

# 激光诱导击穿光谱技术检测铀材料中微量杂质元素

徐钦英 张永彬 王怀胜 贾建平

表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907

**摘要** 研究了利用激光诱导击穿光谱技术对铀材料中杂质元素进行快速定量分析的方法。利用KrF准分子激光器和AvaSpec-2048光纤光谱仪组建了激光诱导击穿光谱系统,检测并分析了200~460 nm波长范围内铀及杂质元素的光谱数据。分别研究了脉冲激光次数、光谱仪检测延迟时间等因素对铀光谱特性的影响。在激光能量为28 mJ、延迟时间为1.5  $\mu$ s时对铀材料中的Fe、Cu、Al三种杂质元素进行定量分析,特征光谱分别选择438.3、427.5、396.2 nm,定量测量相对误差小于12%。实验结果表明激光诱导击穿光谱技术在检测铀材料中微量杂质元素时具有较低的相对误差和检出限,可以用于铀材料中杂质元素的快速定量分析。

**关键词** 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 定量分析; 铀; 杂质元素

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0315002

## Detection of Trace Impurities in Uranium Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Xu Qinying Zhang Yongbin Wang Huaisheng Jia Jianping

Key Laboratory of Science and Technology on Surface Physics and Chemistry, Mianyang, Sichuan 621907, China

**Abstract** Feasibility of rapid quantitative analysis for trace impurities in uranium materials is studied using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). LIBS system is set up with a KrF excimer laser and an AvaSpec-2048 fiber optic spectrometer. Spectral data both of uranium and impurity elements are detected and analyzed in a range of 200~460 nm wavelength. The influence of pulse number and delay time of spectrometer detection on the characteristics of uranium and impurity elements is investigated respectively. Three kinds of impurity elements Fe, Cu and Al in uranium are quantitatively analyzed with characteristic spectra at 438.3, 427.5, 396.2 nm respectively. The relative error of quantitative measurement is less than 12% when the laser energy is 28 mJ and time delay is 1.5  $\mu$ s. The experimental results show that laser induced breakdown spectroscopy which has relatively lower relative error and limit of detection can be used for rapid quantitative analysis of trace impurity elements in uranium materials.

**Key words** spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; quantitative analysis; uranium; impurity

**OCIS codes** 140.3440; 300.6365; 300.6210; 300.6190

## 1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)作为一种物质成分的定量分析技术,由于不需要制样或只需简单制样、在线快速及基本无损等特点,在很多领域受到越来越多的关注<sup>[1-5]</sup>。铀及铀合金是核武器部件中的重要核材料,其化学成分及杂质含量影响着核武器的性能,国内外对铀及其合金的元素成分检测技术进行了大量研究<sup>[6-8]</sup>。根据实际分析需求,这些分析方法有各自的优点和不足之处。由于核材料的特殊性(化学、生物学、放射学),

收稿日期: 2014-08-22; 收到修改稿日期: 2014-10-21

基金项目: 表面物理与化学重点实验室基金(9140C6601010903)、四川材料与工艺研究所所长基金(SJ200814)

作者简介: 徐钦英(1983—),男,硕士研究生,工程师,主要从事激光诱导击穿光谱技术在核材料及杂质元素检测中的应用等方面的研究。E-mail: xuqinying2001@163.com

导师简介: 张永彬(1972—),男,博士,副研究员,主要从事激光应用技术方面的研究。  
E-mail: zhangyongbin@caep.cn(通信联系人)

能够应用于铀及其合金成分检测的实时在线、可远距离分析检测的仪器及技术更是倍受关注。

LIBS是以物质成分在线分析的兴起被发展及应用的,其工作原理非常简单,激光器产生的激光束,经过透镜会聚在材料表面,使样品表面微量物质气化、电离、激发,形成高温、高能态等离子体,然后采用光学系统对等离子体退激过程中辐射出来的原子光谱进行采集,并通过光纤输入到光谱仪,最后将光谱数据传输到计算机中作后续处理。原子谱线的波长与元素种类一一对应,通过波长值可以鉴定试样中的元素成分。原子谱线信号的相对强度与对应元素含量有一定的量化关系,可以对元素组成进行定量分析。LIBS可以实现对样品成分进行远距离非接触的检测<sup>[9-13]</sup>,有望应用于放射性环境及不便近距离操作的成分检测实验。LIBS已经被验证可以用来检测核燃料循环后液体中的铀成分<sup>[14]</sup>、核燃料相关材料中的成分<sup>[10-15]</sup>以及含铀的气溶胶型微颗粒的成分<sup>[8]</sup>。利用大型的光谱仪,LIBS技术还能测定铀<sup>[16]</sup>和钚<sup>[17]</sup>中的同位素比率。

