

文章编号 1004-924X(2025)07-1031-11

波长调制-直接吸收光谱法 Rb 同位素比测量

徐积政^{1,2}, 孟 远^{1,2}, 卢兴吉¹, 黄 俊¹, 杨 韬^{1,2}, 赵 强^{1,2},
寿欢欢^{1,2}, 黄印博^{1,3}, 曹振松^{1*}

- (1. 中国科学院 合肥物质科学研究院 激光与物质相互作用全国重点实验室, 安徽 合肥 230031;
2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026;
3. 国防科技大学 南湖之光实验室, 湖南 长沙 410073)

摘要: Rb 同位素分析可提供待测样品的起源和历史信息, 在地质科学、生物医学以及核法证学等领域具有重要意义。波长调制-直接吸收光谱(WM-DAS)具有高信噪比和免标定的优势, 对气态分子或原子可实现快速高灵敏度测量, 适合用于气态金属原子同位素丰度现场快速测量。采用 RbCl 固体样品作为实验对象, 使用电热还原法获取气态 Rb 原子, 在 WM-DAS 方法基础上添加阈值去噪, 用直接吸收光谱和 WM-DAS 以及阈值去噪后的 WM-DAS 分别测量了 Rb 原子 D₂ 跃迁线的吸收率函数, 用高斯线型进行拟合, 信噪比分别提升了 1.40 倍和 1.84 倍。考虑 D₂ 线超精细结构后信噪比提升 1.48 倍, 并反演气态 Rb 原子温度为 439 K 和饱和蒸气压 1.826 Pa。同位素比 ⁸⁵Rb:⁸⁷Rb 为 2.613±0.007, 测量精度达到 0.779%, 精度和不确定度均优于 DAS 方法, ⁸⁵Rb 检测限为 0.23%, 可满足铷矿石探测需求。WM-DAS 与电热还原原子化装置相结合, 在固体金属检测领域具有探测精度高、抗干扰能力强等优势, 更利于现场快速测量, 在同位素丰度测量分析方面具有很好的应用前景。

关键词: 波长调制-直接吸收光谱; Rb 同位素; 超精细结构; 吸收率函数

中图分类号: TN219 文献标识码: A

doi: 10.37188/OPE.20253307.1031

CSTR: 32169.14.OPE.20253307.1031

Isotope ratio measurement of Rb using wavelength modulation-direct absorption spectroscopy

XU Jizheng^{1,2}, MENG Yuan^{1,2}, LU Xingji¹, HUANG Jun¹, YANG Tao^{1,2}, ZHAO Qiang^{1,2},
SHOU Huanhuan^{1,2}, HUANG Yinbo^{1,3}, CAO Zhensong^{1*}

- (1. State Key Laboratory of Laser Interaction with Matter, Hefei Institutes of Physical Science,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;
2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;
3. Nanhu Laser Laboratory, National University and Defense Technology, Changsha 410073, China)
* Corresponding author, E-mail: zscas@uofm.ac.cn

Abstract: Rubidium isotope analysis provides critical insights into the origin and history of samples, with significant applications in geology, biomedicine, and forensic science. Wavelength modulation-direct ab-

收稿日期: 2024-12-11; 修订日期: 2025-01-03.

基金项目: 先进激光技术安徽省实验室青年基金资助项目(No. AHL2022QN01); 中国科学院合肥研究院院长基金资助项目(No. YZJJ2024QN05); 中国科学院战略性先导科技专项(A类)(No. XDA17010104)

sorption spectroscopy (WM-DAS) offers advantages of high signal-to-noise ratio and calibration-free operation, enabling rapid, high-sensitivity measurements of gaseous metal atom isotopic abundances. In this study, RbCl was used as the sample, and electrothermal reduction was employed to generate gaseous Rb atoms. The WM-DAS technique was integrated with threshold denoising to enhance signal quality. Absorption profiles of Rb atomic D_2 transitions were recorded using DAS, WM-DAS, and denoised WM-DAS methods, followed by Gaussian fitting. Signal-to-noise ratios were improved by factors of 1.40 and 1.84, respectively, with an additional enhancement of 1.48 times upon accounting for the hyperfine structure of the D_2 line. The temperature of gaseous Rb atoms was determined to be 439 K, corresponding to a saturated vapor pressure of 1.826 Pa. The isotope ratio of ^{85}Rb to ^{87}Rb was measured as 2.613 ± 0.007 , achieving a precision of 0.779%, superior to that obtained by DAS alone. The detection limit for ^{85}Rb was established at 0.23%, satisfying the requirements for rubidium ore analysis. The combination of WM-DAS with electrothermal reduction demonstrates high precision and robust interference resistance, rendering this method highly suitable for field measurements and promising for isotope abundance analysis.

Key words: wavelength modulation-direct absorption spectroscopy; Rb isotope; hyperfine structure; absorptivity function

1 引言

铷(Rb)是一种化学性质活泼的碱金属,在地质学、矿物学、生物化学和核医学等领域有着重要应用^[1-4]。已知的铷同位素有45种,天然的有2种,为 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb 。目前,用于铷同位素分析的方法以质谱法为主,Clair Bollinger等^[5]通过同位素稀释热电离质谱(Isotopic Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry, ID-TIMS)获取地质材料中的铷数据,精度在0.3%~0.9%之间。Nie等^[6]使用三种树脂设计的纯化方案分离了铷和钾,并利用多捕集器电感耦合等离子体质谱(Multi-collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, MC-ICPMS)测定了铷同位素组成,精度优于0.03%。质谱法通常在实验室环境中进行,为同位素分析中的金标准。然而,由于所需时间长、样品预处理复杂以及仪器体积较大,该方法较难应用在需要快速、现场和非接触同位素分析的场合。同位素位移是由于不同同位素的原子核质量及核内电荷分布存在差异引起的能级微小位移,可使用光谱法测量该元素的同位素位移,以辨别不同的同位素^[6]。光谱法的精度虽然不及质谱法,但其原位、快速、非接触的特点^[7-10]在上述场合具有独特的优势。

