双曲面弯晶波长色散 X 射线荧光光谱仪的研制及其测定锕系元素研究

刘联伟,常志远,熊超杰,王　辉,左　臣

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京　102413)

摘要:乏燃料后处理工艺流程中,精确测定铀、钚等关键元素含量对于流程优化及安全保障具有至关重要的意义。在借鉴国外技术基础上,优化筛选出 LiF(200)双曲面弯晶光学元件,成功研制出用于锕系元素定量分析的 MWDXRF 原型机。衍射强度和荧光特性试验研究结果表明,该原型机可用于锕系元素微痕量分析,其对铀的测定检出限为 18.97 μg/mL。该设备的研发为后续复杂体系中微痕量锕系元素的共测技术提供了一种新的路径。

关键词:波长色散 X 射线荧光;双曲面弯晶;锕系元素;铀

中图分类号:O657.34　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2025)06-0833-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.06.016

铀、钚等锕系元素的定量测定对于乏燃料后处理工艺的实时监控、过程优化及安全保障都具有重要意义。适用于后处理体系中分析测定锕系元素含量的方法主要包括 3 种:经典化学分析法,如重量法、滴定法及分光光度法;放射化学分析法,如 α 粒子计数法、α 能谱法、γ 射线能谱法、γ 吸收法、中子活化分析法、缓发中子探测及径迹蚀刻法;仪器分析法,如 X 射线荧光光谱法、质谱法及 X 射线分析法等[1-4]。其中,X 射线荧光光谱法作为非破坏性分析技术的典型代表,因不受待测元素同位素丰度与元素化学形态的影响,在乏燃料后处理流程中铀、钚等关键元素的分析中优势显著,广泛应用于后处理铀钚等的测定[5-7]。

为应对乏燃料后处理体系中复杂基体(如高浓度基体共存微/痕量目标元素)下多元素同步检测的技术挑战,国际上自 20 世纪 60 年代开始对基于波长色散 X 射线荧光光谱法(Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence,WD-XRF)测定锕系元素开展了系统研究,并率先在铀(U)、钚(Pu)等主要锕系元素的定量表征方面实现了仪器开发与试验应用[8-9]。值得注意的是,美国国家实验室近些年来通过引入双弯晶单色化技术(Double Curved Crystal,DCC),在 X 射线荧光光谱分析(XRF)的分辨率与检测限等关键性能指标上取得了突破性进展,形成了持续迭代的基础创新与应用验证研究体系[10-13]。相较而言,我国在该领域的研究长期处于滞后状态,具体表现在针对锕系元素复杂体系的 WD-XRF 分析技术研究文献鲜见报道,关键技术受限于分光晶体材料的设计及制备工艺,基础研究薄弱与应用需求牵引不足等方面。基于此,在借鉴国外技术经验的基础上,重点开展 WD-XRF 光谱仪设计研制,并用于分析测定溶液体系中的锕系元素,为国内构建复杂基体下锕系元素共测技术提供技术参考。

1　波长色散 X 射线荧光装置

1.1　装置总体设计

本装置基于双曲面弯晶(Double Cursed Crystal,DCC)的单色化与聚焦特性,结合波长色散 X 射线荧光光谱(WD-XRF)分析原理进行系统设计,如图 1 所示。

收稿日期:2025-04-24

第一作者简介:刘联伟(1986—),男,博士,副研究员,主要研究方向为仪器分析。

通信作者简介:常志远(1969—),男,博士,正研究员,主要研究方向为核化学放射化学。E-mail:814589270qq.com。

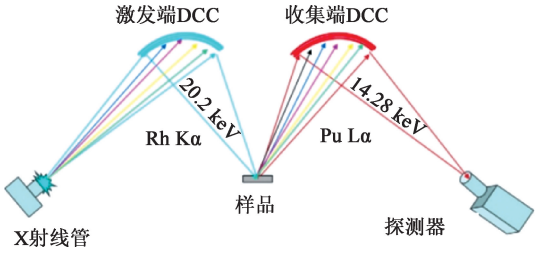


图 1 单通道 WD-XRF 原型装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of single-channel WD-XRF prototype device