目前,LIBS用于核材料杂质检测的报道还很少,国外还在进行持续的探索。本文研究了激光脉冲次数及延迟时间对铀 LIBS 特征谱线的影响,对铀材料中的 Fe、Cu、Al 微量杂质元素进行了定量分析。

## 2 研究内容与结果

### 2.1 实 验

实验所用 LIBS 系统示意图如图 1 所示。激光器采用德国 Coherent 公司的 KrF 准分子激光器 Compex Pro 201,最大脉冲能量为 500 mJ,脉冲宽度为 25 ns,波长为 248 nm,脉冲最大重复频率为 10 Hz。激光束通过直径为 45 mm 的聚焦透镜会聚于样品表面,聚焦透镜的焦距为 150 mm。聚焦透镜到样品表面的距离略小于透镜的焦距,避免激光会聚到样品表面将空气击穿。样品置于可以在 *xy* 平面上自动调节的样品台上,为了降低背景光对实验的影响,样品置于遮光容器内。激光激发的等离子体发射光谱通过光纤探头接收,并传送到光纤光谱仪(AvaSpec-2048, Avantes)。光谱仪的响应波长为 200~460 nm,光学分辨率约为 0.19 nm(半峰全宽),采用 2048 pixel 的电荷耦合元件(CCD)阵列。光纤光谱仪具有外触发功能,可以与激光器进行信号同步,延迟采集时间为 0~89 s,步长为 21 ns。实验中光谱仪的积分时间全部设定为 1.1 ms,这是光谱仪的最小积分时间。

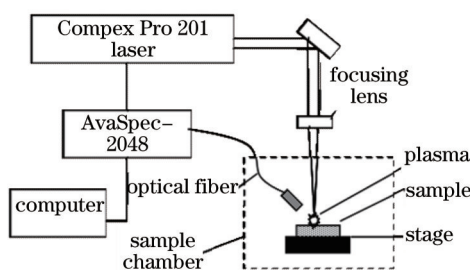


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig.1 Diagram of LIBS experiment setup

分析样品为铀样品,样品编号为 1~6,样品组成如表 1 所示,元素成分由电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定。样品 6 作为待测样品,其余作为参考样品用于建立定标曲线。

表 1 电感耦合等离子体发射光谱仪测定的 1~6 号样品中各元素的含量

Table 1 Content of Fe, Cu, Al in No.1~6 samples measured with ICP-AES

Sample No.	Fe /( $\mu\text{g/g}$ )	Cu /( $\mu\text{g/g}$ )	Al /( $\mu\text{g/g}$ )
1	270	10	21
2	40	14	101
3	189	55	65
4	149	14	66
5	229	19	105
6	167	22	52

### 2.2 实验参数对铀光谱强度的影响

物质的击穿阈值对脉冲能量有一定要求,随着激光能量的升高,谱线的强度也会增加。LIBS激发能量的降低有利于减小样品的损伤,降低有毒有害物质的扩散。在激光强度为 28 mJ 时,便可得到很强的铀的谱线,说明铀很容易被激发,形成等离子体。实验中采用 28 mJ 的激发能量。为了提高信号稳定性,减少脉冲激光相互影响,激光重复频率设定为 1 Hz<sup>[3]</sup>。图 2(a)是相同条件下铀及铝样品的特征谱线,两个光谱的延迟时间  $t_d$  均为 1.5  $\mu\text{s}$ ,从强度比较可以看出,在相同激发条件下铀表面形成的等离子体比铝等金属强。 $t_d$  是 LIBS 分析的重要影响因素,图 2(b)给出铀的特征谱线随  $t_d$  变化的情况。从图中可以看出,等离子体形成后的 1  $\mu\text{s}$  时间内,韧致辐射产生的连续背景很强,谱线达到饱和,信噪比非常差,不利于 LIBS 分析;在 1~5  $\mu\text{s}$  时间范围内,谱线强度随时间增加而减弱,同时连续背底大大减弱,当  $t_d$  在 1.4~1.7  $\mu\text{s}$  范围内时,谱线强度较强,信噪比较高,适合 LIBS 分析。5  $\mu\text{s}$  以后,仍然有铀的谱线出现,这与之前提到的铀的激发特性吻合。

