

# 氧化钷替代物的 LIBS 实验条件优化

刘晓琳\*, 高智星, 隋洪志

中国原子能科学研究院, 北京 102413

**摘要** 为将 LIBS 技术应用于核材料的监测分析, 采用波长为 1064 nm 的脉冲激光诱导产生等离子体光谱, 利用多通道光栅光谱仪完成光信号的探测, 系统研究了不同实验参数对光谱特性的影响。选用氧化铈的特征谱线 Ce I 500.91 nm、Ce II 446.02 nm 进行分析。实验结果表明: 靶点位置、激光聚焦位置到透镜的距离、激发能量及延迟时间对氧化铈 LIBS 信号均有较大影响。通过优化各实验参数可以获得较高的光谱强度和较高的信背比, 确定了 LIBS 技术用于氧化铈分析的最佳实验条件, 为后续进一步开展氧化钷成分分析提供了数据参考。

**关键词** 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 氧化钷; 氧化铈; 核材料; 核保障

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.121408

## Experimental Condition Optimization for Plutonium Oxide Surrogate by LIBS

Liu Xiaolin, Gao Zhixing, Sui Hongzhi

China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

**Abstract** In order to apply laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) into the monitoring and analysis of nuclear materials, we use pulsed laser with wavelength of 1064 nm to induce the plasma spectrum in the experiment, detect the optical signal using multi-channel grating spectrometer, and study the effects of different experimental parameters on the spectral property. The characteristic spectral lines Ce I 500.91 nm and Ce II 446.02 nm are chosen for analysis. The experimental results show that the experimental parameters such as the target position, the distance of the focusing lens to the samples, the excitation energy and the delay time have great influence on the LIBS signal of cerium oxide. High spectral intensity and signal-background ratio are obtained by the optimization of these experimental parameters, and the optimum experimental conditions for the analysis of cerium oxide by LIBS technology are determined, which provide some data reference for the future study of component analysis of plutonium oxide.

**Key words** spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; plutonium oxide; cerium oxide; nuclear material; nuclear safeguard

**OCIS codes** 140.3440; 300.6365; 310.6188

## 1 引言

钷是一种重要的裂变材料, 具有重要的军事用途。钷具有极强的化学毒性, 因此, 发展快速、灵敏的含钷物料的在线监测技术, 实现对钷及其化合物的快速远程探测, 具有重要意义。

目前常用的含钷物料的测量方法主要有电感耦合等离子体质谱法<sup>[1]</sup>、多接收电感耦合等离子体质谱法<sup>[2]</sup>等化学分析方法, 以及符合中子测量法<sup>[3]</sup>、中子多重性测量法<sup>[4]</sup>等非破坏性分析方法。其中: 电

感耦合等离子体质谱法等化学方法的测量灵敏度高, 但需要对样品进行预处理, 所需时间较长; 中子测量法虽然可实现对样品的非破坏性整体测量, 但分析周期较长, 且在高放射性的测量环境下, 来自其他核素的中子和伽马射线会在一定程度上对测量结果造成干扰, 且测量准确度比传统的化学分析方法低。近年来, 由于激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术可实现在线实时或原位测量, 且具有适用于远程及恶劣环境条件下的测量等优势, 已在各个领域得到了广泛应用<sup>[5-8]</sup>, 并已被国际原子能机构和一些国家研

收稿日期: 2018-06-05; 修回日期: 2018-07-04; 录用日期: 2018-07-11

\* E-mail: XLLiu1989@126.com

究机构用于核保障领域<sup>[9-10]</sup>。

LIBS 技术采用高能激光脉冲直接轰击样品表面,使样品表面微量物质气化、电离、激发,从而形成高温、高能态的等离子体,然后对等离子体发射的光谱进行物质成分分析<sup>[9-10]</sup>的一种技术。与传统的化学方法相比,LIBS 技术可以实现对样品的直接检测分析,省去了复杂的预处理步骤,缩短了检测时间,使现场检测成为可能。与非破坏性分析方法相比,LIBS 技术避免了其他核素射线的干扰<sup>[11]</sup>,并且可实现远程快速在线检测。目前,国外已经展开了采用 LIBS 技术对含铀物料进行检测分析的相关研究。Barefield 等<sup>[12]</sup>针对包含铀的混合铀系氧化物样品进行了 LIBS 及谱线的初步分析研究;Smith 等<sup>[13]</sup>采用高分辨率光谱仪开展了有关铀同位素的测量分析。为了获取含铀的稀土硼硅酸玻璃产品生产及废物处置系统中铀的供给量,Zheng 等<sup>[14]</sup>采用 LIBS 技术针对氧化铀替代物开展了激光诱导测量铀的可行性分析。