固体金属材料中的同位素位移相较气体中更小,小于特征吸收光谱线宽时同位素吸收峰将

难以分辨。一种有效的方法是从原固体中产生待测成分的蒸气,对该气体进行光谱分析以获取原材料同位素的相关信息^[11]。在气体分析方面,激光吸收光谱技术(Laser Absorption Spectroscopy, LAS)已相当成熟^[12-14],可用于原子气体分析。Bergevin等结合双梳光谱(Dual-comb Spectroscopy, DCS)和激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术,检测固体样品中痕量的铷和钾^[15]。Castro等将腔衰荡光谱(Cavity Ring-down Spectroscopy, CRDS)应用于测量铷同位素,估算由固体转变为气体的铷原子数密度并大大提升了探测灵敏度^[16]。齐刚等设计了开放式多通池增大吸收程长,使用电热还原方式获取原子束,结合可调谐二极管激光吸收光谱(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)技术,检测了 Rb_2CO_3 固体样品中铷的同位素丰度^[17]。上述测试方法中,LIBS使得待测物质温度较高,由于多普勒效应各吸收峰展宽增大,装置的光谱分辨率较差;CRDS使用的高反镜片与待测物质接触可能导致反射率损失;开放式装置的稳定性不够理想,不利于携带或运输,且入射激光多次通过窗口片损耗较大。因此,在提升有效光程的同时,降低噪声对提升金属同位素分析装置的信噪比十分重要。

随着窄线宽激光技术的发展,TDLAS方法

具有高灵敏度、快响应速度和高分辨率等优势,为同位素分析提供可行方法^[18-20]。其中,基于三角波扫描的直接吸收光谱(Direct Absorption Spectroscopy, DAS)方法具有物理概念清晰、操作简单和免标定等优势,常用于强吸收情况,然而,低频噪声仍然限制了测量精度,如 $1/f$ 噪声和激光噪声等。波长调制光谱(Wavelength Modulation Spectroscopy, WMS)方法将信号转移至高频部分以抑制低频噪声,但该方法不能得到具体的吸收率函数,无法得到吸收光谱。在金属同位素比测量中,同位素吸收线不是全部可分辨,通常使用测量吸收光谱中积分面积计算同位素比值,WMS方法由于无法得到吸收光谱且较弱吸收线会被两侧较强吸收线的旁瓣所淹没,难以应用于测量金属同位素比。彭志敏等^[21-22]基于WMS提出了波长调制-直接吸收光谱(Wavelength Modulation-direct Absorption Spectroscopy, WM-DAS),使用正弦波扫描并通过快速傅里叶变换(Fast Fourier Transform, FFT)提取特征扫描频率并复原吸光度曲线。该方法融合了DAS方法免标定、可获得吸收光谱和WMS方法高信噪比、强抗干扰能力等优势,适用于高灵敏度金属同位素比的测量。

本文选取铷原子 D_2 线进行探测,在传统WM-DAS方法基础上增加阈值去噪方式,用该方法与传统WM-DAS方法测量吸收率函数,并与DAS方法进行比较。对测量得到的 D_2 线进行高斯拟合分析,使用更精确的峰拟合消除超精细结构展宽并反演原子温度和该温度下的饱和蒸气压。通过计算 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb 吸收率函数的积分面积比得到铷同位素比,并使用 3σ 原则计算得到该金属同位素分析装置对固体材料中 Rb 的检测限。

2 原理与方法

2.1 测量原理

电热还原法通过电加热方式使部分目标金属化合物升温,还原出待测金属单质。氯化铷的受热分解反应过程如下:



将环境压强降低至相应待测元素的饱和蒸

气压之下,固体原子可向气态转化。元素的饱和蒸气压为:

$$\log_{10} P_v = B + C - D/T, \quad (2)$$

其中: P_v 为饱和蒸气压, B , C 和 D 分别为饱和蒸气压常数, T 为温度。当环境压强小于饱和蒸气压时,该元素会转变为气态并向环境中扩散。不同元素的饱和蒸气压不同,转变为气态的时间也不同,此差异的存在可去除部分杂质元素的干扰。在线性吸收范围内,一束强度为 $I_0(\nu)$ 的激光穿过气态原子束时,探测器接收到的激光强度 $I(\nu)$ 满足 Lambert-Beer 定律:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-\varphi(\nu) \Delta N S L), \quad (3)$$

其中: $I(\nu)$ 为透射光强, $I_0(\nu)$ 为初始光强, $\varphi(\nu)$ 为归一化的谱线吸收线型, ΔN 为粒子数密度差, S 为谱线强度, L 为吸收程长。粒子数密度差 ΔN 可表示为:

$$\Delta N = \frac{\int \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu}{S L} = \frac{A_s}{S L}, \quad (4)$$

其中: A_s 为吸收率函数的积分,同位素比 R_i 为粒子数密度差 ΔN 之比。

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-n \sigma(\nu) L) = I_0(\nu) \exp(-\varphi(\nu) n S^* L), \quad (5)$$

其中: $I(\nu)$ 为透射光强, $I_0(\nu)$ 为入射光强, n 为吸收物质数密度, $\sigma(\nu)$ 为吸收截面, L 为有效吸收光程, $\varphi(\nu)$ 为频率相关线型函数, S^* 为谱线强度。由式(5)可得出吸收物质数密度 n 的表达式:

$$n = \frac{\int \ln(I_0(\nu)/I(\nu)) d\nu}{S^* L} = \frac{A}{S^* L}, \quad (6)$$

其中 A 为积分吸光度。同位素比值表示为数密度之比,谱线强度 S^* 的差异通常可忽略不计。测量时,有效吸收光程 L 相同,同位素比值可以表示为积分吸光度 A 之比。

2.2 WM-DAS方法

WM-DAS采用FFT获取吸收信号的特征频谱,选择 $k f (f = \omega/2\pi, k=0, 1, 2, \dots)$ 频率处信号重构吸收率函数瞬时激光光强。使用标准具获取瞬时激光频率,重建光强与频率的关系,恢复吸光度曲线。

采用频率为 ω 的正弦波扫描原子吸收谱线,其激光光强 I 进行傅里叶展开:

$$I(t) = \sum_{m=0}^{\infty} A_m \cos(m\omega t) - B_m \sin(m\omega t), \quad (7)$$