多通道波长色散 X 射线原型装置示意如图 2 所示。在激发光路，初级 X 射线经激发端 DCC 通过布拉格衍射定律实现单色化与微聚焦，形成高通量单色激发源；在收集光路，收集端 DCC 基于罗兰圆几何构型对特征 X 射线（如 U $L\alpha_1$：13.6 keV、Pu $L\alpha_1$：16.2 keV）进行能量选择与空间聚焦，通过 SDD 探测器实现元素特征谱的采集。

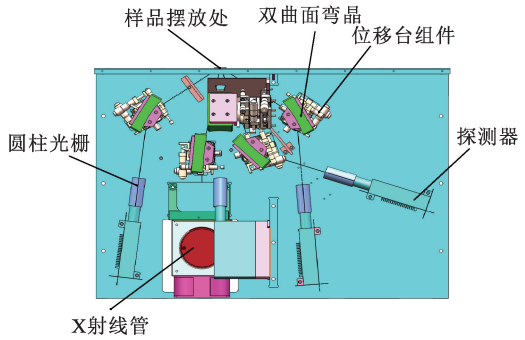


图 2 多通道 WD-XRF 原型装置

Fig. 2 Schematic diagram of multi -channel WD-XRF prototype device

1.2 装置关键部件

1.2.1 激发源设计筛选

锕系元素 L 系荧光能量较高，通常在 10～20 keV之间，因此其激发能量也较高，在 13～15 keV之间，故 X 射线光源阳极材料选择 Rh 靶，其 Kα 特征能量为 20.2 keV，可满足同时激发铀、镎、钚、镅的 L 系谱线。同时，考虑到仪器整体空间分辨率及双曲面晶体的有效收集立体角，光源焦斑应尽可能小，功率密度尽可能高。由于射线管焦斑尺寸越小、其负载功率越小，功率直接影响射线管通量，但较大的焦斑尺寸会造成射线管的功率密度降低。综合国内外研究结果及实际应用实践，选择低功率紧凑型 X 射线光源功率 50 W、焦斑尺寸 50 μm，实现强单色聚焦光束。

1.2.2 双曲面弯晶

双曲面弯晶[8,10-14]对于所需的灵敏度及光谱选择性至关重要，而其他 X 射线光学装置无法实现这种光谱选择性。分光晶体在材质和晶型方面的选择需综合考虑分辨率、反射率及适用元素范围等因素。目前，用于双曲面弯晶选型及光路设计的计算方法主要为 X Ray Tracer（Version 1.6.0）脚本软件基于蒙特卡洛模拟的射线追踪法。相对于 Shadow、Ray、McXtrace 等其他追迹软件，XRT 脚本同时考虑了反射率和几何形状，适合计算大曲率弯晶或封闭光学元件。计算采用晶体畸变的衍射动力学理论[15-16]。国外相关研究中使用的分光晶体有 LiF(100)、LiF(110)、Si(400)、Si(220)等，结合理论计算，主要从晶体衍射强度、能量分辨率方面对分光晶体进行计算和选型。计算结果表明：虽然 LiF(420)晶格间距更小，理论上分辨率更高，但其反射率显著低于 LiF(200)；较低的反射率意味着信号强度减弱，需通过更高灵敏度的探测器或更长测试时间来补偿，这会增加系统复杂度和分析时间。LiF(200)因其综合性能优势，成为针对 U、Np、Am、Pu 等目标元素的理想选择。

1.2.3 弯晶调节腔

弯晶调节腔设计，腔体尺寸为 180 mm（长）×105 mm（宽）×90 mm（高）、材料为 6 mm 不锈钢钢板，可完全屏蔽 50 keV 射线。实践表明，调节 X 轴和 θ 轴对晶体强度影响较大，其他方向可靠机械加工精度保证，故装置设计为可调节 X 轴（3 mm行程，最小刻度 0.01 mm）、θ 轴（360°旋转，±5°精调，最小角度 1.23′）功能。经计算，上述精度可完全满足晶体调节需求。双曲面弯晶屏蔽调节腔体剖面如图 3 所示。

