地限制在一定空间区域内,等离子体光栅中的等离子体密度得到提高,检测的灵敏度得到提升。

本文研究了基于三束飞秒光丝共面非共线叠加的

收稿日期: 2022-12-16; 修回日期: 2023-02-01; 录用日期: 2023-02-24; 网络首发日期: 2023-03-06

基金项目: 科技部重点研发计划(2018YFB0504400)、上海市青年科技启明星计划(22QC1401000)、国家预研基金(HT-KJ2021KL504014)、国家自然科学基金(62035005, 11621404)、上海市科学技术委员会量子项目(2019SHZDZX01-ZX05, 2019SHZDZX01-ZX06)

通信作者: \*myhu@phy.ecnu.edu.cn

三光丝耦合诱导击穿光谱(TIBS)技术,并用TIBS系统对土壤中的重金属铬进行检测。三束光丝共面非共线相交的TIBS系统增加了对等离子体光栅的调制度,由于其三束光丝在同一平面内相互作用,非线性作用更为丰富,形成了有别于MIBS的诱导机制。对比了FIBS、GIBS、TIBS系统的谱线强度随样品位置的变化,TIBS系统能更稳定地烧蚀样品。此外,比较了FIBS、GIBS、TIBS系统激发土壤中微量铬产生的谱线信号,TIBS系统产生的谱线信号强度相比GIBS系统增加了2倍,相比FIBS系统增加了7~11倍。最后,分别制作了三种系统中的定标曲线,FIBS、GIBS、TIBS系统对土壤中铬元素的检出限分别为 $22.18 \times 10^{-6}$ 、 $8.68 \times 10^{-6}$ 、 $5.06 \times 10^{-6}$ 。这说明TIBS系统相较于GIBS系统能进一步提高检测的灵敏度。

## 2 实验系统装置

实验装置图如图1(a)所示,实验采用Ti:sapphire激光器发射的飞秒脉冲激光作为光源,波长为800 nm,重复频率为1 kHz,脉宽为80 fs,脉冲能量为2.3 mJ。飞秒脉冲激光产生后,首先经过一个反射透射比为1:2的分束镜(BS<sub>1</sub>),被分为两束能量比为1:2的反射光与透射光。反射光经过平面镜反射后,通过石英透镜L<sub>3</sub>(焦距 $f=200$  mm)聚焦成光丝3。透射光经过移动平台1(MT<sub>1</sub>)后,再通过一个反射透射比为1:1的分束镜(BS<sub>2</sub>),被分为两束能量相同的脉冲光。其中一束通过移动平台2(MT<sub>2</sub>),再经过平面镜反射,被石英透镜

L<sub>2</sub>( $f=200$  mm)聚焦成光丝2;另一束经过平面镜反射后,被石英透镜L<sub>1</sub>( $f=200$  mm)聚焦成光丝1。三束光丝能量相近,并且在透镜的焦点处共面非共线相交,形成明亮的等离子体光栅结构。光丝1与光丝2之间的夹角为20°,光丝3位于光丝1与光丝2的角平分线上。调整三束光丝到达焦点位置的光程,使三束光丝同时到达透镜焦点处,此时三束光丝的非线性效果达到最强。图1(b)为FIBS系统示意图,图1(c)为GIBS系统示意图,图1(d)为TIBS系统示意图。当阻挡经过L<sub>1</sub>与L<sub>2</sub>的脉冲光即只有光丝3作用时,系统为FIBS系统,此时只有一束光丝对样品进行激发。当阻挡经过L<sub>3</sub>的脉冲光即只有光丝1和光丝2相互作用时,系统为GIBS系统,此时两束光丝干涉形成的一维等离子体光栅(1D-PG)对样品进行激发。当光丝1、光丝2、光丝3共同作用时,系统为TIBS系统,此时三束光丝干涉形成的二维等离子体光栅(2D-PG)对样品进行激发。使用FIBS系统激发样品时,受光丝的功率钳制效应影响,进一步增强激光能量几乎不会使谱线信号增强,因此为了保持实验的一致性,我们在本次实验中通过遮挡光束来实现FIBS、GIBS、TIBS系统的切换。待测样品竖直放置在由三个伺服电机平台组成的三维移动平台上。激发样品产生的荧光信号被聚焦透镜收集到一根直径为50 μm的光纤中,最终信号被传输至一台装备有增强型电荷耦合器(ICCD)的阶梯光谱仪中,信号收集模式为实时,采用片上积分模式。门宽设置为4000 ns,门宽延时设置为75 ns。

