

文章编号: 1001-3806(2021)03-0331-05

铀酰溶液中铀含量的激光诱导击穿光谱测量

崔祖文, 向昱霖, 张宇璇, 吴玉兰, 何宇, 刘作业, 孙少华*
(兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000)

摘要: 为了快速定量地分析待测样品中铀元素含量信息, 采用激光诱导击穿光谱技术结合内标法, 通过脉宽为 7 ns、输出能量为 20 mJ 的纳秒激光脉冲诱导涂有硝酸双氧铀的石墨片产生等离子体光谱, 测量了波长范围为 300 nm ~ 800 nm 的光谱数据, 对涂有不同浓度的铀样品进行了定量分析以及理论分析和实验验证, 取得了 U II 409.01 nm 和 U II 367.01 nm 谱线和 C I 373.72 nm, C II 383.57 nm, C III 378.94 nm 谱线数据。结果表明, 样品浓度低于 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2$ (本文中研究的是面密度) 时, 铀归一化强度与铀浓度存在较好的线性关系, 激光诱导击穿光谱技术与内标法结合可以用于快速定量分析待测样品中铀元素含量信息。该研究为核污染和铀矿中微量铀元素的快速检测分析提供了参考。

关键词: 激光技术; 激光诱导击穿光谱; 硝酸双氧铀; 定量分析

中图分类号: O433.1 文献标志码: A doi:10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2021.03.012

Quantitative study on uranium in uranyl solution by laser-induced breakdown spectroscopy

CUI Zuwen, XIANG Yulin, ZHANG Yuxuan, WU Yulan, HE Yu, LIU Zuoye, SUN Shaohua
(School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with internal standard method to achieve the aim of analyzing the information of uranium concentration in samples fast and quantitatively, the 300 nm ~ 800 nm spectra of 7 ns, 20 mJ nanosecond laser pulse induced graphite sheet coated with uranyl nitrate were detected by echelle spectrometer and ICCD, quantitative analysis of uranium samples coated with different concentrations was done. Theoretical analysis and experimental verifications were made to obtain the spectra data of U II 409.01 nm, U II 367.01 nm, C I 373.72 nm, C II 383.57 nm and C III 378.94 nm. The results show that there is a good linear relationship between normalized uranium intensity and uranium concentration when the sample concentration is lower than $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2$ (surface density was studied in this paper), the combination of LIBS and internal standard method could realize the rapid quantitative analysis of uranium concentration in the samples, this study provides reference for the rapid detection and analysis of trace uranium element in nuclear contamination and uranium ore.

Key words: laser technique; laser-induced breakdown spectroscopy; uranyl nitrate; quantitative analysis

引言

激光诱导击穿光谱技术 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS), 在过去的几十年里逐渐展现出在

不同条件下对物质分析的潜力, 其基本原理是通过聚焦激光与样品相互作用, 形成等离子体。等离子发射的光谱被光谱仪所收集, 分析谱线的强度和波长, 便可得到样品成分和含量的信息^[1-2]。LIBS 的测量过程简单快捷, 无需提前制备样品, 对材料损伤小、检测限低。此外, LIBS 对气相、液相和固相物质在各种条件甚至是极端恶劣的环境中 (高温、高放射性) 均可实现元素分析, 并且可实现原位测量、远距测量和快速的多元分析^[3]。目前广泛应用于环境监测、食品分析、矿物分析、太空探测、反恐安全、文物测定、生物医学、冶金等领域^[4]。

铀元素的监测分析在核工业、环境的监测、放射性

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U1932133; 11905089); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (lzu-jbky-2017-95; lzu-jbky-2020-14; lzu-jbky-2019-it09); 甘肃省青年科技基金计划资助项目 (20JR5RA222)

作者简介: 崔祖文 (1995-), 男, 硕士研究生, 现主要从事激光 LIBS 技术的研究。

* 通讯联系人。E-mail: sunshaohua@lzu.edu.cn

收稿日期: 2020-05-26; 收到修改稿日期: 2020-09-14

检测中至关重要。其含量是铀矿开采、铀浓缩、核燃料的生产和循环利用以及核废料的处理等环节中的关键性参量。铀元素属于重核元素,其电子能级分布非常密集,特征谱线超过了30万条,这给实际定量测量带来挑战。目前,国内外对铀的报道还非常有限,用LIBS定性定量测量铀元素的报道更是屈指可数。美国^[5-7]、法国^[8]、韩国^[9-10]等国家曾用LIBS对含铀样品中的铀元素及其它杂质元素进行了定性定量的分析,国内也有LIBS定量分析铀材料中杂质的报道^[11],但没有对铀元素进行定量分析的先例。本文将不同浓度的硝酸双氧铀溶液均匀涂抹到稳定的石墨材料上制备成样品,结合内标法对铀元素进行了定量分析。

