

基于激光诱导击穿光谱的氢同位素定量分析 技术研究

邢宇博^{1,2} 邹志平¹ 杨蕊竹² 马伟¹ 邹丽平¹ 卢亮¹ 杨振¹

1(中山大学 中法核工程与技术学院 珠海 519082)

2(表面物理与化学重点实验室 绵阳 621908)

摘要 激光诱导击穿光谱(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术是对材料中元素的组成成分和含量进行测试和分析的一种新技术。针对储氢材料中氢同位素的含量及分布问题,开展了 LIBS 定量分析技术应用研究。采用钛片材料,分别制得不同氢氘原子浓度的氢氘化钛样品,利用 LIBS 对氢氘化钛样品中氢原子和氘原子含量进行了定量分析。钛元素的发射光谱谱线结合玻尔兹曼图计算得到了等离子体温度为 $(16\ 000\pm 1\ 000)$ K。利用内定标法,对分别绘制的氢、氘的定标曲线进行积分强度修正,成功地把线性度提高了 4%,氢同位素定量分析误差降低了 2.8%;同时,根据定标曲线,计算出了相同条件下的氢氘浓度,并与样品制备过程通过压降法得到的浓度值进行了对比。结果显示:采用内定标法的 LIBS 定量分析技术能够较准确地测量含氢同位素样品的氢氘浓度,氢平均测量误差为 3.19%,氘测量平均误差为 1.94%,其信号增强效果和数据精确度能够满足定量分析的要求。

关键词 储氢材料, 氢同位素, 激光诱导击穿光谱, 定量分析

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.020202

Quantitative determination of hydrogen isotopes using laser-induced breakdown spectroscopy

XING Yubo^{1,2} ZOU Zhiping¹ YANG Ruizhu² MA Wei¹ ZOU Liping¹ LU Liang¹ YANG Zhen¹

1(Institute of Sino-franco Nuclear Energy, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China)

2(The Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621908, China)

Abstract [Background] Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a new technology for testing and analyzing the composition and content of elements in materials. [Purpose] This study aim to determine the content and distribution of hydrogen isotopes in hydrogen storage materials by using LIBS quantitative analysis technology. [Methods] Through independent design, construction and integration, a LIBS system was established for in-situ measurement of hydrogen isotopes in a vacuum chamber. Titanium sheets were used to prepare titanium-hydrogen samples with different concentrations of hydrogen and deuterium atoms to investigate the content and distribution of hydrogen isotopes in titanium using LIBS technology. The plasma parameters were calculated from the emission spectrum of titanium, and quantitative analysis on the content of hydrogen and deuterium atoms in the titanium sheet was carried out. Finally, the internal calibration method was employed to draw the calibration curves of hydrogen and deuterium, respectively, so as to determine the accuracy of this technology. [Results] The plasma temperature calculated from the Boltzmann diagram is $(16\ 000\pm 1\ 000)$ K. Test results show that the linearity of calibration curves

广州市基础与应用基础研究项目(No.202102080179)资助

第一作者: 邢宇博, 男, 1996 年出生, 2021 年于中山大学获硕士学位, 研究领域加速器物理、光学工程

通信作者: 杨振, E-mail: yangzh97@mail.sysu.edu.cn

收稿日期: 2022-05-19, 修回日期: 2022-09-05

Supported by the Guangzhou Basic and Applied Basic Research Project (No.202102080179)

First author: XING Yubo, male, born in 1996, graduated from Sun Yat-sen University with a master's degree in 2021, focusing on accelerator physics, optical engineering

Corresponding author: YANG Zhen, E-mail: yangzh97@mail.sysu.edu.cn

Received date: 2022-05-19, revised date: 2022-09-05

is increased by 4% by integrated intensity calibration, and the error of hydrogen isotope quantitative analysis is reduced by 2.8%. Based on the fitted curve, the concentration is consistent with the concentration determined by the pressure drop method during the sample preparation process. The average measurement error of hydrogen and deuterium is 3.19% and 1.94% respectively. **[Conclusions]** Provided that the plasma state conforms to the local thermal equilibrium and the plasma temperature of different elements is consistent, LIBS quantitative analysis can accurately measure the contents of hydrogen isotopes by using the internal standard method. Signal enhancement effect and data accuracy of LIBS meet the requirements of quantitative analysis.

Key words Hydrogen storage material, Hydrogen isotope, LIBS, Quantitative analysis

