

激光烧蚀-吸收光谱测量铀同位素比实验研究

叶浩 黄印博 王琛 刘国荣 卢兴吉 曹振松 黄尧 齐刚 梅海平

Measurement of uranium isotope ratio by laser ablation absorption spectroscopy

Ye Hao Huang Yin-Bo Wang Chen Liu Guo-Rong Lu Xing-Ji Cao Zhen-Song Huang Yao Qi Gang Mei Hai-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 163201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210193

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210193>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

脉冲激光烧蚀材料等离子体反冲压力物理模型研究与应用

Research and application of plasma recoil pressure physical model for pulsed laser ablation material

物理学报. 2017, 66(13): 134205 <https://doi.org/10.7498/aps.66.134205>

掺杂红外染料聚叠氮缩水甘油醚工质激光烧蚀推进性能优化探索

Optimization exploration of laser ablation propulsion performance of infrared dye doped glycidyl azide polymer

物理学报. 2018, 67(18): 187901 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180479>

单晶铁金属表面污染物的激光烧蚀机理

Laser ablation mechanism of contamination on surface of single crystal iron

物理学报. 2018, 67(23): 234401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180999>

基于自吸收量化的激光诱导等离子体表征方法

Laser-induced plasma characterization using self-absorption quantification method

物理学报. 2018, 67(16): 165201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180374>

基于傅里叶变换红外光谱技术测量大气中CO₂的稳定同位素比值

Detection of stable isotopic ratio of atmospheric CO₂ based on Fourier transform infrared spectroscopy

物理学报. 2017, 66(22): 220204 <https://doi.org/10.7498/aps.66.220204>

黑腔中等离子体相互作用的流体力学现象观测

Observation of hydrodynamic phenomena of plasma interaction in hohlraums

物理学报. 2018, 67(23): 235201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181391>

激光烧蚀-吸收光谱测量铀同位素比实验研究*

叶浩¹⁾²⁾³⁾ 黄印博¹⁾³⁾ 王琛⁴⁾ 刘国荣⁴⁾ 卢兴吉¹⁾³⁾曹振松^{1)3)†} 黄尧¹⁾³⁾ 齐刚¹⁾²⁾³⁾ 梅海平¹⁾³⁾

1) (中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所, 中国科学院 大气光学重点实验室, 合肥 230031)

2) (中国科学技术大学研究生院科学岛分院, 合肥 230026)

3) (先进激光技术安徽省实验室, 合肥 230037)

4) (中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

(2021 年 1 月 26 日收到; 2021 年 4 月 20 日收到修改稿)

铀同位素比 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) 高精度测量在核能安全领域具有重要的研究意义和应用价值, 本文基于高灵敏度可调谐吸收光谱技术, 结合脉冲激光烧蚀产生等离子体的样品处理方式, 实现了固体材料中 ^{235}U 和 ^{238}U 铀同位素比的高精度测量. 实验测量选择 $\lambda = 394.4884 \text{ nm}/394.4930 \text{ nm}$ (vacuum) 作为 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 分析线, 详细研究了缓冲气体及其压力对激光烧蚀等离子体中铀原子存在时间的影响. 结果表明氦气作为缓冲气体更有利于铀原子吸收光谱测量. 实验获得了测量铀原子吸收光谱的最佳测量条件, 并测量了 ^{235}U 含量分别为 4.95%, 4.10%, 3.00%, 1.10% 和 0.25% 的五种样品, 获得了 ^{235}U 和 ^{238}U 的高分辨率吸收光谱信号. 不同含量样品吸收光谱测量与统计分析表明, ^{235}U 吸收信号的线性度良好, 拟合相关系数为 0.989, 检测限为 0.033% (3σ), 吸收光谱测量重现性优于固定波长法. 激光烧蚀结合可调谐吸收光谱技术适用于铀同位素比测量分析, 在核燃料的同位素快速分析方面有很大的应用潜力.

关键词: 激光烧蚀, 等离子体, 原子吸收光谱, 同位素比分析

PACS: 32.30.-r, 32.10.Bi, 32.30.Jc

DOI: 10.7498/aps.70.20210193

1 引言

激光烧蚀 (laser ablation, LA) 是一种应用广泛的激光技术, 常用于脉冲激光沉积薄膜生长、纳米颗粒制造、激光切割及光谱分析的固体材料采样等^[1-3]. 在应用于固体材料分析时, 激光烧蚀提供了一种固体材料分析采样的便捷方式, 即使用高能量的脉冲激光烧蚀处理固体材料, 材料表面的微量样品迅速升温气化形成高温、高密度、部分电离的等离子体, 同时利用光谱学方法对等离子体中的物理参数进行测量. 光谱学测量技术与激光烧蚀等离

子的结合, 为固体材料的实时、原位和非接触式成分分析提供了一种非常有前景的探测方式^[4].

激光烧蚀产生的等离子体是一种既可产生辐射又可以吸收辐射的介质, 基于激光烧蚀的发射光谱和吸收光谱均可用于固体材料的成分分析. 与发射光谱相结合的探测手段即激光诱导击穿光谱 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS), 具有实验装置相对简单、无需对样品进行复杂的预处理、需求样品微量、可实现多元素同时测量分析等优点^[5], 在对材料进行定性识别和定量分析方面有重要的应用. 近些年来, 研究人员逐渐将其应用于痕量金属元素检测, 甚至用于固体材料中铀及其

* 中国科学院战略性先导科技专项 (A 类)(批准号: XDA17010104) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zscsao@aiofm.ac.cn

同位素的测量分析.

铀的光谱主要集中在紫外和可见光波段, 铀原子 (^{235}U 和 ^{238}U) 的同位素位移为 1—25 pm, 平均同位素位移约为 9 pm^[6,7], 故在利用光谱技术测量铀同位素比 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) 时需具备高光谱分辨率. 在采用 LIBS 技术测量时, 要求检测仪器即光谱仪的光谱分辨能力 ($\lambda/\Delta\lambda$) 优于 60000, 因此限制了 LIBS 技术在铀同位素比测量方面的应用^[4,8,9], 且 LIBS 技术测量的准确度难以满足铀同位素比测量的高精度要求^[10]. 此外, 发射光谱分析一般在等离子体演变早期进行, 此时发射光谱强度较强, 但同时等离子体电子密度和温度较高, 发射谱线受到多种谱线加宽机制的影响较为严重 (如斯塔克加宽、多普勒加宽)^[4], 使得铀及其同位素吸收光谱难以区分. 因此, LIBS 技术并不适用于同位素位移较小的同位素探测分析.