1 实验设置

1.1 仪器装置

实验示意图如图1所示。采用32nm,7ns,10Hz的Nd:YAG纳秒激光器作为LIBS的激光源,实验中激光脉冲能量为20mJ。光谱仪是英国Andor公司生产的Mechelle5000型中阶梯光栅光谱仪,光谱探测范围为230nm~975nm,光谱分辨率 $\lambda/\Delta\lambda=4000$ 。激光脉冲通过焦距为100mm的透镜2垂直聚焦到样品表面,聚焦透镜到样品的距离略小于透镜的焦距,避免激光脉冲在样品前将空气击穿。样品放置于2维可调电动位移平台上,为了避免打出的样品在空气中弥散并传播到人体中,作者将其封装于有机玻璃中,只开一口用于出光和进光。激光产生的等离子体中的原子、离子退激发产生的特征光通过焦距为60mm透镜2聚焦耦合到光谱仪的光纤探头上,最终光谱被增强型电荷耦合器件(intensified charge-coupled device,ICCD)记录。

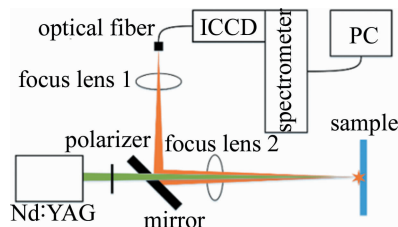


Fig. 1 Experimental setup of LIBS

1.2 样品制备

基于内标法的定量分析中,需要选取一种含量稳定的元素作为内标元素,本实验中选用纯度为99.9%的石墨作为基底。石墨作为基底能很好地吸附铀样品且易于获得和加工,为更好地研究铀元素浓度和谱线强度的关系提供保障。

将 10^{-4} mol的硝酸双氧铀溶于10mL的蒸馏水

中,制备成 10^{-2} mol/L的硝酸双氧铀溶液,用移液枪取100 μ L均匀地滴在石墨片上,待自然晾干后,重复此操作,制备4种浓度不同的靶样品。由于铀样品的特殊性,相关操作在兰州大学放射化学实验室完成,该实验室具备丙级非密封放射性物质工作场所资质。4种样品分别滴定0次、1次、2次、3次,来模拟4种不同浓度的靶样品,铀的面密度分别为。硝酸双氧铀样品的信息如表1所示。

Table 1 The information of the uranyl nitrate

molecular weight	502.19
molecular formula	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
content	$\geq 99\%$
alkalis	0.10%
water insoluble	0.01%
chloride	0.002%
sulfate	0.005%
heavy metal	0.002%
Fe	0.002%
U-IV	0.06%

2 结果与分析

2.1 谱线的选取

测量不同延迟时间下的LIBS光谱图,发现延迟时间在1000ns和1500ns时,得到光谱强度较强,最终决定采用这两个延迟时间来进行实验的测量。图2为延迟时间在1000ns下的光谱图。图2a为石墨基底的

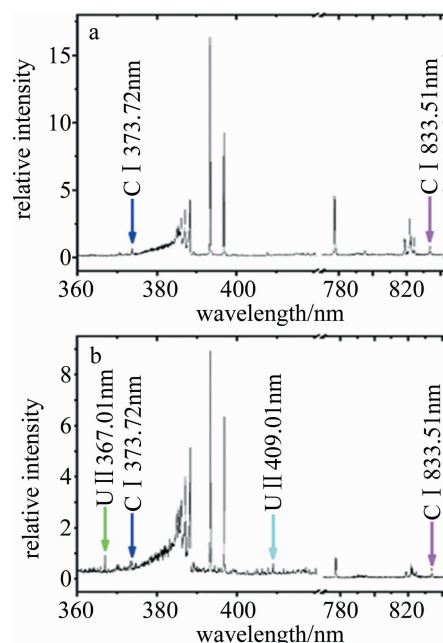


Fig. 2 Comparison of the spectram of LIBS

a—graphite substrate b—graphite substrate with uranyl nitrate

LIBS 光谱图,图 2b 为在石墨基底表面涂抹硝酸铀溶液后的 LIBS 光谱图。比较图 2a 和图 2b 之后,作者选取 U II 409.01nm 和 U II 367.01nm 谱线作为分析铀的特征谱线。

