

激光诱导击穿光谱在铅堆杂质测量的应用研究

孙兆轩¹, 胡 宸¹, 曾 献¹, 高鑫鑫¹, 张 勇¹, 王 玺^{2*}, 王庆胜³

1. 中广核研究院有限公司 铅铋快堆项目部, 广东 深圳 518000;
2. 国防科技大学 电子对抗学院 脉冲功率激光技术国家重点实验室
先进激光技术安徽省实验室, 安徽 合肥 230037;
3. 中国科学院合肥物质科学研究院, 安徽 合肥 230031)

摘要: 铅基堆被第四代核能系统国际论坛组织评定为有望首个实现商业应用的第四代堆, 铅基堆冷却剂中杂质的存在会严重影响铅反应堆的安全运行。基于此, 文中开展了脉冲激光诱导击穿光谱 (LIBS) 在铅铋合金中杂质测量中的应用研究。研究了激光聚焦位置、激光能量和延迟时间对 Ni 元素光谱信号的影响, 获取了 LIBS 测量铅铋合金中杂质的最佳实验参数。同时使用不同 Ni 含量的实验样品完成了 LIBS 对铅铋合金中 Ni 元素的定量研究, 获得了定量标准曲线, 相关指数 R^2 达到 0.967, 质量含量的探测限为 0.0287%。结果表明: 使用激光诱导击穿光谱技术进行铅铋合金中的杂质测量是可行的。可以推测, LIBS 技术在先进核能领域有比较高的应用研究价值。

关键词: 铅基堆; 杂质测量; 激光诱导击穿光谱 (LIBS); 内标法

中图分类号: O433.4 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20210855

Study on application of laser-induced breakdown spectroscopy in impurity measurement of lead-based reactor

Sun Zhaoxuan¹, Hu Chen¹, Zeng Xian¹, Gao Xinxin¹, Zhang Yong¹, Wang Xi^{2*}, Wang Qingsheng³

1. Department of LBE Fast Reactor Project, China Nuclear Power Technology Research Institute Co., Ltd., Shenzhen 518000, China;
2. Anhui Laboratory of Advanced Laser Technology, State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, Electronic Countermeasure Institute, National University of Defense Technology, Hefei 230037, China;
3. Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Lead-based reactor is rated as the first fourth-generation reactor expected to achieve commercial application by Generation IV International Forum (GIF). The coolant of lead-based fast reactor can corrode metals. The existence of impurities in coolant will affect the safe operation of the lead-based reactor. Under this background, the application of impurity measurement in lead-bismuth alloy with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique was studied. The effects of laser focusing position, laser energy and delay time on Ni elements spectral signal were studied. The optimal experimental parameters for measuring impurities in lead-bismuth alloy with LIBS device were obtained. At the same time, quantitative analysis of Ni element in lead-

收稿日期: 2021-11-16; 修订日期: 2022-01-04

基金项目: 安徽省自然科学基金 (1908085 MF222); 脉冲功率激光技术国家重点实验室开放基金项目 (SKL2019 KF10); 先进激光技术安徽省实验室基金项目 (AHL2021 ZR04)

作者简介: 孙兆轩, 男, 硕士, 主要从事铅基堆杂质测量、核材料辐照后性能检验方面的研究。

通讯作者: 王玺, 男, 助理研究员, 博士, 主要从事激光技术应用方面的研究。

bismuth alloy was performed by employing LIBS technique in the present paper. The coefficients of determination gained by internal standard method is 0.967. The detection limit of mass content is 0.0287%. The results show that it is feasible to use the laser-induced breakdown spectroscopy technique to measure impurities in lead-bismuth alloy. LIBS technique has high application research value in the field of advanced nuclear energy.