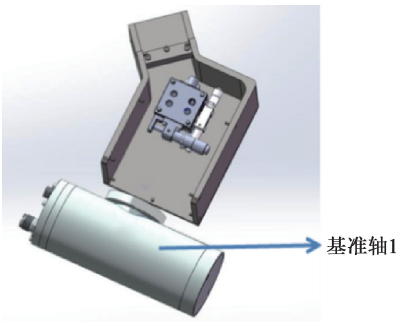


图 3 双曲面弯晶屏蔽调节腔体剖面

Fig. 3 Cross-section of shielding adjustment chamber for hyperbolic crystal

1.2.4 探测器

能谱探测器的发展先后经历了 Si(Li)、Si-Pin、SDD 探测器,且各探测器的分辨率和计数率均不断提升。为提高系统的能量分辨率及探测效率,研究使用 SDD 探测器,其能量分辨率已由 200 eV 提升至当前的 125 eV@5.9 keV。为确保更高的能量分辨率和吸收效率,SDD 选择 Si 作为半导体材料,Si 厚度不低于 500 μm,尺寸不小于 25 mm^2,计数率不低于 10^6 CPS,探测器的信噪比不低于 20 000∶1。

1.2.5 样品池

双弯曲晶体(Doubly Curved Crystal,DCC)光学构型的技术核心优势在于 DCC 光路系统特有的点聚焦特性可将 X 射线束斑直径控制在几百 μm 量级,这种微区激发能力在乏燃料分析领域具有特殊应用价值。如针对核燃料后处理 1AF 溶解罐料液(放射性活度达 3.7×10^{10} Bq/mL量级)的分析需求,通过微量样品可显著降低操作风险。当样品体积缩减至微升级时(如 1 μL 的 0.1 g/L 钚标准溶液仅含 100 ng 钚元素),即使存在裂变产物干扰,其总放射性强度仍可降低 2～3 个数量级。这种放射性危害的实质性减弱不仅能提升试验环境安全性,还有利于以下技术改进:1)允许高频次采样以完善强放射性复杂体系组分表征;2)单次分析仅产生亚微升级废液,极大缓解放射性废物处置压力;3)可应用于后处理工艺中钚浓度分布监测与溶解液组分动态分析,为强辐射环境下核材料分析提供创新性解决方案。基于上述考虑,设计了聚四氟乙烯的样品瓶,样品腔直径3 mm,高度 1 mm,设计样品容量为 7 μL,顶端通过垫片和螺纹密封,确保样品的安全性。样品池剖面如图 4 所示。

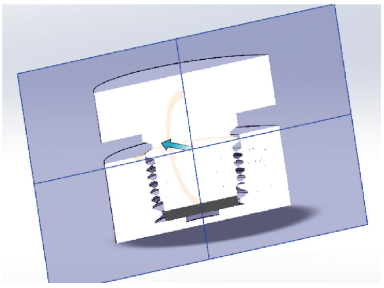


图 4 样品池剖面

Fig. 4 Cross-sectional view of sample cup

2 试验结果与讨论

2.1 衍射强度

2.1.1 LiF(420)

激发端设计为约翰型晶体,单块尺寸 50 mm×20 mm,考虑到后续仪器整体尺寸及收光面积,确定罗兰圆半径 R 为 200 mm,旋转半径 r 为 46.48 mm,管压为 50 kV,管流为 1 mA,测试时间 1 s。激发端使用 LiF(420)管压管流为 50 kV、1 mA,测试时间 1 s。微调各晶体 X、Y 轴和 θ 轴,使晶体位置和角度与设计位置相匹配,调试后射线强度采集,样品前端射线(E=20.2 keV)衍射强度为335 281,其积分强度为 4×10^7 phs/(s·mm^2)。Rh 靶耦合 LiF(420)X 射线衍射强度如图 5 所示。