激光烧蚀吸收光谱 (laser ablation absorption spectroscopy, LAAS) 探测处于等离子体产生后期 (冷却阶段) 的基态原子吸收跃迁信息, 此时由于等离子体中电子密度和温度的降低, 斯塔克加宽和多普勒加宽效应对谱线影响减小, 可获得加宽较小的吸收谱线^[11,12]. 同时, 由于探测激光的线宽极窄, 使用 LAAS 技术进行探测可实现很高的光谱分辨率, 满足同位素位移较小的吸收光谱测量要求. 此外, 在使用 LAAS 进行测量时, 其背景噪声小、信噪比高, 适合进行非接触式无损光学探测, 是进行高分辨率同位素分析的理想探测方法.

由于 LAAS 技术在金属材料同位素测量分析方面具有诸多优点, 国外多个大学和研究机构开展了相关研究, 并取得了丰富的研究成果. Quentmeier 等^[12] 采用激光烧蚀单光束二极管激光吸收光谱法测量了固体样品中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比, 测量结果的精确度和准确度均约为 10%. 刘洪涛等^[13] 在 Quentmeier 工作的基础上, 以两个二极管激光器作为探测光源, 以很小的交叉角 (约 4°) 穿过等离子体, 采用激光烧蚀-双光束二极管激光原子吸收光谱法测量了 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比, 测量的精确度和准确度分别为 5% 和 2%, 相比单光束检测法有了很大的改善. 虽然双光束检测法克服了单光束检测法无法同时测量 ^{235}U 和 ^{238}U 的不足, 但并不能保证两束激光完全穿过烧蚀等离子体的同一区域, 从而可能会造成一定的测量误差. 针对上述问题, Miyabe 等^[14] 以一个可调谐外腔半导体激光器作为光源, 采

用激光烧蚀吸收光谱法 (波长扫描) 测量 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比, 相对标准误差为 2.5%, 后续又使用类似的实验装置进行了 Pu 同位素测量^[15], ^{240}Pu 同位素分析的相对标准误差约为 6%, 检测限为 120 ppm. Taylor 等^[16] 将激光烧蚀与双光束差分吸收光谱法相结合, 减少了非共振吸收的关联噪声, 首次在标准大气环境下, 获得了 ^{238}U 的高信噪比吸收光谱.

围绕铀同位素比测量分析, 本文在实验室前期铝原子吸收光谱测量工作的基础上^[17], 搭建了一套 LAAS 铀同位素比实验测量装置, 详细研究了缓冲气体及压力对激光烧蚀铀等离子体中铀原子存在时间的影响, 在优化的实验条件下测量了五种不同样品 (^{235}U 含量分别为 4.95%, 4.10%, 3.00%, 1.10% 和 0.25%) ^{235}U 和 ^{238}U 的高分辨率吸收光谱, 并分析了铀同位素比测量的精确度与准确度.

2 测量原理及实验装置

2.1 LAAS 技术测量原理

如图 1 所示, 高能量的激光脉冲在样品表面激发出等离子体, 探测光平行于样品表面穿过等离子体后被光电探测器所接收. 样品内相关成分信息可通过检测经烧蚀等离子体传输后的光强变化来获取. 透射光强度与初始光强度之间的关系可用 Lambert-Beer 定律表示为^[4]

$$A_b(\lambda, t) = -\ln \left[\frac{I(t)}{I_0} \right], \quad (1)$$

其中: $A_b(\lambda, t)$ 是吸光度, $A_b(\lambda, t) = \sigma(\lambda, t)N_1(x, t)l$, 它是待测元素的吸收截面 σ 与穿过样品的路径长度 l 以及数密度 N_1 的乘积; N_1 是在较低能量状态下相互作用粒子的数密度, 是沿着视线的位置 x 和测量时间的函数; $I(t)$ 是在时间 t 入射在探测器上的探测光强度; I_0 是在无等离子体产生时探测光的强度. 根据吸光度与粒子数密度的关系, 在获得 ^{235}U 和 ^{238}U 的吸收光谱后可反演得到 ^{235}U 和 ^{238}U 的浓度, 从而计算得到铀同位素比 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$).

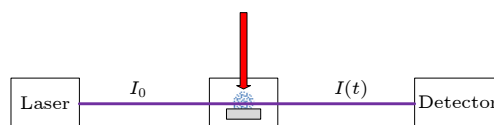


图 1 LAAS 测量原理示意图

Fig. 1. Principle of LAAS.

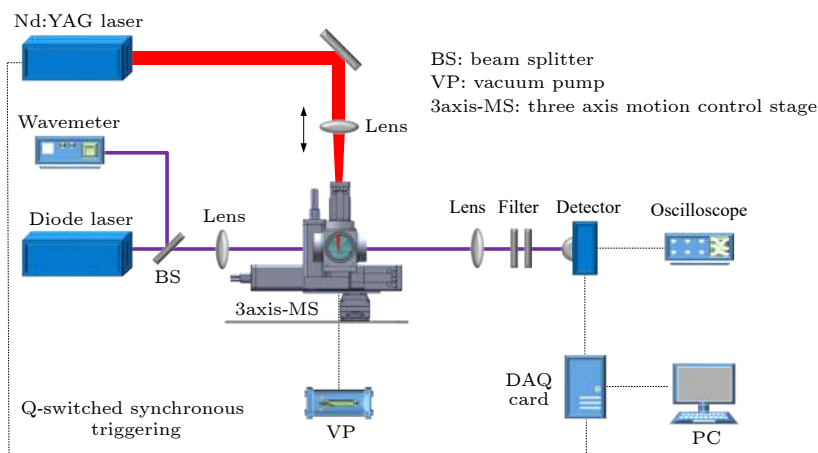


图 2 LAAS 实验装置简图

Fig. 2. Schematic diagram of the experimental setup of LAAS.

2.2 实验装置

图 2 为实验室搭建的 LAAS 实验装置. 探测光源为可调谐外腔半导体激光器 (Toptica, DL-Pro 型), 光源波长可通过转动调节激光器内部光栅的角度进行粗调, 并可通过设置输入电流和温度进行精细调节, 波长可调谐范围为 2 nm (393.5—395.5 nm), 可完成扫描宽度范围约 20 GHz 的单模无跳模稳定扫描. 激光器输出波长由波长计 (Highfinesse, WS6-200 型) 进行实时监测.