Key words: lead-based reactor; impurity measurement; laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); internal standard method

0 引言

以液态铅基合金(比如铅和铅铋合金)为冷却剂的铅基快堆被第四代核能系统国际论坛组织评定为有望首个实现商业应用的四代堆,目前铅基堆的一个主要缺点是对反应堆金属设备造成腐蚀。当钢材料与铅基冷却剂长期接触时,材料中的 Ni、Cr 和 Fe 等元素会溶解于冷却剂中,这些杂质沉积在管壁上,会降低管回路热导率,甚至会造成局部阻塞流道事故,还会增加管壁摩擦力,增加堆芯压降等,严重时会影响反应堆的安全和寿命^[1]。为了避免过多杂质的产生影响反应堆的正常运行,需要有合适的杂质测量方式进行杂质含量的测量,以确保冷却剂中的杂质含量在允许的限值范围内,测量方式应满足以下测量要求:(1)能够定性分析铅铋冷却剂中的杂质元素成分;(2)能够较准确地对杂质的含量进行定量测量;(3)能够实现杂质成分和含量的快速分析;(4)最好能在现场直接对取出的样品进行远程非接触测量。

目前传统分析放射性杂质的手段主要有 X 射线荧光光谱分析(XRFA)、电感耦合等离子体-质谱法(ICP/MS)和中子活化分析(NAA)等方法^[2],这些方法测量的准确度较高,但也有明显的缺点,比如分析耗时长,通常需要特定的热室和设备来处理和分析样品等,国内热室数量少而且放射性材料的运输非常困难,因此需要一种能够实现远程和非接触测量的方法,实现在现场对取出的铅铋冷却剂材料进行杂质含量测量。

激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS),是一种以高能激光作为激发源诱导被测物质产生等离子体的原子发射光谱分析方法,是基于激光与物质相互作用的元素成分和浓度分析的技术。其检测过程是,将极短脉冲高能量的激光束通过聚焦透镜聚焦到待测样品上,诱导样品产生高温高

密度的等离子体,最后对该等离子体辐射的光谱进行分析,特征谱线信号的波长和强度分别代表了物质的元素组成和浓度。LIBS 可以对几乎所有物质形态的样品进行分析,并且在常压下、真空中甚至极端危险的环境下都可以实施。另外,LIBS 设备简单,成本较低,无需对样品加工制备就可以实现远程探测且具有实时分析样品组成成分及含量的能力^[3-5]。由于 LIBS 技术显著的优点,其在各个领域得到了广泛的应用^[6-11],其中包括核领域,如反应堆压力容器的失效鉴定^[12]、核废料检测^[13]和托卡马克除氙^[14]等。

目前国内尚未有开展 LIBS 技术在铅铋合金中进行杂质测量的研究,包括国外也很少见到相关的研究报导,基于此背景,文中创新性地提出使用 LIBS 装置开展铅堆中杂质测量的应用研究,这是国内首次将 LIBS 技术应用在对铅铋合金中杂质的测量。文中通过搭建 LIBS 装置,并对含 Ni 杂质的铅铋合金进行了测试,分析了激光能量、激光聚焦位置和延迟时间对光谱信号的影响,并使用内标法对铅铋合金中 Ni 杂质元素进行了定量分析研究。

1 实验系统

实验搭建的 LIBS 系统示意图见图 1, LIBS 装置基本组成包括激光器和光学系统,所用的激光器为:北京镭宝光电技术有限公司生产的 Dawa-200 型 Q 开关固体脉冲 Nd:YAG 激光器,工作波长为 1064 nm,脉宽为 6.7 ns,工作频率为 20 Hz。最大激光能量为 218 mJ。实验使用的光谱仪为:爱万提斯 6 通道的 AvaSpec-ULS2048 型号光谱仪,采集光纤使用 1 分 6 光纤束,6 通道的详细参数为:

通道 1: UE 光栅(2400 线/mm),波长范围 180~300 nm,平均光谱分辨率 0.09~0.13 nm;

通道 2: UE 光栅(2400 线/mm),波长范围 300~

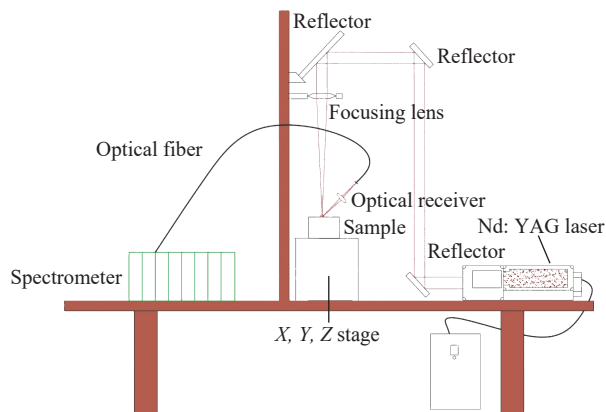


图 1 LIBS 实验系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of LIBS experiment system