当今世界,能源问题成为限制人类社会发展的首要问题,并对环境产生巨大的影响,而聚变能作为一种有无限潜力的新型“清洁、安全和长期”能源备受关注^[1]。氘作为氢同位素,是聚变能的主要燃料,具有重大研究和应用潜力。钛作为一种典型的储氢材料,其吸氢密度很高,约为 $9.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$,氢同位素在金属钛中的含量及分布行为会以多种形式影响钛金属的结构以及性能^[2],而对其准确测量是一个系统而复杂的技术难题。由于氢同位素第一电离能大(13.6 eV)、难激发,对于储氢材料钛中的氢同位素含量及分布的测试分析较为困难,现有方法如原子发射光谱(Atomic Emission Spectroscopy, AES)、X射线荧光光谱法(X-ray Fluorescence, XRF)等,多数需要样品预处理、可检测元素有限、无法原位测量等缺点,难以测定氢同位素在材料中的准确含量。本课题组开展了基于激光诱导击穿光谱(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)的氢同位素定量分析测量技术研究^[3]。LIBS技术作为一种瞬态微损激光诊断手段,具有响应时间短、原位测量、几乎无损、多元素同时分析等优点,被认为是一种新型核材料检测技术^[4],特别是在同位素含量测定方面具有广阔的应用前景^[5-6]。但针对氢同位素的定量测量仍存在诸多难点:氢同位素的激发能较高,难以被激发到上能级;氢元素容易受基体及环境的干扰,使信号消减甚至消失;有同位素的干扰下,氢发射谱本身严重的展宽效应使氢、氘、氚发射谱难以分辨。此外,氘的扩散交换性与放射性要求探测过程简单迅速且无干扰^[7]。

对于聚变实验堆EAST中面对等离子体的材料中,Li等^[8]对EAST锂-氘共沉积层元素分布进行了诊断实验,在0.5~4 μm 的深度范围内得到了偏滤器内氘的滞留分布情况;Suyanto等^[9]采用双脉冲LIBS技术定量分析钨合金中的氘元素,在此实验条件下,钨合金样品氘的线性校准线几乎为零截距,检出限为 $20 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,形成直径仅10 μm 的烧蚀坑。该方法有望应用于实时的、现场的、几乎无损的氘的定量微区分析。

到目前为止,基于LIBS的元素定量分析应用甚广,并且能够获得较低的分析误差^[10-12]。针对氢同位素定量分析这一难题,本研究开展了基于LIBS的储氢材料中氢同位素的定量分析,并且通过内定标法计算给出氢氘含量,所得结果与样品制备时氢氘含量结果一致,内定标法计算得的氢氘浓度平均误差小于3.2%。研究结果显示:采用内定标法的LIBS定量分析技术能够较准确地测量含氢同位素样品的氢氘浓度,其信号增强效果和数据精确度能够满足定量分析的要求。

1 等离子体理论与系统搭建

1.1 等离子体温度计算

为了判断定量分析过程的一致性,需要计算出每组样品激发时的等离子体温度^[13]。在光谱峰值强度的比值确定情况下,将谱线强度与玻尔兹曼方程结合来确定等离子体的激发温度,关系式为:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 A_{11}}{g_2 A_{22}} \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \exp\left(-\frac{(E_1 - E_2)}{kT_e}\right) \quad (1)$$

式中: I 是离子或原子的总发射强度; g 是统计权重; A 是上能级的自发辐射系数; λ 为波长,nm; T_e 为激发温度,K; k 为玻耳兹曼常数, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。下标1和2分别为同一元素相同电离态的不同谱线^[14-15]。在式(1)中,温度计算精度由上能级能量差决定,能量差越大计算精度越高,可以通过测量一些不同谱线并取其平均值来提高精度。需要注意的是,测量精度很大程度上取决于 A 的值,其误差在5%~50%。

由于氢同位素谱线距离比较近,峰之间会发生重合,并且不同条件下测得的氢氘光谱图有很大差异,难以分辨,为了获得更贴近实际情况的结果,提高光谱采集对应谱线的准确信息,本文中引入了分离度的概念^[16]。分离度又称为分辨率,在光谱中,相邻位置的不同分立谱线会发生重叠,为了探究其分离情况,把分离度作为光谱中谱线的指标,用 R_s 表示,通过数值来判断相邻两峰之间的分离情况, R_s 越大,相邻两峰分离程度越大,计算如式(2):

$$R_s = \frac{2(\lambda_2 - \lambda_1)}{w_1 + w_2} \quad (2)$$

式中： R_s 是分离度； λ_1 和 λ_2 分别代表D I 656.10 nm和H I 656.28 nm的中心峰位； w_1 和 w_2 分别代表D I 656.10 nm和H I 656.28 nm的半高宽。

1.2 实验系统

目前，针对材料中各元素含量已经存在多种定量分析方法^[17]，但是对于储氢材料中氢同位素的定

量分析方法缺乏研究，而且大多数LIBS装置无法实现对氢同位素谱线的测量。因此，本课题组设计并搭建了如图1所示的适用于储氢材料氢同位素分析的实验系统。图2是该实验系统的真空系统示意图。实验上获得了增强型激光诱导等离子体参数，并使用3 000 Pa氦气作为背景气氛，将样品置于高真空样品室中，最高真空度可以达到 10^{-7} Pa，每次测量均保持实验条件一致。