考虑到氧化铀的化学毒性,本课题组选取其替

代物——氧化铈开展测量参数的优化工作,分析了靶点位置、激光聚焦位置到透镜的距离、激发能量及延迟时间对光谱测量的影响,并给出了最佳的实验条件。

## 2 实验系统

实验所用 LIBS 系统示意图如图 1 所示,该系统主要由二极管抽运的铷玻璃激光器和多通道光纤光谱仪构成。实验中采用的光源为二极管抽运风冷型激光器(Lapa-80 型,镭宝光电技术有限公司,中国),激光波长为 1064 nm,脉宽为 10 ns,最大重复频率为 20 Hz,最大输出脉冲能量为 80 mJ,能量波动范围在 1% 以内。实验所用八通道光纤光谱仪(AvaSpec-2048 型,Avantes 公司,荷兰)采用 2048 pixel 的电荷耦合元件阵列开展光谱分析,各通道的探测波长范围分别为 200~320 nm、318~420 nm、417~505 nm、500~565 nm、560~670 nm、665~750 nm、745~925 nm、920~1070 nm,光学分辨率为 0.1 nm(半峰全宽)。

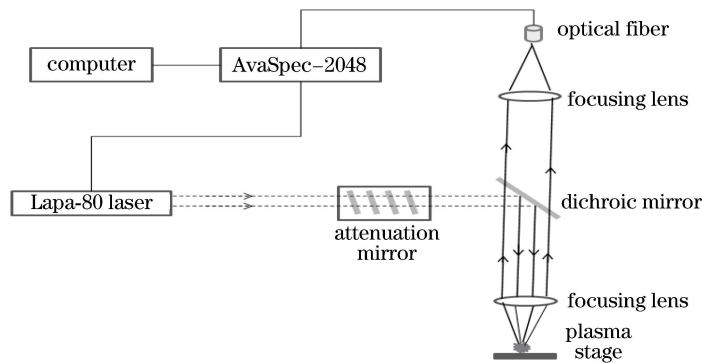


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of LIBS experimental device

实验装置光路如图 1 所示,激光器输出的 1064 nm 激光脉冲通过衰减片进行调节,经直径为 50 mm 的介质膜反射镜反射后,再经焦距为 100 mm 的聚焦透镜会聚于固定在支架上的样品表面,样品在强激光的作用下产生等离子体。样品表面的等离子体经由焦距为 100 mm 的成像透镜和聚焦透镜后,会聚在光纤端面,再经光纤耦合传输进入光谱仪中进行光谱分析。由于实验所用反射镜在 1024~1150 nm 波段的反射率大于 98%,在 400~900 nm 波段的光学透过率大于 85%。因此,聚焦透镜收集的等离子体闪光通过此宽带反射镜后可对散射激光进行滤波。

实验系统采用激光器触发光谱仪的采样方式,

整套系统以激光器内部触发时钟为基准,激光器 Q 开关的触发延时预设值为 240  $\mu$ s。在激光器输出 Q 开关触发信号的同时,时钟输出触发信号至光谱仪开始采集等离子体闪光信号。后续要讨论的延时是指光谱仪快门动作时间相对于激光器 Q 开关动作时间的延时,可在光谱仪配套软件中进行设置。

实验选用江西科泰新材料有限公司的二氧化铈固体压片样品,其主要成分为  $\text{CeO}_2$ ,纯度大于 99.99%。

## 3 实验与结果分析

### 3.1 特征谱线的选取

由于稀土元素具有较多的发射谱线,因此选择

合适的谱线作为定量回归模型的特征变量对于结果的准确性具有重要意义。目前,分析谱线的选取主要依赖于经验,通常情况下应遵循下述基本原则<sup>[15]</sup>:1) 避免附近有干扰谱线的影响;2) 避免自吸收严重的情形;3) 尽量减小基体效应的影响。结合原子光谱数据库和 Kuruca 数据库,通过判断发射谱线的波形,在剔除受临近谱线干扰严重的谱线后,选取铈的特征谱线为 Ce I 500.91 nm、Ce II 446.02 nm,如图 2 所示。