405 nm, 平均光谱分辨率 0.09~0.13 nm;

通道 3: VE 光栅 (2400 线/mm), 波长范围 400~489 nm, 平均光谱分辨率 0.09~0.13 nm;

通道 4: VE 光栅 (2400 线/mm), 波长范围 485~557 nm, 平均光谱分辨率 0.09~0.13 nm;

通道 5: VD 光栅 (1800 线/mm), 波长范围 555~670 nm, 平均光谱分辨率 0.10~0.18 nm;

通道 6: NC 光栅 (1200 线/mm), 波长范围 670~870 nm, 平均光谱分辨率 0.14~0.18 nm。

实验光路为: 激光器输出的 1064 nm 的激光脉冲经过多级直径为 300 mm 的介质膜反射镜反射后, 从上而下经过焦距为 100 mm 的聚焦透镜聚焦于样品台上的样品表面, 强激光作用样品表面产生等离子体。等离子体光谱经收光器聚焦后, 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。图 1 和图 2

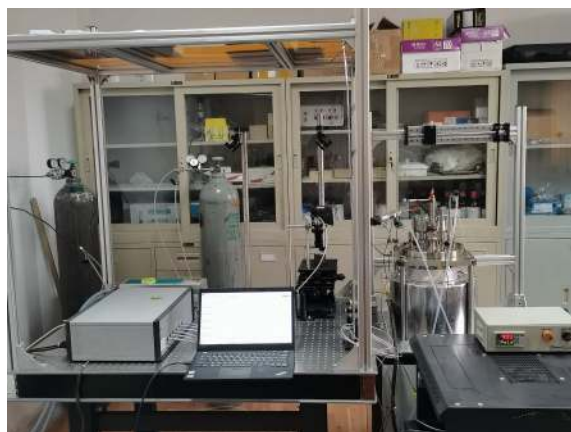


图 2 LIBS 实验系统实物图

Fig.2 The photo of LIBS experiment system

分别是是试验系统的示意图和现场实物图。

实验选用的样品为含 Ni 杂质铅铋合金, 其中 Pb 的质量分数在 44%~45% 之间, Ni 的含量根据 ICP-MS 测出, 分别为: 0.063 5%, 0.094 5%, 0.057 4%, 0.14%, 0.002 1%, 0.028 3%, 0.021%, 其余成分为 Bi。样品在测量之前使用砂纸打磨表面去除氧化层, 并用酒精清洗表面。图 3 是实验样品图片。



图 3 铅铋合金样品

Fig.3 Lead-bismuth alloy samples

2 实验参数对谱线信号的影响

2.1 特征谱线选取

文中实验的流程为: 将样品放在样品台上, 通过调整激光器的电压获取相应能量的激光, 调整聚焦透镜的位置使激光聚焦在样品表面附近, 通过 Avasoft 软件设置实验过程中的延迟时间、实验次数和积分时间等参数, 调整收光器的聚焦位置使其刚好对准激光与样品相互作用位置附近。通过光谱仪获取相应的光谱数据然后进行分析。Pb、Bi 和 Ni 元素均有比较多的发射谱线, 选择合适的谱线对于结果可靠性至关重要, 对于分析谱线的选取主要有几个原则: 避免有严重的自吸收、避免附近有干扰谱线、尽量小的基体效应。结合原子光谱数据库^[15]和实验测得的信号分析, 经过剔除临近谱线有严重干扰的谱线后, 选取 Pb、Bi 和 Ni 的特征谱线分别为: Pb I : 367.1491 nm、Bi I : 359.611 nm 和 Ni I : 352.454 nm。图 4 为测得的 350~380 nm 处谱线图。