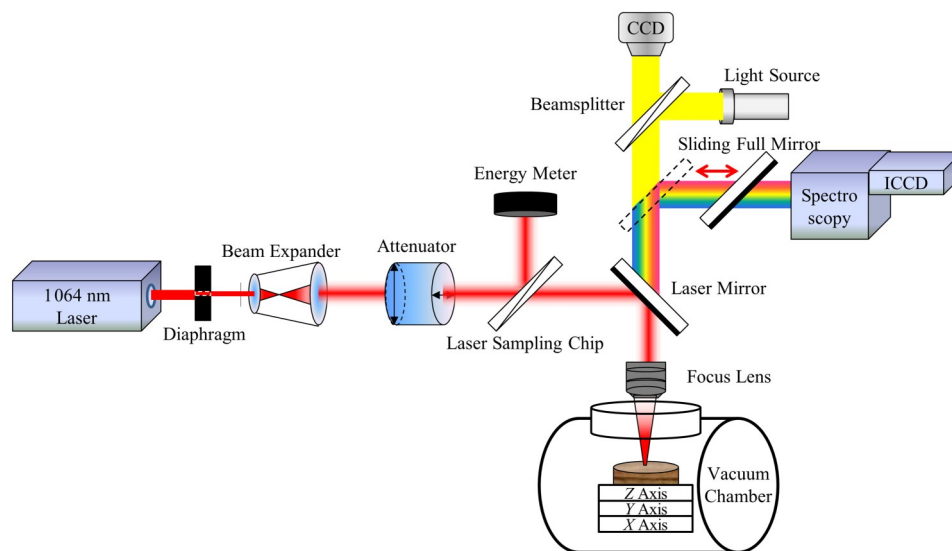


图1 LIBS光路示意图

Fig.1 Schematic diagram of LIBS optical system

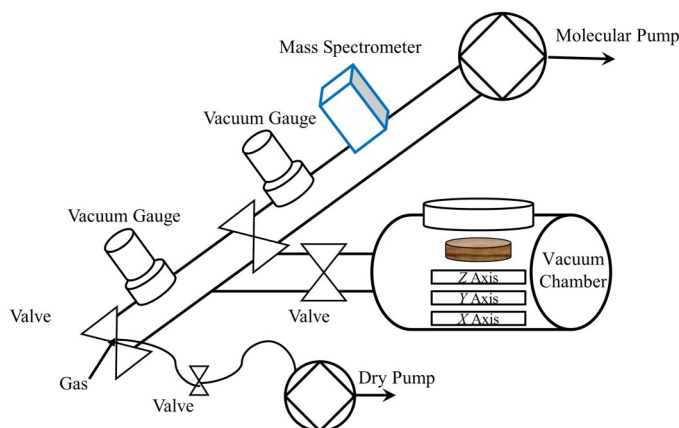


图2 真空系统示意图

Fig.2 Schematic diagram of the vacuum system

由ND:YAG脉冲激光器(Nimma-1500)出射的单脉冲激光，波长1 064 nm，脉宽9 ns，首先透过一个光阑，控制光斑直径并进行准直，接着由扩束镜进行扩束，扩束镜的主要目的是整形光斑，使激光器发出的高斯光束变成光束直径2.5 cm的均匀光束，提高聚焦光斑的汇聚质量。扩束后的光束使用光衰减器进行功率调节，使用一个50:50的半反半透镜作为激光取样片，对激光分束，其中一束激光射入能量

计对其能量进行测量，另一束相同能量的激光透过镜片，经过再次反射后，穿过聚焦物镜聚焦到样品表面，轰击样品表面，产生等离子体。等离子体中原子激发退激发射光谱，经过物镜收集后穿过可见光波段透射率大于99%的二向色镜，接着通过滑动式全反镜对光进行反射，反射后的光汇聚到光纤处，然后传输到装配有PIXIS电荷耦合器件的光谱仪(Princeton Instruments SP2756A)中采集。光谱仪探

测波长探测范围为 200~1 050 nm, 分辨率可达 0.06 nm。所有设备的时序控制模式均为外触发, 由 DG645 延时控制器来控制, 并通过电脑来调节样品三维水平平台的移动以及光快门的开关。真空系统与光路系统配合使用, 用以调节样品室的背景气氛的种类和气压大小。

2 实验参数确定

实验中使用的样品是通过气固界面反应, 使用压降法^[18]制备的 6 组氢/氧化钛样品, 它们分别具有不同的氢氘元素含量。制备好定标样品后, 将在相同实验条件下对样品进行激光轰击实验, 通过获得

的光谱信息来分析氢氘同位素的分离程度。选取氦气作为背景气氛, 因其等离子体在亚稳激发态可以完全分辨氢氘发射谱线^[19]。实验条件参数见表 1 所示^[16, 19]。

基于此实验条件, 对 6 个 TiH_xD_y 样品进行了 LIBS 光谱采集, 每次实验操作过程及外界条件保持一致, 减少环境因素带来的误差干扰。选取 $\text{TiH}_{0.5}\text{D}_{0.5}$ 的 300~700 nm 范围内的全谱图, 如图 3 所示。可以看出, 样品中本底元素为 Ti, 其分立谱线十分丰富, 钛元素分离谱线强度较高, 因此在光谱中可提取的谱线信息量大, 需要提取其中强度高且相对稳定的谱线来分析。Ti、H、D 特征元素谱线的选取, 对于准确定标氢氘含量十分重要。

