

# 基于共线 DP-LIBS 检测环境中核素铯的研究

徐 照<sup>1,2</sup> 王 琦<sup>1</sup> 吴瑾华<sup>3</sup> 吴宜灿<sup>3</sup> 吴跃进<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国科学院合肥物质科学研究院离子束生物工程重点实验室, 技术生物与农业工程研究所, 安徽 合肥 230031

<sup>2</sup>安徽大学生命科学学院, 安徽 合肥 230039

<sup>3</sup>中国科学院核能技术安全研究所, 安徽 合肥 230031

**摘要** 铯是核事故放射性粉尘中主要危害的核元素之一, 建立对铯等核素的快速有效的检测监测是核事故应急的重要研究方向。建立了一种基于共线双脉冲激光诱导击穿光谱(DP-LIBS)技术的核素铯检测方法。对采集延时优化实验发现采集延时为 2.0  $\mu\text{s}$ , 光谱信号最强。两激光脉冲间隔时间为 3.8  $\mu\text{s}$  时, 信号最好。通过对叶片样品压片进行定量分析, 采用 CsI: 894.3 nm 为分析线, 拟合曲线的拟合系数  $R^2$  为 0.91。进一步利用 DP-LIBS 对不同浓度 CsCl 处理的红叶石楠叶片进行直接分析, 结果显示: 不同浓度 CsCl 处理的叶片在 CsI: 894.3 nm 处有明显发射谱线的, 建立定标曲线的拟合系数为 0.73; 证明 LIBS 技术可以实现对环境样品核素铯含量的快速检测的可行性。

**关键词** 光谱学; 共线双脉冲激光诱导击穿光谱; 两激光脉冲间隔; 定量分析; 铯检测

中图分类号 O657.38

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.083001

## Investigation Nuclide Cs of Environment Based on Collinear Double Pulses Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Xu Zhao<sup>1,2</sup> Wang Qi<sup>1</sup> Wu Jinhua<sup>3</sup> Wu Yican<sup>3</sup> Wu Yuejin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Technical Biology & Agriculture Engineering, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

<sup>2</sup>School of Life Sciences, Anhui University, Hefei, Anhui 230039, China

<sup>3</sup>Institute of Nuclear Energy Safety Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

**Abstract** In nuclear accident radioactive dust, Cesium is one of the main nuclear. So establishing fast and effective detection of the cesium and other elements is an important research direction of nuclear accident emergency. This study establishes a collinear double pulses laser induced breakdown spectroscopy (DP-LIBS) technology of nuclide cesium detection method. Optimization experiment of gate delay time finds that the signal spectrum reach maximum enhancement, when the gate delay time is 2.0  $\mu\text{s}$ . When the delay time between two lasers is 3.8  $\mu\text{s}$ , the signal spectrum is best. Through the quantitative analysis of the leaf sample tablet, when the analysis line is CsI: 894.3 nm, fitting coefficient  $R^2$  of fitting curve is 0.91. Further using DP-LIBS to analysis Photiniafraseri leaf which is dealt with different concentrations of CsCl, and the result shows that: leaf which is dealt with different concentrations of CsCl has obvious spectrum in CsI: 894.3 nm, fitting coefficient of fitting curve is 0.73. The feasibility are proved that LIBS technology can achieve rapid detection of radionuclide cesium content in environment.

**Key words** spectroscopy; collinear double pulses laser induced breakdown spectroscopy; delay time between two lasers; quantitative analysis; detection of the cesium

**OCIS codes** 300.6365; 300.6210; 300.2140

## 1 引 言

随着我国核能的应用的增加, 人们对核安全的担忧增强, 2011 年日本福岛核事故的发生加剧了这种担

收稿日期: 2015-01-14; 收到修改稿日期: 2015-03-05; 网络出版日期: 2015-07-11

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(A类)(XDA08040107-2)、中国科学院合肥物质科学研究院院长基金(YZJJ201321)、安徽省国防科工办核应急项目

作者简介: 徐 照(1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事放射性粉尘方面的研究。E-mail: gplouise@hotmail.com

