

# 聚变堆真空室驻留氢同位素的 激光诱导击穿光谱分析进展

何康昊\*, 杨雷, 李佩龙, 文明, 周帅, 陈闽  
(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

**摘要:**聚变堆运行过程中, 粒子流和能量流轰击真空室表面形成的沉积层是造成氢同位素驻留的重要原因。由于真空室苛刻的检测要求, 采用非接触式分析, 无需样品前处理的激光诱导击穿光谱(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术成为真空室驻留氢同位素分析的有力手段。作为传统氢同位素分析手段的重要补充, LIBS可为包层结构及驻留氢同位素去除工艺优化提供有力的技术支持。

**关键词:**真空室; 氢同位素; 激光诱导击穿光谱

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)12-0179-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.046

## Progress of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of retained hydrogen isotopes in vacuum chamber of a fusion reactor

HE Kang-hao\*, YANG Lei, LI Pei-long, WEN Ming, ZHOU Shuai, CHEN Min  
(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The deposition layer, formed by the bombardment of particle beam and energy flux on the vacuum chamber surface during operation of fusion reactor, is a significant contributor to hydrogen-isotope retention. For the severe detection requirements of vacuum chamber, Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), which is characteristics of no sample pretreatment and non-contact detection, becomes an effective way for the determination of hydrogen isotopes retained on the inner wall of vacuum chamber. As an important supplement of the traditional means for hydrogen isotopes analysis, LIBS can provide powerful support for the optimization of breeding module structure and hydrogen isotope removal process.

**Key words:** vacuum chamber; hydrogen isotopes; Laser Induced Breakdown Spectroscopy

在聚变堆运行过程中, 粒子流和能量流轰击真空室表面, 通过物理溅射、解吸、蒸发、化学溅射、起弧、表面起泡、氢在晶界析出等机制产生杂质, 杂质粒子将沉积到面向等离子体部件(Plasma Facing Components, PFCs)表面形成沉积层, 造成氢同位素驻留<sup>[1-2]</sup>。氢同位素驻留将造成真空室材料强度下降, 塑性损失, 高温蠕变及燃料浪费。建立真空室驻留氢同位素分析技术, 可为包层全结构优化及驻留氢同位素去除工艺探索提供必要的技术支持。

为维持等离子体正常运行, 真空室内部不能安装采样设备, 也不能进行常规破坏式采样。因此, 需进行样品前处理的色谱、质谱等传统非原位分析设备均难于真空室驻留氢同位素检测。从现有原位分析手段来看, 激光拉曼光谱技术对不透明物质仅可进行表层分析, 成分复杂样品会产生较强荧光及磷光, 干扰特征拉曼峰<sup>[3]</sup>。 $\beta$ 射线诱发X射线谱技术( $\beta$ -ray Induced X-ray Spectrometry, BIXS)可进行一定程度的纵深分析, 对于金属材料分析深度可达100  $\mu\text{m}$ , 非金属材料可达1 mm<sup>[4]</sup>, 但该方法只能分

析可产生 $\beta$ 衰变的氚, 无法分析非放射性的气和氘且分析结果易受样品表面粗糙度的影响<sup>[5]</sup>; 同时, 为获得韧致辐射及特征X射线, BIXS须通过Monte Carlo模拟电子碰撞或Tikhonov正则化等方法进行反演计算<sup>[6]</sup>, 精度较低。

## 1 LIBS 简介

1962年Breech和Cross提出激光诱导等离子体技术, 标志着LIBS技术的诞生<sup>[7]</sup>。1964—1967年间, 第1批LIBS商业化仪器由美国Jarrell-Ash公司和德国VEB Carl Zeiss公司研制<sup>[8]</sup>。20世纪80—90年代以来, 高功率激光光源、宽带Echelle型光谱仪、高灵敏探测器的出现及时间分辨测量、无标定量技术及光谱处理软件的迅速发展大大促进了LIBS技术的进步<sup>[9-10]</sup>。目前, LIBS已广泛应用于国防安全、航空航天、核工业、海洋科技、石油矿产等多个领域。

LIBS属于激光诱导等离子体原子发射光谱, 可对液体、气体、固体及液体中的固体样品进行快速分

析,无需前处理,样品消耗量为纳克级,激光烧蚀坑体积极低至几十  $\mu\text{m}^3$ ,如图 1 所示,近乎无损<sup>[11-12]</sup>;若对同一靶点进行连续激光剥蚀或对样品表面进行逐行剥蚀,可给出待测物在基体中含量的深度及表面分布数据,是一种理想的非接触式原位近无损分析技术。