表 1 LIBS 实验参数
Table 1 Experimental parameters of LIBS

激光波长 Laser wavelength / nm	激光能量 Laser energy / mJ	ICCD 延迟时间 ICCD delay time / ns	曝光时间 Exposure time / ms	门宽 Gate width / μs	增益 Gain	背景气氛 Background atmosphere	背景压强 Background pressure / Pa
1 064	10	100	10 000	5	2 000	He	3 000

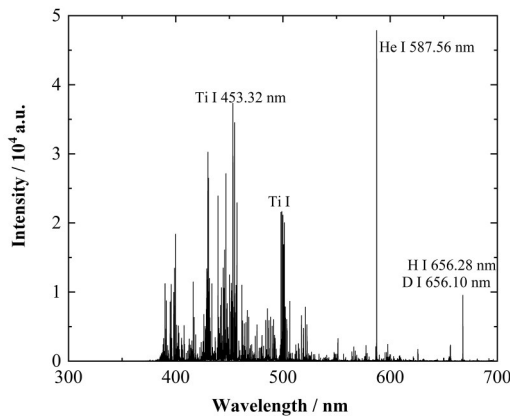


图 3 $\text{TiH}_{0.5}\text{D}_{0.5}$ 样品在 300~700 nm 波长范围的 LIBS 光谱图
Fig.3 LIBS spectrum of $\text{TiH}_{0.5}\text{D}_{0.5}$ at the wavelength of 300~700 nm

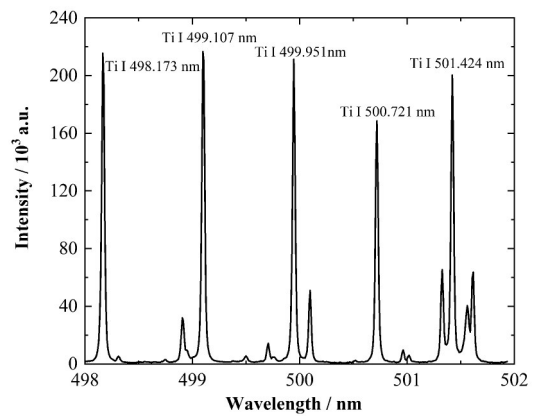


图 4 $\text{TiH}_{0.5}\text{D}_{0.5}$ 中 Ti 元素在 498~502 nm 范围内的 LIBS 光谱
Fig.4 LIBS spectrum of Ti element in $\text{TiH}_{0.5}\text{D}_{0.5}$ in the range of 498~502 nm

图 4 为 $\text{TiH}_{0.5}\text{D}_{0.5}$ 样品中钛元素在 498~502 nm 范围内的光谱图, 在此波长范围内的钛谱线强度足够大, 且相邻谱线间干扰较小。光谱中的每个测量点及峰值实际上是样品产生等离子体光谱被光谱仪采集过程中的 5 次测量平均值, 结果显示该波长范围钛谱线强度稳定。Ti I 498.173 nm 这条谱线是一条 Ti I 的最后线, 它的稳定性比较好, 我们也计算对比了其他相邻谱线的定量分析稳定性, 发现这条谱线的定量分析结果较优, 综上考虑, 选取了此条钛谱线进行定量分析研究。最终, 同时基于高信背比和低相邻谱线干扰的原则, 定标中选取 Ti I 498.173 nm、H I 656.28 nm 和 D I 656.10 nm 作为钛、氢和氘的定标分析谱线, 其谱线信背比大于 150。

由美国国家标准数据库 (National Institute of Standards and Technology, NIST)^[20] 可知, 这里选取 H 和 D 的谱线波长间隔在 180 pm 左右, 由于其距离较小, 在采谱过程中会有谱线重叠产生, 因此本文采用对谱线进行 Lorentz 拟合分峰的方法。图 5 是 $\text{TiH}_{0.5}\text{D}_{0.5}$ 样品在 655.6~657 nm 波长段的光谱图, 通过 Lorentz 拟合分峰, 从图 5 中可以清楚地区分 D 和 H 的谱峰, 半高宽分别为 0.103 nm 和 0.088 nm。

样品的等离子体温度使用 Boltzmann 法计算获得, NIST^[20] 数据库中相关常数数据比较全面, 针对元素不同谱线的选择, 得到上能级能量差较大的谱线信息, 因此, 使用玻尔兹曼法可以较为准确地估计等离子体温度。

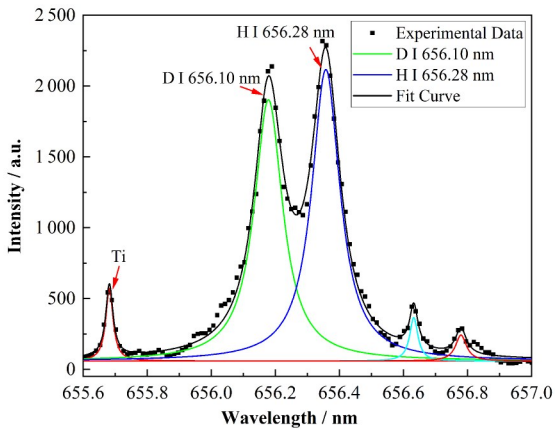


图5 样品 TiH_{0.5}D_{0.5} 中 HD 的特征光谱
Fig.5 The characteristic spectrum of HD in the sample TiH_{0.5}D_{0.5}