其中 A_m 和 B_m 是快速傅里叶变换的实部和虚部, t 是扫描时间。由于扫描范围较大, 考虑到激光频率的非线性效应, 得到:

$$\nu(t) = \nu_0 + \sum_{i=1}^n a_i \cos [i(\omega t + \eta) + \varphi_i], \quad (8)$$

其中: ν_0 为激光中心频率, a_i 和 φ_i 为第 i 频率的波长扫描深度和相位, η 为初始频率相位。采用 3 倍频描述激光频率:

$$\begin{aligned} \nu(t) = & \nu_0 + a_1 \cos(\omega t + \eta) + \\ & a_2 \cos [2(\omega t + \eta) + \varphi_2] + \\ & a_3 \cos [3(\omega t + \eta) + \varphi_3]. \end{aligned} \quad (9)$$

为建立激光光强与频率之间的关系, 构建一个中间变量 x , 令:

$$x = \cos(\omega t + \eta), x \in [-1, 1]. \quad (10)$$

将式(10)分别代入式(7)和式(9), 得到激光光强和频率与变量 x 之间的关系:

$$\begin{aligned} I(x) = & \sum_{m=0}^{\infty} X_m \cos [m(\arccos x \pm \eta)] \pm \\ & \sum_{m=0}^{\infty} Y_m \sin [m(\arccos x \pm \eta)], \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \nu(x) = & \nu_0 + a_1 x + a_2 [(2x^2 - 1) \cos \varphi_2 \pm \\ & 2x \sqrt{1 - x^2} \sin \varphi_2] \pm a_3 [(4x^3 - 3x) \cos \varphi_3 \pm \\ & (4x^2 - 1) \sqrt{1 - x^2} \sin \varphi_3]. \end{aligned} \quad (12)$$

式(11)和式(12)分别为重构的激光光强和频率。式(11)代表重构光强信号滤除所有特征频率以外的频率信号, 通过增加频率阈值的方式可以进一步滤除部分位于特征频率的噪声信号。联立两式可得到精确的激光光强与频率的关系 $I(\nu)$, 代入式(6)计算得出 Rb 同位素比。

3 实 验

3.1 Rb 原子 D₂ 线

Rb 原子 D₂ 线 ($5^2S_{1/2} \rightarrow 5^2P_{3/2}$) 相较于 D₁ 线有着更易分辨的同位素位移, 可很好地分辨 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb , 适合作为本实验测量谱线^[20-21]。D₂ 跃迁受到电偶极跃迁选择定则限制, 具体的 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb 跃迁能级如图 1 所示。由于上能级 $5^2P_{3/2}$ 的超精细能级分裂小于光谱展宽, 相同的下能级超精细能级向不同的上能级跃迁的 3 条吸收跃迁线无法分辨, 例如 ^{85}Rb 的 $5^2S_{1/2} (F=3) \rightarrow 5^2P_{3/2} (F=4, 3, 2)$ 吸收跃迁, 所以, 此吸收光谱会从 12 条吸收线简并为 4 条。简并后能级如图 1 所示, $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ 为能级跃迁的中心频率, 且依次升高。

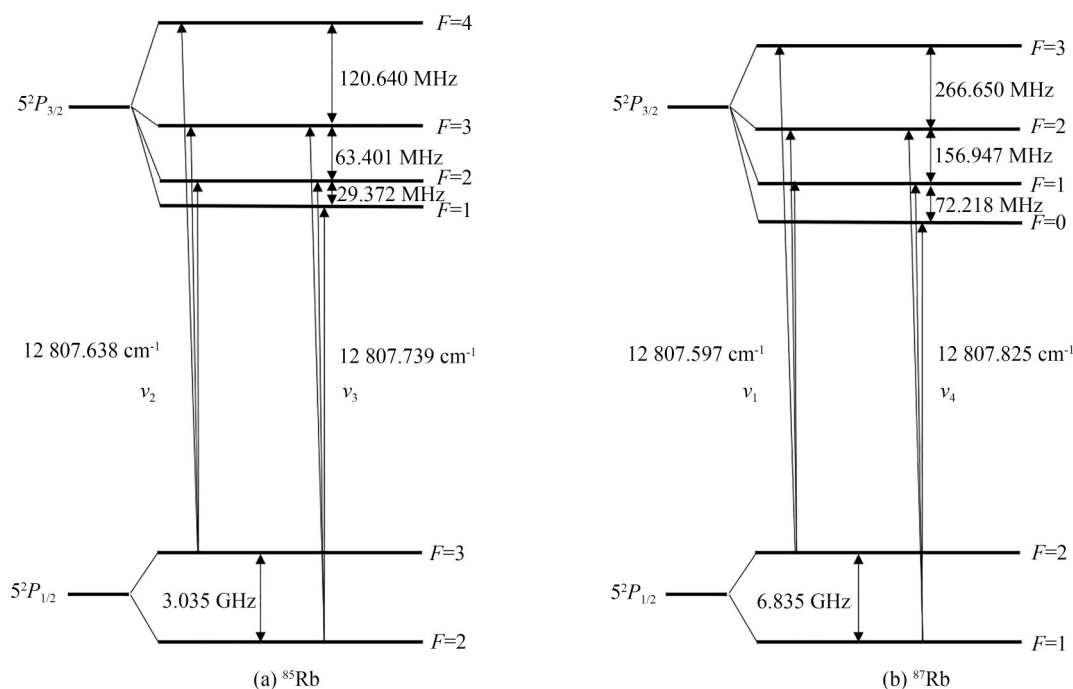


图 1 Rb 同位素能级示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Rb isotopic energy levels

3.2 实验装置

基于 WM-DAS 的高灵敏度 Rb 同位素比测量实验装置如图 2 所示。分布式布拉格反射激光器 (Thorlabs, DBR780PN) 作为该装置的探测光源, 函数发生器 (Keysight, 33210A) 产生正弦扫描信号, 扫描电压为 500 mV, 扫描频率为 100 Hz。扫描频率较低是因为扫描范围内有着较多的吸收线, 期望得到更多的采集点, 且通常 DAS 方法的扫描频率也较低, 后续与 DAS 方法比较时保证实验条件一致。100 Hz 的扫描频率是市电频率 50 Hz 的两倍, 函数发生器中含陷波滤波器, 可消除工频噪声的影响。激光通过分束器 (30:70) 1×2 单模光纤耦合器 (Thorlabs, TN785R3F1) 分为两