烧蚀光源为 Nd:YAG 脉冲激光器, 输出的脉冲激光光束经焦距为 150 mm 的聚焦透镜后进入到密闭样品池并垂直入射到样品表面, 样品表面的激光光斑直径约为 500 μm . 聚焦透镜安装在一个纵向位置 (沿烧蚀激光脉冲传播方向) 可精密调节的一维平移台上, 调整透镜位置使激光束焦点在样品表面下方 1 mm 处, 等离子体原子化程度及吸收信号信噪比随聚焦点位置而变化, 根据研究表明此聚焦点位置最适合进行吸收光谱测量 [18]. 为确保每一个激光脉冲入射到样品的不同位置, 样品池安装在一个三轴精密电动位移平台上, 可避免多次烧蚀相同位置产生烧蚀坑, 以保证在相同的实验条件下进行测量. 在调整探测光到样品表面的距离时, 为保持激光光束聚焦位置不变, 聚焦透镜和样品的位置需要同时进行调整. 在实验之前对样品表面进行机械抛光, 然后用丙酮对样品表面进行处理. 实验时, 样品池由机械泵抽至真空, 实验时可保持真空状态或是充入不同的缓冲气体, 样品池内压力可在 10—10⁵ Pa 范围内调整.

探测光经透镜聚焦至激光烧蚀产生的等离子体区域的中心, 并平行于样品表面穿过等离子体区域. 探测光穿过等离子体区域后, 经透镜聚焦至光电探测器上. 为减少等离子体自身辐射和烧蚀激光散射等背景噪声的影响, 将带通滤光片和陷波滤光片放置在光电探测器之前. 光电探测器的输出信号分为两路: 一路连接至数字示波器进行实时信号监测分析, 亦可用于实验光路的分析调整; 另一路连接至高速数据采集卡后再与计算机相连接. 采集卡同步采集烧蚀激光器调 Q 触发信号, 光谱信号的采集和处理由自行编写的 LabVIEW 程序完成. 实验装置关键器件参数如表 1 所示.

表 1 LAAS 实验装置关键器件参数

Table 1. Key device parameters of LAAS experimental device.

实验装置关键器件	参数
探测激光器	线宽 100 kHz
烧蚀激光器	波长 1064 nm, 脉宽 8 ns, 重复频率 1—20 Hz, 单脉冲能量最大为 200 mJ, 能量稳定性 $\leq 1\%$
带通滤光片	Semrock, 中心波长 $\lambda = 395$ nm, 带宽 $\Delta\lambda = 11$ nm
陷波滤光片	Thorlabs, 中心波长 $\lambda = 1064$ nm, 带宽 $\Delta\lambda = 44$ nm
光电探测器	Thorlabs, 探测带宽 150 MHz

3 结果与讨论

3.1 ²³⁵U 和 ²³⁸U 分析线的选择

铀原子的能级跃迁较为复杂, 在紫外-可见光谱范围内存在来自约 1600 个能级的约 92000 个 U I 和 U II 的跃迁 [4]. 因此, 在进行铀同位素分析

时, 需要选择合适的能级跃迁. 本实验采用极窄线宽 (100 kHz) 的外腔半导体激光器作为探测光源, 完全满足实验测量同位素分辨能力的要求. 在进行同位素分析时, 选择合适的分析线相当重要, 主要考虑了三个方面的因素: 1) 选择的吸收谱线波长应有相应合适的半导体激光器提供, 且相对容易获得; 2) 选择同位素位移相对适中的谱线, 太小不易分辨, 太大会导致单个光源波长扫描范围无法完整覆盖两个吸收峰 (^{235}U 和 ^{238}U); 3) 选择相对较为灵敏的谱线, 即 gf 值相对较大的谱线^[19], 其中 g 是光谱项值 (term value), f 是振子强度 (oscillator strength), 以提高实验测量分析的灵敏度, 获得高信噪比光谱信号. 谱线的 gf 值可在光谱数据库及相关文献中查询获得.

根据原子光谱数据库和相关文献资料^[14,20], 实验选择 ^{235}U 和 ^{238}U 位于紫外波段的两个吸收线 ($\lambda = 394.4884 \text{ nm}/394.4930 \text{ nm}$) 作为分析线. 在实验时, 当探测光的波长调谐至 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的共振波长附近时, 探测光的透过率开始减小, 图 3(a) 为将探测光波长固定在 ^{238}U 吸收线 ($\lambda = 394.4930 \text{ nm}$) 时的等离子体时间透过率测量结果. 随着探测激光波长在 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 共振波长附近不断扫描, 探测光通过每个脉冲激光烧蚀等离子体的时间分辨透过率信号便被记录下来, 然后在固定的延迟时间获取等离子体透过率值, 在脉冲激光持续激发等离子体的过程中 (此时频率值也是唯一对应的), 进行连续地波长扫描, 每一个脉冲对应一个频率并同步获得一个透过率值, 将每一个脉冲点获得的透过率值连接起来即可得到 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的吸收光谱, 如图 3(b) 所示.

3.2 等离子体演化特性分析

脉冲激光与物质相互作用产生的等离子体及其后续演变涉及一系列复杂的动力学过程, 烧蚀材料的性质、所处烧蚀环境中缓冲气体及压力状况、烧蚀激光波长和能量大小等因素都影响着等离子体的产生及后续演变. 激光烧蚀等离子体从产生、膨胀到冷却、消逝的过程中, 激光与材料相互作用使激光能量部分转化为从样品表面喷射粒子的动能, 这也导致了随后产生的等离子体迅速向外部膨胀, 等离子体中包含的大量微观粒子 (包括电子、原子、离子和团簇等) 之间会产生非常复杂的相互碰撞和物理化学反应过程, 同时产生较宽范围的光辐射, 并随时间不断变化, 对该动态变化过程进行详细分析是获得理想吸收光谱信号的前提.

3.2.1 缓冲气体和压力对等离子体演化特性的影响

缓冲气体及其压力是影响激光烧蚀等离子体演化特性的重要因素, 本实验以 UO_2 样品为烧蚀靶, 详细研究了不同缓冲气体及其压力对烧蚀等离子体存在时间的影响. 在样品池内分别充入不同的缓冲气体 (He , Ar , N_2), 并保持压力在 10 kPa, 将探测光波长固定在 ^{238}U 吸收线 (394.4930 nm) 处测量了探测光穿过等离子体透过率随时间的变化情况, 如图 4 所示. 从图中可以看出, 在测量起始阶段, 偶尔会出现的一些波动是等离子体自发辐射经过滤光片后的残余辐射造成的.