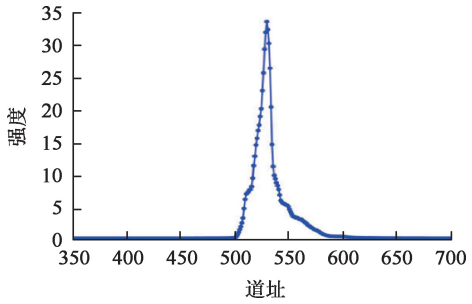


图 5 Rh 靶耦合 LiF(420)的 X 射线衍射强度

Fig. 5 X-ray diffraction intensity of Rh target coupled with LiF(420)

2.1.2 LiF(200)

激发端用 LiF(200),尺寸 30 mm×70 mm,R 为500 mm,r 为 23.20 mm,θ 为 8.76°,管压为 50 kV,管流为1 mA,测试时间 100 ms。调试后进行射线强度采集,Rh 靶耦合 LiF(200)的 X 射线衍射强度如图 6 所示。

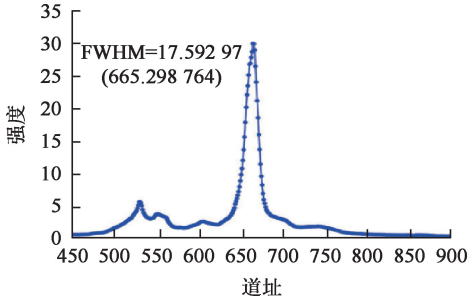


图 6 Rh 靶耦合 LiF(200)的 X 射线衍射强度

Fig. 6 X-ray diffraction intensity of Rh target coupled with LiF(200)

由图 6 看出：样品前端射线(E=20.2 keV)衍射强度为单点，最高值为 280 328，考虑到探测器的 QE 及测试时间(100 ms)等因素，其积分强度约为4.09×10^8 phs/(s·mm^2)。

2.2 荧光特征性

2.2.1 钇的测试

采用 Y 元素替代锕系元素开展试验。通过测定 14.96 keV 处 Y 发射的特征 X 射线荧光，验证该设备高灵敏度和选择性检测的可行性。试验中，将固体 Y 样品直接放置在样品位置，待焦斑调试到样品窗口平面中心位置后，将探测器固定在样品平台上，晶体衍射线通过弧形狭缝后直接照射探测器，采用直射式测试衍射强度，结果如图 7 所示。可明显看出：位于 14.9 keV 处出现明显衍射峰，信号强度为 510，该衍射峰为 Y 的荧光峰，表明采用该设备测定 Y 样品是可行的，由此推断该设备也可用于锕系元素的测定。

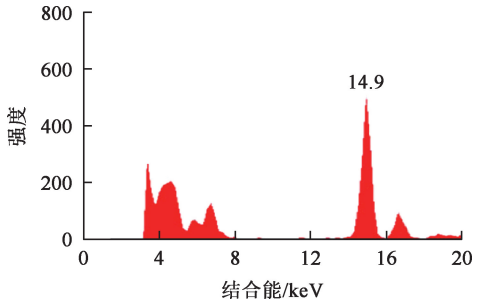


图 7 单质 Y 固体(无光阑)荧光特征峰

Fig. 7 Fluorescence characteristic peak of Y metal (no collimator)

为降低 X 光管和晶体表面散射的二次射线进入探测器窗口，在样品和 Y 采集端探测器之间设置 1 mm 厚铅板(即有孔光阑)，测定 Y 样品的荧光峰，结果如图 8 所示。

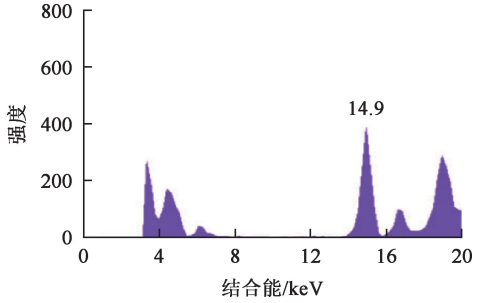


图 8 单质 Y 固体(有光阑)荧光特征峰

Fig. 8 Fluorescence characteristic peak of Y metal (with collimator)