束, 较弱的一束通过马赫-曾德尔干涉仪用以标定激光波长, 由光电探测器 PD2 (Thorlabs, PDA10A2) 接收信号, 经实测该干涉仪的自由光谱范围 (FSR) 为 $(0.026 \pm 0.001) \text{ cm}^{-1}$; 另一束经过中性密度滤光片 (Lbtek, MNDF A10-30-B) 和光阑衰减光强, 在电热还原腔内与气态原子 Rb 相互作用后由雪崩探测器 PD1 (Thorlabs, APD430A/M) 接收。由于 D_2 线的线强较大, 需要衰减入射激光强度以避免产生饱和吸收效应, 但过弱的光强会使噪声较大, 经实验测试该路光强降低 3 个数量级, 可满足要求。探测器信号经采集卡 (National Instruments, USB6453) 获取, 采集频率设置为 0.7 MHz, 输入计算机进行下一步处理。

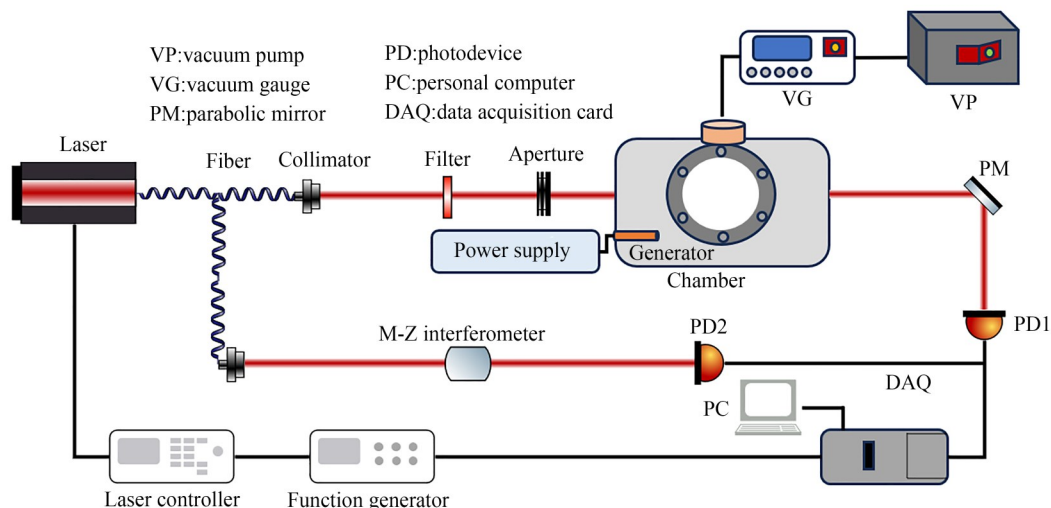


图2 Rb同位素比测量实验装置

Fig. 2 Experimental setup for Rb isotope ratio measurement

马赫-曾德尔干涉仪使用两光纤耦合器 (50:50) 和一短光纤自行搭建。电热还原腔是通过加热原子发生器和降低腔内压强的方式将固态金属化合物还原为气态单质原子的封闭腔体^[17]。电热还原腔的上端连接真空泵 (Value, VRD-8) 与真空计 (Nanguang, ZDF-5227C), 用于降低与监测腔内气压, 实验中将压强降至 1 Pa 以下。原子发生器是直径为 4 mm 和长度为 20 mm 的钽片制成的坩埚, 坩埚安装在真空电极腔上。真空电极腔通过双端子电极连接直流电源 (ITECH Ttech, 6723C) 为原子发生器供电加热, 直流电源输出的电压和电流分别为 3 V 和 18 A。

实验前将适量的纯度为 99% 的 RbCl 装入原子发生器坩埚内, 调整安装位置以及光纤准直器, 使透射激光与腔内原子束正交, 降低激光传输方向的原子束温度, 从而降低多普勒展宽。由于 780 nm 处于近红外波段, 难以直接观测到, 故搭建光路时将指示光接入光纤, 完成光路调节后卸下指示光, 再接入入射激光。

4 测量实验与结果讨论

4.1 DAS 与 WM-DAS 比较

图 3(a) 为 WM-DAS 方法 2 个周期测量的透

射光强和相应的频率标定,图 3(b)为用于标定频率的马赫-曾德尔干涉仪信号。WM-DAS 方法对 100 个周期的透射光强进行分析,其 FFT 系数如图 4 所示。由图 4(a)可以看出,信号频率主要集中在 0~5 kHz 处,且以正弦形式递减;图 4(b)展示了该频谱中主要的 3 处噪声频率。噪声 1 是一个宽的噪声带,约在 45~55 kHz 处,大部分位于特征频率处,是激光器本身波动带来的频率噪声。可选择该噪声带前面的一段频率系数,选取其最大值作为阈值,滤除阈值之上的频率分量,以去除此部分噪声。噪声 2 和 3 是光的干涉噪声,位于特征频率之外,在重构透射光强信号时滤除。

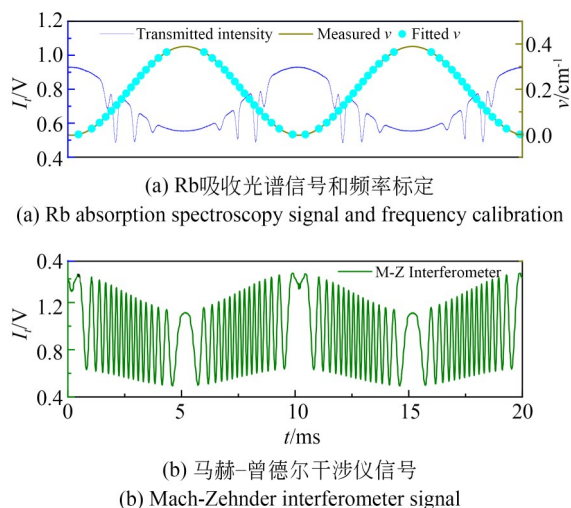


图 3 WM-DAS 的透射光强和频率标定

Fig. 3 Transmitted intensity and frequency calibration of WM-DAS

实验时,选择激光扫描频率为 100 Hz,扫描电压为 500 mVpp,激光波长变化约为 11 GHz,分别用 DAS 和 WM-DAS 方法以及阈值去噪的 WM-DAS 方法测量吸收率。由于 WM-DAS 方法使用 100 个周期的透射光强数据,为避免多次平均降低涨落的影响,对 DAS 方法得到的数据进行 100 次平均处理。在低压高温情况下,多普勒展宽相对碰撞展宽占主导地位,吸收率函数可使用高斯线型进行拟合,拟合结果和常规残差如图 5 所示。常规残差为残差除以残差标准差的值,信噪比为最大吸收率与残差标准差之比。图 5(a)中,DAS 方法测量的 D_2 线最大吸收率 $\alpha_{\max}$ 为