由图 4 可知, 在相同的压力下 (10 kPa), 充入实际大气时, 激光烧蚀等离子体中铀原子的持续时间约为 10 μs (等离子体透过率从 100% 开始减小后又恢复到 100% 的过程), 在纯氦气环境下约为

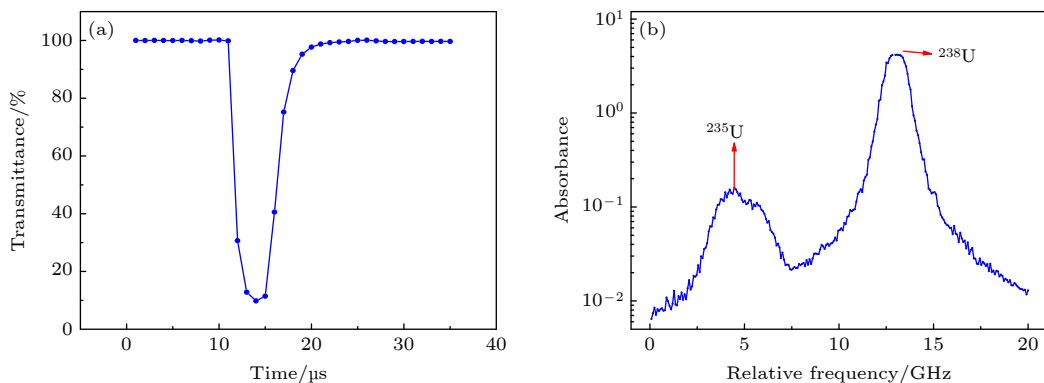
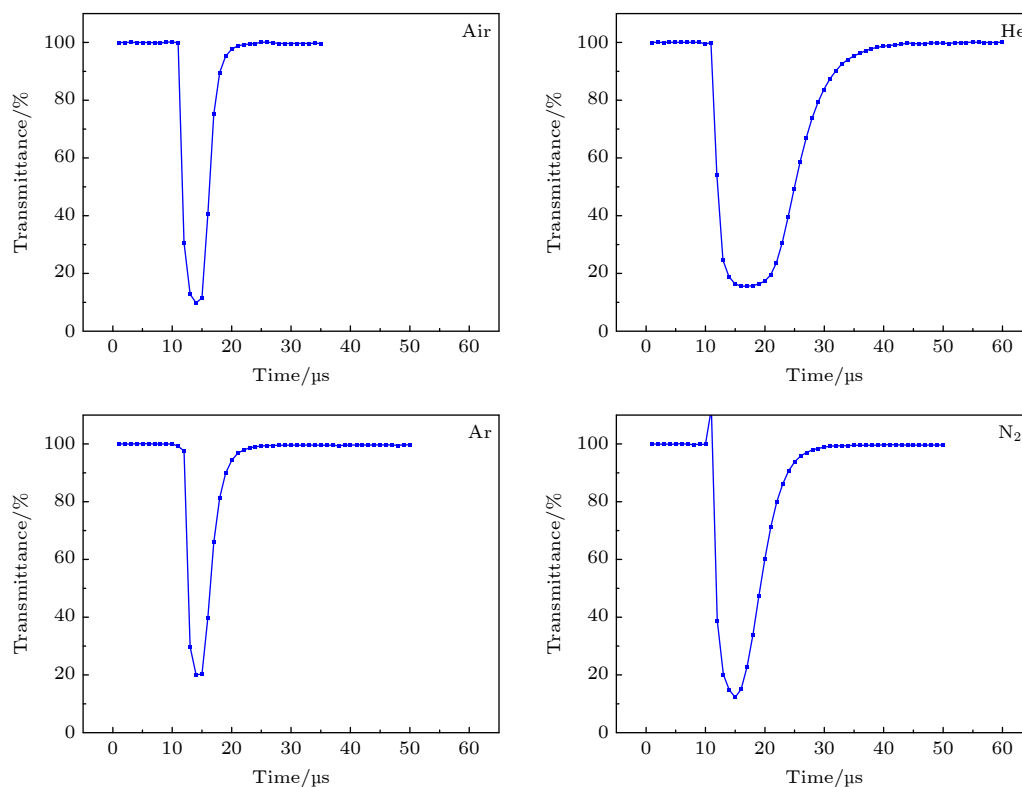


图 3 (a) 等离子体透过率测量; (b) 实验测量的 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 吸收光谱

Fig. 3. (a) Plasma transmittance measurement; (b) measured absorption spectrum of $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$.

图 4 不同环境气体下测量结果比较 (Air, He, Ar, N₂)Fig. 4. Comparison of measurement results under different ambient gases (Air, He, Ar, N₂).

34 μs , 在纯氩气环境下约为 15 μs , 在纯氮气环境下约为 16 μs . 显然, 加入缓冲气体后, 等离子体的持续时间都有所延长, 且不同缓冲气体延长时间不相同, 氩气和氮气环境下持续时间大致相当, 氦气环境下持续时间显著加长, 氦气是氩气和氮气环境下的 2 倍左右. 这是由于等离子体在真空环境中是自由膨胀的, 温度和密度等参数随时间快速衰减, 缓冲气体的存在可通过调节温度和密度等参数来帮助延长等离子体寿命. 此外, 充入缓冲气体后, 降低了铀原子和空气中的氧气的结合, 也进一步提高了铀原子的寿命. 加入缓冲气体会限制等离子体的膨胀速度, 且不同的缓冲气体对等离子体内部粒子运动的约束能力不同. 根据 Miyabe 等 [21] 的研究, 由于 He 比 Ar 和 Xe 具有较高的电离能, 在缓冲气体为 He 的烧蚀环境中, 激光烧蚀等离子体的电子数密度相对较低, 可减少斯塔克加宽效应的影响, 从而获得较窄的吸收谱线. 对于实验测量来说, 通过改变样品池内烧蚀环境, 可改变等离子体的演化特性, 从而创造较为适宜的光谱测量条件.