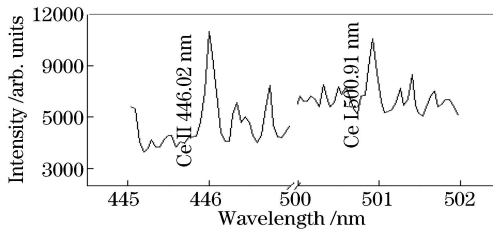


图 2 氧化铈样品的 LIBS 光谱

Fig. 2 LIBS spectrogram of cerium oxide sample

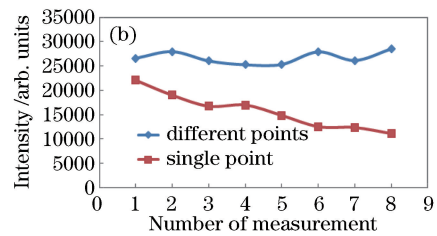
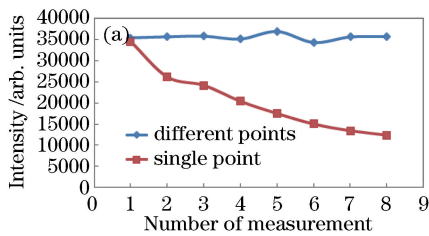


图 3 靶点位置对 LIBS 信号强度的影响。(a) Ce II 446.02 nm;(b) Ce I 500.91 nm

Fig. 3 Effects of target location on LIBS signal intensity. (a) Ce II 446.02 nm; (b) Ce I 500.91 nm

### 3.3 激光聚焦位置对光谱信号的影响

将样品表面到透镜焦平面的距离用透镜焦平面位置(LFPP)表示<sup>[16]</sup>,并设定 LFPP 刚好在样品表面时的值为 0,在样品内部时为负,在样品前方时为正。在实验中,通过移动放置样品的支架位置来实现透镜到样品表面距离的改变。

### 3.2 靶点对光谱信号的影响

在研究靶点位置对 LIBS 信号的影响时,设定激光能量约为 20 mJ,激光频率为 1 Hz,采集门宽为 1.05 ms,探测延迟为 1.5  $\mu$ s。采用单点烧蚀与不同点烧蚀两种测量模式,每种模式下各进行多次测量,每次测量选取 50 幅光谱图进行数据分析。实验所得光谱信号强度与测量次数之间的关系如图 3 所示。

由图 3 可见,靶点位置的选取对固体样品 LIBS 信号强度有一定影响:当激光脉冲连续照射同一靶点位置时,随着测量次数增加,光谱信号强度逐渐降低;当激光脉冲每次均照射到不同的靶点位置时,光谱信号强度的变化不大,信号稳定性有所提高。因此,在采用 LIBS 技术进行检测分析时,为保证测量数据的稳定性,应使每次测量都照射到新的测量靶点处,以降低样品局部烧蚀对实验结果的影响,减少误差来源。

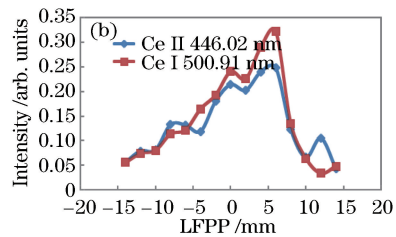
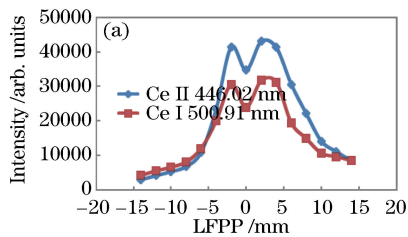


图 4 氧化铈原子与离子谱线的信号强度、相对标准偏差 RSD 随 LFPP 的变化。(a)信号强度随 LFPP 的变换;  
(b)相对标准偏差 RSD 随 LFPP 的变化

Fig. 4 Variations of signal intensity and relative standard deviation of atomic and ionic spectra lines of cerium oxide with LFPP. (a) Variation of signal intensity with LFPP; (b) variation of relative standard deviation with LFPP