导师简介: 吴跃进(1958—), 男, 博士, 研究员, 主要从事生物光谱检测方面的研究。E-mail: yjwu@ipp.ac.cn(通信联系人)

忧。在核事故中对人们心理影响最大的是放射性物质泄漏入大气层和周边海域,它们在大气和洋流的作用下,向更远、更广区域传输扩散。对福岛核事故研究显示,在洋流影响下,核污染示踪物到达美国近海的时间约为4年,而到达中国近海的时间根据环流的不同为1.5年或3.5年<sup>[1]</sup>。而如果泄露出的放射性物质通过底层大气扩散的话,大约20天后就可以进入中国境内,30天就可以在福岛核电站周边纬度形成一个封闭的污染带<sup>[2]</sup>。由此可见,在大气扩散的条件下放射性物质传播、扩散比海洋的要快得多,可以在短时间内造成周边更大范围的放射性污染。由于核事故中泄露的放射性核素不可见和传输路径的不确定性,更增加了民众心理造成的恐慌。

核事故放射性粉尘危害前期以放射性碘为主,后期以放射性Cs危害为主,<sup>131</sup>I的半衰期时间短,约为8天,而<sup>137</sup>Cs的半衰期很长,为30.3年<sup>[3]</sup>。放射性粉尘中<sup>137</sup>Cs的危害具有长期性,国内曾报道近年来在中东部地区水域中检测出切尔诺贝利核事故沉积的<sup>137</sup>Cs。放射性粉尘中<sup>137</sup>Cs除了直接危害外,还通过污染环境及食物链运转方式污染食品,危害人类的健康,所以检测环境中的<sup>137</sup>Cs在环境评价中具有重要作用。

环境中放射性核素的定性和定量检测主要辐射能谱检测和ICP-MS检测。<sup>137</sup>Cs有较强的 $\gamma$ 射线,适合前处理简单、方法灵敏的 $\gamma$ 能谱仪法检测。而 $\gamma$ 能谱仪等高精度检测装置很难做到快速便捷检测<sup>[4]</sup>。ICP-MS测量检测灵敏度很高,但是对放射性较强的<sup>137</sup>Cs检测过程复杂,易造成人员放射性伤害,难以满足核事故应急中放射性粉尘检测的需求。

激光诱导击穿光谱(LIBS)是近几十年兴起的一种新型发射光谱分析技术,LIBS具有无需样品制备、同时检测多种元素、测量时间短、能够对各种形态的样品进行分析、设备价廉易于操作、能够进行遥测等优点。LIBS技术被广泛地应用到农业<sup>[5-6]</sup>、工业<sup>[7-10]</sup>、水土污染检测<sup>[11-13]</sup>、空间开发<sup>[14]</sup>等领域。国外学者将LIBS测量技术应用于核电工业<sup>[15-19]</sup>,如:核材料检测等。本文旨在探索一种环境中核素检测的快速方法,通过共线双脉冲LIBS的设计提高光谱信号的信噪比和检测的灵敏度,为核事故应急中放射性粉尘核素检测提供技术支持。

## 2 试验材料与方法

### 2.1 实验装置

采用共线双脉冲激光诱导击穿光谱(DP-LIBS)技术实验装置方案如图1所示图中TC为温度控制器;FL为聚焦透镜;KDP为磷酸二氢钾晶体;DG为数字延时脉冲发生器;PC为计算机;DCM为双镀膜镜。两台调Q Nd:YAG激光器,工作波长为1064 nm,脉冲半峰全宽(FWHM)为6~7 ns,激光能量为150 mJ可调,两台激光器的重复频率为0.1~20 Hz。另一台激光器通过倍频晶体将激光器的波长1064 nm倍频为532 nm。实验过程中采用1064 nm和532 nm激光器的能量都为35 mJ,频率为1 Hz。采用532 nm激光发出的激光垂直于样品表面,激光与样品相互作用产生等离子体;延时一段时间,1064 nm的激光器发出的激光与等离子体相互作用,对等离子体再次激发,形成了由原子、离子、电子等组成的等离子体。在激光脉冲作用结束后,高温、高密度的等离子体随延时而降低,等离子体不断扩散。在等离子体冷却的过程中,处于原子和离子激发