由图 8 看出：光阑的加入可降低4.8 keV处的杂峰强度；但与此同时，Y 的荧光峰强度也降低；而从整体来看，即使加入铅板，仍可检测到 Y 的荧光信号，这表明在此条件下，该设备也可用于 Y 的测定。

2.2.2 铀的测试

铀(U，$E_{\alpha1,2}$=13.614 keV)元素收集端 DCC 晶体材质为 LiF(200)，其尺寸 30 mm×70 mm，R 为 500 mm，r 为 30.70mm，θ 为13.07°。管压为50 kV，管流为 1 mA，测试时间 100 s。试验用样品均为 1 000 μg/mL的铀标准溶液，溶剂为 2% HNO_3，铀的测试结果如图 9 所示。可以看出，明显检测到了 U 的荧光信号，其结合能位于 13.6 keV 处，强度为 16，这进一步说明该设备可用于锕系元素的测定。

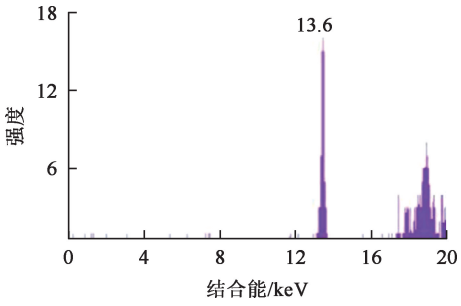


图 9 U 溶液的荧光特征峰

Fig. 9 Fluorescence characteristic spectrum of U solution

2.3 检测限评价

采用 U 确定该设备的检出限，其中 U 质量浓度为 1 000 μg/mL，测定时间 1 000 s；通过空白信号波动和样品信号强度计算 U 的检测限(Limit of Detection，LOD)，计算公式如下：

$$\mathrm{LOD}=\frac{3(\sqrt{\mathrm{Rb}\times t})}{\mathrm{Rs}\times t}。$$

式中：LOD—检测限，μg/mL；Rb—空白信号计数率；t—测量时间，s；c—溶液浓度，μg/mL；Rs—样品信号计数率，CPS(即每秒计数)。

测定结果表明，Rb 为 0.01，而 Rs 为 0.50，由此计算可知，LOD 为 18.97μg/mL。说明采用该设备可以分析 10^{-6}量级的锕系元素，且检出限较低，能够满足乏燃料后处理流程中锕系元素的分析测试要求。

采用光源正对聚焦点的光路设计，其光源端 DCC 最大尺寸为 70 mm×174 mm，强度比现有

强度提高约 5.8 倍,收集端 DCC 最大尺寸为 70 mm×180 mm,强度比现有强度提高约 6 倍,综合强度可提高约 30 余倍,检出限将远优于传统 X 射线荧光光谱法 10^{-6} 量级。

3 结论

基于单色波长色散 X 射线荧光技术,采用 2 个双曲面晶体(DCC)光学元件,分别分析样品单色激发和收集端 X 特征荧光信号,计算筛选优化出 LiF(420)、LiF(200)DCC 光学元件,成功研制出用于锕系元素含量分析的 MWDXRF 原理机。采用该原理机测定 U,检出限为 18.97 μg/mL。通过聚焦光源的方法,可进一步提高信号强度,进而使检出限比传统 X 射线荧光法再降低至少 1 个数量级。

参考文献:

[1] 董灵英. 铀的分析化学[M]. 北京:原子能出版社,1982:128-143.

[2] 科德芬克. 铀化学[M]. 北京:原子能出版社,1977:26.

[3] 罗文宗,张文青. 钚的分析化学[M]. 北京:原子能出版社,1991:150-253.

[4] 米哈依洛夫. 镎的分析化学[M]. 北京:原子能出版社,1978:163.

[5] CAMP D C, RUHTER W D, BENJAMIN S. Nondestructive, energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of product-stream concentrations from reprocessed LWR fuels [R]. USA: Lawrence Livermore Laboratory, 1979.