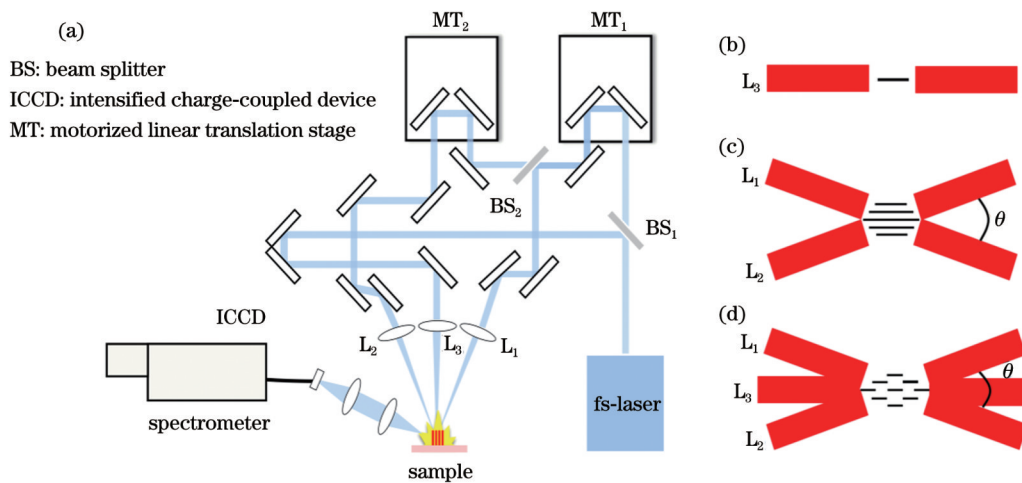


图1 系统示意图。(a)实验装置图;(b)FIBS系统示意图;(c)GIBS系统示意图;(d)TIBS系统示意图

Fig. 1 System diagrams. (a) Diagram of experimental setup; (b) schematic of FIBS system; (c) schematic of GIBS system; (d) schematic of TIBS system

## 3 样品准备

实验使用在中国标准物质网购买的土壤标准样品(GSS-09)。在每10 g土壤样品中分别掺杂0.005、0.010、0.020、0.030、0.040、0.050 g的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,几份样品

中铬元素的质量分数分别为 $342 \times 10^{-6}$ 、 $684 \times 10^{-6}$ 、 $1370 \times 10^{-6}$ 、 $2050 \times 10^{-6}$ 、 $2740 \times 10^{-6}$ 、 $3420 \times 10^{-6}$ 。所有样品在使用前均经过3 h球磨打碎与混合。将上述几份样品分别称取0.3 g,用液压机压制成片,压强为6 MPa,压制时间为40 s。

## 4 实验结果分析

### 4.1 谱线信息

为了研究土壤中铬元素的检测,因此仅展示铬元素在 424.5~429.5 nm 光谱区域内的谱线图,如图 2 所示,这段谱线内存在铬元素的三个精细结构。表 1 所示为 Cr I 425.48 nm, Cr I 427.54 nm 与 Cr I 429.03 nm 三条铬元素特征谱线对应的光谱参数,其中  $A_{ki}$  为特征谱线的自发跃迁几率,  $E_i$  和  $E_k$  分别为特征谱线的下、上能级激发能,  $J_i$  和  $J_k$  分别为特征谱线下、上能级的简并度。选择这三条谱线是因为没有明显的干扰峰以及自吸收的影响。我们分别用这三条谱线对样品进行分析,避免了同一条谱线分析时的随机误差。这三条谱线的下能级都是基态,并且三个特征峰的位置与文

献<sup>[30]</sup>中一致。

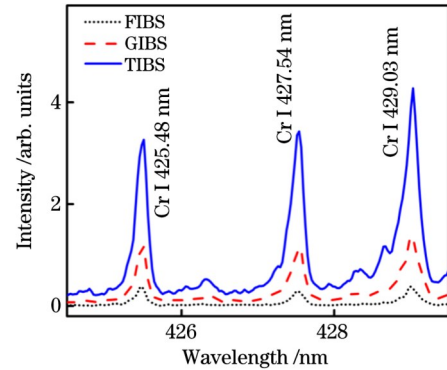


图 2 不同系统中铬元素在 425.48, 427.54, 429.03 nm 处的谱线图  
Fig. 2 Spectral lines of chromium at 425.48, 427.54, and 429.03 nm for different systems

表 1 Cr I 谱线的光谱参数

Table 1 Spectral parameters of Cr I lines

| Position       | $A_{ki} / (10^7 \text{ s}^{-1})$ | Transition                                | $E_i / \text{cm}^{-1}$ | $E_k / \text{cm}^{-1}$ | $J_i$ | $J_k$ |
|----------------|----------------------------------|---|------------------------|------------------------|-------|-------|
| Cr I 425.48 nm | 3.15                             | $3d^5(^6S_3)4s \rightarrow 3d^5(^6S_4)4p$ | 0                      | 23498.8156             | 3     | 4     |
| Cr I 427.54 nm | 3.07                             | $3d^5(^6S_3)4s \rightarrow 3d^5(^6S_3)4p$ | 0                      | 23386.3419             | 3     | 3     |
| Cr I 429.03 nm | 3.16                             | $3d^5(^6S_3)4s \rightarrow 3d^5(^6S_2)4p$ | 0                      | 23305.0026             | 3     | 2     |

