

多微管阵列结构腔-原子吸收光谱 测量 Rb 同位素比*

齐刚¹⁾²⁾³⁾ 黄印博¹⁾³⁾ 凌菲彤⁴⁾ 杨佳琦⁴⁾⁵⁾ 黄俊¹⁾³⁾ 杨韬¹⁾²⁾³⁾
张雷雷¹⁾²⁾³⁾ 卢兴吉¹⁾³⁾ 袁子豪¹⁾²⁾³⁾ 曹振松^{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) (核工业理化工程研究院, 天津 300180)

5) (粒子输运与富集技术重点实验室, 天津 300180)

(2022 年 10 月 14 日收到; 2022 年 12 月 14 日收到修改稿)

Rb 同位素分析在地质探索和环境监测中具有重要应用价值. 本文基于可调谐激光吸收光谱技术, 通过热分解的样品处理方式, 搭建了一套 Rb 同位素吸收光谱测量装置, 实现了 Rb 同位素比稳定测量. 并通过新型多微管阵列结构设计原子发生器, 增强了其原子束准直能力, 有效抑制了光谱的多普勒效应, 提高 Rb 同位素光谱分辨率. 装置选用钽金属制作 6 mm 口径的高温原子发生器, 内部堆叠 1 mm 口径微管阵列, 发生器经电阻加热最高可达 3000 °C. 实验通过高温 (600 °C) 催化 Rb_2CO_3 样品释放气态 Rb 原子, 同步利用探测激光通过 Rb 原子进行测量, 获得高分辨率 Rb 原子吸收光谱, 结合谱线参数反演获得自然丰度 Rb_2CO_3 样品中 Rb 同位素比 ($^{85}\text{Rb}:^{87}\text{Rb}$) 为 2.441 ± 0.02 , 探测误差为 5.9%, ^{87}Rb 检测极限达 1.76‰ (3σ). 实验结果表明, 相较于传统的单管结构, 采用多微管阵列结构进行测量时, Rb 原子谱线展宽降低了约 450 MHz (半高全宽), 可有效区分 Rb 同位素的吸收光谱特征. 多微管阵列结构的原子化装置与可调谐吸收光谱技术结合, 在固体金属检测领域具有探测精度高、光谱分辨能力强的优势, 为同位素丰度测量分析提供了可能, 具有广阔的应用前景.

关键词: Rb 同位素, 吸收光谱, 多微管阵列

PACS: 32.10.Bi, 32.30.-r, 32.70.Jz

DOI: 10.7498/aps.72.20221963

1 引言

同位素分析与丰度测量在卫星导航、考古定年、核能利用以及生物医学等研究中具有重要的应用^[1]. 例如, 铷 (Rb) 作为一种化学性质活泼的碱金属, 主要包括 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb 两种天然同位素, 常以化合物形式存在. 由于 ^{87}Rb 会通过 β 衰变生成 ^{87}Sr ,

因此地质学者常通过获取样品的 ^{87}Sr 含量测定目标地区的地质年龄 (Rb-Sr 法)^[2]. ^{87}Rb 的辐射频率还具有长时间的稳定性, 常被作为标准频率^[3], 而 ^{87}Rb 丰度大小直接决定了原子钟频率的准确性. 此外, Rb 是 ^{235}U 裂变产物之一, ^{235}U 裂变会释放约 2.55% 的 ^{87}Rb 和 1.32% 的 ^{85}Rb , 可用来监测敏感地区核污染与核活动^[4]. 因此, 对 Rb 同位素比进行定量检测与分析具有重要意义和应用价值.

* 国家自然科学基金重大科研仪器研制项目 (批准号: 42027804) 和先进激光技术安徽省实验室青年基金 (批准号: AHL2021QN01) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zscas@aiofm.ac.cn

现有的 Rb 同位素分析方法通常以质谱技术为金标准. 如丹麦岩石圈研究中心 Waight 等^[5]使用热电质谱仪对 Rb 同位素组成进行测定, 分析精度达 1.3%; 中国科学院地球化学研究所张卓盈等^[6]利用 Sr-Spec 树脂实现了从基体中对 Rb 元素的纯化分离, 并利用多接收电感耦合等离子体质谱仪实现对 Rb、K 和 Sr 等同位素测量, 分析精度优于 0.06%. 质谱技术可对多组分样品进行同步检测, 测量精度高, 但由于样品复杂的预处理过程, 以及仪器体积庞大, 导致该技术不适用于在线与快速测量.

同位素成分除质量不同外, 其电子能级结构也有不同^[7], 同位素间能级跃迁的位移量也存在差异, 因此可利用高分辨光谱技术检测同位素吸收光谱, 进而反演其同位素比. 其中, 固体样品待测元素的气态原子化是能否利用吸收光谱技术进行金属同位素检测的关键, 国内外课题组多以脉冲激光烧蚀样品诱导产生等离子体, 如美国佛罗里达大学的 King 等^[4]利用脉冲激光烧蚀固体碳酸铷 (Rb_2CO_3) 样品诱导产生等离子体, 同步使用吸收光谱技术获得 Rb 的同位素比, 测量结果为 2.7 ± 0.2 ; 中国科学院安徽光学精密机械研究所叶浩等^[8]利用激光烧蚀样品结合原子吸收光谱技术, 通过实验获得最佳实验条件, 得到了铀的同位素丰度信息. 该类型测量装置操作不复杂, 可以实现纳克级样品的检测. 然而, 由于烧蚀激光脉冲之间能量波动起伏, 使得测量稳定性不够理想; 且烧蚀过程中产生的瞬态温度高达 5000—20000 K^[9], 导致待测原子/离子光谱线宽增大, 使得部分吸收峰之间难以区分, 降低了探测装置的光谱分辨能力.