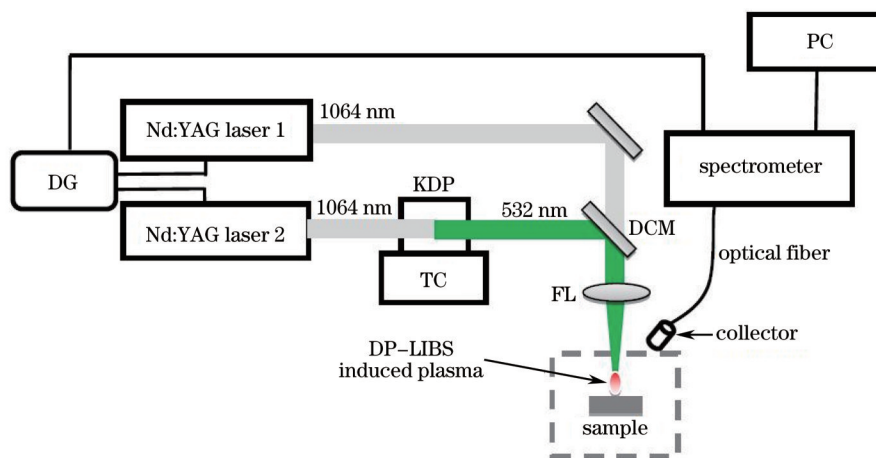


图1 共线 DP-LIBS 实验装置方案

Fig.1 Schematic setup of the DP-LIBS experimental system

态的电子向低能级跃迁,在跃迁的过程中会发射特定波长的特征光谱,样品的特征光谱信号通过收集器收集并耦合至光纤,传输至光谱仪进行分光 and 探测,最后通过光谱分析软件进行分析。从其特征光谱的位置可以判断样品中含有元素的种类,从其光谱强度可以反演对应元素的浓度,即进行定性和定量分析。采用数字延时脉冲发生器(美国 Stanford Research Systems: DG645)来控制两台激光器和光谱仪。

## 2.2 试验样品

为了验证前述 DP-LIBS 系统的实验结果,本实验采用石墨炉原子吸收分光光度计(WFX-200,北京瑞利)对样品进行检测。作为在元素检测方面已经较为成熟的方法,样品经过适当的前处理后,石墨炉原子分光光度法可以较为稳定的检测样品中特定元素的含量。本实验采用的试验仪器对元素铯的检出线为 1 ng/g。

根据标准<sup>[20]</sup>对样品进行前处理。因为本实验样品都为植物叶片组织与国标中矿石的成分与质地都略有不同,所以将干燥温度设置为 80 °C,使用 10~15 mL 的酸液(硝酸:盐酸体积比为 1:2)组成进行消解,并且用 2 mL 硝酸钾溶液(50g/L)、2 mL 硝酸、48 mL 水复溶,配置标准液的同时每个容量瓶(100 mL)还要加入 2 mL 硝酸及 2 mL 硝酸钾溶液(50 g/L)。

因为 Cs 元素的波长和解离能低的特点,使用石墨炉原子吸收分光光度计测量 Cs 含量的研究相对较少,本实验将仪器参数调整至如表 1 所示,Cs 测量方式为峰面积测量,波长为 852.1 nm,狭缝为 0.4 nm,最终确定了 Cs 元素的最佳测量参数。将机器预热 120 min 后,对一系列标准溶液进行测量,绘制成标准曲线,之后对配备的样品溶液进行测量。

表 1 石墨炉分光光度计参数

Table 1 Parameters of graphite furnace atomic absorption spectrometry

Steps	Temperatures /°C	Temperature rising time /s	Holding time /s	Readout /s	Flow /(mL/min)
1	110	20	10	-	-
2	750	10	20	7	-
3	2500	10	5	0	0
4	2700	1	4	-	-