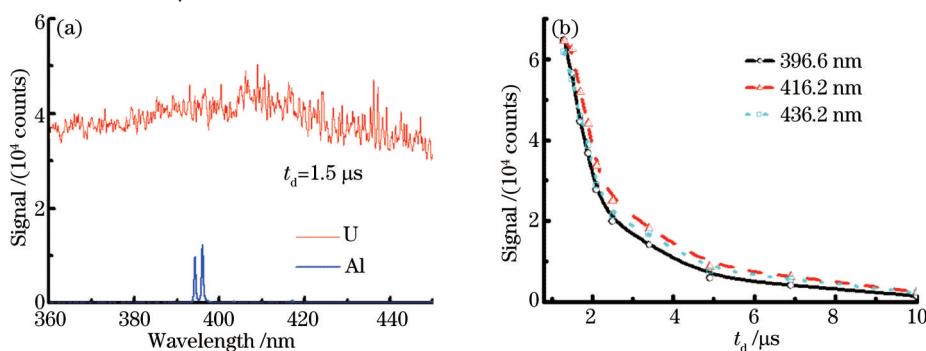


图 2 (a) U、Al 特征光谱比较; (b) U 特征光谱与延迟时间的关系

Fig.2 (a) Emission spectra of U and Al; (b) relationship between spectrum intensity of uranium and delay time

通常情况下铀材料表面会形成一层氧化层,这是铀的化学活性造成的。LIBS 可以通过激光烧蚀作用去除样品表面的杂质及氧化层。为了确定清除表面氧化层所需的激光脉冲,研究了样品表面氧特征谱线随激光脉冲次数的变化,如图 3(a)所示。在第一次脉冲测量时,光谱中 O 422.6 nm 谱线非常强。激光作用在样品表面,表面材料吸收激光能量并使光斑处的温度迅速升高至材料的蒸发温度以上而产生高温及烧蚀,形成高温高密度的等离子体。氧化铀相对金属铀热导率小、结构疏松、表面粗糙,对激光的吸收更强,在相同的条件下,氧化铀更容易被激发,LIBS 光谱强于金属铀。随着脉冲次数的增加,样品中氧的特征峰快速减弱,当脉冲次数大于 7 次时,氧特征谱线强度趋于稳定,脉冲次数为 10 次时,氧特征谱线强度低于原始强度的 1/10,表明此时样品主要为金属铀。谱线中剩余的氧特征谱线是铀表面经过熔融和加热,与空气中的氧发生化学反应形成的,在 Chinni 等<sup>[18]</sup>的研究中也发现类似的情况。图 3(b)中给出 Al 396.2 nm 及 O 422.6 nm 的特征光谱随脉冲次数的变化。从图中可以看出,大约前 10 个激光脉冲获得的光谱强度波动很大,之后变得稳定。从整个曲线的趋势可以看出,LIBS 信号有一定起伏。LIBS 光谱测量时,每个样品获得 90 个光谱数据,在数据处理上,按照文献[9-10]的处理方法,计算原始测量数据平均值,去除光谱强度与平均值相差超过 10% 的数据,然后重新计算得到该次测量的 LIBS 光谱,以提高测量的准确性。

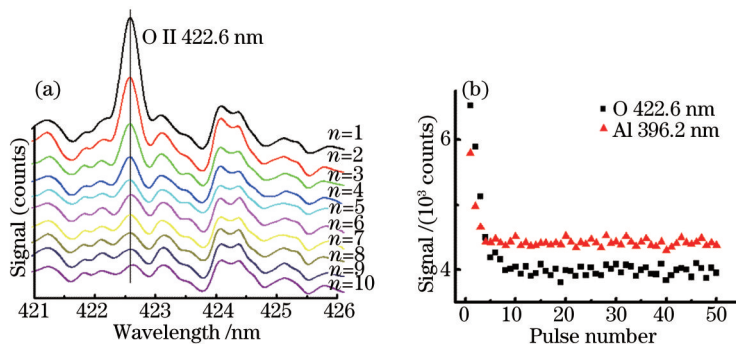


图 3 (a) 氧的 LIBS 光谱图; (b) O 422.6 nm 和 Al 396.2 nm 谱线强度随脉冲次数的变化

Fig.3 (a) LIBS spectra of O; (b) line intensity of O 422.6 nm and Al 396.2 nm as a function of laser pulse number