由图 4(a)可见,无论是原子谱线还是离子谱线,其信号强度均具有相同的变化趋势:当 LFPP 绝

对值较大时,激光聚焦光斑面积大,激光功率密度小,因而烧蚀样品的原子化和电离率较低,导致谱线

的强度较低;当 LFPP 的绝对值较小时,激光聚焦光斑面积小,激光功率密度大,烧蚀的样品质量偏大,光谱信号强度有所增加。在连续辐照条件下,当激光的聚焦点在样品表面前方时,后续激光脉冲以一定的概率击中扩散在空气中的样品颗粒,发生气溶胶击穿,从而在一定程度上降低了激光激发铈原子的密度,导致信号强度降低。

激光的聚焦位置不仅对光谱信号强度有很大影响,还对信号的稳定性有很大影响。如图 4(b)所示,谱线强度的 RSD 随 LFPP 的变化趋势与谱线强度的变化趋势类似。当 LFPP 为 6 mm 时,激光聚焦点在样品表面的前方时,激光烧蚀样品而产生的物质扩散至环境空气中形成气溶胶,后续激光脉冲辐照样品过程中会受到气溶胶中颗粒物散射甚至击穿的影响,导致信号强度波动较大,RSD 偏高。随着 LFPP 继续增加,激光烧蚀光斑相对较大,信号相对偏差有所降低。通过实验数据分析可知,在后续实验中可采用多次累加求平均等方法来提高信号的稳定性。

由此可见,等离子体的形成会受空气等多种因

素的综合影响,最佳的取样位置不一定是透镜的焦点恰巧位于样品表面,具体的测量焦距需要根据情况选定。LFPP 为  $-2$  mm 时能避免空气波动、气溶胶颗粒物等的影响,具有相对较高的信号强度及较低的相对偏差。

### 3.4 激发能量对光谱信号的影响

在研究脉冲激光能量对 LIBS 信号强度的影响时,若所选能量较低,激光聚焦点的激光功率密度达不到待分析元素的击穿阈值,就会无法实现对待分析元素的检测;若所选能量较高,就会很容易使待分析特征谱线的信号强度超过光谱仪量程,导致谱线严重饱和而出现平顶现象,且当脉冲能量超过空气击穿阈值时,会引起空气的电离击穿,降低待分析元素的探测灵敏度<sup>[17]</sup>。由此可见,选取适当的脉冲激光能量对提高实验结果的精确度具有重要意义。

图 5 中给出了不同激光脉冲能量下光谱信号强度、信背比(SBR)的变化。实验中设定采集门宽为 1.05 ms,探测时间为  $1.5 \mu\text{s}$ ,在 5~50 mJ 范围内改变激光脉冲能量,测量间隔为 5 mJ。

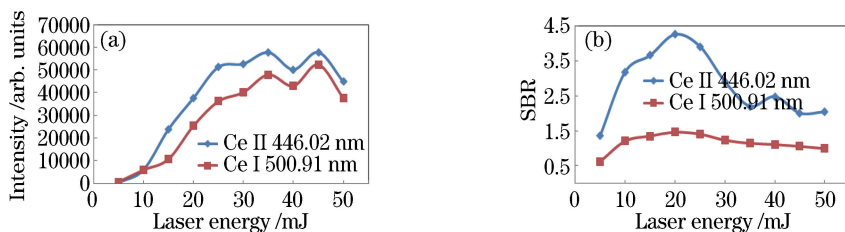


图 5 (a) 光谱信号强度、(b) SBR 随脉冲能量的变化

Fig. 5 Variations of (a) spectral signal intensity and (b) SBR with laser energy

由图 5(a)可以看出:随着脉冲能量增加,信号强度基本呈线性增加;但当脉冲能量增至 35 mJ 时,特征谱线 Ce II 446.02 nm 出现了饱和现象,且随着能量增加,谱线出现了严重的平顶现象;同样,随着脉冲能量增加,Ce I 500.91 nm 谱线也逐渐出现了饱和现象。由 SBR 曲线可见,在相同的实验条件下,SBR 随激光能量增大而呈现先增加后降低的趋势,其峰值出现在脉冲能量为 20 mJ 处。可见,从提高 SBR 的角度出发,实验中无需再选用较高的脉冲能量,这在一定程度上也降低了实验系统对光源的要求。因此,本实验装置中激光器的最佳脉冲能量设置为 20 mJ。

### 3.5 延迟时间对光谱信号的影响

在激光等离子体形成初期,由于韧致辐射等机制会形成较强的连续本底,使得大多数元素的特征谱线被淹没。随着时间的推移,等离子体迅速冷却,

连续本底强度快速衰减,其降低的速度较原子或离子特征线状谱线强度下降得更快,使得元素的线状谱线逐渐显现出来,SBR 也逐渐增大,但随着延迟时间增加,SBR 逐渐降低。由此可见,选择合适的激光延迟能有效提高光谱信号强度,减小背景连续本底的干扰,提高测量的可靠性。