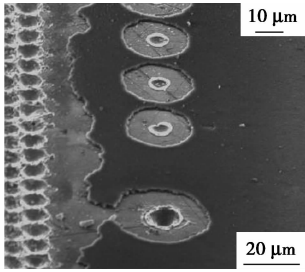


图 1 激光烧蚀坑

LIBS 分析时,高能激光束使样品靶点电离产生激光等离子体,随着脉冲停止,等离子体降温,等离子体中处于激发态的原子、离子及自由电子在向下跃迁时部分能量以光的形式辐射出来,通过光谱仪分光,采用电荷耦合器件(CCD)、增强型电荷耦合器件(ICCD)或光电倍增管(PMT)配合门积分延时发生器根据连续辐射衰减规律优化探测门宽和延时,进行光谱信号时间分辨测量,可有效降低等离子体初期连续辐射造成的背景干扰,提高待测信号信背比及分辨率<sup>[13-14]</sup>。典型的 LIBS 系统及所产生的激光等离子体光谱成分如图 2 所示<sup>[15-16]</sup>。

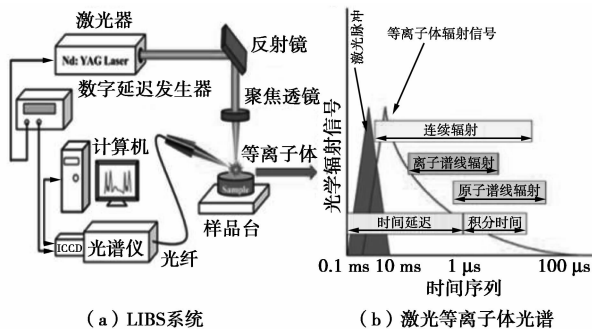


图 2 LIBS 系统及激光等离子体光谱

## 2 LIBS 用于真空室表面滞留氢同位素分析

### 2.1 理论基础<sup>[17]</sup>

根据量子力学相关理论,氢和类氢原子的巴耳末线系对应谱线波数为:

$$\sigma = \{2\pi^2 m_e e^4 Z^2 / [(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c (1 + m_e/m_Z)]\} (1/2^2 - 1/n^2) \quad (1)$$

其中: $m_Z$  为原子核质量; $m_e$  为电子质量; $e$  为电子电荷; $h$  为普朗克常数; $\epsilon_0$  为真空介电常数; $c$  为光速; $Z$  为原子序数。

类氢原子的里德伯(J. R. Rydberg)常数可写成:

$$R_Z = 2\pi^2 m_e e^4 Z^2 / [(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c] \cdot [1/(1 + m_e/m_Z)] \quad (2)$$

若  $m_Z \rightarrow \infty$ , 即假定原子核不动,则有

$$R_\infty = 2\pi^2 m_e e^4 Z^2 / [(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c] \quad (3)$$

联立式(2)、式(3)可得:

$$R_Z = R_\infty / (1 + m_e/m_Z) \quad (4)$$

以氘、氚为例,设其里德伯常数分别为  $R_H$  和  $R_D$ ,其光谱相应的波长差为:

$$\Delta\lambda = \lambda_H - \lambda_D = \lambda_H (1 - \lambda_D/\lambda_H) = \lambda_H (1 - \sigma_H/\sigma_D) = \lambda_H (1 - R_H/R_D) \quad (5)$$

由此可见, $R_Z$  随原子核质量  $m_Z$  变化而不同,因此氘光谱相对于氘存在同位素位移,在光谱上表现为双谱线,这是进行氢同位素 LIBS 分析的理论基础。

### 2.2 装置介绍

目前针对真空室滞留氢同位素的 LIBS 分析尚处于实验室研究阶段,相关系统结构如图 3 所示<sup>[18]</sup>。

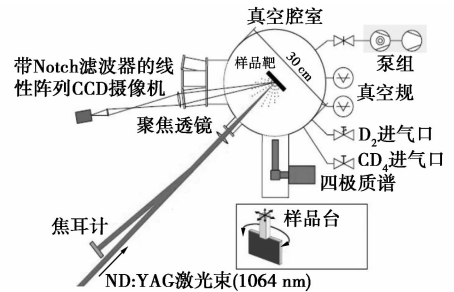


图 3 真空室滞留氢同位素 LIBS 分析系统

该 LIBS 装置主要由以下 7 部分组成:

- (1)真空腔室:用于模拟托卡马克真空室环境,研究真空及不同气氛条件对 LIBS 分析结果的影响。腔室通常预留多个接口,可与配气装置或质谱等分析仪器对接。
- (2)激光器:主要为采用 Q 开关(Q-switch)的钕铝石榴石(Nd:YAG)或红宝石(Ruby)纳秒/飞秒激光器,可产生  $\geq 1 \text{ GW/cm}^2$  的功率密度。
- (3)入射光路系统:主要由一系列反射镜和透镜组成,用于将激光束引导至样品表面。
- (4)样品台:用于安装待测样品。
- (5)光谱采集系统:主要由透镜、反射镜和光纤组成,用于采集发射光谱信号并导入光谱仪。
- (6)光谱仪:通常为高分辨率中阶梯光栅光谱仪,采用 CCD 或 ICCD 检测器。
- (7)工作站:用于控制激光器,处理光谱信号等。

### 2.3 发展现状

由于氘的应用受到限制,目前真空室滞留氢同位素 LIBS 分析尚未采用投氘运行后的 PFC 样品,

通常以巴尔默线系中同位素位移最大的  $H_{\alpha}$  及  $D_{\alpha}$  ( $\Delta\lambda = 0.18 \text{ nm}$ ) 作为分析线,以氢-碳摩尔比 ( $n_H/n_C$ ) 表征 PFC 沉积层中氢同位素驻留量<sup>[19]</sup>,其比值与驻留量成正比。Semerok 等<sup>[20]</sup>在气氛可控的密封室(避免大气中水蒸气中氢同位素对光谱的干扰)中进行了 TEXTOR 托卡马克真空室石墨瓦中氢同位素及 C、B、Fe、Si、Cu 等成分的 LIBS 分析,结果显示,在石墨瓦正面(具沉积层)、背面(无沉积层)以及主体中均检出氢同位素,其中正面的 H 含量最高,充分证实了真空室沉积层对氢同位素的驻留效应。进一步的实验表明,LIBS 分析灵敏度受气氛及激光功率的影响。相比于空气气氛,氩气气氛下氢同位素谱线强度显著增加;激光功率过高将造成氢同位素鼓泡进入融化的材料表层而损失,过低则不能形成等离子体或形成的等离子体强度偏弱,2 种情况均会造成检测信号灵敏度下降<sup>[21]</sup>。Weulersse 等<sup>[22]</sup>采用装备 EdgeLidar 激光系统(Ruby 激光器,690 nm,300 ps,70 GW/cm<sup>2</sup>)的 LIBS 系统分析了 JET 真空室表面,获得了清晰的  $H_{\alpha}$  及  $H_{\gamma}$  谱线,如图 4(a)、图 4(b)所示,同时研究了激光打击次数与各成分光谱强度间的关系,结果如图 5 所示。

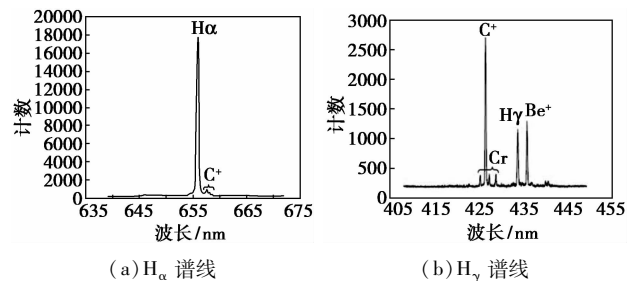
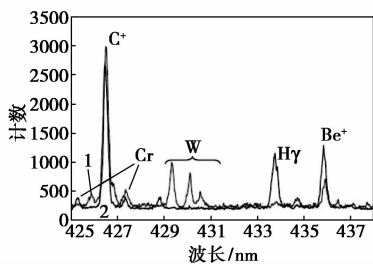


图4 JET 真空室表面成分的 LIBS 分析结果



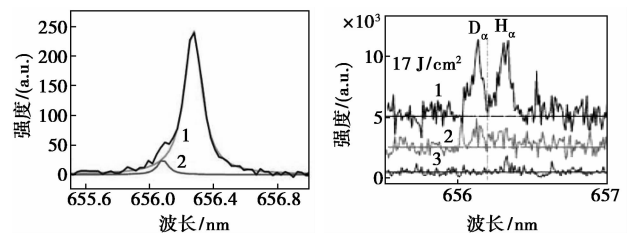
1—打击1次;2—打击10次

图5 不同激光打击次数下各成分光谱强度对比

多条氢谱线获得更有利于根据样品背景干扰情况选择适宜分析线。从图5可以看出,减少打击次数可以显著增大  $H_{\gamma}$  谱线强度,降低基体钨的背景干扰。