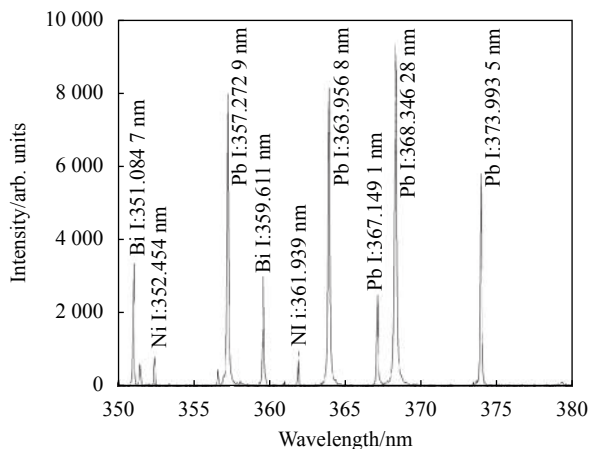


图 4 铅铋合金的 LIBS 光谱图

Fig.4 LIBS spectrogram of Lead-bismuth alloy

2.2 激光能量的影响

当使用激光的能量比较小时,会导致激光能量达不到材料的击穿阈值,从而无法收集到信号;当能量过高时,产生的光谱信号可能会超过光谱仪的量程,因此需要研究激光能量对光谱信号的影响从而获取最佳的激光能量参数。

此次实验激光器的能量从 45~140 mJ,得到不同激光能量下 Ni 的信号强度的变化情况见图 5。可以看到,在光谱仪的最大量程范围内, Ni 光谱信号强度基本随着激光能量的增加而增加,这是因为更强的激光能量激发了更多的等离子体造成的。

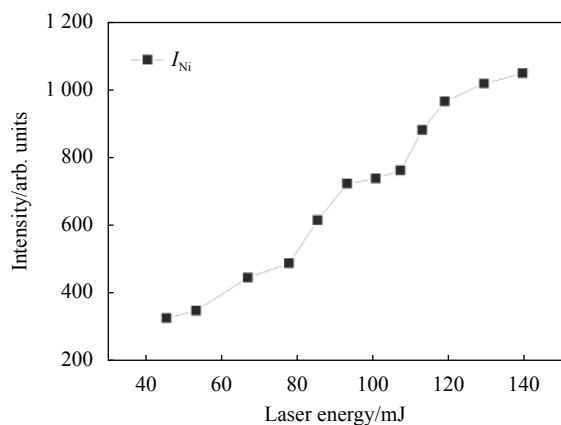


图 5 不同激光能量下的信号强度

Fig.5 Variation of signal intensity with laser energy

2.3 激光聚焦位置的影响

激光聚焦的位置对等离子体光谱信号有很大的影响,需要研究激光聚焦的最佳位置以获得最佳的信

号强度,在实际测量中,如果将激光聚焦到样品外面,激光有一定的概率会击穿空气,或者连续测量中有一定概率击散扩散在空气中的样品颗粒,对光谱信号强度和稳定性产生影响。因此,文中直接研究激光聚焦在样品内部的最佳位置。以激光聚焦在样品表面设为 0,在样品内部为负值,研究了距离透镜焦平面位置(LFPP) -6~0 mm 处 Ni 的光谱信号的强度。根据 2.2 节的研究,在激光能量为 110 mJ 时,可以接收到较强的光谱信号,而且信号较稳定,因此,此节使用激光能量 110 mJ,延迟时间 2 μs,得到的结果见图 6,可以看到, Ni 元素谱线的信号强度随着聚焦距离的改变呈现先增大后降低的趋势,信号在 -4 mm 处出现峰值。因此,为了获得最大的信号强度,文中选择最佳的激光聚焦位置位于样品表面以内 4 mm 处。