在不同烧蚀环境下, 缓冲气体压力变化对于等离子体中铀原子存在时间的影响也有差异. 实验测量了不同烧蚀环境下样品池内压力变化对等离子

体存在时间的影响, 如图 5 所示. 当样品池内压力在 4—10 kPa 范围内变化时, 在大气环境下, 等离子体演化过程中持续时间受压力变化影响显著 ($\sim 1 \mu\text{s}/\text{kPa}$), 而在氦气、氩气、氮气作为缓冲气体时, 等离子体持续时间相对稳定, 相对标准误差 (relative standard deviation, RSD) 分别为 4.45%, 5.28%, 4.42%, 即此时压力变化对等离子体演化过程影响较小.

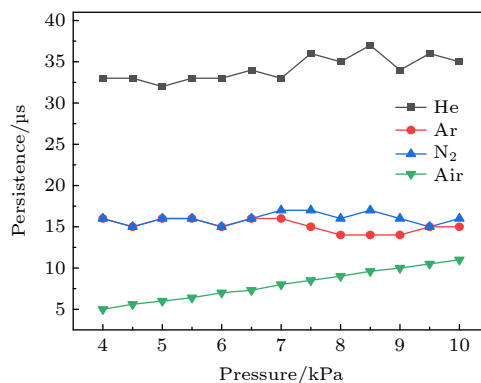


图 5 不同烧蚀环境下等离子体持续时间随样品池内压力的变化

Fig. 5. The persistence of ablation plasma changes with pressure.

由此可见, 缓冲气体的加入很大程度地减缓了等离子体的膨胀速度, 对内部粒子的运动具有显著的限制作用, 增加了等离子体中铀原子在测量激光光束中的滞留时间, 同时也减少了样品池内压力变化对等离子体持续时间的影响. 因此, 稳定缓冲气体的存在, 以及保持样品池内稳定的烧蚀环境对于开展等离子体吸收光谱测量非常有必要. 为了保持足够的采样延时, 增加数据采集延时的选择范围, 以及获得较窄的吸收谱线, 使用氦气作为缓冲气体相对较好. 同时为了减小多普勒加宽效应对吸收光谱线宽的影响, 实验应在低压环境下进行, 实验时样品池内压力设置为 4 kPa.

3.2.2 多普勒频移效应影响分析

在缓冲气体存在的烧蚀环境下, 激光烧蚀样品靶产生的等离子体在向外膨胀过程中受到缓冲气体的阻力, 膨胀速度受到限制, 向外部膨胀的等离子体成一个半球形, 就像活塞一样不停地推动和压缩其外部的缓冲气体, 等离子体边缘与缓冲气体之间的交界处 (contact layer) 出现严重密度堆积, 大量粒子聚集在此处, 从而在等离子体膨胀边缘处形成激波 (shockwave), 随后等离子体持续膨胀, 直至来自缓冲气体的压力与等离子体羽流的压力相匹配. 等离子体在缓冲气体中膨胀的简易模型如图 6 所示, 此模型未考虑等离子体内部的离子化和辐射效应. 按照激波模型, 该激波距离样品表面的径向距离 R 随时间 t 的关系可表述为 [22,23]:

$$R \approx \xi \left[\frac{Et^2}{\rho} \right]^n, \quad (2)$$

其中: ξ 为比例常数, 对于空气环境 $\xi = 1$; E 是激波的动能和等离子体的热能之和; n 是与激波波面的对称性相关的物理量; ρ 是不受扰动时环境气体的密度.

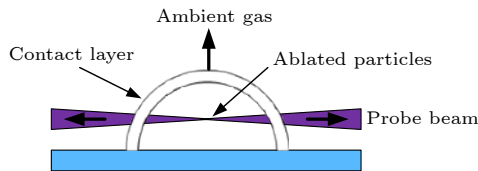


图 6 等离子体膨胀简易模型示意图

Fig. 6. Simple model of plasma expansion.

在探测光平行于样品表面穿过等离子体的光通道中, 烧蚀产生粒子可划分为不同的两部分, 这两部分粒子具有相反方向的膨胀速度, 如图 6 探测

光通道中箭头所示. 如果粒子横向 (沿探测光传播方向) 膨胀速度足够大, 由于这两部分的多普勒频移是相反的, 这将会在吸收线中心处出现吸收强度的减小, 造成吸收峰的分裂. 图 7 为在缓冲气体为 He、压力为 4 kPa、探测高度为 1.5 mm 的实验条件下, 测量获得的不同采样延时的 ^{238}U 吸收光谱. 由图可知, 在等离子体演化早期, 多普勒频移效应对 ^{238}U 吸收光谱影响严重, 吸收峰分裂现象显著, 随着时间的延长, 多普勒频移效应的影响逐渐减小, 延长到 3 μs 时影响可忽略. 因此, 在进行 ^{238}U 吸收光谱测量时, 采样延时小于 3 μs 易产生误判, 并不适合进行 ^{238}U 吸收光谱测量, 选择采样延时在 3 μs 之后开展实验测量较为适宜.

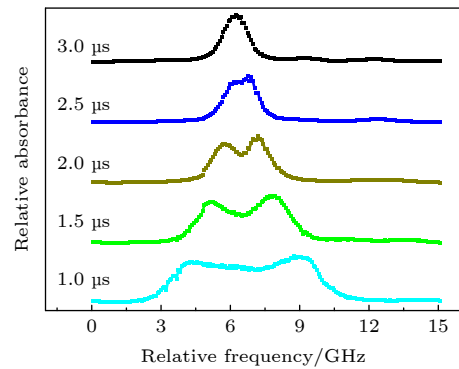


图 7 不同采样延时的 ^{238}U 吸收光谱

Fig. 7. Absorption spectra with different sampling delays.

3.3 不同含量样品实验测量结果

在上述实验的基础上, 进行多次测试, 并进一步优化实验参数, 增强吸收信号的强度和稳定性, 在优化实验条件 (具体实验参数如表 2 所示) 下开展了五种不同铀样品 (^{235}U 含量分别为 4.95%, 4.10%, 3.00%, 1.10% 和 0.25%) 等离子体吸收光谱的实验测量, 测量结果如图 8 所示. 实验时探测激光器的波长扫描范围为 20 GHz, 单个光谱扫描时间为 50 s (0.02 Hz). 之所以采用较低的波长扫描频率, 是由于探测激光进行波长扫描时, 使用的是高压扫描激光器内部的压电陶瓷, 提高扫描频率易导致激光器发生跳模, 影响吸收光谱测量.