Ran 等<sup>[23]</sup>采用海洋光学(Ocean Optic)公司的 LIBS 系统搭建实验装置,对比分析了安放在 EAST 真空室不同位置(内靶板、上偏滤器穹顶、下偏滤器

穹顶),曾暴露于等离子体放电环境的石墨瓦与未暴露于等离子体放电环境的相同石墨瓦表面成分的区别,同时获得了  $H_{\alpha}$  及  $D_{\alpha}$  的原子光谱,如图6(a)所示。研究表明,随着打击次数的增加, $H_{\alpha}$ 、 $D_{\alpha}$  谱线强度下降,该结果与 Xiao 等的实验结论一致<sup>[24]</sup>,如图6(b)所示。Ran 等研究还发现,在 25 J/cm<sup>2</sup> 能量密度下,10<sup>-3</sup> ~ 10<sup>5</sup> Pa 压力范围内,随着压力的升高,H、C、Si 谱线强度先上升后下降,在  $H_{\alpha}$  谱线强度峰值附近 C、Si 的谱线强度均较低,因此调节测试环境压力可作为增加灵敏度,降低背景干扰的途径之一。



(a)  $H_{\alpha}$  及  $D_{\alpha}$  光谱(Ran)

(b)  $H_{\alpha}$  及  $D_{\alpha}$  光谱(Xiao)

图6 氢、氘原子光谱图

正在建设中的国际热核聚变实验堆(ITER)是世界上最大的托卡马克装置,氢同位素在真空室部件表面的驻留将显著影响氢同位素循环及部件性能。目前,LIBS 已经列入表征 ITER 真空室壁成分的候选方法<sup>[25-26]</sup>,用于 ITER 真空室驻留氢同位素分析的 LIBS 系统示意图如图7所示<sup>[1]</sup>。

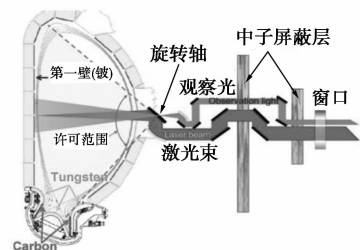


图7 ITER 真空室 LIBS 系统示意图

目前,用于 ITER 真空室检测采用纳秒及皮秒激光的 LIBS 样机研制已在德国 TEXTOR 上进行测试。

### 3 展望

LIBS 用于真空室驻留氢同位素分析从实验室研究过渡到实际应用尚面临 2 大技术问题:①检测窗口尺寸有限,光程较长;对于 ITER 来说,其仅可提供直径 100 mm 的窗口供激光束入射及光谱信号采集,需要将激光长距离传输到真空室检测点;②背景干扰较为严重,真空室样品基体复杂,含有多种金属元素,会对待测氢同位素检测造成显著干扰;③分析结果重复性尚待提高,对于同一样品,LIBS 分析

结果重复性受激光聚焦性能、激光热效应、分馏效应及样品表面平整度等多种因素影响,重复性较传统分析方法低;④基体匹配较难,定量方式尚需完善,标准曲线是光谱分析常规定量手段,为提高准确度,待测物含量已知的标准品基体须与待测物机体相匹配。对于常规光谱分析,可在样品前处理时通过在标准品中加入基体匹配剂而实现,但对于 LIBS 这种原位分析方法来说,基体匹配的标准品较难获得。

为解决上述问题,除需对压力、气氛组成、剥蚀率、激光功率密度、打击次数、信号采集延迟时间等各项常规参数进行全面优化以提升灵敏度及背景干扰外,还需要提高 LIBS 远距离分析能力。如需要对激光-光谱采集系统进行高度集成以适应小分析窗口;采用飞秒激光代替纳秒激光以提高取样精度并利用飞秒激光的自聚焦和自囚禁效应降低光束发散,实现远距离传输;采用光束均质器将激光源发射的激光束均质为平顶光束,降低能量分布高斯效应导致的剥蚀坑面不平整引发的分馏效应;采用双脉冲技术取代传统单脉冲或(和)采取等离子体磁约束或空间约束技术,通过从提升激光烧蚀效率和加剧激发电离强度等方面实现分析信号增强<sup>[27]</sup>;采用高分辨率光谱仪、高灵敏光探测器,联合小波变换、免疫遗传算法、人工神经网络等信号解析算法从硬件及软件的角度同时入手,以降低等离子体形成初期韧致辐射和再结合辐射产生的连续光谱的干扰,提高待测信号分辨率。同时,为增加定量准确性,满足基体不匹配是进行无标定量的需要,还需对激光等离子体各相关模型进行深入研究,对其在时空上进行全面的诊断和分析。

### 参考文献

[1] Huber A, Schweer B, Philipps V, *et al.* Development of laser-based diagnostics for surface characterisation of wall components in fusion devices[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2011, 86: 1336 - 1340.