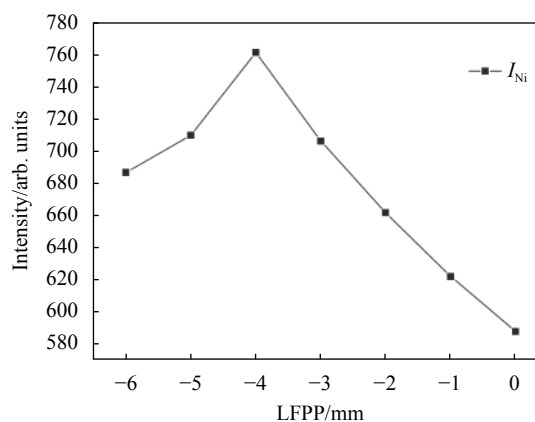


图 6 不同聚焦位置处的信号强度

Fig.6 Variation of signal intensity with LFPP

2.4 不同延迟时间的影响

激光诱导等离子体发射谱线的形成主要可以分为三个步骤:(1)在激光束的作用下,高能脉冲激光加热样品表面,使样品表面发生熔化、蒸发并溅射样品颗粒,即等离子体形成阶段。(2)在等离子体冷却过程中,自由电子与离子碰撞后动能降低射出光子形成韧致辐射,电子被离子俘获复合形成复合辐射,韧致辐射和复合辐射产生的是连续光谱。(3)处于激发态的原子和离子从高能级跃迁到低能级或基态,释放出特征频率的光子,即相应的特征发射谱线。谱线的波长和强度分别代表元素的种类和含量,这是定性和定量分析的根本依据。延迟时间的确定就是为了能够选择合适的等离子体发射光谱,因此需要确定一个合

适的延迟时间,以获取最佳的实验结果。

实验中使用 110 mJ 的脉冲能量,激光聚焦在样品内部 4 mm 处,分别设定延迟时间为 0.1 μs、1 μs、2 μs、3 μs、4 μs 和 5 μs,研究 Ni 元素的信号与延迟时间的关系,结果见图 7,可以看出,随着延迟时间的变长,Ni 元素的光谱信号强度和背景信号强度都会变低,而信背比则呈现先增大后降低的趋势,在延迟时间为 4 μs 的时候出现最大的信背比。这是因为当延迟时间比较低的时候,采集到的信号中有比较强的连续光谱信号,导致有较高的背景信号。随着延迟时间的变长,等离子体光谱的连续信号变弱,但是特征谱线的强度也会降低。一般特征谱线的信号会在几十个微秒范围内。

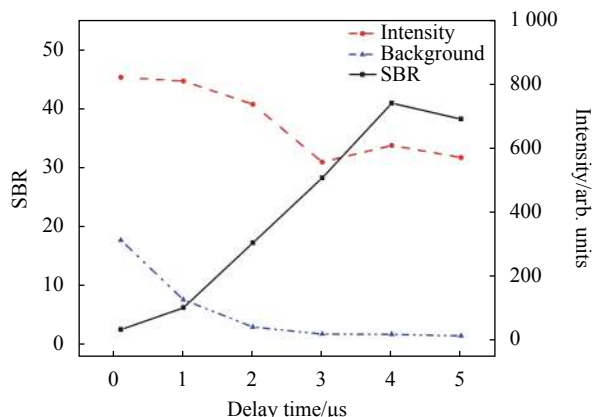


图 7 不同延迟时间下的信号强度、连续背景强度和信背比

Fig.7 Variation of signal intensity, continuous background intensity and SBR with delay time

根据 Ni 元素信号与延迟时间的关系可以看出,在延迟时间为 4 μs 的时候,信背比最大,且信号强度也比较强,因此选择 4 μs 的延迟时间是合适的。

3 铅铋合金中 Ni 元素的定量分析及结果分析

为了验证使用 LIBS 进行铅铋合金中杂质定量测量的可行性,文中对七种不同 Ni 含量的样品进行了测试,为了降低激光能量不稳定等因素的影响,每次实验测试取样品表面 30 个数据的平均值作为光谱数据。因为内标法可以降低测量条件的变化对测量结果的影响,为了提高结果的准确度,文中使用内标法拟合定量分析标准曲线。内标法内标元素一般选取条件为:元素含量相对稳定,与分析元素有相近的波

长,并且无自吸收和背景较弱等。由于铅铋合金中铅和铋元素的含量相对稳定,因此铅和铋元素是比较合适的内标元素。最终文中选择 Ni I :352.454 nm 为分析谱线,Pb I :367.149 1 nm 为内标谱线,得到的定标曲线见图 8,其中横坐标是 Ni 的质量含量百分比,纵坐标是 Ni 和 Pb 元素谱线强度的比值,可以看到,采用内标法测得的定标曲线的相关指数 R^2 达到 0.967,有比较好的相关性,定标曲线的关系式为 $I_{Ni}/I_{Pb}=0.00549+1.83713[Ni]\%$ 。