2.2 局部热力平衡条件的判定

等离子体在局部热平衡的条件下,中心波长为 λ_{ij} 的谱线的发射强度 I_{ij} 由下式给出^[12-13]:

$$\ln\left(\frac{\lambda_{ij}I_{ij}}{g_iA_{ij}}\right) = \ln\left[\frac{hcN_s}{4\pi U_s(T)}\right] - \frac{E_i}{k_B T} \quad (1)$$

式中, k_B 为玻尔兹曼常数, N_s 是粒子数密度, A_{ij} 和 g_i 分别为跃迁几率和统计权重, E_i 为激发能级能量, $U_s(T)$ 为配分函数, h 是普朗克常量, c 是光速。

分别选用 C I 503.91nm 和 C I 833.51nm 与 C III 378.94nm 和 C III 589.64nm 的谱线使用玻尔兹曼双线法进行等离子体温度的计算。

采用斯塔克展宽法计算电子密度:激光诱导产生的等离子体中谱线的展宽主要归因于斯塔克展宽和仪器展宽,其它展宽机制对谱线的影响可以忽略不计^[14-15]。拟合探测到的光谱线的半峰全宽 $\Delta\lambda_{\text{observed}}$ 后,利用 Hg-Ar 灯测得的仪器展宽 $\Delta\lambda_{\text{inst}}$,两者的差值即为斯塔克效应所带来的展宽大小,根据下式,在已知碰撞参量 ω 的情况下,来进行电子密度的测量^[16]:

$$\Delta\lambda_{\text{FWHM}} = 2\omega\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) \quad (2)$$

式中, N_e (cm^{-3}) 为电子密度, $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}$ 是光谱线由于斯塔克效应带来的半峰全宽。选择 C I 833.51nm 的谱线来求电子密度。

确定等离子体是否适用局部热力平衡(local thermodynamic equilibrium, LTE) 模型来计算的标准可以由 MC Whirter 判据^[12,17] 来判断:

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} \Delta E^3 T(k)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

式中, $T(k)$ 为等离子体温度, ΔE 为最大上能级和下能级之差。实验中 C II 250.91nm 跃迁谱线的能级差最大为 4.94eV, 计算得到的温度最高为 11587.87°C, N_e 应不小于 $5.14 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, 实验中测得最小的等离子体电子密度为 $2.87 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 满足 LTE 模型的条件。

2.3 内标法

内标法是在绝对强度法的基础上建立起来的。等离子体在局部热平衡的条件下,等离子体中每个能级上粒子的布居数是满足 Maxwell-Boltzmann 分布定律的,中心波长为 λ_{ij} 的谱线的发射强度由(1)式给出,在光学薄等离子体的情况下,其发射强度与成分的浓度

近似成线性关系^[18-23]。

由于绝对强度法进行定标时受实验条件的波动性和基底效应的影响,进而导致定标曲线的线性度下降^[24]。在内标法中,通常选取一条样品的主要元素谱线或者是一条强的外加元素谱线^[25] 作为内标谱线。在其使用过程中,采用线性模型、二次函数模型、对数模型等办法来进行曲线拟合来得到预期的结果,即参考标定曲线。选择不同的线性模型的依据是等离子体是否满足光学薄,如果不满足则需要选择二次函数或对数来拟合比值曲线,如果满足那么就选择线性模型来拟合该曲线。CARVALHO 等人采用样品中的 B 作为内标元素准确标定了 Fe, Mg 含量;采用 Li 和 Si 准确标定了 Al, Ca, Ti 的含量^[22]。CHOI 等人将含 Ca, Sr 溶液滴到滤纸上进行 LIBS 实验,用 Sr II 的谱线准确标定了溶液中 Ca^{2+} 离子的含量^[23]。相关研究表明元素的理化性质对内标法在 LIBS 定量分析中应用的影响不大,内标法具有相对普遍的适用性。

由于谱线绝对强度的假设是在 LTE 的条件下进行的,判定是否满足其条件是必要的^[26]。在第 2.2 节中已经验证局部热力平衡条件,所以本实验中可以用内标法对铀进行定量分析。