### 2.3 成分分析

在上述实验基础上,确定定量分析的优化实验条件,激光脉冲能量为 28 mJ,延时为 1.5 μs,每个样品取 3 个不同的位置,每个位置激发 40 次,前 10 次用于清理样品表面,后 30 次采集光谱数据。图 4 分段给出 394~444 nm 波长范围内铀的 LIBS 光谱,原子和离子谱线的标注以美国国家标准与技术研究院(NIST)原子光谱数据库中相关数据为依据。在图 4 中特征谱线主要有 Al 元素(Al I 394.4 nm、Al I 396.2 nm)、Fe 元素(Fe I 406.4 nm、Fe I 425.8 nm、Fe I 438.3 nm)、Cu 元素(Cu I 402.4 nm、Cu I 427.5 nm)及 Ti、Ni 等。从光谱图可以看出,铀中多数杂质元素均有明显的特征谱线,实验观测到的谱线与 NIST 的标准原子光谱数据库吻合得很好。

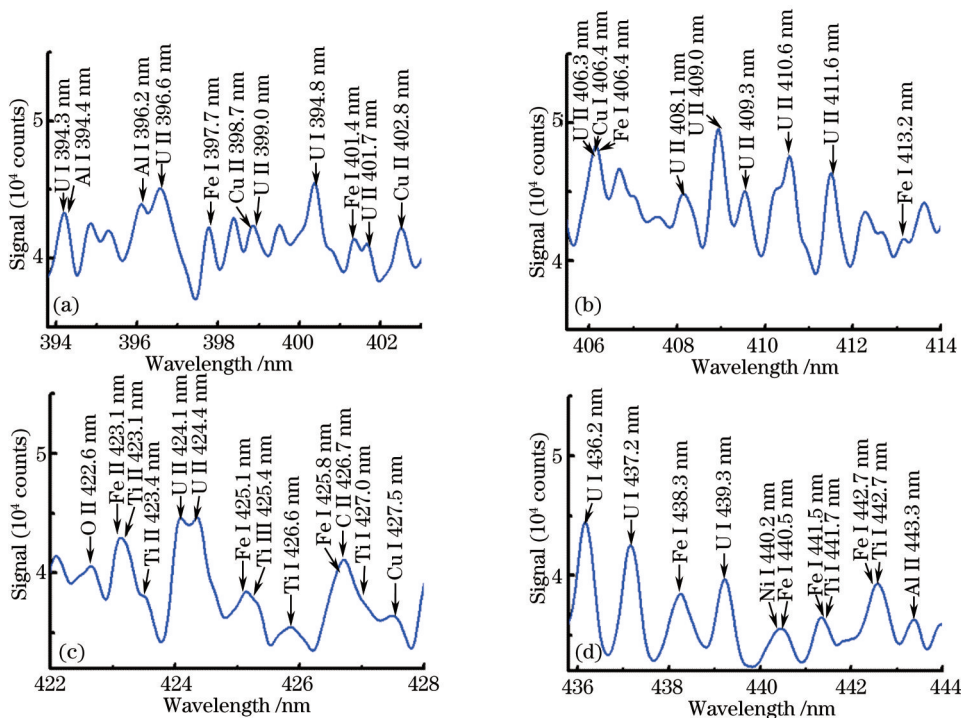


图 4 (a)~(d)不同波长范围内样品 1 的 LIBS 光谱图

Fig.4 (a)~(d) LIBS spectra of uranium sample No. 1 within different wavelength ranges

铀的电子结构非常复杂,使得铀元素有众多的原子谱线,在 384.8~908.4 nm 范围内有 5000 多条谱线<sup>[19]</sup>。铀元素的这些密集而又很强的谱线集中在 390~460 nm 范围,致使此区间的背底增强。其他金属,如 Al、Fe、Cu 等,原子谱线的连续背底在延迟 1.5 μs 时基本消失,铀元素很强的背底在延迟 5 μs 后仍然存在,这可能与铀元素的激发特性有关。Chinni 等<sup>[18]</sup>认为铀的强连续背底只是表面上类似背底,其形成的主要原因是铀的高密度谱线重叠在一起,普通分辨率的光谱仪无法将它们分辨出来。