[2] Mercadier L, Hermann J, Grisolia C, *et al.* Analysis of deposited layers on plasma facing components by laser-induced breakdown spectroscopy: Towards ITER tritium inventory diagnostics[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 4154: S1187 - S1190.

[3] 杨序刚, 吴琪琳. 材料表征的近代物理方法[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 236 - 237.

[4] Matsuyama M, Watanabe K, Hasegawa K. Tritium assay in materials by the bremsstrahlung counting method[J]. *Fusion Engineering and Design*, 1998, 929: 39 - 40.

[5] 毛莉, 安竹, 梁建华, 等. 氦 $\beta$ 衰变的内韧致辐射和表面粗糙度对 BIXS 方法的影响[C]. 第十四届全国核物理大会暨第十届委员代表大会论文集, 2014.

[6] 龙京晶, 安竹. 用 BIXS 方法分析氦含量及深度分布中的反演方法研究[C]. 第二届全国核技术应用研究学术研讨会, 2009.

[7] Brech F, Cross L. Optical microemission stimulated by a ruby maser[J]. *Appl Spectrosc*, 1962, 16: 59.

[8] Abdel-Salam Z, Harith M A. Laser spectrochemical characterization of semen[J]. *Talanta*, 2012, 99: 140 - 145.

[9] 罗文峰. 激光诱导击穿光谱技术的初步研究[D]. 西安: 中国科学院西安光学精密机械研究所, 2011.

[10] 雷文奇. 有机样品中激光诱导等离子体时空分辨特性以及无机元素的定量分析[D]. 上海: 华东师范大学, 2012.

[11] 卢源. 导向沉积富集与 fs-ns 双脉冲激发 LIBS 增强方法研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.

[12] Singh J P, Thakur S N. Laser-induced breakdown spectroscopy[M]. Holland: Elsevier Science, 2007: 3 - 21.

[13] Carranza J E, Gibb E, Smith B W, *et al.* Comparison of non-intensified and intensified CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6016 - 6021.

[14] 陆同兴, 路轶群. 激光光谱技术原理及应用[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 2006: 71 - 73.

[15] Zou X H, Guo L B, Shen M, *et al.* Accuracy improvement of quantitative analysis in laser-induced breakdown spectroscopy using modified wavelet transform[J]. *Optics Express*, 2014, 22(9): 10233 - 10238.

[16] Cremers D A, Radziemski L J. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy[M]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006: 140 - 150.

[17] 李雪慧. 大学物理实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009: 91 - 93.

[18] Schweer B, Irek F, Sergienko G, *et al.* In situ diagnostic for monitoring of deuterium and tritium in re-deposited carbon layers by laser induced desorption[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 363 - 365: 1375 - 1379.

[19] Mercadier L, Hermann J, Grisolia C, *et al.* Plume segregation observed in hydrogen and deuterium containing plasmas produced by laser ablation of carbon fiber tiles from a fusion reactor[J]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2010, 65: 715 - 720.

[20] Semerok A, Grisolia C. LIBS for tokamak plasma facing components characterisation: Perspectives on in situ tritium cartography[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2013, 720: 31 - 35.

[21] Weulersse J. CEA Report NT DPC/SCP 08 - 293 - A, 2008, 72.

[22] Ran Hai, Nazar Farid, Dongye Zhao, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopic characterization of impurity deposition on the first wall of a magnetic confined fusion device: Experimental advanced superconducting tokamak[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2013, 87: 147 - 152.

[23] Xiaoa Q, Huber A, Sergienko G, *et al.* Application of laser-induced breakdown spectroscopy for characterization of material deposits and tritium retention in fusion devices[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2013, 88: 1813 - 1817.

[24] Skinner C H, Bekris N, Coad J P, *et al.* Tritium removal from JET and TFTR tiles by a scanning laser[J]. *Nucl Mater*, 2003, 496: 313 - 316.

[25] Grisolia C, Semerok A, Weulersse J M, *et al.* Insitu tokamak laser applications for detritiation and co-deposited layers studies[J]. *Nucl Mater*, 2007, 1138: 363 - 365.

[26] 郭连波. 激光诱导击穿光谱中的等离子体发射光谱增强方法研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012. ■