### 4.2 探测延时优化

为了获得最佳测量条件,提高分析的准确性,设置探测延时必须兼顾信噪比(SNR)与谱线强度,因此我们首先利用 TIBS 系统采集了同一样品的谱线信号随时间的演化信息。图 3 所示为铬元素的 429.03 nm 谱线强度和 SNR 的时间演化图,每改变一次延时,采集三次数据,取平均值。可以看到,随着探测延时的增加,谱线信号持续减弱,而 SNR 呈现先上升再降低的变化趋势。当探测延时小于 50 ns 时,由于韧致辐射和自由电子重组辐射的影响<sup>[31]</sup>,采集到的连续背景信号较强,该信号对待测元素微弱信号的检测形成干扰。当探测延时逐渐增加时,伴随等离子体的冷却,连续背景谱线开始减弱,并且其减弱的速度大于待测元素信号减弱的速度,因而铬元素信号变得更加清晰,SNR

达到一个最大值<sup>[32]</sup>。当探测延时大于 75 ns 时,随着探测延时的进一步增加,连续背景谱线继续减弱,铬元素信号也大幅减弱,因而 SNR 持续下降。SNR 在探测延时为 75 ns 时达到最大值,而此时谱线信号处于次最高区域,因此为兼顾 SNR 与谱线信号强度,我们选取 75 ns 为最佳探测延时。

### 4.3 TIBS 系统的信号增强与光栅条纹间距对比

本节对比了 FIBS、GIBS、TIBS 系统的谱线信号强度,并对 GIBS 与 TIBS 系统的等离子体光栅条纹间距差别进行了对比,实验中在每组数据下采集三次光谱信号,取平均值。表 2 为三种系统在 Cr I 425.48 nm 特征峰处的谱线强度值与不同系统间的谱线信号强度对比,其中,  $I_{\text{FIBS}}$ 、 $I_{\text{GIBS}}$ 、 $I_{\text{TIBS}}$  分别为 FIBS、GIBS、TIBS 系统测得的谱线强度,  $E_{\text{GIBS}}$  为  $I_{\text{GIBS}}$  与  $I_{\text{FIBS}}$  的比值,  $E_{\text{TIBS}}$  为  $I_{\text{TIBS}}$  与  $I_{\text{GIBS}}$  的比值。在相同实验条件下,对比铬元素的三个特征峰对应的谱线信号强度, TIBS 系统相较于 GIBS 系统提升了约 2 倍,相较于 FIBS 系统提升了 7~11 倍。由于 MIBS 系统相较于 GIBS 系统的谱线信号增强了 2 倍<sup>[29]</sup>,因此 TIBS 系统与 MIBS 系统的谱线增强效果相当。GIBS 系统相较于 FIBS 系统的谱线信号强度提升了 2~3 倍。由于实验中 TIBS、GIBS 分别是由 3 束、2 束能量为 0.75 mJ 的光丝相干叠加的结果,而 TIBS 系统获得的信号相较于 GIBS 系统、GIBS 系统获得的信号相较于 FIBS 系统均增强了 2 倍,因此可以看出,将多束飞秒光丝耦合等离子体光栅能产生超过其对应能量增强倍数的谱线信号增强倍数。

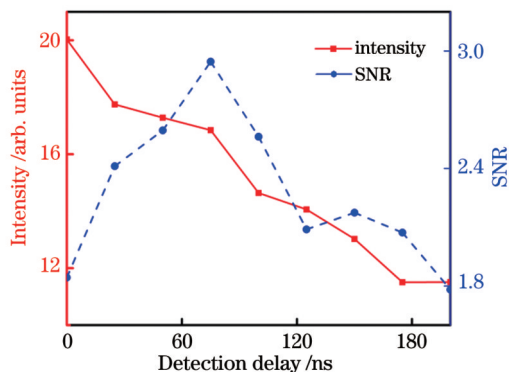


图 3 Cr I 429.03 nm 特征峰的谱线强度与 SNR 随时间的演化  
Fig. 3 Evolutions of spectral intensity and SNR of Cr I 429.03 nm characteristic peak with detection delay

表 2 FIBS、GIBS、TIBS 系统的 Cr I 425.48 nm、Cr I 427.54 nm 与 Cr I 429.03 nm 谱线信号强度与不同系统间的信号增强  
Table 2 Spectral line signal intensity of FIBS, GIBS, TIBS systems at Cr I 425.48 nm, Cr I 427.54 nm, and Cr I 429.03 nm and signal enhancement among different systems

| Position       | $I_{\text{FIBS}}$ | $I_{\text{GIBS}}$ | $I_{\text{TIBS}}$ | $E_{\text{GIBS}}$ | $E_{\text{TIBS}}$ |
|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Cr I 425.48 nm | 3785              | 11355             | 31565             | 3.0               | 2.8               |
| Cr I 427.54 nm | 2786              | 11545             | 34277             | 4.1               | 3.0               |
| Cr I 429.03 nm | 3454              | 13486             | 42746             | 3.9               | 3.2               |

此外,我们对 GIBS 系统与 TIBS 系统等离子体光栅条纹间距进行了研究。

在 GIBS 系统中,两束飞秒光丝干涉形成的 1D-PG 的光栅条纹间距<sup>[33]</sup>为

$$\Delta_G = \lambda / 2 \sin(\theta / 2), \quad (1)$$

式中: $\Delta_G$ 为两条亮条纹间的距离; $\lambda$ 为干涉光的波长; $\theta$ 为两束干涉光的夹角。在本实验中, $\lambda$ 为 800 nm, $\theta$ 为 20°,可以求得 1D-PG 的光栅条纹间距为 2.3  $\mu\text{m}$ 。