## 2.3 样品处理

本实验检测的核素 Cs 来源于非放射性 CsCl(沪试,产品编号:20014216)作为实验试剂。将之与一级水配置成 20 μmol/L 的盐溶液。选择绿化灌木红叶石楠和山茶的顶端叶片,用依次经过酸洗、一级水润洗过的毛笔蘸取 CsCl 盐溶液涂抹在叶片上。低浓度、中浓度、高浓度实验组分别涂抹了一遍、两遍和三遍的叶片,10 天后用手术剪将实验叶片剪下,即可直接在共线双脉冲激光诱导击穿光谱系统上检测。对于压片样品将叶片 110 °C 杀青 0.5 h,80 °C 干燥至恒重,液氮研磨成粉末状,在直径为 13 mm 的模具中,以 20 个大气压的压力压制 2 min 成饼。

## 3 结果与分析

### 3.1 LIBS 系统参数的优化及定量分析

#### 3.1.1 SP-LIBS 与 DP-LIBS 实验对比

在 DP-LIBS 实验过程中两束激光能量都为 35 mJ,单脉冲激光诱导击穿光谱(SP-LIBS)的激光能量为 70 mJ。对于 DP-LIBS 第二束激光对第一束激光产生的等离子体再次激发,所以本文采用第二束激光脉冲作为时间参考。SP-LIBS 和 DP-LIBS 激光光谱对比如图 2 所示,其中两激光脉冲间隔为 3.8 μs,采集延时为 2 μs,采集门宽为 1 ms,累加次数为 20 次。其中图 2 为 840~930 nm 波段的光谱,对于 SP-LIBS 一些谱线淹没在背景之下或者没有被激发出来,采用 DP-LIBS 可以激发或者大大提高光谱强度。例如图 2 中谱线 CsI: 852.1 nm,谱线强度从 SP-LIBS 的 14628 增大到 36853;CaI:866.2 在 SP-LIBS 没有激发出来,而采用 DP-LIBS 则激发出信噪比较好的谱线。这是由于采用 DP-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。

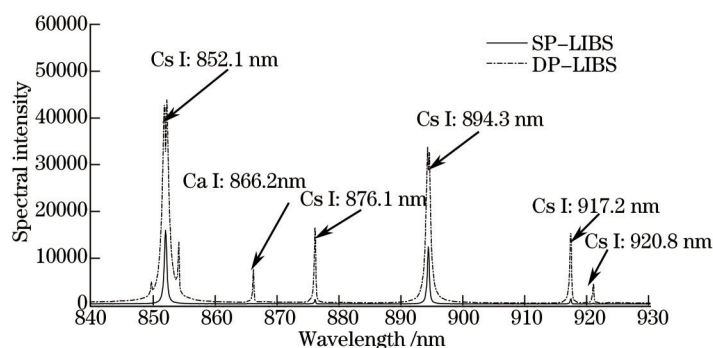


图2 SP-LIBS 与 DP-LIBS 光谱图

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

### 3.1.2 采集延时优化

当激光与样品相互作用时,由于韧致辐射,首先产生的时连续光谱,随着等离子体的不断膨胀和冷却,等离子体开始发射离子光谱和原子光谱。图3是光谱信号随采集延时的变化,等离子体初期连续光谱的影响,原子线 CsI:894.3 nm 的光谱强度的变化是先增强,到 2.0  $\mu\text{s}$  时光谱信号最强,然后连续减弱,直到光谱信号消失,优化后的 DP-LIBS 采集延时为 2.0  $\mu\text{s}$ 。