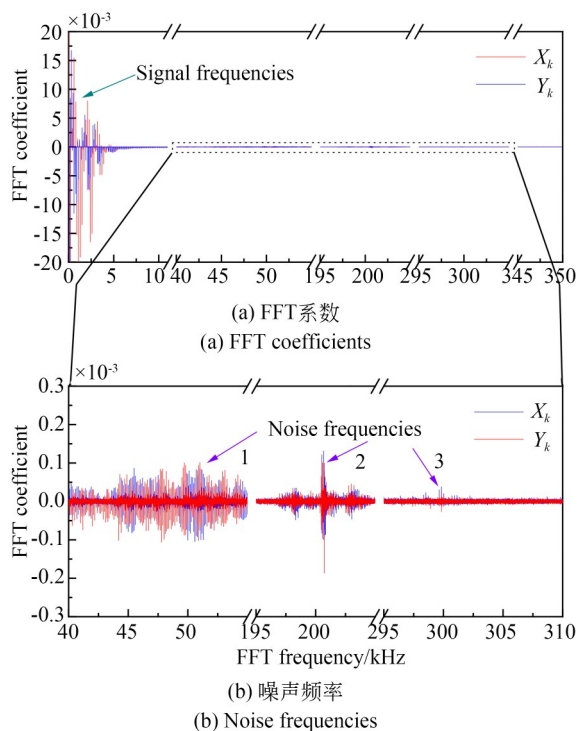


图 4 WM-DAS 方法的 FFT 系数

Fig. 4 FFT coefficient of WM-DAS method

0.500,残差标准差 σ_{SD} 为 2.42×10^{-3} ,信噪比 SNR 为 206;图 5(b)中,WM-DAS 方法的最大吸收率 $\alpha_{\max}$ 为 0.472,残差标准差 σ_{SD} 为 1.64×10^{-3} ,信噪比 SNR 为 288,提升为原来的 1.40 倍,是去除图 4(b)所示的噪声 2 和 3 以及非特征频率处噪声 1 后的提升结果;图 5(c)中,带阈值的 WM-DAS 方法的最大吸收率 $\alpha_{\max}$ 为 0.471,残差标准差 σ_{SD} 为 1.24×10^{-3} ,信噪比 SNR 为 380,提升为原来的 1.84 倍,是在图 5(b)的基础上去除特征频率处噪声 1 以及更高频处大于阈值部分噪声的提升结果。从残差图中看出,减小的噪声主要集中在吸收处,且呈现正弦样式,这是因为激光器频率波动产生的噪声与谱线的一阶导数成正比,所以主要集中在吸收处。此外,滤光片与窗口片等易产生干涉信号,引起具有正弦波动的标准具效应。由此可知,用于气体分子探测的 WM-DAS 方法也可用于气体原子探测,相较于 DAS 有着较大提升,且加入阈值去噪方式后的 WM-DAS 方法相较原方法滤除位于特征频率处的噪声,进一步提升了信噪比。该方法略微降低了最大吸收率 5.8%,但显著降低了残差标准差。WM-DAS 方法仅选择特征频率处的傅里叶系数进行光强重

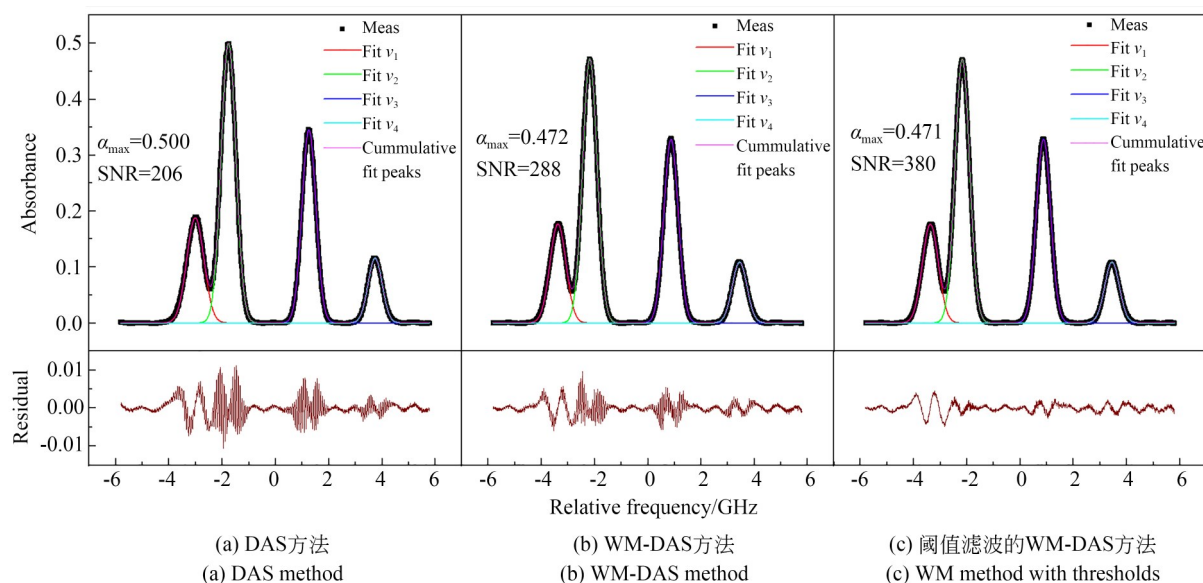


图5 不同方法对Rb原子吸收率的测量结果、高斯拟合及常规残差

Fig. 5 Measurement results of Rb atomic absorption rate, Gaussian fitting and standard residuals by different methods