在 TIBS 系统中,三束飞秒光丝干涉形成的 2D-PG 的光栅条纹间距<sup>[34]</sup>为

$$\Delta_T = \lambda' / 2 \sin(\theta' / 2), \quad (2)$$

式中: $\Delta_T$ 为两条亮条纹间的距离; $\lambda'$ 为干涉光的波长; $\theta'$ 为外侧两束干涉光的夹角。同理,可以求得 2D-PG 的光栅条纹间距为 4.6  $\mu\text{m}$ 。容易得出结论:2D-PG 的光栅条纹间距是 1D-PG 的 2 倍,这与我们观察到的实验现象一致。在本实验中,在 1D-PG 与 2D-PG 宽度相同的情况下,TIBS 系统能将能量限制在更少的光栅条纹之中,有助于形成比 GIBS 系统更强的激发效果。

#### 4.4 等 离子体光栅或光丝不同位置处激发样品时的强度变化

使用 LIBS 技术对样品进行检测时,激发深度不足将导致仅样品浅表部分被激发,因此样品表面元素

分布不均匀或样品表面的不平整可能会造成激发产生的谱线信号不稳定。为了研究 FIBS、GIBS、TIBS 系统的激发稳定性,我们改变样品相对于等离子体光栅或光丝的位置(沿经过  $L_3$  的激光传播方向),分别用 FIBS、GIBS、TIBS 系统对样品进行激发。图 4 所示为 FIBS、GIBS、TIBS 系统中不同样品位置激发时的 Cr I 427.54 nm 谱线信号,我们将谱线信号强度从峰值下降 15% 所对应的样品前后移动距离定义为谱线信号的最强区域。通过观察图 4 可以发现,随着样品位置的改变,三个系统中都存在对应的谱线信号强度最大的区域。如图 4(a)所示,FIBS 系统中激发谱线信号最强的区域为 0.70~0.85 mm,即激发最强的区域范围约为 0.15 mm,而远离这个区域后,谱线信号呈持续下降的趋势,这意味着用 FIBS 进行激光加工时,激光相对于样品的位置须满足较高要求。如图 4(b)所示,GIBS 系统中激发谱线信号最强的区域相对于 FIBS 系统有所增大,激发谱线信号强度在 0.45~0.80 mm 区域稳定在最大值,即激发最强的区域范围约为 0.35 mm,相对于 FIBS 系统增大了 0.2 mm,这意味着 GIBS 系统在经过  $L_3$  的激光传播方向上的激发范围和激发稳定性相较于 FIBS 系统有较大提升。如图 4(c)所示,TIBS 系统中激发谱线信号最强的区域与 GIBS 系统相近,激发谱线信号强度在 0.55~0.85 mm 区域稳定在最大值,即激发最强的区域范围约为 0.30 mm。TIBS 系统在经过  $L_3$  的激光传播方向上的激发深度和稳定性与 GIBS 系统相似,利用这一特性可以加工厚度更大的样品。由于等离子体光栅是由多束光丝非共线叠加而成,光丝叠加区域会对样品形成强而稳定的激发效果,而远离该区域后,光丝不再叠加相互作用,因此远离激发最强的区域后,谱线信号迅速下降。值得注意的是,TIBS 系统在 0.45~0.55 mm 和 0.65~0.85 mm 区域的谱线强度存在两个明显的次高平台,而在 0.55~0.65 mm 区域的谱线信号明显更强,这是由于 2D-PG 在垂直于样品方向上同样存在周期性结构。

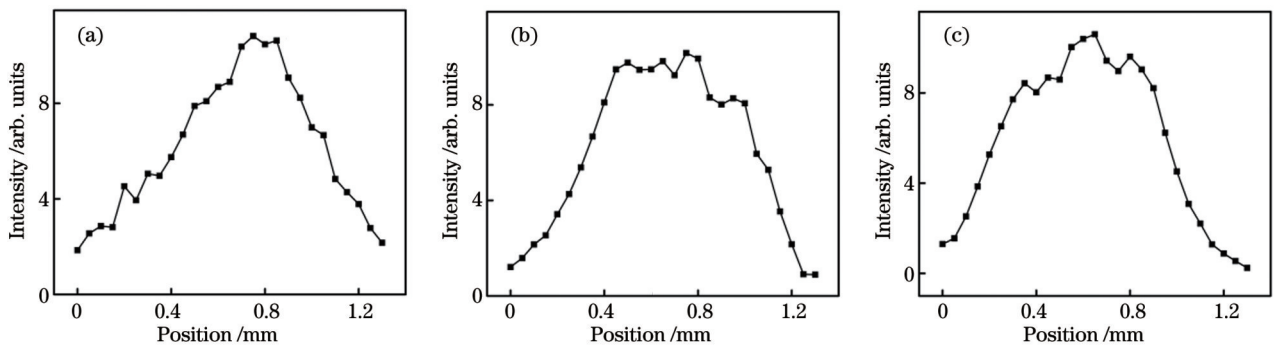


图 4 不同系统中不同样品位置处的 Cr I 427.54 nm 谱线信号。(a)FIBS 系统;(b)GIBS 系统;(c)TIBS 系统

Fig. 4 Cr I 427.54 nm spectral line signals at different sample locations in different systems. (a) FIBS system; (b) GIBS system; (c) TIBS system