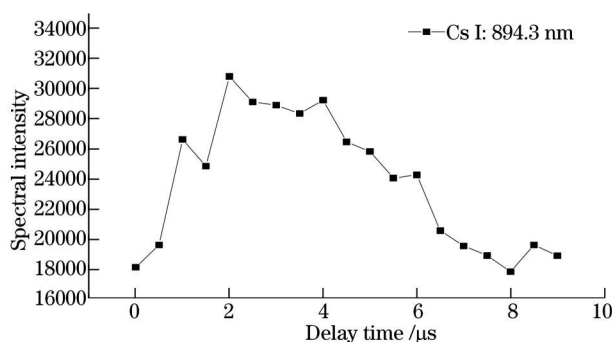


图3 信号强度与采集延时关系

Fig.3 Spectral intensity vary as a function of delay time

### 3.1.3 两激光脉冲激光的优化

在共线双脉冲激光诱导击穿光谱的试验中,两激光脉冲时间间隔是研究 DP-LIBS 的重要参数,本文研究从 0~50  $\mu\text{s}$ ,采集延时为 2.0  $\mu\text{s}$ ,采集门宽为 1ms,每次光谱平均 20 次,DP-LIBS 的信号强度随两脉冲间隔的变化如图 4 所示,采用原子线 CsI: 894.3 nm 作为分析线,从图 4 中可以发现光谱强度最大值为 3.8  $\mu\text{s}$ ,从 0~3.8  $\mu\text{s}$  谱线强度随两脉冲间隔迅速线性增加,从 3.8  $\mu\text{s}$  至 30  $\mu\text{s}$  谱线强度随两脉冲间隔呈缓慢较小,30  $\mu\text{s}$  至 50  $\mu\text{s}$ ,谱线强度变化不明显。3.8  $\mu\text{s}$  的光谱信号强度是 0  $\mu\text{s}$  处信号强度的 6 倍左右。所以本实验采用的两激光脉冲间隔为 3.8  $\mu\text{s}$ 。

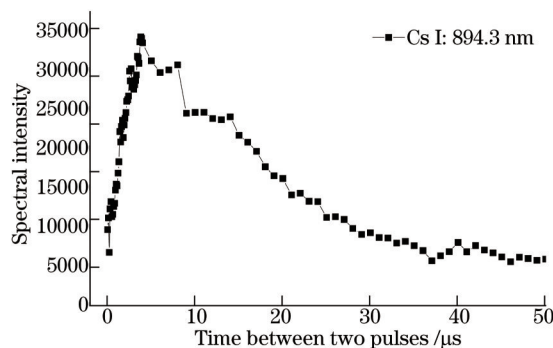


图4 光谱强度与两脉冲间隔关系

Fig.4 Relationship between line intensities and time between two pulses

### 3.1.4 定量分析

对七个实验样品进行压饼,实验设置为:采集延时为 2.0  $\mu\text{s}$ ,两脉冲间隔为 3.8  $\mu\text{s}$ ,每个光谱图平均 50 次,

采用共线双脉冲激光诱导击穿光谱进行定量分析时,选用干扰小,相对较强的谱线作为分析线,本文采用的分析线为 CsI: 894.3 nm 作为分析线,得到的定标曲线如图 5 中所示,其中横坐标是浓度,采用石墨炉原子吸收分光光度计测量,纵坐标是分析线 CsI: 894.3 nm 对应强度。可以看出,Cs 的拟合曲线的相关指数  $R^2$  为 0.91,从拟合曲线点来看,浓度最低时偏离拟合曲线最大,这是由于 Cs 浓度太低导致光谱信号的信噪比差引起的。

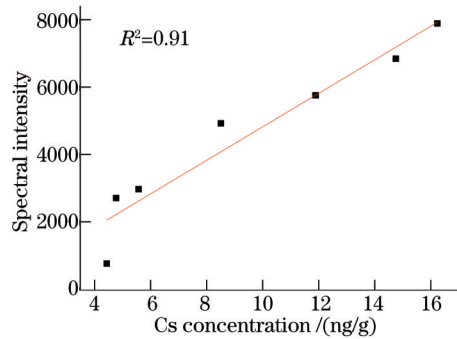


图5 Cs定量分析曲线

Fig.5 Calibration curve of Cs

### 3.2 红叶石楠叶片 Cs 直接检测

将不同剂量 Cs 处理的红叶石楠叶片直接采用共线双脉冲激光诱导击穿光谱系统对样品进行检测如图 6,采集的发射光谱如图 7(a)所示。

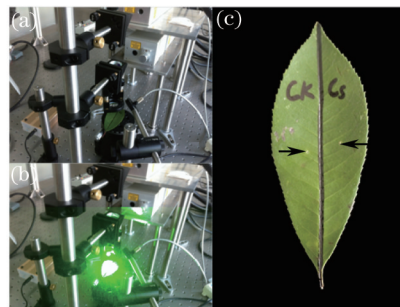


图6 红叶石楠叶片的检测试验。(a) DP-LIBS装置;(b)激光烧蚀瞬间;(c)箭头所指白点为烧蚀点

Fig.6 Inspection test of photiniaxfraseri. (a) DP-LIBS experimental system; (b) transient of laser ablation;