[6] JEDLOVEC D R. Description of X-ray fluorescence (XRF) system for the Wet Scrap Development Laboratory[R]. USA: General Electric Co, 1981.

[7] 康海英,郑维明,吴继宗,等. 1AP 中铀钚在线分析[J]. 原子能科学技术,2014,48(6):974-976.
KANG Haiying, ZHENG Weiming, WU Jizong, et al. On-line determination of uranium and plutonium in 1AP[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2014, 48(6): 974-976.

[8] MARTELL C J, HANSEL J M. Determination of uranium and plutonium in inactive purex process solutions by X-ray fluorescence: LA-7373[R]. New Mexico: LOS Alamos Scientific Laboratory, 1978.

[9] 部情报所. 值得注意的几个测量微量钚的方法[M]. 北京:[出版者不详],1977:1-5.

[10] HAVRILLA G J, COLLINS M L, MONTOYA V M. Monochromatic wavelength dispersive X-Ray fluorescence providing sensitive and selective detection of uranium: LA-UR-10-04458[R]. New Mexico: Los Alamos Scientific Laboratory, 2010.

[11] HAVRILLA G J, COLLINS M L, MONTOYA V M. Sensitive and selective detection of plutonium using high resolution X-ray: LA-UR-11-038417[R]. New Mexico: Los Alamos Scientific Laboratory, 2011.

[12] MCINTOSH K G, REILLY S D, HAVRILLA G J. Determination of plutonium in spent nuclear fuel using high resolution X-ray[J]. Spectrochimica Acta: B, 2015, 110: 91-94.

[13] MCINTOSH K G, HAVRILLA G J, GILMORE R F, et al. Evaluation of high resolution X-ray monochromatic wavelength dispersive X-ray fluorescence instrument for determining Pu and U in nuclear reprocessing streams[J]. Spectrochimica Acta: B, 2018, 148: 1-6.

[14] CHEN Z W, GIBSON W M. Doubly curved crystal (DCC) X-ray optics and applications[J]. Powder Diffraction, 2002, 17: 99-103.

[15] TAKAGI S. Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distortion[J]Acta Cryst, 1962, 15: 1311-1312.

[16] KLEMENTIEV K, CHERNIKOV R. New features of xrt: bent crystals, coherent modes, waves with OAM[J]. Synchrotron Radiation News, 2023, 36(5): 23-26.

Development of a Doubly Curved Crystal Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer and Its Application in Actinide Element Analysis

LIU Lianwei, Chang Zhiyuan, XIONG Chaojie, WANG Hui, ZUO Cheng

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

Abstract: The precise determination of critical elements such as uranium and plutonium in spent nuclear fuel reprocessing workflows holds paramount significance for process optimization and safety assurance. Building upon international technological precedents, the LiF(200) doubly curved crystal optical element was optimized and selected, and the MWDXRF prototype for quantitative analysis of actinide elements was successfully developed. The results of the diffraction intensity and fluorescence characteristic experiments show that the instrument is feasible for the micro-trace-level analysis of actinide elements, and its detection limit for uranium determination is 18.97 μg/mL. The development

of the device provides a new way for novel approaches to the simultaneous determination of trace/ultra-trace actinides in complex matrices.

Key words: wavelength dispersive X-ray fluorescence; doubly curved crystal; actinide elements; uranium

本刊声明

本刊已加入《中国期刊全文数据库》(中国知网)、《中文科技期刊数据库》(维普网)、《中国核心期刊(遴选)数据库》(万方网)、《超星期刊数据库》(超星移动“域出版”平台)、钛学术智慧平台、中邮阅读网、博看网、美国化学文摘(CAS)、EBSCO 数据库(EBSCO Information Services),许可在其网站及其系列数据库产品中以数字化方式复制、发行、信息网络传播本刊全文。本刊所付稿酬包括上述各项目。作者向本刊投稿即视为同意我刊上述声明,如有异议请在投稿时声明。