#### 4.5 定量分析

检出限是 LIBS 技术中用于确定检测灵敏度的一

项重要参数,检出限的计算需要首先建立定标曲线。为了分析 FIBS、GIBS、TIBS 系统检测的灵敏度,本节

针对不同 Cr 含量的土壤样品建立定标曲线,并计算了三种系统中的检出限,对 FIBS、GIBS、TIBS 系统的定量分析能力进行比较。选取不同 Cr 含量的标准土壤样品进行实验,在相同实验条件下重复 5 次测量,对测得的数据求平均并计算误差。实验采用 Cr I 425.48 nm 谱线,分别对 FIBS、GIBS 与 TIBS 系统建立了定标曲线。图 5 所示为在不同系统下拟合得到的定标曲线,

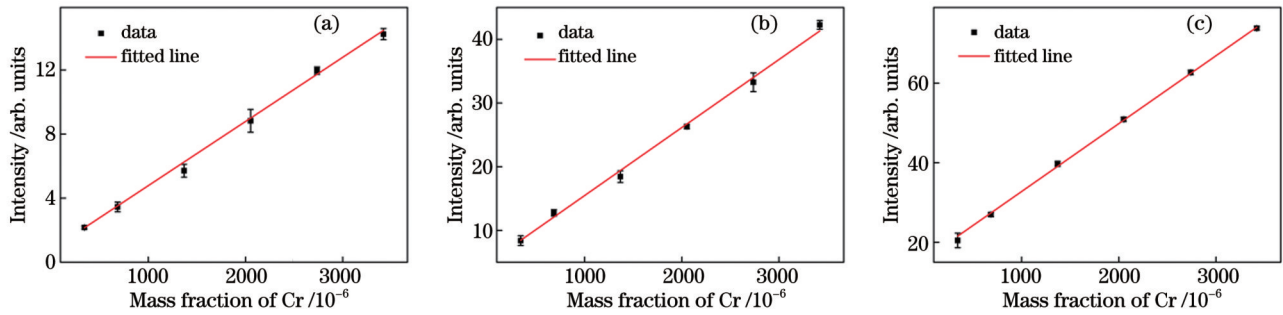


图 5 不同系统中铬元素的定标曲线。(a)FIBS 系统;(b)GIBS 系统;(c)TIBS 系统

Fig. 5 Calibration curves of chromium elements in different systems. (a) FIBS system; (b) GIBS system; (c) TIBS system

式中: $\sigma$ 为 5 次重复测量最低 Cr 含量样品时空白信号的标准差; $s$ 为定标曲线斜率。计算得出,FIBS、GIBS、TIBS 对土壤中铬元素的检出限分别为  $22.18 \times 10^{-6}$ 、 $8.68 \times 10^{-6}$ 、 $5.06 \times 10^{-6}$ 。在相同实验条件下,TIBS 系统的检测灵敏度比 GIBS 系统增大了 70%,这与 4.3 节中 TIBS 系统相较于 FIBS、GIBS 系统的谱线信号增强情况一致。此外,TIBS 系统的检测灵敏度优于 MIBS 系统,由于 MIBS 系统的检测灵敏度比 GIBS 系统增大了 30%<sup>[29]</sup>,而 TIBS 系统的检测灵敏度比 GIBS 系统增大了 70%,因此 TIBS 系统的检测灵敏度比 MIBS 系统提升了约 30%。

下面进一步对三个系统的检测稳定性进行分析。我们通过对三个系统的平均相对误差(REP)来比较三个系统的检测稳定性<sup>[28]</sup>。平均相对误差的计算公式为

$$R_{ep} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{I_p - I_i}{I_i} \right|, \quad (4)$$

表 3 不同系统检测不同铬含量样品时的平均相对误差

Table 3 Average relative errors of different systems for testing samples with different chromium contents

unit: %

| System | Chromium mass fraction of $342 \times 10^{-6}$ | Chromium mass fraction of $684 \times 10^{-6}$ | Chromium mass fraction of $1368 \times 10^{-6}$ | Chromium mass fraction of $2052 \times 10^{-6}$ | Chromium mass fraction of $2736 \times 10^{-6}$ | Chromium mass fraction of $3420 \times 10^{-6}$ |
|--------|--|--|---|---|---|---|
| FIBS   | 2.73   | 6.55   | 9.98  | 6.72  | 1.88  | 2.38  |
| GIBS   | 5.80   | 3.18   | 5.42  | 1.84  | 3.17  | 2.26  |
| TIBS   | 6.80   | 1.68   | 1.08  | 0.94  | 0.72  | 0.46  |

## 5 结 论

在相同实验条件下,对不同 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的土壤样品进行了对比分析,TIBS 系统的谱线信号相较于 GIBS