实验中设定脉冲能量为 20 mJ,采集门宽为 1.05 ms,设定延迟为  $1.5 \mu\text{s}$ ,变化间隔为  $0.5 \mu\text{s}$ 。由图 6 所示实验结果可见,随着延迟时间增加,谱线强度与连续本底信号均呈下降趋势,特征谱线 Ce II 446.02 nm、Ce I 500.91 nm 的 SBR 分别在  $2 \mu\text{s}$ 、 $3 \mu\text{s}$  时达到最大值,但随着延时进一步增加,原子或离子谱线强度相对于连续本底信号强度降低得更快,从而导致 SBR 逐渐下降。因此,实验中选取  $2 \mu\text{s}$ 、 $3 \mu\text{s}$  作为最优探测延迟可获得较高的信号强度与 SBR。

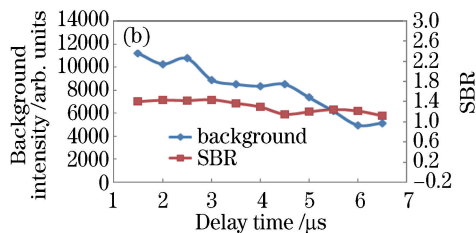
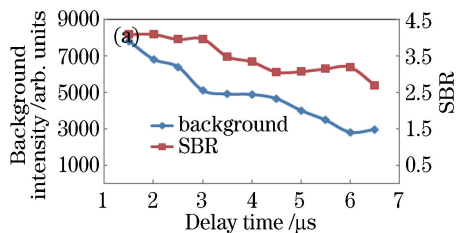


图6 连续本底、SBR随延迟时间的变化。(a) Ce II 446.02 nm;(b) Ce I 500.91 nm

Fig. 6 Variations of continuous background and SBR with delay time. (a) Ce II 446.02 nm; (b) Ce I 500.91 nm

将氧化铈固体样品与合金铝(GBW02238型,北京航空材料研究院,贵航集团安吉铸造厂)进行实验比对。可以发现,在相同的实验条件下,脉冲激光激发氧化铈固体样品表面会产生相对于合金铝样品更为明亮的火花。由图7所示的实验结果可以看出:随着延迟时间增加,合金铝的连续本底信号在3  $\mu$ s时出现大幅衰减,SBR达到最大值;但对于氧化铈固体样品而言,随着延迟时间增加,连续本底的衰减趋势趋于缓慢,这可能是由于稀土元素具有更为复杂的发射光谱。本课题组将在后续研究中开展相关工作。

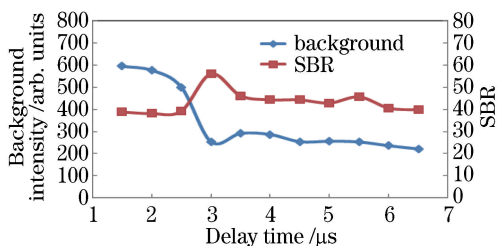


图7 连续本底、SBR随延迟时间的变化(Al I 394.4 nm)

Fig. 7 Variations of continuous background and SBR with delay time (Al I 394.4 nm)

## 4 结 论

本课题组采用二极管抽运风冷系统激光器和多通道光栅光谱仪建立了氧化铈替代物的LIBS分析实验平台。基于实验装置系统地分析靶点位置、激光聚焦位置到透镜的距离、激发能量及延迟时间等实验参数对光谱特性的影响。实验结果表明:采用激光光束照射样品的不同靶点位置,会降低因样品局部烧蚀而造成的数据波动;当激光光束聚焦于样品表面前方2 mm处时,具有较强的光谱信号与较低的RSD;当激光能量为20 mJ,探测延迟分别为2  $\mu$ s、3  $\mu$ s时,特征谱线Ce I 500.91 nm、Ce II 446.02 nm可获得较高的信号强度与SBR。后续工作中将进一步开展有关氧化铈的LIBS监测分析实验研究。