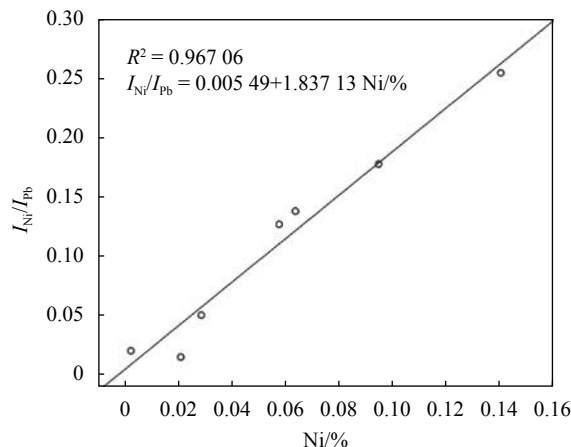


图 8 使用铅作为内标元素得到的定标曲线

Fig.8 Calibration curve using Pb as the internal standard element

定标曲线中元素的检测限求解公式为:

$$LOD = 3 \frac{S_b}{S}$$

式中:LOD 表示元素的检测限; S_b 为拟合曲线标准偏差; S 为标准曲线的斜率。经过计算可以得到使用 LIBS 拟合的铅铋合金中 Ni 元素的检测限为:0.028 7%。在铅铋快堆的运行环境下,Ni 元素在铅铋冷却剂中的质量含量溶解度在 0.16%~3.3% 左右,使用 LIBS 技术定量分析的检测限远低于该范围,因此使用 LIBS 进行定量分析的检测限可以满足铅堆内 Ni 元素杂质的测量要求。

为了研究定量分析的准确度,表 1 列出了五种 LIBS 检测限以上含量的样品使用内标法进行定量分析的结果和使用 ICP-MS 测出的结果以及对应的相对误差值。

可以看出,使用 LIBS 进行定量分析的最大相对误差为 15.5%,最小相对误差为 0.6%,基本与行业内定量测量的准确度接近。与传统测量方法相比,LIBS

表 1 使用 ICP-MS 和 LIBS 测试得到的结果比较

Tab.1 Comparison of results obtained using ICP-MS and LIBS

No.	Ni content measured by ICP-MS (Mass fraction)	Analysis result of LIBS (Mass fraction)	Relative error
1	0.063 5%	0.072 3%	13.9%
2	0.094 5%	0.093 89%	0.6%
3	0.057 4%	0.066 26%	15.5%
4	0.14%	0.135 7%	3.1%
5	0.028 3%	0.024 61%	13.1%

技术的准确度虽然不是特别高 (这也是目前 LIBS 技术最大的缺点之一),但是在铅铋快堆正常运行中,对杂质含量的测量主要是为杂质的清除做预警,该准确度结合 LIBS 技术能快速在现场测量的特点足够为铅铋冷却剂的安全状态提供指导。通过本次定量测量研究,论证了 LIBS 在铅铋快堆中用于杂质测量的可行性,定量分析的检测限可以满足铅铋快堆 Ni 元素杂质测量的要求而且分析结果的准确度相对较高。

目前铅铋快堆中的杂质测量提出了几种测量方法,使用传统方式测量的主要缺点是:需要有专门的热室进行测量,反射性物质运输困难且成本高,会对设备造成放射性污染,测量时间比较长,无法实时得到含量信息,而 LIBS 设备则可以克服以上缺点,可以实现实时测量、降低测量难度和成本、减少放射性污染等。根据文中的结果,在实际工程中的初步应用方案为:将激光器放在离样品比较远的位置,通过光学系统将激光聚焦在取出的样品上,将收光器和光谱仪之间使用延长的光纤连接,控制电脑则放在取样室外,通过电脑控制测量的进行,同时将激光器和光谱仪放在一个屏蔽箱内,屏蔽箱开玻璃窗口可以透过激光。这样就可以实现铅铋合金中杂质的远程测量,而且能避免设备受到放射性污染。这是一种近乎实时在线的测量方式,而且实现难度不高,可以预见 LIBS 技术将来在铅铋快堆中乃至核能领域内有较好的应用前景。