误差棒代表 5 次重复测量的标准差,图 5(a)、(b)、(c) 分别为 FIBS、GIBS、TIBS 系统的定标曲线。FIBS、GIBS、TIBS 系统对应的相关系数( $R^2$ )分别为 0.998、0.996、0.999,均显示出良好的线性度,这意味着三个系统均可以用于土壤中微量重金属的检测。检出限的计算公式为

$$L_{OD} = 3\sigma/s, \quad (3)$$

式中: $N$ 为对一组数据重复检测的次数,本文  $N$  值为 5; $I_i$ 为第  $i$  次检测到的铬元素的谱线强度; $I_p$ 为利用校准曲线计算出的不同铬元素质量分数下对应的预测谱线信号强度。

表 3 为三个系统检测不同铬含量样品时的平均相对误差。通过对比 FIBS、GIBS、TIBS 系统的平均相对误差,可以发现,GIBS 系统的平均相对误差均低于 6%,而对于 FIBS 系统有 3 组数据高于 6%,即 GIBS 系统的检测稳定性相比 FIBS 系统略有提升,而 TIBS 系统的平均相对误差有 5 组数据低于 2%,3 组数据低于 1%,这证明 TIBS 系统的检测稳定性相比 GIBS、FIBS 系统得到了大幅提升。在 TIBS 系统中,在等离子体光栅与样品的最佳作用区域,三束非线性耦合的飞秒脉冲激光以 2D-PG 的形式激发样品,导致基体效应显著降低,形成了更稳定的激发效果。上述结果显示,TIBS 系统在检测灵敏度上具备独特的优势,是一种具备应用价值的微量物质检测技术。

系统和 FIBS 系统有明显增强,具体来说,谱线强度分别实现了约 2 倍、7~11 倍的增强,这是由于三束光丝相互作用的区域相较于两束光丝相互作用区域,电子与离子密度更高,出现更剧烈的电子与离子的碰撞,因

此荧光进一步增强。TIBS 系统具有与 GIBS 系统相似的激发稳定性,当样品在 0.30 mm 范围内移动, TIBS 能维持在激发效果最佳的区域。此外, TIBS 系统在激发效果最佳的区域存在一个激发强度略高的区域与两个次高区域,这是由于 2D-PG 在垂直于样品方向上同样存在周期性结构。分别在 FIBS、GIBS、TIBS 系统下建立了土壤铬元素的定标曲线, FIBS 系统的检出限为  $22.18 \times 10^{-6}$ , GIBS 系统的检出限为  $8.68 \times 10^{-6}$ , TIBS 系统的检出限为  $5.06 \times 10^{-6}$ 。结果表明, TIBS 技术相较于 GIBS 技术能进一步提升检测的灵敏度,为土壤重金属元素的检测提供了一种有效方法。