## 参 考 文 献

- [1] Zhou G Q, Zhu F R, Zhang Z B, *et al.* Determination of ultra-trace plutonium in atmospheric aerosols by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2002, 23(3): 151-155.  
周国庆, 朱凤蓉, 张子斌, 等. 大气气溶胶中超痕量钚的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析[J]. 质谱学报, 2002, 23(3): 151-155.
- [2] Li L L, Li J Y, Zhao Y G, *et al.* Studies on the precise measurement of isotope of trace plutonium in uranium by MC-ICP-MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2009, 30(6): 327-333.  
李力力, 李金英, 赵永刚, 等. 多接收电感耦合等离子体质谱法精确测量铀中痕量钚同位素方法研究[J]. 质谱学报, 2009, 30(6): 327-333.
- [3] Wang X Z, Jia X J, Liu J G, *et al.* Total Pu measurement in material with passive coincidence neutron count [J]. Atomic Energy Science and Technology, 1998, 32(3): 233-238.  
王效忠, 贾向军, 刘建刚, 等. 采用无源符合中子法测量含钚材料[J]. 原子能科学技术, 1998, 32(3): 233-238.
- [4] Meng Y T, Wang X Z, Zhu L Q. Application of neutron measurement technology in nuclear safeguards [J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 2008, 28(4): 707-711.  
蒙延泰, 王效忠, 祝利群. 中子测量技术在核保障中的应用[J]. 核电子学与探测技术, 2008, 28(4): 707-711.
- [5] Xu Q Y, Zhang Y B, Wang H S, *et al.* Detection of trace impurities in uranium using laser induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(3): 0315002.  
徐钦英, 张永彬, 王怀胜, 等. 激光诱导击穿光谱技术检测铀材料中微量杂质元素[J]. 中国激光, 2015, 42(3): 0315002.
- [6] Yang L, Chen Y P, Xu J Q, *et al.* Laser-induced

- breakdown spectroscopy for analysis of liquids [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(10): 100001.
- 杨柳, 陈燕萍, 徐剑秋, 等. 激光诱导击穿光谱在液体样品分析中的应用 [J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(10): 100001.
- [7] Meng D S, Zhao N J, Liu W Q, *et al.* Quantitative measurement of Cr in soil using laser induced breakdown spectroscopy combined with standard addition method [J]. *Chinese Journal of 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.
- [8] Wang Q, Chen X L, Wang J G, *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.
- [9] James E B, Samuel M C, Leon N L, *et al.* Application of laser induced breakdown spectroscopy instrumentation for international safeguards [C]. 51st INMM Annual Meeting, 2010: 1-7.
- [10] Chen S Z, Ali E J, Francois R D, *et al.* Development of laser-induced breakdown spectroscopy technologies for nuclear safeguards and forensic applications [C]. IAEA Symposium on International Safeguards, 2014: 1-7.
- [11] Miyabe M, Oba M, Iimura H, *et al.* Laser ablation absorption spectroscopy for remote analysis of uranium [J]. *Hyperfine Interactions*, 2013, 216(1/2/3): 71-77.
- [12] Barefield J E, Judge E J, Berg J M, *et al.* Analysis and spectral assignments of mixed actinide oxide samples using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied Spectroscopy*, 2013, 67(4): 433-440.
- [13] Smith C A, Martinez M A, Veirs D K, *et al.* Pu-239/Pu-240 isotope ratios determined using high resolution emission spectroscopy in a laser-induced plasma [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57(5): 929-937.
- [14] Zheng H B, Yueh F Y, Miller T, *et al.* Analysis of plutonium oxide surrogate residue using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(9): 968-974.
- [15] Mohamed W T Y. 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]. *Optics & Laser Technology*, 2008, 40(1): 30-38.
- [16] Lin Z X, Li J, Lu J D, *et al.* Influence of lens to samples distance on laser-induced breakdown spectroscopy measurement [J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science Edition)*, 2009, 37(4): 17-20.
- 林兆祥, 李捷, 陆继东, 等. 透镜到样品表面距离对 LIBS 测量的影响 [J]. *华中科技大学学报 (自然科学版)*, 2009, 37(4): 17-20.
- [17] Li W B, Yao M Y, Zheng J H, *et al.* Parameter optimization of LIBS in detecting chromium in smelter soil [J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2013, 35(4): 887-891.
- 黎文兵, 姚明印, 郑建鸿, 等. 激光诱导击穿光谱检测冶炼厂土壤中铬元素系统参数优化研究 [J]. *江西农业大学学报*, 2013, 35(4): 887-891.