首先,确定样品中的本底元素为钛,由于其光谱中谱线信息十分丰富,可以通过选取其相应特征谱线,并画出玻尔兹曼曲线,找出曲线的斜率,以此来确定该情况下的等离子体温度。基于 NIST^[20] 的原子光谱数据 (Atomic Spectral Database, ASD), 获得钛元素谱线对应波长下的光谱常数信息,如:上下能级的能量、跃迁几率及简并度等,总结于表 2 中。

表2 Ti特征谱线光谱常数信息
Table 2 Spectral constant information of Ti characteristic line

λ / nm	E_m / cm^{-1}	$A_{mn} / 10^7$	g_m	E_n / eV
498.173 0	26 910.709	6.60	13	3.334 236 845
499.106 6	26 772.968	5.84	11	3.317 170 735
499.950 1	26 657.416	5.27	7	3.302 853 842
500.098 8	36 096.542	3.65	7	4.472 361 554
500.720 6	26 564.400	4.92	7	3.291 329 160
506.465 1	20 126.062	0.437	7	2.493 619 082

为了使用 LIBS 技术进行定量分析,激光产生的等离子体必须满足光学薄等离子体条件,并保持局域热力学平衡 (Local Thermodynamics Equilibrium, LTE) 条件^[21]。将同一元素、同一电荷态的两条线的线强与已知原子参数计算的线强进行比较 (式(3)), 可以验证光薄等离子体的有效性。

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_{mn}}{\lambda_{ki}} \frac{A_{ki}}{A_{mn}} \frac{g_k}{g_n} \exp\left[-\frac{(E_k - E_n)}{k_B T}\right] \quad (3)$$

式中: I_1 和 I_2 分别为谱线在 λ_{ki} 和 λ_{mn} 波长处的强度,及其对应的上能级到下能级的跃迁概率为 A_{ki} 、 A_{mn} 、 E_k 和 g_k 为强度 I_1 和 E_n 对应的上能级能量和统计权重。6 个样品按照玻尔兹曼法中公式分别进行计算,整理并绘制出玻尔兹曼曲线^[22]。通过线性拟合获得曲线的斜率,这样就可获得在不同情况下的等离子体

温度。接着,通过以上的公式,分别计算出 6 组样品在 LIBS 测试过程中的等离子体温度情况,列于表 3 中。

表3 氢氘化钛样品的等离子体温度
Table 3 Plasma temperature of TiH(D) sample

编号 No.	1	2	3	4	5	6
温度 / K	15 930	15 865	15 595	15 344	16 857	16 516
Temperature						

由于等离子体温度计算误差较大,因此在计算等离子体温度过程中,我们使用两组谱线数据计算的结果进行对比,使用了一组更为稳定的等离子体温度。在相同实验参数条件下,采集等离子体光谱后计算的等离子体温度稳定保持在 (16 000±1 000) K,每次产生激光诱导等离子体的温度差别不大,同时规定,在一组定标样品的光谱中,计算出的温度差若小于 2 000 K,即等离子体状态相近,在此温度范围内的等离子体状态比较稳定,便于进行接下来的定标曲线的确定及氢同位素定量分析。

在进行定量分析前,首先需要验证此实验条件下,玻尔兹曼法计算温度是否满足 LTE 条件。为此我们计算了相应的等离子体温度和电子密度,通过式(4)对其进行验证,6 组等式均成立,证明 6 组计算结果均符合 LTE 体系,因此,进行了接下来的定量分析研究。

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} T_e^{-\frac{1}{2}} (\Delta E)^3 \quad (4)$$

3 氢同位素定量分析

通过以上的实验和等离子体演化分析,确定了对于定标分析中,光谱特征稳定的一组参数,对制得的充入不同氢氘浓度的钛片样品进行 LIBS 测量。并通过所得的光谱中采集响应信息,用来进行氢同位素定标测量。

使用内定标法对氢同位素进行定量分析,需要建立定标曲线。在这里,首先使用了基于特征谱线峰值强度比的方法,定标曲线横坐标为元素含量,纵坐标为相应的谱线峰值强度比,画出了样品的氢氘元素定标曲线,分析其误差。接着,为了提高定量分析的精度,引入了积分强度修正的方法,将纵坐标更改为相应元素的光谱峰位置的面积比,进行了氢同位素的定量分析。最后,同时比较了两种方法带来的误差情况。

钛作为本底元素,选取谱线 Ti I 498.173 nm 作为内标元素的分析波长,并分别选取氢氘特征谱线波长各一条,选取 H I 656.28 nm 和 D I 656.10 nm 作为分析元素的参考波长。

首先,根据内定标法的原理,选取设定氢/氘原子含量百分比作为横坐标,氢同位素特征波长下的峰值强度/钛特征波长下的峰值强度作为纵坐标,作出定标曲线,并计算出其线性拟合的直线公式及决定系数,以此来分析元素的含量及检测限。纵坐标为H/Ti峰值比例,首先作出不同氢含量的定标曲线,如图6所示。从图6中可以看出,数据点的位置距离拟合定标曲线有较大的波动,决定系数 R^2 为0.933 8,线性度不好。在此方法下,对于氢原子含量的定标,存在较大误差。