### 参 考 文 献

- [1] Tripathi D K, Singh V P, Prasad S M, et al. Silicon nanoparticles (SiNp) alleviate chromium (VI) phytotoxicity in *Pisum sativum* (L.) seedlings[J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2015, 96: 189-198.
- [2] Tripathi D K, Singh V P, Kumar D, et al. Impact of exogenous silicon addition on chromium uptake, growth, mineral elements, oxidative stress, antioxidant capacity, and leaf and root structures in rice seedlings exposed to hexavalent chromium[J]. Acta Physiologiae Plantarum, 2012, 34(1): 279-289.
- [3] 赵伟豪,董美蓉,李诗诗,等.基于 LIBS 的固体燃料热解挥发分析出特性研究[J].激光与光电子学进展, 2021, 58(17): 1730002. Zhao W H, Dong M R, Li S S, et al. Study on releasing characteristics of solid fuel pyrolysis volatilization based on LIBS[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(17): 1730002.
- [4] 陈鹏,齐超,刘人玮,等.基于支持向量机回归的 LIBS 飞灰含碳量定量分析[J].光学学报, 2022, 42(9): 0930003. Chen P, Qi C, Liu R W, et al. Quantitative analysis of carbon content in fly ash using LIBS based on support vector machine regression[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(9): 0930003.
- [5] 刘焯坤,郝晓剑,杨彦伟,等.腔体约束 LIBS 结合多变量回归的土壤 Ba 含量分析[J].激光与光电子学进展, 2022, 59(5): 0530005. Liu Y K, Hao X J, Yang Y W, et al. Analysis of Ba content in soil based on cavity confinement LIBS combined with multivariate regression[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(5): 0530005.
- [6] Harmon R S, Remus J, McMillan N J, et al. LIBS analysis of geomaterials: geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals[J]. Applied Geochemistry, 2009, 24(6): 1125-1141.
- [7] Jiang X, Sergienko G, Schweer B, et al. Design and development of a LIBS system on linear plasma device PSI-2 for *in situ* real-time diagnostics of plasma-facing materials[J]. Nuclear Materials and Energy, 2017, 12: 1224-1230.
- [8] Sánchez-Esteva S, Knadel M, Labouriau R, et al. Total phosphorus determination in soils using laser-induced breakdown spectroscopy: evaluating different sources of matrix effects[J]. Applied Spectroscopy, 2021, 75(1): 22-33.
- [9] Markiewicz-Keszycka M, Casado-Gavaldà M P, Cama-Moncunill X, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for rapid analysis of ash, potassium and magnesium in gluten free flours[J]. Food Chemistry, 2018, 244: 324-330.
- [10] Gasda P J, Acosta-Maeda T E, Lucey P G, et al. Next generation laser-based standoff spectroscopy techniques for Mars exploration[J]. Applied Spectroscopy, 2015, 69(2): 173-192.
- [11] Sallé B, Lacour J L, Vors E, et al. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2004, 59(9): 1413-1422.
- [12] Breves E A, Lepore K, Dyar M D, et al. Laser-induced breakdown spectra of rock powders at variable ablation and collection angles under Mars-analog conditions[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2017, 137: 46-58.
- [13] 白伟洋,陈蔚芳,杨成杰,等.基于 LIBS 技术的不锈钢精细分类方法[J].激光与光电子学进展, 2022, 59(23): 2330001. Bai W Y, Chen W F, Yang C J, et al. Fine classification method of stainless steel based on LIBS technology[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(23): 2330001.
- [14] Sheta S, Afgan M S, Hou Z Y, et al. Coal analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a tutorial review[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019, 34(6): 1047-1082.
- [15] Zhang L, Gong Y, Li Y F, et al. Development of a coal quality analyzer for application to power plants based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2015, 113: 167-173.
- [16] Kaiser J, Novotný K, Martin M Z, et al. Trace elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: biological applications[J]. Surface Science Reports, 2012, 67(11/12): 233-243.
- [17] Priyanka, Unnikrishnan V K, Mitra P, et al. Validity of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) in determining age and sex from tooth specimens[J]. Heliyon, 2022, 8(10): e10946.
- [18] 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.
- [19] Khalil A A I, Labib O A. Detection of micro-toxic elements in commercial coffee brands using optimized dual-pulsed laser-induced spectral analysis spectrometry[J]. Applied Optics, 2018, 57(23): 6729-6741.
- [20] Silva T V, Milori D M B P, Neto J A G, et al. Prediction of black, immature and sour defective beans in coffee blends by using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Food Chemistry, 2019, 278: 223-227.
- [21] Costa V C, Aquino F W B, Paranhos C M, et al. Identification and classification of polymer e-waste using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and chemometric tools[J]. Polymer Testing, 2017, 59: 390-395.
- [22] Costa V C, Aquino F W B, Paranhos C M, et al. Use of laser-induced breakdown spectroscopy for the determination of polycarbonate (PC) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) concentrations in PC/ABS plastics from e-waste[J]. Waste Management, 2017, 70: 212-221.
- [23] Gragston M, Hsu P, Jiang N B, et al. Emissions in short-gated ns/ps/fs-LIBS for fuel-to-air ratio measurements in methane-air flames[J]. Applied Optics, 2021, 60(15): C114-C120.
- [24] Feng Z Y, Zhang J X, Li X F, et al. Direct comparison of ns LIBS and fs LIBS with high spatial and temporal resolution in gases[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2022, 55(50): 505206.
- [25] Xiong Z, Hao Z Q, Li X Y, et al. Investigation on the reduction of self-absorption effects in quantitative analysis using fiber laser ablation laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019, 34(8): 1606-1610.
- [26] Rifai K, Vidal F, Chaker M, et al. Resonant laser-induced breakdown spectroscopy (RLIBS) analysis of traces through selective excitation of aluminum in aluminum alloys[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28(3): 388-395.
- [27] Eland K L, Stratis D N, Gold D M, et al. Energy dependence of emission intensity and temperature in a LIBS plasma using femtosecond excitation[J]. Applied Spectroscopy, 2001, 55(3): 286-291.
- [28] Hu M Y, Peng J S, Niu S, et al. Plasma-grating-induced breakdown spectroscopy[J]. Advanced Photonics, 2020, 2(6): 065001.
- [29] Hu M Y, Shi S C, Yan M, et al. Femtosecond laser-induced

- breakdown spectroscopy by multidimensional plasma grating[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37(4): 841-848.
- [30] Gondal M A, Hussain T, Yamani Z H, et al. On-line monitoring of remediation process of chromium polluted soil using LIBS[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(2/3): 1265-1271.
- [31] Asgill M E, Moon H Y, Omenetto N, et al. Investigation of polarization effects for nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, 65(12): 1033-1040.
- [32] 修俊山, 侯华明, 钟石磊, 等. 以滤纸为基质利用 LIBS 定量分析水溶液中铅元素[J]. *中国激光*, 2011, 38(8): 0815003.  
Xiu J S, Hou H M, Zhong S L, et al. Quantitative determination of heavy metal element Pb in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using paper slice substrates[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(8): 0815003.
- [33] 施沈城, 胡梦云, 张青山, 等. 等离子体光栅诱导击穿光谱检测土壤重金属元素[J]. *中国激光*, 2022, 49(13): 1311002.  
Shi S C, Hu M Y, Zhang Q S, et al. Plasma grating induced breakdown spectroscopic detection of heavy metal elements in soil [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(13): 1311002.
- [34] 刘国强, 张锦, 周崇喜. 三光束激光干涉光刻的实现方法[J]. *强激光与粒子束*, 2011, 23(12): 3250-3254.  
Liu G Q, Zhang J, Zhou C X. Implementation method for three-beam laser interference lithography[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2011, 23(12): 3250-3254.