构,对于原信号,这部分系数也会对吸收率有贡献。DAS的基线受到选取位置、拟合表达式和标准具效应等影响,基线波动也会影响吸收率,故WM-DAS方法会略微降低最大吸收率。为了测量同位素比,使用积分吸光度比进行计算,最大吸收率的减小对同位素比测量准确度的影响可以忽略不计。在加入降噪方法后,该金属同位素丰度分析装置有着更强的抗干扰能力,更适合外场原位测量。

4.2 超精细结构拟合

低压高温情况下吸收率函数可用高斯线型进行拟合,以多普勒展宽表示的高斯线型函数如下:

$$\varphi_D = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \gamma_D} A_s e^{-4\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D}\right)^2}, \quad (13)$$

其中: A_s 为曲线积分面积, γ_D 为多普勒宽度,用半高全宽(Full Width Half Maximum, FWHM)表示如下:

$$\gamma_D = \nu_0 \sqrt{\frac{8\ln 2RT}{Mc^2}}, \quad (14)$$

式中: ν_0 为谱线中心波长, R 为气体常数, T 为温度, M 为原子量, c 为光速。由于同位素位移相对于中心波长很小,各原子的 ν_0 可认为相同,从高斯线型表达式中可知,其展宽仅与温度和原子量有关。 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb 实验过程中温度保持一致,原

子量近乎相等,故其展宽应近似相同。然而,实际拟合得到的展宽是 ν_1 较大, ν_2 , ν_3 和 ν_4 相近。这里的展宽为超精细结构展宽,是原子核自旋与核外电子自旋的相互作用导致的。探测到的4个峰都是由3个峰合并而来,由于能级间距小于本装置的光谱分辨率,无法分辨,而各小峰间距不尽相同,导致各谱线展宽不同。现将 ν_1 的3个峰按照波数增大次序记为 ν_{11} , ν_{12} 和 ν_{13} ,其余的9个峰也按此法标记。由图1可知, ν_1 峰的能级差最大为423.597 MHz, ν_3 峰最小为92.773 MHz, ν_2 峰和 ν_4 峰分别接近184.041和229.165 MHz。图6是根据Steck^[23-25]给出的 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb 超精细结构能级位置进行高斯拟合的吸收率函数,选用的数据经过阈值去噪的WM-DAS方法得到,拟合时认为 ^{85}Rb 各吸收峰展宽相同为 γ_{D1} , ^{87}Rb 各吸收峰展宽也相同为 γ_{D2} 。该拟合的残差标准差 σ_{SD} 为 8.37×10^{-4} ,优于此前的残差标准差 1.24×10^{-3} ;信噪比SNR为563,提升1.48倍。表1是阈值去噪WM-DAS方法以及考虑超精细结构拟合的相关参数。由式(14)可以反演得到Rb原子束在腔内的温度为439 K。式(2)给出了饱和蒸气压和温度的关系,相关参数 $A=2.881$, $B=4.857$, $C=4215$,反演得到压强 $P_v=1.826$ Pa,大于实验中腔内的压强,固体Rb原子转化为气态向腔内扩散,并在与激光相互作用时被探测。

表 1 高斯拟合参数

Tab. 1 Gaussian fitting parameters

Peak	ν_0	γ_D	A_s
ν_1	-3.379 7 ^b	0.708 3 ^c	0.133 0 ^b
ν_2	-2.180 9 ^a	0.641 0 ^b	0.321 7 ^a
ν_3	0.871 5 ^b	0.632 5 ^b	0.221 1 ^a
ν_4	3.447 3 ^c	0.649 5 ^c	0.075 0 ^a
ν_{11}	-3.726 0 ^b		0.006 6 ^a
ν_{12}	-3.569 1 ^b	0.617 8 ^a	0.033 0 ^a
ν_{13}	-3.302 5 ^b		0.092 4 ^a
ν_{21}	-2.319 9 ^a		0.025 6 ^a
ν_{22}	-2.256 5 ^a	0.625 0 ^b	0.089 8 ^a
ν_{23}	-2.133 9 ^a		0.207 7 ^a
ν_{31}	0.831 3 ^a		0.066 3 ^a
ν_{32}	0.860 7 ^a	0.625 0 ^b	0.085 9 ^a
ν_{33}	0.924 1 ^a		0.068 7 ^a
ν_{41}	3.322 0 ^b		0.012 6 ^a
ν_{42}	3.394 2 ^b	0.617 8 ^a	0.031 4 ^a
ν_{43}	3.551 2 ^b		0.031 4 ^a

注: ^a标准误差 < 0.01%, ^b标准误差为 0.01%~0.03%,

^c标准误差为 0.03%~0.09%。

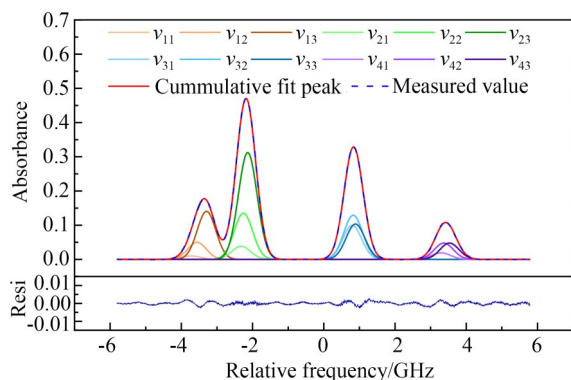
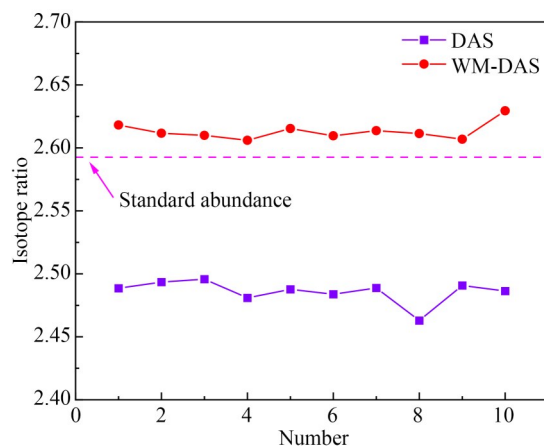