表 2 实验参数设置

Table 2. experimental parameter setting.

实验参数	烧蚀激光能量/mJ	采样延时/ μs	缓冲气体	压力/kPa	扫描时间/s
数值	40	4	He	4	50

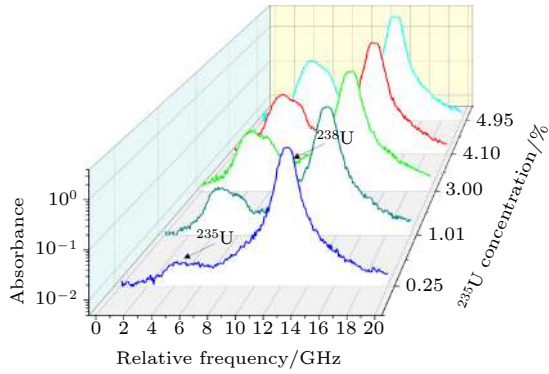
图 8 不同含量样品 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 吸收光谱

Fig. 8. $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ absorption spectra of samples with different concentration.

从图 8 中可以清晰地分辨出 ^{235}U 和 ^{238}U 的吸收线, ^{238}U 的吸收光谱是单峰结构, 而 ^{235}U 表现出双峰结构. ^{235}U 的双峰结构是由于 ^{235}U 原子共振跃迁处存在超精细结构 (hyperfine structure, HFS), 而 ^{238}U 吸收线处不存在超精细结构, 这与其核自旋角动量大小有关^[4]. 由于 HFS 的存在, 在同等实验条件下, ^{235}U 相比于 ^{238}U 具有更宽的吸收光谱. 同时, 对实验获得的 ^{235}U 和 ^{238}U 吸收光谱进行 Voigt 线型拟合, 结果如图 9 所示 (部分结果), 拟合曲线

与实验测量吸收谱线符合程度较好. 但 ^{238}U 吸收峰处存在些许与拟合曲线不一致的情况, 这是多普勒频移效应残余的影响和一定的噪声存在导致的. 虽然实验时采样延时为 4 μs , 一定程度上避免了多普勒频移效应的影响. 但除采样延时以外, 多普勒频移效应还与缓冲气体及压力、探测高度、烧蚀激光能量等实验参数有关, 下一步将对多普勒频移效应进行更加详细的研究, 以进一步优化实验参数, 减少多普勒频移效应的影响. 而进行实验测量结果分析时, 需要的是 ^{235}U 和 ^{238}U 的同位素比值, 计算比值在一定程度上也可减少 ^{238}U 的强吸收对 ^{235}U 分析造成的影响.

3.4 ^{235}U 和 ^{238}U 吸收光谱数据分析

在实验测量时, 对每个标准样品均进行了 20 次独立的 ^{235}U 吸收光谱测量, 并通过平均处理减少实验测量过程中吸收光谱不稳定性对测量精度的影响. 对测量结果进行线性拟合, 建立了 ^{235}U 含量与吸收强度的定标曲线, 如图 10 所示. 由定标曲线可知, ^{235}U 含量和吸收强度具有很好的线性度, 拟合相关系数为 0.989.

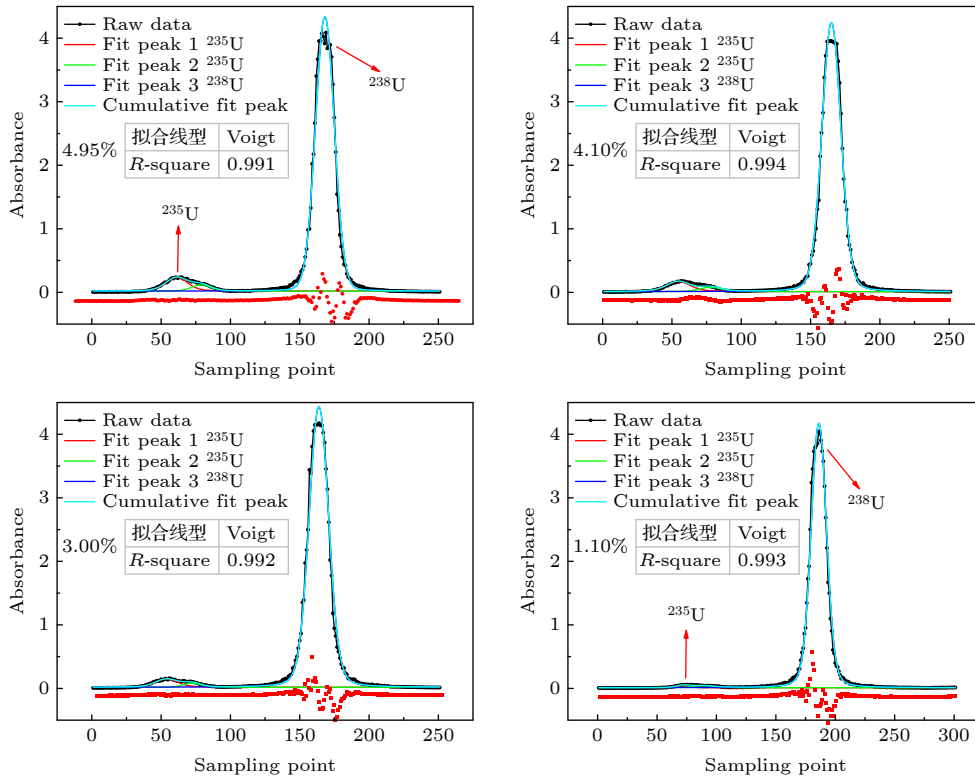
图 9 不同含量样品 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 吸收光谱及 Voigt 线型拟合光谱, 拟合曲线下部为拟合残差图

Fig. 9. $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ absorption spectra and Voigt fitting spectra of samples with different concentration, the lower part of the fitted curve is the fitted residual graph.

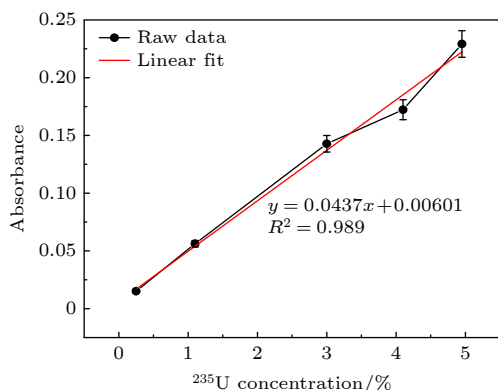
图 10 ^{235}U 丰度与吸收强度的定标曲线

Fig. 10. Calibration curve of ^{235}U abundance and absorption intensity.