## Multi-Filament Interaction Induced Breakdown Spectroscopy for Trace Element Detection in Soil

Qiao Yu<sup>1</sup>, Hu Mengyun<sup>1,2,3\*</sup>, Ge Jinman<sup>4</sup>, Li Fangfang<sup>1,2</sup>, Xu Shupeng<sup>1,2</sup>, Yan Ming<sup>1,2</sup>,  
Li Xiaojun<sup>4</sup>, Zeng Heping<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062, China;

<sup>2</sup>Chongqing Key Laboratory of Precision Optics, Chongqing Institute, East China Normal University, Chongqing 401120, China;

<sup>3</sup>ROI Optoelectronics Technology Co., Ltd., Shanghai 201108, China;

<sup>4</sup>National Key Laboratory of Science and Technology on Space Microwave, China Academy of Space Technology (Xi'an), Xi'an 710100, Shaanxi, China

### Abstract

**Objective** Excess heavy metals in soil can seriously affect the growth of crops, among which chromium is considered to be one of the most toxic heavy metals. Excess chromium levels can lead to retarded plant growth and reduced yields, and can affect human health when consumed. Therefore, chromium detection in soil has become an important research element in the field of agriculture. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) can be used for the detection of heavy metals in soil. This technique has the advantages of simultaneous detection of multiple elements, online detection, and simple sample preparation methods. Conventional nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy has poor reproducibility due to the influence of background continuum spectra and matrix effects during the detection process. Improved methods include filament-induced breakdown spectroscopy (FIBS) based on femtosecond filament, plasma-grating-induced breakdown spectroscopy (GIBS) based on the non-collinear superposition of two femtosecond filaments, multidimensional-plasma-grating-induced breakdown spectroscopy (MIBS) based on the superposition of three non-coplanar femtosecond filaments, and triple-filament interaction induced breakdown spectroscopy (TIBS) based on the coplanar and non-collinear superposition of three femtosecond filaments. All these methods do not require the introduction of additional equipment and complex sample preparation methods. Among these improved methods, GIBS and MIBS have been well-studied. However, studies on TIBS are still lacking, especially regarding the detection of heavy metals in soil.

**Methods** In this study, a TIBS system based on the superposition of three coplanar and non-collinear femtosecond beams, a GIBS system based on the superposition of two noncollinear femtosecond beams, and a FIBS system based on one femtosecond beam are developed to study the heavy-metal detection capability of these three systems in soil. Standard soil samples are doped with various mass fraction Cr elements and pressed into sheets. To ensure that the position of the sample being excited remains the same, the sample sheet is placed on a three-dimensional translation table. The fluorescence signal generated by the excited sample is transmitted to a step spectrometer equipped with an intensified charge-coupled device (ICCD). In addition, we use three systems for the detection of standard soil samples doped with different mass fraction Cr elements and determine the detection limits.

**Results and Discussions** We first compare the spectral line signal intensities of the FIBS, GIBS, and TIBS systems under the same experimental conditions. As shown in Table 2, the signal intensity of the TIBS system is enhanced by 2 times compared with that of the GIBS system and 7–11 times compared with that of the FIBS system. Then, we compare the changes in the spectral line intensity under the three systems by varying the sample position. As shown in Fig. 4, the TIBS, GIBS, and FIBS systems exhibit stable excitation in the spatial scale of 0.30, 0.35, and 0.15 mm, respectively. This implies that the plasma grating formed by the superposition of multiple filaments has more stable excitation. The spectral signal intensity decreases rapidly after the excitation is far from the corresponding region because the filaments are not superimposed in this case. Finally, we measure the calibration curves of

the Cr samples in soil with the three systems and calculate the corresponding limits of detection. As shown in Fig. 5, the limits of detection for the FIBS, GIBS, and TIBS systems are  $22.18 \times 10^{-6}$ ,  $8.68 \times 10^{-6}$ , and  $5.06 \times 10^{-6}$ , respectively. The TIBS system exhibits higher detection sensitivity compared with the GIBS system, and the coefficients of determination of the calibration curves for all three systems exceed 0.99.

**Conclusions** In the comparative analysis of the soil samples doped with various mass fraction  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  under the same experimental conditions, the spectral signal of the TIBS system is significantly enhanced compared with those of the GIBS and FIBS systems; specifically, the spectral intensity achieves an enhancement of 2 times and 7–11 times, respectively, which is due to the more intense electron-ion collision in the interaction region of three filaments than that of two filaments, thereby leading to a further enhancement of the fluorescence. Compared with the GIBS system, the TIBS system has similar excitation stability and maintains in the best excitation region when the sample is moved within 0.30 mm. The calibration curves of Cr in soil are established under FIBS, GIBS, and TIBS systems, and the detection limits are  $22.18 \times 10^{-6}$ ,  $8.68 \times 10^{-6}$ , and  $5.06 \times 10^{-6}$ , respectively. These results show that the TIBS technique can further improve the sensitivity of the detection compared with the GIBS system, and can be used as an effective method for the detection of heavy metals in soil.

**Key words** spectroscopy; laser-induced breakdown; plasma grating; ultrafast femtosecond pulse; heavy metal; limit of detection