4 结 论

文中采用自主搭建的 LIBS 平台,对使用 LIBS 测量铅铋合金中杂质的实验条件进行了优化分析,研究了激光聚焦位置、脉冲激光的能量和延迟时间对光谱信号的影响,结果发现,在激光聚焦位置在样品内部 4 mm 处,延迟时间为 4 μs 的时候可以获得较强的光

谱信号和信背比,元素的光谱信号随着激光能量的增加而变强。同时使用内标法获取了铅铋合金中的 Ni 杂质元素的定标曲线,相关指数 R^2 为 0.967,质量含量的检测限为:0.028 7%,测量的相对误差最大为 15.5%,表明使用 LIBS 技术结合内标法进行铅铋合金中的杂质测量是可行的。这是国内首次利用 LIBS 技术实现铅铋合金中进行杂质定量分析,验证了 LIBS 的检测限可以满足铅堆内 Ni 元素杂质测量的要求而且有相对较高的准确度,该技术比传统测量方式有较大的优势,可以大大降低测量成本和放射性材料的测量难度等,同时文中提出了一种在铅基堆取样室进行 LIBS 测量的初步设计方案。可以预见 LIBS 技术在先进核能领域有比较高的应用研究价值。

参考文献:

- [1] Chen Z. Thermal-hydraulics design and safety analysis of a 100 MW_{th} small natural circulation lead cooled fast reactor SNCLFR-100 [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015, 1-6. (in Chinese)
- [2] Liu X L, Gao Z X, Sui H Z. Experimental condition optimization for plutonium oxide surrogate by LIBS [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(12): 121408. (in Chinese)
- [3] Sun L X, Yu H B. Automatic estimation of varying continuum background emission in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochim Acta Part B*, 2009, 64(3): 278-287.
- [4] Aragón C, Aguilera J A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods [J]. *Spectrochim Acta Part B*, 2008, 63(9): 893-916.
- [5] Russo R E, Mao X L, Liu H C, et al. Laser ablation in analytical chemistry-a review [J]. *Talanta*, 2002, 57(3): 425-451.
- [6] Wang Y, Zhao N J, Ma M J, et al. Chromium detection in water enriched with graphite based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser Technology*, 2013, 37(6): 808-811. (in

- Chinese)
- [7] Liu X Y, Wang Z Y, Hao L Q, et al. Application of laser induced breakdown spectroscopy technology in biomedicine field [J]. *Laser Technology*, 2008, 32(2): 134-136. (in Chinese)
- [8] Ramil A, Lopez A J, Yanez A. Application of artificial neural networks for the rapid classification of archaeological ceramics by means of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied Physics*, 2008, A92(1): 197-202.
- [9] Lanza L N, Wiens R C, Clegg S M, et al. Calibrating the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument for carbonate minerals on mars [J]. *Applied Optics*, 2010, 49(13): C211-C217.
- [10] Zeng Q, Sirven J B, Gabriel J C P, et al. Laser induced breakdown spectroscopy for plastic analysis [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2021, 140: 116280.
- [11] Mal E, Junjuri R, Gundawar M K, et al. Time and space-resolved laser-induced breakdown spectroscopy on molybdenum in air [J]. *Applied Physics B*, 2021, 127(4): 1-11.
- [12] Ernst W E, Faeson D F, Sames D J. Determination of copper in A533b steel for the assessment of radiation embrittlement using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 1996, 50(3): 306-309.
- [13] Sarker A, Telmore V M T, Alamelu D, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy quantification of platinum group metals in simulated high level nuclear waste [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(11): 1545-1550.
- [14] Grisolia C, Semerok A, Weulersse J M, et al. Insitu tokamak laser applications for detritiation and co-deposited layers studies [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 363-365: 1138-1147.
- [15] NIST Atomic Spectra Database. [DB/OL]. <https://physics.nist.gov>.