LAAS 实验装置对 ^{235}U 含量的检测限 (the limit of detection, LOD) 可通过下式来计算 [15]:

$$\text{LOD} = \frac{3\sigma_{\text{BG}}}{k}, \quad (3)$$

其中, σ_{BG} 为吸收谱线背景强度的标准偏差, k 为基于 $3\sigma_{\text{BG}}$ 的吸收强度与浓度的转换系数.

对 1.10% 样品 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 吸收光谱进行分析 (图 11 所示), 将偏离 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 吸收线的光谱数据作为吸收谱线背景, 可得 σ_{BG} 为 5.8×10^{-4} , 基于 $3\sigma_{\text{BG}}$ 的吸收强度与浓度的转换系数 k 可计算为 $0.0572/1.10\%$, 利用 (3) 式可得 ^{235}U 含量的检测限 LOD 约为 $0.033\%(3\sigma)$.

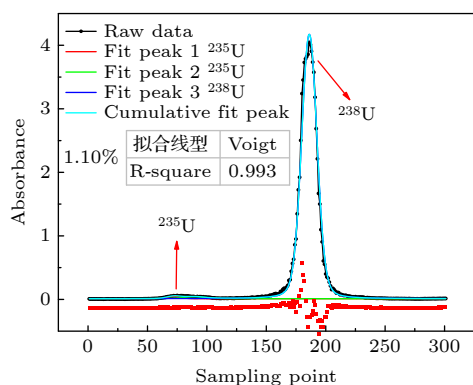
图 11 1.10% 样品 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 吸收光谱及 Voigt 线型拟合光谱

Fig. 11. $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ absorption spectrum and Voigt fitting spectrum of 1.10% sample.

吸收光谱多次测量过程中信号的稳定性对于实验装置同位素比测量精确度影响很大. 实验中对 4.95% 样品的 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 吸收光谱信号稳定性进行研究, 如图 12 所示, 在独立的 10 次完整光谱测量中, ^{238}U , ^{235}U , $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 信号的 RSD 分别为

2.054%, 2.152%, 0.524%. 与文献 [13] 中采用激光烧蚀-双光束二极管激光吸收光谱法的测量结果 (其分析样品是 ^{235}U 含量为 0.714% 的样品, RSD 约为 5%) 相比, 重现性更好, 这也表明了波长扫描模式相对于固定波长光谱测量的优势, 即波长扫描模式在一定程度上降低了不同烧蚀脉冲间能量波动对光谱测量的影响, 吸收光谱信号表现更为稳定.

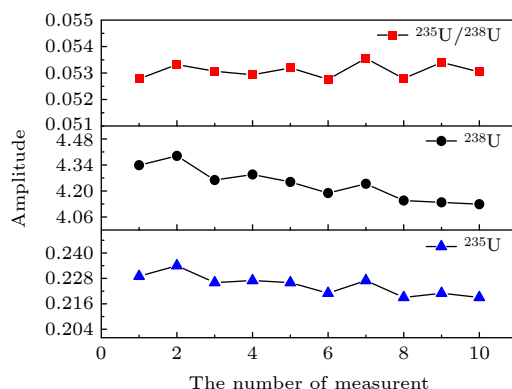
图 12 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 吸收光谱信号稳定性研究

Fig. 12. Study on the stability of $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ absorption spectrum signal.

将 4.95% 样品 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的吸收光谱数据作为参考数据, 对其他三种样品的吸收光谱 (图 9 所示) 数据进行误差分析, 每种样品的光谱数据均进行了 20 次的独立测量后平均处理, 获得三种样品 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比的测量误差分别为 2.48%, 1.15%, 5.92%. 对于低含量的样品测量误差相对偏大, 后续需针对低含量样品继续进行实验参数优化处理, 进一步提高测量准确度.

4 结 论

使用 Nd:YAG 脉冲激光器烧蚀样品产生等离子体, 将激光烧蚀和吸收光谱技术相结合, 采用 LAAS 技术详细研究了缓冲气体及其压力对激光烧蚀等离子体中铀原子存在时间的影响. 不同的缓冲气体对等离子体内部粒子运动的约束能力不同, 导致等离子体的纵向 (垂直于样品表面方向) 膨胀速度有所差异, 加入缓冲气体可降低压力变化对等离子体演变过程的影响, 综合考虑选择氦气作为缓冲气体更有利于铀原子吸收光谱的测量. 选择 $\lambda = 394.4884 \text{ nm}/394.4930 \text{ nm}$ 作为 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 分析线,

在优化实验条件测量了不同样品 (^{235}U 含量分别为 4.95%, 4.10%, 3.00%, 1.10% 和 0.25%) ^{235}U 和 ^{238}U 的高分辨吸收光谱, 并建立了 ^{235}U 含量与吸收强度的定标曲线, ^{235}U 含量和吸收强度具有很好的线性度, 拟合相关系数为 0.989, 检测限约为 0.033%(3σ), 吸收光谱测量重现性优于固定波长法. 误差分析结果表明对于低含量样品实验测量误差相对偏大, 仍需进一步优化实验参数. LAAS 技术适用于铀同位素比测量分析, 在核燃料的远程实时同位素分析方面有很大的应用潜力. 后续将进一步优化实验相关参数, 提高实验测量准确度, 以期获得更好的测量结果.