2.4 铀的含量标定

在延迟时间为 1000ns 和 1500ns 时,选择 3 条谱线 C I 373.72nm, C II 383.57nm, C III 378.94nm 分别与 U II 409.01nm, U III 367.01nm 两条谱线进行铀浓度的标定。图 3a 为延迟时间为 1000ns、激光能量为 20m 时, U II 409.01nm, U II 367.01nm 两条谱线与 C I 373.72nm, C II 383.57nm, C III 378.94nm 3 条谱线的峰强之比及其比值的均值。图 3b 为延迟时间为 1500ns 的结果。可以看出,铀在低浓度时,近似与峰强之比成线性关系。铀样品浓度为 $7.5 \times 10^{-3} \text{mol/m}^2$ (面密度)时,铀的归一化强度出现下降,该变化是光学厚等离子体的自吸收导致的。

根据出射的荧光在经过等离子体时被吸收的程度,通常将等离子体分为光学薄等离子体和光学厚等离子体。光学薄等离子体是指等离子体对光的传输过程没有影响;光学厚等离子体是指在分析光传输过程中,需要考虑等离子体对光的吸收。光学厚等离子体对于谱线的自吸收是处于基态的原子被入射激光激发后,其退激过程中,放出特征谱线。同时发射的特征谱线会被处于不同能级的原子、离子吸收。当特征谱线由等离子体的中心发射出来时,因等离子体的四周的温度较中心温度低,故等离子体低温区的原子多数处于

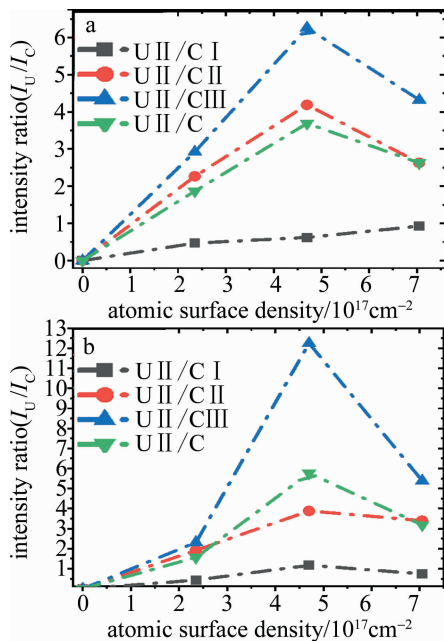


Fig. 3 The normalized intensity under with 20mJ laser energy at the delay time of 1000ns and 1500ns

基态或低能态,会将中心发出的特征谱线吸收。在等温情况下时,高能级的原子、离子放出的能量被低能级的原子、离子吸收,这个过程称作等离子体的自吸收。

尽管实验测量数据点较少,但结果表明,在铀元素浓度较低时,铀元素浓度近似与峰强之比近似成正比关系,且同价态的铀元素与碳元素之比的线型较好,这是由于不同元素的同价态离子在相同等离子体中经历的物理过程更为接近^[25]。在延迟时间增加时,铀归一化强度出现上升趋势,这是由于C I, C II和C III的上能级比U II上能级高所导致的^[27]。发现铀样品浓度较高时,铀归一化强度出现下降,这是由光学厚等离子体的产生导致的。

3 结论

基于LIBS内标法实验研究铀样品浓度与光谱的关系,得到硝酸双氧铀样品的浓度等信息。实验结果表明,低样品浓度时,铀归一化强度与铀浓度之间存在较好的线性关系。在使用内标法时,使用同价态的离子谱线线型较好。在延迟时间增大时,铀归一化强度出现上升趋势。这是由于U II上能级比C I, C II和C III的上能级低,在延迟时间为1500ns时,等离子体中的U II比C I, C II, C III更容易跃迁到其上能级所导致的^[27]。此外,纳秒激光器能量输出的不稳定、待测样品本身的材质的光洁度和分布在碳基底表面的硝酸双