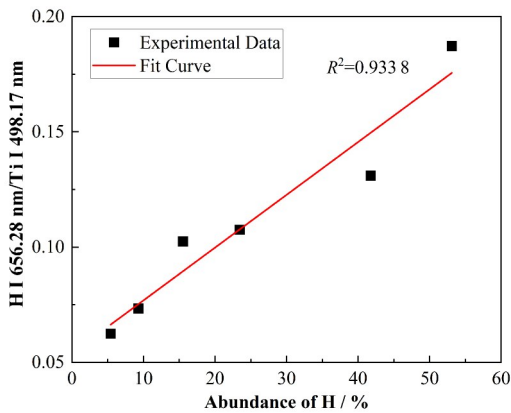


图6 氢原子含量定标曲线
Fig.6 Calibration curve of hydrogen atomic content

纵坐标为D/Ti峰值比例,作出不同氘含量的定标曲线,如图7所示。氘原子含量标定,在此方法下,决定系数为0.945 2,比氢原子条件下的线性度拟合效果要好,但是线性度仍然偏低。

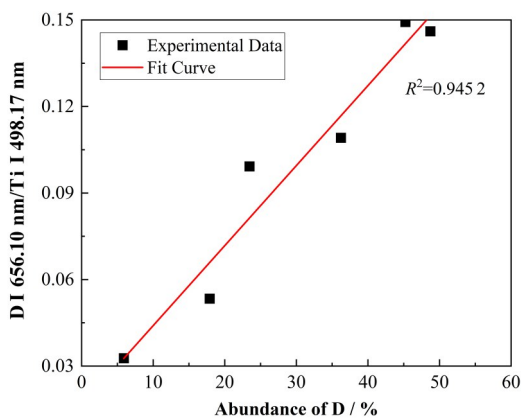


图7 氘原子含量定标曲线
Fig.7 Calibration curve of deuterium atomic content

从拟合曲线的结果可以看出,通过直接读取峰值,按照其比例拟合的条件下,决定系数略低,其结果具有较大误差。这是因为在采集光谱过程中,光谱仪分辨率有限,且信号存在一定的抖动,以及等离子体光谱的展宽现象,其在氢元素位置十分明显,因

此会增宽其峰位谱线。这种拟合情况下,LIBS测量的氢氘元素含量与设计含量的误差分别是5.9%和4.8%。存在较大的LIBS测量误差。

通过分离度的计算公式,可以计算不同样品的LIBS光谱中氢氘元素的分离度,并通过Lorentz多峰分峰拟合,可以分出相应的单峰图,固定好拟合峰的范围后,通过积分计算其Lorentz峰的面积,使用峰面积法进行积分强度修正,通过面积比的方法来作定标曲线。

纵坐标为H/Ti峰积分面积比例,首先作出不同氢含量的定标曲线,如图8所示。通过线性拟合得到的线性方程为 $y=0.509 5x+0.131 34$,决定系数 R^2 从0.933 8提升至0.955 6,大大提高了氢原子定标的线性度。

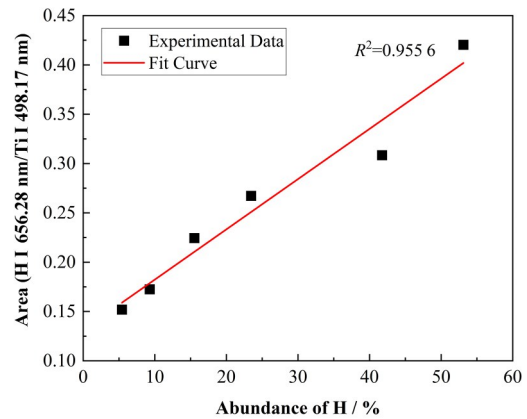


图8 积分强度修正后的氢原子定标曲线
Fig.8 Calibration curve of hydrogen atomic content after integrated intensity correction

纵坐标为D/Ti峰积分面积比例,作出不同氘含量的定标曲线,如图9所示。通过积分强度修正法,得到的氘原子定标拟合曲线方程为 $y=0.634 4x+0.028 15$,其线性度也有很大提升,氘原子的含量测

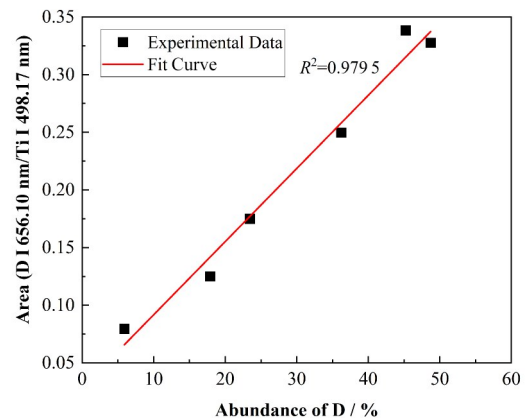


图9 积分强度修正后的氘原子定标曲线
Fig.9 Calibration curve of deuterium atomic content after integrated intensity correction