参考文献

- [1] Russo R E 1995 *Appl. Spectrosc.* **49** 14
- [2] Chichkov B N, Momma C, Nolte S, Alvensleben F, Tünnermann A 1996 *Appl. Phys. A* **63** 109
- [3] Russo R E, Mao X, Liu H, Gonzalez J, Mao S S 2002 *Talanta* **57** 425
- [4] Harilal S S, Brumfield B E, LaHaye N L, Hartig K C, Phillips M C 2018 *Appl. Phys. Rev.* **5** 021301
- [5] Miziolek A W, Palleschi V, Schechter I 2006 *Crit. Rev. Anal. Chem.* **27** 257
- [6] Harilal S S, Lahaye N L, Phillips M C 2017 *Opt. Express* **25** 2312
- [7] Skrodzki P J, Shah N P, Taylor N, Hartig K C, Lahaye N L, Brumfield B E, Jovanovic I, Phillips M C, Harilal S S 2016 *Spectrochim. Acta, Part B* **122** 112
- [8] Smith C A, Martinez M A, Veirs D K, Cremers D A 2000 *Spectrochim. Acta, Part B* **57** 929
- [9] Cremers D A, Beddingfield A, Smithwick R, Chinni R C, Jones C R, Beardsley B, Karch L 2012 *Appl. Spectrosc.* **66** 250
- [10] Chan C Y, Choi I, Mao X, Zorba V, Lam O P, Shuh D K, Russo R E 2016 *Spectrochim. Acta, Part B* **122** 31
- [11] Phillips M C, Brumfield B E, Lahaye N, Harilal S S, Hartig K C, Jovanovic I 2017 *Scie. Rep* **7** 3784
- [12] Quentmeier A, Bolshov M, Niemax K 2001 *Spectrochim. Acta, Part B* **56** 45
- [13] Liu H, Quentmeier A, Niemax K 2002 *Spectrochim. Acta, Part B* **57** 1611
- [14] Miyabe M, Oba M, Iimura H, Akaoka K, Maruyama Y, Ohba H 2013 *Appl. Phys. A* **112** 87
- [15] Miyabe M, Oba M, Jung K, Iimura H, Akaoka K, Katoa M, Otobeb H, Khumaeni A, Wakaida I 2017 *Spectrochim. Acta, Part B* **134** 42
- [16] Taylor N R, Phillips M C 2014 *Opt. Lett.* **39** 594
- [17] Ye H, Zhang J X, Mei H P, Huang Y, Yuan Z H, Cao Z S, Huang Y B 2020 *Chin. J. Lasers* **47** 299 (in Chinese) [叶浩, 张骏昕, 梅海平, 黄尧, 袁子豪, 曹振松, 黄印博 2020 *中国激光* **47** 299]
- [18] Miyabe M, Oba M, Iimura H, Akaoka K, Maruyama Y, Wakaida I 2010 *Appl. Phys. A* **101** 65
- [19] Yan P, Luo W, Zhang J, Wang L 1992 *Chin. J. Lasers* **5** 27
- [20] Kramida Y, Ralchenko J, Reader N A *NIST Atomic Spectra Database, National Institute of Standards and Technology* <http://physics.nist.gov/asd> [2021-01-25]
- [21] Miyabe M, Oba M, Iimura H, Akaoka K, Maruyama Y, Wakaida I, Watanabe K 2009 *4th international conference on laser probing* Nagoya, Japan, October 6–10, 2008 p30
- [22] Man B Y, Wang X T, Liu A H 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 3509
- [23] Zhang S D, Chen G Y, Liu Y N, Dong C Z 2002 *Nucl. Phys. Rev.* **19** 206 (in Chinese) [张树东, 陈冠英, 刘亚楠, 董晨钟 2002 *原子核物理评论* **19** 206]

Measurement of uranium isotope ratio by laser ablation absorption spectroscopy^{*}

Ye Hao¹⁾²⁾³⁾ Huang Yin-Bo¹⁾³⁾ Wang Chen⁴⁾ Liu Guo-Rong⁴⁾
 Lu Xing-Ji¹⁾³⁾ Cao Zhen-Song^{1)3)†} Huang Yao¹⁾³⁾
 Qi Gang¹⁾²⁾³⁾ Mei Hai-Ping¹⁾³⁾

1) (*Key Laboratory of Atmospheric Optics, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, HFIPS, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

2) (*Science Island Branch of Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

3) (*Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, Hefei 230037, China*)

4) (*Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China*)

(Received 26 January 2021; revised manuscript received 20 April 2021)

Abstract

High precision measurement of uranium isotope ratio ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) has important application in the field of nuclear energy safety. In this paper, based on high sensitivity tunable absorption spectroscopy technology, combined with the sample processing method of pulsed laser ablation plasma, high-precision measurement of uranium $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratio in solid material is realized. In the experimental measurement, transitions near 394.4884 nm/394.4930 nm (vacuum) are selected as the $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ analytical lines. The influence of buffer gas and its pressure on the persistence time of uranium atom in laser ablated plasma are studied in detail.

The experimental results show that different buffer gases have different ability to restrict the movement of particles in the plasma, which leads to different longitudinal expansion velocity of the plasma (perpendicular to the surface of the sample), and increases the persistence time of uranium atoms in the laser beam. The effect of pressure change on plasma evolution can be reduced by adding buffer gas. When helium is used as the buffer gas, the persistence time of uranium atoms in the plasma is longer, which can improve the selection space of data acquisition delay. In the ablation environment with helium, the electron number density of laser ablated plasma is relatively low, which can reduce the influence of Stark broadening effect and obtain narrower absorption lines, which is more conducive to the measurement of uranium atomic absorption spectrum. In order to reduce the influence of Doppler shift effect on absorption spectrum measurement and avoid misjudgment in spectrum analysis, it is more appropriate to carry out experimental measurement after 3 μs sampling delay. Through experiments, the optimal conditions for measuring atomic absorption spectrum of uranium are obtained. Under these conditions, five different samples with ^{235}U content of 4.95%, 4.10%, 3.00%, 1.10% and 0.25% respectively are measured, and the high-resolution absorption spectrum signals of ^{235}U and ^{238}U are obtained. The absorption spectra of samples with different content are measured and statistically analyzed, the ^{235}U absorption signal has high linearity, the fitting correlation coefficient can reach 0.989, and the limit of detection is 0.033% (3σ). The stability test of absorption spectrum signal shows that the relative standard deviation of ^{238}U , ^{235}U and $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ signals are 2.054%, 2.152% and 0.524% respectively. The wavelength scanning mode is superior to the fixed wavelength spectrum measurement, and the influence of the energy fluctuation between different ablation pulses on the spectrum measurement is weakened by the wavelength scanning mode to a certain extent. The results show that laser ablation combined with absorption spectroscopy technology is suitable for uranium isotope ratio analysis and has great potential applications in rapid isotope analysis of nuclear fuel.

Keywords: laser ablation, plasma, atomic absorption spectroscopy, isotopic ratio analysis

PACS: 32.30.-r, 32.10.Bi, 32.30.Jc

DOI: 10.7498/aps.70.20210193

^{*} Project supported by the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDA17010104).

[†] Corresponding author. E-mail: zscao@aiofm.ac.cn