对铀中几种杂质元素 Fe、Cu、Al 的定量分析采用线性定标法,横坐标为分析元素的浓度,纵坐标为分析谱线强度。由于铀光谱图中存在强的连续背景信号,按照 Wachter 等<sup>[14]</sup>在铀 LIBS 光谱研究中使用的方法,将连续光谱以上的谱线强度计为该谱线的净强度。分析线选择谱峰明显、谱线轮廓无相互重叠干扰的谱线,Cu、Fe、Al 的特征谱线分别选择 Cu 427.5 nm、Fe 438.3 nm、Al 396.2 nm。三种元素的定标曲线在图 5 中列出,图 5 中误差棒是相对应的元素含量样品的分析谱线净强度的标准偏差,代表了实验数据的变化情况。元素检出限为<sup>[20]</sup>

$$L_{od} = \frac{3\sigma}{s}, \quad (1)$$

式中  $\sigma$  为背景噪声的标准偏差, $s$  为分析灵敏度。由于缺乏纯铀标样, $\sigma$  值按照文献[14]的方法计算得出,即元素含量最低的样品的分析谱线 10 次重复测量强度的标准偏差。 $s$  为定标曲线斜率,即图 5 中所示定标线的斜率,其值如表 2 所示。



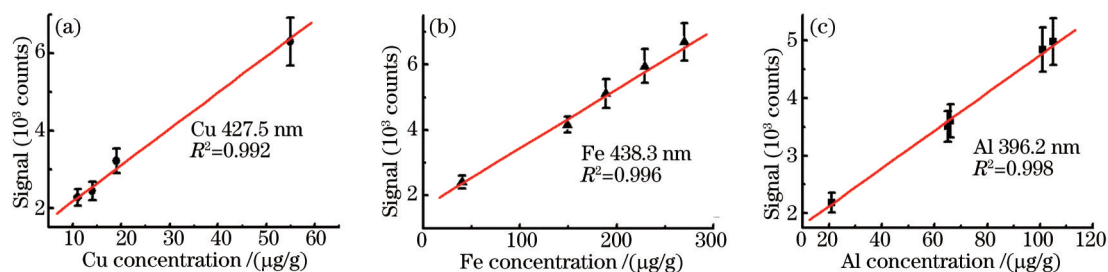


图5 成分分析定标曲线。(a) Cu 427.5 nm; (b) Fe 438.3 nm; (c) Al 396.2 nm

Fig.5 Calibration curves of elements from bulk uranium. (a) Cu 427.5 nm; (b) Fe 438.3; (c) Al 396.2 nm

表2 定标曲线参数及定量分析结果

Table 2 Parameters of calibration curves and results of quantitative analysis

Element	Cu	Fe	Al
Analytical line /nm	427.5	438.3	396.2
Correlation coefficient value	0.992	0.996	0.998
Calibration slope	93.66	18.06	32.78
$L_{0D}$ /( $\mu\text{g/g}$ )	9.45	33.74	15.80
Real concentration /( $\mu\text{g/g}$ )	22	167	52
Measured concentration /( $\mu\text{g/g}$ )	20.6	186.7	47.9
Relative standard deviation /%	6.4	11.8	7.9

Cu、Fe、Al的定标曲线线性相关系数均大于0.992,说明各元素浓度与谱线强度之间具有很好的线性关系。测量的相对误差小于12%,测量误差部分来源于测量系统仪器参数波动的影响,如激光能量、焦距及光学采集系统变化等,影响特征谱线的强度,造成测量误差。测量不同样品时,样品表面状态及样品的位置对测量也有一定影响,激发出的等离子体强度出现微小变化,会造成测试的误差。通过优化LIBS系统测试条件、增加样品测试位置和激发次数可以提高准确度。

### 3 结 论

通过对各实验参数的优化,获得了脉冲激光次数、检测延迟时间等参数与铀样品LIBS光谱特性的关系,得到了最优的测试条件为激光脉冲能量为28 mJ,光谱仪延迟时间为1.5  $\mu\text{s}$ ,每个样品取3个不同的位置,每个位置激发30次。在优化的实验条件下对铀材料中Fe、Cu、Al三种杂质元素进行定量分析,分别选取Fe 438.3 nm、Cu 427.5 nm、Al 396.2 nm特征谱线作为分析谱线。实验结果表明,Cu、Fe、Al元素含量与特征光谱强度有很好的线性关系,定量分析结果相对误差小于12%,Cu、Fe、Al元素检出限分别为9.45、33.74、15.80  $\mu\text{g/g}$ 。LIBS技术不需样品制备和可进行在线检测的特点,可以用于铀材料及铀合金的元素成分检测,随着LIBS装置性能提升,铀合金材料成分的检测精度有望进一步提高。