量能力也有所提高。

对比峰值和峰面积法作出拟合直线的决定系数可知,通过积分强度修正,增大了定标曲线的决定系数,降低了定标曲线的误差,提高了氢同位素定量分析的准确性。同时,通过使用积分强度修正,可以大大降低定标曲线的检测限,并提高了钛中氢同位素分析的精确度。

接下来使用积分强度修正法拟合出的定标曲线,把不同样品的氢氘峰面积带入定标曲线中,重新计算后求得样品中氢氘原子的含量,并与样品制备时通过压降法得到的氢氘原子含量做对比,并列于表4中。这里规定测量误差为压降法与LIBS测量的含量差。

表4 样品中H、D定量分析结果(%)
Table 4 H and D quantitative analysis results in samples (%)

分析方法 Analysis method	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
压降法-氢含量 Pressure drop method - hydrogen content	5.41	9.29	15.52	23.46	41.75	53.11
LIBS标定-氢含量 LIBS calibration - hydrogen content	4.04	8.08	18.27	26.68	34.76	56.74
LIBS测量-氢误差 LIBS measurement - hydrogen error	1.38	1.21	2.74	3.21	6.99	3.63
压降法-氘含量 Pressure drop method - deuterium content	48.72	45.23	36.22	23.46	17.89	5.90
LIBS标定-氘含量 LIBS calibration - deuterium content	47.20	48.87	34.90	23.13	15.25	8.09
LIBS测量-氘误差 LIBS measurement - deuterium error	1.52	3.63	1.33	0.33	2.64	2.19

由表4中数据分析,氢平均测量误差为3.19%,氘测量平均误差为1.94%,氢含量误差较大,原因之一是环境中会残留氢原子,并且会有水汽吸附,因此带来了显著的氢含量误差。此外,氢氘谱线间隔较小,对相邻波长下峰的谱线强度产生影响。通过积分强度修正法,将氢同位素定量分析误差降低了2.8%,大大提高了氢氘含量标定的准确性,该方法已经应用于聚变堆材料和中子源氘靶等应用中。

分别计算了两种定标曲线下,氢氘含量通过内标法在此环境及参数下的检测限,如表5所示。通过积分强度修正,钛片中氢氘元素的检测限提高程度大于1%。

表5 氢同位素检测限(%)
Table 5 Limit of detection of hydrogen isotope (%)

检测法 Test methods	H	D
峰值强度法 Peak intensity method	2.25	2.80
积分修正法 Integral correction method	1.01	1.22

4 结语

本研究利用LIBS技术,定量分析了不同氢氘原子比的氢(氘)化钛样品中氢同位素的含量。建立了结合积分强度修正的内定标法,获得氢氘原子含量误差分别为3.19%和1.94%,得到了较为准确的氢氘含量结果。结果表明,使用自主搭建的LIBS系统对储氢材料中氢同位素的测量是一种可靠的氢同位素测量手段,并通过定量分析方法,可获得较为准确的定量分析结果。本研究实验分析方法的建立,体现了LIBS技术对于氢同位素分析的优势,有助于提升储氢材料及部件的设计能力,为核材料分析检测提

供了新的技术手段和工艺基础。就目前技术而言,氢氘元素检测限可以达到1.22%及以下,接下来我们会通过不同辅助环境条件,进行光谱信号增强优化,来提高其对于更低氢同位素含量样品的定量分析能力。

致谢 感谢表面物理与化学重点实验室的专家们给予的指导和帮助。

作者贡献声明 邢宇博:负责研究的设计和实验、数据的收集和处理,文章起草和修订;邹志平:负责文章的修订;杨蕊竹:负责研究的提出和设计;马伟:负责实验数据的处理和文章的修订;邹丽平:负责文章的修订;卢亮:负责文章的修订;杨振:负责研究的设计和引导、文章最终版本的修订、项目的监督和管理。

参考文献

- 1 Tikhonchuk V T. Progress and opportunities for inertial fusion energy in Europe[J]. Philosophical Transactions Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences, 2020, **378**(2184): 20200013. DOI: 10.1098/rsta.2020.0013.
- 2 Zhou N N, Ju D Y. Study on preparation and properties evaluation of Mg/Ni/Ti hydrogen storage material[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, **39**(34): 19630 - 19636. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.131.
- 3 郑万国, 邓颖, 周维, 等. 激光聚变研究中心激光技术研究进展[J]. 强激光与粒子束, 2013, **25**(12): 3082 - 3090. ZHENG Wanguo, DENG Ying, ZHOU Wei, et al. Development of laser technology in Research Center of