(c) ablation points is indicated rows

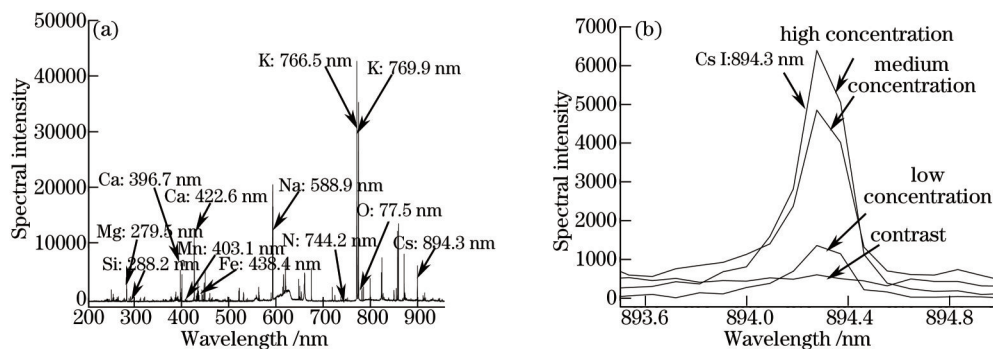


图7 叶片 DP-LIBS 光谱。(a) 200~900 nm 光谱图;(b) 不同浓度下的 Cs I: 894.3 nm 谱线

Fig.7 DP-LIBS spectra of leaf. (a) Spectrum from 200 nm to 900 nm;

(b) spectral Line Cs I: 894.3 nm at different concentrations

通过对光谱进行归属,在 200~900 nm 波段的范围内可以采集到 N、K、P、Ca、Fe、Mg、Mn、Na、Al、Si 等元素的发射谱线,同时还采集到微量元素 Cs 的发射谱线:Cs I: 894.3nm,对微量元素 Cs 进行有效检测如图 7 (b)所示,通过分析线 Cs I: 894.3 nm 建立定标曲线如图 8 所示。两者的拟合系数  $R^2$  为 0.73,原子吸收法和 DP-LIBS 两者检测结果具有好的一致性,但是相对于样品压饼后建立的曲线,直接进行叶片中的 Cs 的拟合系数较差,这主要是由于直接进行检测受到叶面平整度,叶片水分等因素的影响较多,采集的光谱信号相对不稳定,所以定量精度不高。

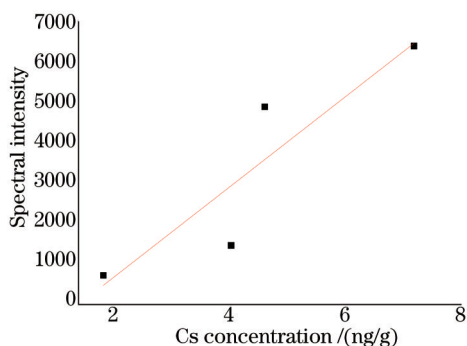


图8 DP-LIBS直接测量红叶石楠叶片Cs的定量分析曲线

Fig.8 Calibration curve of Cs concentrations of Photinia xfraseri using by direct detecting

## 4 结 论

共线双脉冲激光诱导击穿光谱相对于单脉冲提高了光谱强度,光谱信号强度在采集延时为 $2.0\ \mu\text{s}$ ,两脉冲间隔为 $3.8\ \mu\text{s}$ 时最强,对红叶石楠叶片进行压片处理,并进行定量分析,拟合系数为0.91。另外采用共线DP-LIBS对红叶石楠叶片进行直接检测,建立定标曲线,拟合系数为0.73。相对于压片处理过建立曲线,拟合系数较差,下一步将优化实验条件和定量分析模型,提高直接测量叶片中Cs含量的精度。