### 参 考 文 献

- 1 B Salle, P Mauchien, S Maurice. Laser induced breakdown spectroscopy in openpath configuration for the analysis of distant objects [J]. Spectrochim Acta B, 2007, 62(8): 739-768.
- 2 Meng Deshuo, Zhao Nanjing, Liu Wenqing, et al.. Quantitative measurement of Cr in soil using laser induced breakdown spectroscopy combined with standard addition method[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(7): 0715002.  
孟德硕,赵南京,刘文清,等.激光诱导击穿光谱结合标准加入法定量检测土壤中Cr[J].中国激光,2014,41(7): 0715002.
- 3 Wang Qi, Chen Xinglong, Wang Jingge, et al.. Research on factors affecting the stability of laser-induced plasmas[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(6): 0630002.  
王琦,陈兴龙,王静鸽,等.影响激光诱导等离子体稳定性的因素研究[J].光学学报,2014,34(6): 0630002.
- 4 Yu Yang, Zhao Nanjing, Wang Yin, et al.. Research on the characteristics of lead contained in lead slime by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(7): 0715001.  
余洋,赵南京,王寅,等.含铅污泥中铅的激光诱导击穿光谱特性研究[J].中国激光,2014,41(7): 0715001.

- 5 Wang Li, Xu Li, Zhou Yu, *et al.*. Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of Al element in AlCl<sub>3</sub> aqueous and mixed compound solutions[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(4): 0415003.  
王 莉, 徐 丽, 周 彧, 等. AlCl<sub>3</sub>水溶液和混合溶液中 Al元素的双脉冲激光诱导击穿光谱[J]. 中国激光, 2014, 41(4): 0415003.
- 6 A I Whitehouse, J Young, I M Botheroyd, *et al.*. Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochim Acta B, 2001, 56(6): 821-830.
- 7 A Sarkar, D Alamelu, S K Aggarwal. Gallium quantification in solution by LIBS in the presence of bulk uranium[J]. Opt Laser Technol, 2012, 44(1): 30-34.
- 8 S T Penin, L K Chistyakova. Uranium detection in aerosol particles on emission spectra of a laser plasma[J]. J Aerosol Sci, 1996, 27(s1): 333-334.
- 9 A Sarkar, D Alamelu, S K Aggarwal. Determination of thorium and uranium in solution by laser-induced breakdown spectrometry [J]. Appl Opt, 2008, 47(31): 58-64.
- 10 A Sarkar, D Alamelu, S K Aggarwal. Laser-induced breakdown spectroscopy for determination of uranium in thorium-uranium mixed oxide fuel materials[J]. Talanta, 2009, 78(3): 800-804.
- 11 Lin Yongzeng, Yao Mingyin, Chen Tianbing, *et al.*. Detection of Cu and Cr in the soil of naver orange plantation in Gannan by LIBS [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(5): 053002.  
林永增, 姚明印, 陈添兵, 等. 激光诱导击穿光谱检测赣南脐橙种植土壤的 Cu 和 Cr[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(5): 053002.
- 12 L K Cliistyakova, Y D Kopytin, S T Penin, *et al.*. Remote detection of toxic and radioactive elements in sea water and ice[C]. SPIE, 1997, 3222: 508-514.
- 13 D A Cremers. The analysis of metals at a distance using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Appl Spectrosc, 1987, 41(4): 572-579.
- 14 J R Wachter, D A Cremers. Determination of uranium in solution using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Appl Spectrosc, 1987, 41(6): 1042-1048.
- 15 P Fichet, P Mauchien, C Moulin. Determination of impurities in uranium and plutonium dioxides by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Appl Spectrosc, 1999, 53(9): 1111-1117.
- 16 W Pietsch, A Petit, A Brian. Isotope ratio determination of uranium by optical emission spectroscopy on a laser-produced plasma-basic investigations and analytical results[J]. Spectrochim Acta B, 1998, 53(5): 751-761.
- 17 C A Smith, M A Martinez, D K Veirs, *et al.*. Pu-239/Pu-240 isotope ratios determined using high resolution emission spectroscopy in a laser-induced plasma[J]. Spectrochim Acta B, 2002, 57(5): 929-937.
- 18 R C Chinni, D A Cremers, L J Radziemskid. Detection of uranium using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Appl Spectrosc, 2009, 63(11): 1238-1250.
- 19 B A Palmer. An atlas of uranium emission intensity in a hollow cathode discharge[J]. Takoma Park: Los Alamos Scientific Laboratory, 1980.
- 20 W Tawfik, Y Mohamed. Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera[J]. Opt Laser Technol, 2008, 40(1): 30-38.

栏目编辑: 吴秀娟