氧铀的不均匀带来的误差也会对拟合线性产生一定的影响。

参考文献

- [1] ZHAO X X, LUO W F, ZHANG X W, *et al.* Measurement of brass plasma parameters based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser Technology*, 2013, 37(1): 93-96 (in Chinese).
- [2] LI J T, LU C P, SHA W. Quantitative analysis of phosphorus in compound fertilizer by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser Technology*, 2019, 43(5): 601-607 (in Chinese).
- [3] WANG Zh, YUAN T B, HOU Z Y, *et al.* Laser induced breakdown spectroscopy in China [J]. *Frontiers of Physics*, 2014, 9(4): 419-438.
- [4] CHAN C Y, CHOI I, MAO X L, *et al.* Isotopic determination of uranium in soil by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta*, 2016, B122: 31-39.
- [5] JUDGE E J, BAREFIELD II J E, BERG J M, *et al.* Laser induced breakdown spectroscopy measurements of uranium and thorium powders and uranium ore [J]. *Spectrochimica Acta*, 2013, B83: 28-36.
- [6] 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.
- [7] CREMER D A, BEDDINGFIELD A, SMITHWICK R, *et al.* Monitoring uranium, hydrogen, and lithium and their isotopes using a compact laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) probe and high-resolution spectrometer [J]. *Applied Spectroscopy*, 2012, 66(3): 250-261.
- [8] FICHET P, MAUCHIEN P, MOULIN C. Determination of impurities in uranium and plutonium dioxides by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 1999, 53(9): 1111-1117.
- [9] KIM Y S, HAN B Y, SHIN E H, *et al.* Determination of uranium concentration in an ore sample using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta*, 2012, B74/75: 190-193.
- [10] JUNG E C, LI D H, YUN J I, *et al.* Quantitative determination of uranium and europium in glass matrix by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta*, 2011, B66: 761-764.
- [11] XU Q Y, ZHANG Y B, WANG H Sh, *et al.* Detection of trace impurities in uranium using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(3): 0315002 (in Chinese).
- [12] STAVROPOULOS P, MICHALAKOU A, SKEVIS G, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy as an analytical tool for equivalence ratio measurement in methane-air premixed flames [J]. *Spectrochimica Acta*, 2005, B60(7/8): 1092-1097.
- [13] ELHASSAN A, GIAKOUMAKI A, ANGLOS D, *et al.* Nanosecond and femtosecond laser induced breakdown spectroscopic analysis of bronze alloys [J]. *Spectrochimica Acta*, 2008, B63(4): 504-511.
- [14] le DROGOFF B, MARGOT J, CHAKER M, *et al.* Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys [J]. *Spectrochimica Acta*, 2001, B56(6): 987-1002.
- [15] SHAIKH N M, RASHID B, HAFEZ S, *et al.* Measurement of electron density and temperature of a laser-induced zinc plasma [J]. *Journal of Physics*, 2006, D39(7): 1384-1391.
- [16] LIU X L. Study of enhancemental characterization of femtosecond-laser-induced-breakdown spectroscopy [D]. Lanzhou: Lanzhou Uni-

- versity, 2014: 20-21 (in Chinese).
- [17] WOLF P J. The plasma properties of laser-ablated SiO₂ [J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, 72(4): 1280-1289.
- [18] WALLIS F J, CHADWICK B L, MORRISON R J S. Analysis of lignite using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, 54(8): 1231-1235.
- [19] CREMERS D A, RADZIEMSKI L J. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy* [M]. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2006: 110-111.
- [20] ZHAO Sh R, WANG H L, LU M K. Application of internal standard element intensity-screening in quantitative analysis of iron, titanium and strontium in soil standard sample by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(7): 33-37 (in Chinese).
- [21] DING Y, XIONG X, ZHAO X Q. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy of P and S in steel sample based on internal standard method [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, 47(8): 0847011 (in Chinese).
- [22] CARVALHO A A, LEME F D, LUZ M S, *et al.* Internal standard fused glass beads for high silicon content sample analysis by laser-induced breakdown spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(7): 1243-1250.
- [23] CHOI D, GONG Y, NAM S, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) analysis of calcium ions dissolved in water using filter paper substrates: an ideal internal standard for precision improvement [J]. *Applied Spectroscopy*, 2014, 68(2): 198-212.
- [24] ZHANG J J. Quantitative elemental analysis of LIBS based on the calibration-free method [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2010: 13-14 (in Chinese).
- [25] ZOROV N B, GORBATENK A A, LABUTIN T A, *et al.* A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction [J]. *Spectrochimica Acta*, 2010, B65: 642-657.
- [26] PAN C Y. Research on online composition analysis of molten steel under vacuum by laser induced plasma spectroscopy [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015: 25-26 (in Chinese).
- [27] ZHANG X, DEGUCHI Y, WANG Z, *et al.* Sensitive detection of iodine by low pressure and short pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(6): 1082-1089.