- Laser Fusion[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2013, **25**(12): 3082 - 3090.
- 4 舒嵘, 徐卫明, 刘向锋, 等. 火星表面成分探测仪中激光诱导击穿光谱的地面综合标定与验证[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2022, **52**(3): 55 - 70.
SHU Rong, XU Weiming, LIU Xiangfeng, *et al.* Ground calibration and validation of laser-induced breakdown spectroscopy for the Mars surface composition detector [J]. Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica), 2022, **52**(3): 55 - 70.
 - 5 Musazzi S, Perini U. Laser-Induced breakdown spectroscopy: theory and applications[M]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. DOI: 10.1007/978-3-642-45085-3.
 - 6 Geertsen C, Briand A, Chartier F, *et al.* Comparison between infrared and ultraviolet laser ablation at atmospheric pressure—implications for solid sampling inductively coupled plasma spectrometry[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1994, **9**(1): 17 - 22. DOI: 10.1039/JA9940900017.
 - 7 蒋国强, 罗德里. 氚和氚的工程技术[M]. 北京: 国防工业出版社出版, 2007: 77 - 79.
JIANG Guoqiang, LUO Deli. Tritium and tritium engineering technology[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007: 77 - 79.
 - 8 Li C, Zhao D Y, Hu Z H, *et al.* Characterization of deuterium retention and co-deposition of fuel with lithium on the divertor tile of EAST using laser induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, **463**: 915 - 918. DOI: 10.1016/j.jnucmat. 2014. 12.064.
 - 9 Suyanto H, Lie Z S, Niki H, *et al.* Quantitative analysis of deuterium in zircaloy using double-pulse laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) and helium gas plasma without a sample chamber[J]. Analytical Chemistry, 2012, **84**(5): 2224 - 2231. DOI: 10.1021/ac202744r.
 - 10 张鹏飞, 周婷, 夏道华, 等. 好奇号火星车 ChemCam-LIBS 光谱数据的定量分析研究[J]. 红外与激光工程, 2022, **51**(9): 333 - 342. DOI: 10.3788/IRLA20210962.
ZHANG Pengfei, ZHOU Ting, XIA Daohua, *et al.* Quantitative analysis research of ChemCam-LIBS spectral data of Curiosity rover[J]. Infrared and Laser Engineering, 2022, **51**(9): 333 - 342. DOI: 10.3788/IRLA20210962.
 - 11 陈庚胤, 张启航, 刘玉柱, 等. LIBS 和 Raman 光谱的 VOCs 在线探测[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, **41**(9): 2729 - 2733. DOI: 10.3964/j. issn. 1000-0593(2021)09-2729-05.
CHEN Gengyin, ZHANG Qihang, LIU Yuzhu, *et al.* Online detection of VOCs based on LIBS and Raman spectra[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, **41**(9): 2729 - 2733. DOI: 10.3964/j. issn. 1000-0593(2021)09-2729-05.
 - 12 Ibane K, Nishijima D, Ueda Y, *et al.* LIBS measurement of trace tantalum and rhenium in tungsten for *in-situ* diagnostic of nuclear transmutation[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, **522**: 324 - 328. DOI: 10.1016/j.jnucmat. 2019.05.030.
 - 13 Stetzler J, Tang S J, Chinni R C. Plasma temperature and electron density determination using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in Earth's and Mars's atmospheres[J]. Atoms, 2020, **8**(3): 50. DOI: 10.3390/atoms8030050.
 - 14 Wong C S, Mongkolnavin R. Plasma diagnostic techniques[M]. Elements of Plasma Technology. Singapore: Springer Singapore, 2015: 49 - 98. DOI: 10.1007/978-981-10-0117-8_3.
 - 15 Singh J P, Thakur S N. Laser-induced breakdown spectroscopy[M]. Elsevier, 2007: 71.
 - 16 Feng C R, Yang R Z, Li Q, *et al.* Quantitative measurement of hydrogen isotopes in titanium using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Optics, 2020, **59**(9): 2866 - 2873. DOI: 10.1364/AO.377128.
 - 17 Hanć A, Olszewska A, Barańkiewicz D. Quantitative analysis of elements migration in human teeth with and without filling using LA-ICP-MS[J]. Microchemical Journal, 2013, **110**: 61 - 69. DOI: 10.1016/j.microc.2013. 02.006.
 - 18 Eliezer D, Böllinghaus T H. Hydrogen effects in titanium alloys[M]. Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies. Amsterdam: Elsevier, 2012: 668 - 706. DOI: 10.1533/9780857093899.3.668.
 - 19 Idris N, Pardede M, Jobiliong E, *et al.* Enhancement of carbon detection sensitivity in laser induced breakdown spectroscopy with low pressure ambient helium gas[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2019, **151**: 26 - 32. DOI: 10.1016/j.sab.2018.11.001.
 - 20 National Institute of Standards and Technology. NIST atomic spectra database lines form[ED/OL]. [2021-08-10] https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
 - 21 Cremers D A, Radziemski L J. Handbook of laser-induced

breakdown spectroscopy[M]. 2nd Ed. Wiley, 2013.

- 22 周素素, 王新兵, 左都罗. 脉冲激光诱导碳等离子体的特性[J]. 中国激光, 2019, **46**(1): 318 - 323. DOI: 10.3799/CJL201946.0111001.

ZHOU Susu, WANG Xinbing, ZUO Duluo. Characteristics of carbon plasma induced by pulsed laser [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, **46**(1): 318 - 323. DOI: 10.3799/CJL201946.0111001.