## 参 考 文 献

- Han Guijun, Li Wei, Fu Hongli, *et al.*. An ensemble estimation of impact times and strength of Fukushima nuclear pollution to the east coast of China and the west coast of America[J]. Science China: Earth Sciences, 2013, 43(57): 831-835.  
韩桂军, 李 威, 付红丽, 等. 日本福岛核污染对中国和美国近海影响的集合统计预测[J]. 中国科学: 地球科学, 2013, 43(57): 831-835.
- Qiao Fangli, Wang Guansuo, Zhao Wei, *et al.*. Predicting the spread of nuclear radiation from the damaged Fukushima Nuclear Power Plant[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(12): 887-894.  
乔方利, 王关锁, 赵 伟, 等. 2011年3月日本福岛核泄漏物质运输扩散路径的情景模拟和预测[J]. 科学通报, 2011, 56(12): 887-894.
- Unterweger M P. Half-life measurements at the national institute of standards and technology[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2002, 56(1-2): 125-130.
- Liu Jun, Feng Yanjun. Absorbable particulates detecting instrument based on  $\beta$ -ray absorption method, instrument technique and sensor[J]. 2011, (9): 39-41.  
刘 军, 冯艳君. 基于 $\beta$ 射线吸收法的可吸入颗粒物检测仪[J]. 仪表技术与传感器, 2011, (9): 39-41.
- 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.
- 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.
- G Hubmer, R Kitaberger, K Morwald. Application of LIBS to the in-line process control of liquid high-alloy steel under pressure[J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(2): 219-224.
- J Gruber, J Heitz, N Arnold, *et al.*. In situ analysis of metal melts in metallurgic vacuum devices by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 2004, 58(4): 457-462.
- 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): 0130002.  
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): 0130002.
- 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: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 685-693.
- F Capitelli, F Colao, M R Provenzano, *et al.*. Determination of heavy metals in soils by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Geoderma, 2002, 106(1): 45-62.

- 12 P Fichet, M Tabarant, B Salle, *et al.*. Comparisons between LIBS and ICP/ OES[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 385(2): 338-344.
- 13 Rosalie A Multari, Leeann E Foster, David A Cremers, *et al.*. Effect of sampling geometry on elemental emissions in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 1996, 50(12): 1483-1499.
- 14 Lanza Nina L, Wiens Roger C, Clegg Samuel M, *et al.*. Calibrating the ChemCam laser- induced breakdown spectroscopy instrument for carbonate minerals on Mars[J]. *Appl Opt*, 2010, 49(13): C211-C217.
- 15 M Z Martina, S Allmana, D J Brice, *et al.*. Exploring laser- induced breakdown spectroscopy for nuclear materials analysis and in-situ applications[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011,74(75): 177-183.
- 16 M Tampo, M Miyabe, K Akaoka, *et al.*. Enhancement of intensity in microwave- assisted laser- induced breakdown spectroscopy for remote analysis of nuclear fuel recycling[J]. *J Anal At Spectrom*, 2014, 29(5): 886-892.
- 17 R Hai, N Farid, D Y Zhao, *et al.*. Laser- induced breakdown spectroscopic characterization of impurity deposition on the first wall of a magnetic confined fusion device: experimental advanced superconducting tokamak[J]. *Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 87: 147-152.
- 18 R Hai, C Li, H B Wang, *et al.*. Characterization of Li deposition on the firstwall of EAST using laser- induced breakdown spectroscopy[J]. *J Nucl Mater*, 2013, 438(s): S1168 - S1171.
- 19 Q Xiao, A Huber, G Sergienko, *et al.*. Application of laser- induced breakdown spectroscopy for characterization of material deposits and tritium retention in fusion devices[J]. *Fusion Eng Des*, 2013, 88(9-10): 1813-1817.
- 20 General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. *Chemical Analysis of Lithium Ore, Rubidium Ore and Cesium Ore*[S]. GB/T 17413.3-2010. Beijing: Standards Press of China, 2011. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 锂矿石、铷矿石、铯矿石化学分析方法[S]. GB/T 17413.3-2010. 北京: 中国标准出版社, 2011.

栏目编辑: 何卓铭