图 6 超精细结构拟合

Fig. 6 Hyperfine structure fitting

4.3 Rb 同位素比及检测限

为测量 Rb 同位素比,分别使用 DAS 和 WM-DAS 方法对同一样本进行了 10 次重复实验,每次实验断开并重新对原子发生器供电,等待半分钟使腔内 Rb 固相与气相趋于平衡后采集数据。图 7 是 DAS 和 WM-DAS 方法测量得到

图 7 $^{85}\text{Rb}:^{87}\text{Rb}$ 测量稳定性Fig. 7 Measurement stability of $^{85}\text{Rb}:^{87}\text{Rb}$

的 $^{85}\text{Rb}:^{87}\text{Rb}$ 。其中,吸收率函数使用高斯线型拟合,DAS 方法使用 4 个简并峰进行拟合,WM-DAS 方法使用阈值滤波并考虑超精细结构进行拟合。同位素比值通过式(6)计算,并认为 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb 的 S^* 和 L 没有差异,该同位素比值仅与 A 相关。10 组测量实验得到的同位素比及不确定度可用如下公式表征:

$$\bar{R} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N R_i, \quad (15)$$

$$SD = \sqrt{\frac{1}{(N-1)} \sum_{i=1}^N (R_i - \bar{R})^2}. \quad (16)$$

式(15)代表同位素比的均值,式(16)为标准偏差,用以表征测量不确定度。 $^{85}\text{Rb}:^{87}\text{Rb}$ 的天然值为 2.593, DAS 方法测量得到的值为 2.486 ± 0.009 , 其中 2.486 为 10 组数据的均值,0.009 是标准偏差,与天然值相比,相对误差为 4.126%。与真实值偏差较大的原因是基线没有明确的表达式且在拐点处有着较大的抖动和弯曲,扣除基线时存在较大误差,以及各类噪声影响了积分吸光度曲线下的积分面积。WM-DAS 的测量值为 2.613 ± 0.007 , 标准偏差较 DAS 更小,且相对误差为 0.779%,吸收光谱更加精确,同位素比更加接近真实值,优于 DAS 方法。WM-DAS 得到的同位素比整体偏大,与此前使用该系统测量的结果一致^[17],初步分析是该测量装置的系统误差。

Rb 的检测限 (Limit of Detection, LOD) 可根据 3σ 准则给出^[17], 即:

$$LOD = 3\sigma_{BG}/k, \quad (17)$$

选取远离光谱吸收峰的光谱基线作为背景噪声

σ_{BG} , k 是吸收率与丰度之间的比例转换因子。 ^{85}Rb 的同位素丰度为 72.8%, 样品浓度为 99%, 则样品中 ^{85}Rb 浓度为 72.1%, 计算出转换因子 k 为 $0.472/0.721=0.654$ 。背景噪声 σ_{BG} 为 5.005×10^{-4} , 可以得到 ^{85}Rb 的 LOD 为 0.23%。检测限较高的原因是滤波片和腔两侧窗口片引起的标准具效应使基线波动较大。典型的钾长石中 Rb 含量为 3%, 锂云石为 3.75%, 本实验装置可以满足同位素的探测要求。

5 结 论

本文为了提高金属同位素测量装置的信噪比和抗干扰性能, 将 WM-DAS 方法及滤波与铷原子吸收光谱探测相结合, 概述了该测量装置以及 WM-DAS 方法的原理, 并将 WM-DAS 方法与 DAS 方法的实验结果进行对比。实验结果表明: WM-DAS 方法可有效降低残差标准差, 信噪比提升至 1.40 倍, 结合阈值滤波进一步滤除噪声后信噪比可提升至 1.84 倍。在考虑 Rb 原子 D_2 线超精细结构后, 对吸收率函数进行更为精确的拟合, 信噪比提升至 1.48 倍, 反演得到气体原子的温度为 439 K, 相应的饱和蒸气压为 1.826 Pa, 大

于设置的腔内环境压强, 得到预期的气体原子束。在考虑阈值滤波和吸收线超精细结构后, WM-DAS 方法相较于 DAS 方法信噪比提高了 2.73 倍, 且前者测量得到的 ^{85}Rb : ^{87}Rb 为 2.613 ± 0.007 , 相对偏差为 0.779%, 优于后者的 2.486 ± 0.009 , 相对偏差为 4.126%。Rb 检测限为 0.23%, 满足铷矿石的探测精度要求。该降噪方法可在不增加探测装置复杂度的情况下, 与增大光程的技术如腔增强吸收光谱和 Herriott 池等联用, 提高装置的探测信噪比; 此外, 通过改变激光中心波长和坩埚温度以及腔内压强, 可以对铀、钍等锕系金属同位素进行测量分析, 在快速金属同位素分析方面具有广阔的前景。

作者贡献声明:

徐积政: 调查研究, 测量实验设计, 数据管理和分析, 论文构思和撰写;

孟远: 软件指导和程序测试;

卢兴吉、黄俊: 论文审核与编辑;

杨韬、赵强、寿欢欢: 实验与数据处理;

黄印博: 测量方案讨论;

曹振松: 测量方案提出, 提供实验资源, 实验和论文指导, 论文审核与编辑。

参考文献:

- [1] CRUZ-URIBE A M, CRAIG G, GARBER J M, *et al.* Single spot Rb-Sr isochron dating of biotite by LA-MC-ICP-MS/MS [J]. *Geostandards and Geo-analytical Research*, 2023, 47(4): 795-809.
- [2] IMAYAMA T, UEDA H, USUKI T, *et al.* Variability of protoliths and pressure-temperature conditions of amphibolites from the Ohmachi Seamount (Izu-Bonin-Mariana arc): evidence of a fossil subduction channel in a modern intra-oceanic arc [J]. *Mineralogy and Petrology*, 2020, 114(4): 305-318.
- [3] BARANDOVSKI L, ŠAJN R, BAČEVA AN-DONOVSKA K, *et al.* Modeling of the ambient radiation dose level by using passive moss biomonitoring in Macedonia [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021, 330(1): 267-278.
- [4] MIMOUNI M, BULSEI J, DARLINGTON M, *et al.* Cost-effectiveness of $^{82}\text{-Rubidium}$ PET myocardial perfusion imaging for the diagnosis of myocardial ischemia depending on the prevalence of coronary artery disease [J]. *EJNMMI Research*, 2023, 13(1): 9.
- [5] BOLLINGER C, ETOUBLEAU J. Precise determination of rubidium in geological reference materials by ID-TIMS and WD-XRF: a discussion for the basalt BIR-1 [J]. *Geostandards Newsletter*, 2001, 25(2/3): 277-282.
- [6] NIE N X, DAUPHAS N, HOPP T, *et al.* Chromatography purification of Rb for accurate isotopic analysis by MC-ICPMS: a comparison between AMP-PAN, cation-exchange, and Sr resins [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(12): 2588-2602.
- [7] 戚晓秋. 类氢轻离子的超精细劈裂和同位素位移理论研究[D]. 武汉: 中国科学院精密测量科学与技术创新研究院, 2021.

- QI X Q. *Theoretical Study on Hyperfine Splittings and Isotope Shifts of Light Helium-like Ions* [D]. Wuhan: Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, 2021. (in Chinese)
- [8] HUANG J, HUANG Y B, LU X J, *et al.* Measurements of atmospheric water vapor by a 1.316 μm optical fiber laser heterodyne radiometer [J]. *Frontiers in Physics*, 2022, 10: 835189.
- [9] CHOI S U, HAN S C, YUN J I. *In situ* detection of neodymium isotopes using tunable diode laser absorption spectroscopy for nuclear forensic analysis [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2023, 38(1): 166-173.
- [10] 李俊, 范斌斌, 曾庆杰, 等. 基于 8.309 μm QCL 的硫化氢/甲烷开路式检测方法研究[J]. *光学精密工程*, 2024, 32(4): 467-477.
- LI J, FAN B B, ZENG Q J, *et al.* Research on open circuit detection method of hydrogen sulfide/methane based on 8.309 μm QCL[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2024, 32(4): 467-477. (in Chinese)
- [11] BARTLETT J H, CASTRO A. Isotopic spectroscopy of uranium atomic beams produced by thermal reduction of uranium compounds[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 155: 61-66.
- [12] 杨天悦, 宫廷, 郭古青, 等. 氨气高精度激光光谱检测装置的设计及实现[J]. *中国光学(中英文)*, 2023, 16(5): 1129-1136.
- YANG T Y, GONG T, GUO G Q, *et al.* Design and achievement of a device for high-precision ammonia gas detection based on laser spectroscopy [J]. *Chinese Optics*, 2023, 16(5): 1129-1136. (in Chinese)
- [13] 杨舒涵, 乔顺达, 林殿阳, 等. 基于可调谐半导体激光吸收光谱的氧气浓度高灵敏度检测研究[J]. *中国光学(中英文)*, 2023, 16(1): 151-157.
- YANG SH H, QIAO SH D, LIN D Y, *et al.* Research on highly sensitive detection of oxygen concentrations based on tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Chinese Optics*, 2023, 16(1): 151-157. (in Chinese)
- [14] 李龙, 师帅, 宫廷, 等. 燃煤锅炉高温腐蚀气体激光在线监测设备研究[J]. *中国光学(中英文)*, 2024, 17(5): 1060-1067.
- LI L, SHI SH, GONG T, *et al.* Research on laser online monitoring equipment for high-temperature corrosive gas in coal-fired boilers[J]. *Chinese Optics*, 2024, 17(5): 1060-1067. (in Chinese)
- [15] BERGEVIN J, WU T H, YEAK J, *et al.* Dual-comb spectroscopy of laser-induced plasmas [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1273.
- [16] WEI W, CASTRO A. Sensitive detection of an erbium isotope in an atomic beam using cavity ring-down spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2024, 78(1): 120-124.
- [17] QI G, HUANG Y B, HUANG J, *et al.* Highly sensitive spectral measurement of rubidium isotopes using open multi-pass cell in tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2024, 39(3): 935-941.
- [18] XIN F X, LI J, GUO J J, *et al.* Measurement of atmospheric CO_2 column concentrations based on open-path TDLAS [J]. *Sensors*, 2021, 21(5): 1722.
- [19] HUANG X D, HAO X J, PAN B W, *et al.* Flame imaging technology based on 64-pixel area array sensor [J]. *Micromachines*, 2024, 15(1): 44.
- [20] 陆盛曜, 马柳昊, 张健鹏, 等. 中红外层析吸收光谱技术应用于甲烷掺氨层流预混火焰温度测量 [J]. *光学精密工程*, 2024, 32(18): 2733-2743.
- LU SH Y, MA L H, ZHANG J P, *et al.* Temperature measurement in methane-ammonia cofired laminar premixed flame using mid-infrared laser absorption tomography [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2024, 32(18): 2733-2743. (in Chinese)
- [21] DU Y J, PENG Z M, DING Y J. Wavelength modulation spectroscopy for recovering absolute absorbance [J]. *Optics Express*, 2018, 26(7): 9263-9272.
- [22] PENG Z M, DU Y J, DING Y J. Highly sensitive, calibration-free WM-DAS method for recovering absorbance-part I: theoretical analysis [J]. *Sensors*, 2020, 20(3): 681.
- [23] STECK D A. Rubidium 85 D Line Data[Z]. 2023.
- [24] STECK D A. Rubidium 87 D Line

Data[Z]. 2023.

- [25] MIYABE M, OBA M, JUNG K, *et al.* Laser ablation absorption spectroscopy for isotopic analysis

of plutonium: Spectroscopic properties and analytical performance[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 134: 42-51.

作者简介:



徐积政(2000—),男,安徽芜湖人,硕士研究生,2018年于南京航空航天大学获得学士学位,主要从事光电信息检测及原子吸收光谱等方面的研究。
E-mail: xujz@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:



曹振松(1979—),男,安徽泗县人,博士,研究员,2003年于合肥工业大学获得学士学位,2008年于中国科学院研究生院获得博士学位,2009~2012年在NCAR进行ASP博士后研究,主要从事红外高分辨率高灵敏度激光吸收光谱等技术的研究。E-mail: zsc-cao@aiofm.ac.cn