通过对金属材料的原子发生器施加电流, 利用电阻加热的方式产生高温, 使待测样品达到分解的温度来获取目标单质, 是一种新型的金属原子化手段^[10]; 结合紧凑的微管阵列结构设计, 可有效降低原子热运动产生的发散角, 生成稳定的准直原子束. 该技术具有成本低、稳定和装置简单的特点, 并结合可调谐吸收光谱技术灵敏度高和在线检测的优势, 在金属同位素比快速分析方面具有很大的潜力. 本文围绕电热技术产生稳定的 Rb 原子束开展 Rb 同位素比测量实验研究. 利用多微管阵列结构的 Rb 原子发生器, 使 Rb_2CO_3 样品在 600 °C 下分解产生的气态 Rb 原子, 同步利用探测激光通过气态 Rb 原子, 获得了 Rb 同位素光谱. 实现了对固体 Rb 同位素比的高精度测量, 并详细研究了多微

管阵列结构对 Rb 原子热运动的影响, 分析了原子发生器口径和加热温度对吸收信号的影响.

2 测量原理

高温条件下部分化合物会分解产生单质金属, 判断分解化学反应能否正向进行, 通常使用物质的吉布斯自由能 G 的变化 (ΔG) 来进行判断^[11], 物质的吉布斯自由能变为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$

式中, ΔH 与 ΔS 分别为物质的生成焓变 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 与生成熵变 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T 为所处的环境温度 (K). 当生成物的吉布斯自由能比反应物低时, 即 $\Delta G < 0$, 反应可以正向进行. 因此在恒温、恒压条件下, 当 $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ 时, 反应可自发进行; 当 $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ 时, 需要在较高温度下才能进行, 可以通过高温条件来使分解反应正向进行.

根据上述分解反应可以获得待测元素. 当元素处于密闭环境中, 固体或液体处于相平衡时, 蒸气所具有的压强称为饱和蒸气压, 元素的饱和蒸气压可由 Antoine 公式^[12] 计算得出:

$$\lg P_v = A + B - C/T, \quad (2)$$

其中, P_v (Pa) 为饱和蒸气压, A , B , C 分别为饱和蒸气压常数. 当元素的 P_v 大于环境压力时, 会转换为气态向环境扩散, 从而实现气态原子化. 值得一提的是, 大多数元素的饱和蒸气压大小不一致, 转换成气态的时间将会出现差异, 利用此特点可有效减少部分干扰元素的影响. 高温条件下生成的气态物质为激光透射提供了可能, 在这种状态下, 利用频率为 ν 的激光穿过原子蒸气, 其光强变化满足 Beer-Lambert 定律:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\varphi(\nu)NSL], \quad (3)$$

其中, $I_0(\nu)$ 为激光的初始光强, $I(\nu)$ 为探测光强, $\varphi(\nu)$ 为归一化的谱线吸收线型, N 为粒子数密度, S 为谱线强度, L 为吸收程长. 对 (3) 式化简, 可得吸收截面积分 A 为

$$A = \int \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu = NSL \int \varphi(\nu) d\nu = NSL. \quad (4)$$

则待测元素的粒子数密度与吸收截面积分的关系表示为

$$N = \frac{1}{SL} \int \ln[I_0(\nu)/I(\nu)] d\nu. \quad (5)$$

3 Rb 同位素光谱测量实验装置

3.1 实验装置

Rb 同位素光谱测量实验装置结构如图 1 所示, 主要包括探测光路部分、气态原子化部分和信号处理部分. 探测光源为分布式布拉格反射激光器 (Vescent, D2-100, 中心波长 780 nm), 光源线宽优于 2 MHz. 激光控制器 (Vescent, D2-105) 通过调节输入电流对波长进行调谐. 实验中激光器扫描频率为 10 Hz, 扫描电压为 16 V 的三角波信号, 激光器波长变化范围为 18 GHz, 可完整覆盖多个 Rb 同位素原子吸收峰.

装置中真空电极腔被固定在剪式升降台上, 以实现腔内激光传输路径位置的调节. 腔体前端放置红外测温仪 IT (Dikai, WRIRT-426, 量程 400—2100 °C), 实时监测腔内原子发生器温度; 后端通过双端子电极连接直流电源 (ITECH, 6723C) 给发生器供电, 电流控制精度达 0.01 A; 腔内压力通过上端真空计 VG (Leybold, CTR100 N, 量程 0—13332.2 Pa) 与真空泵 VP (Leybold, SC 5D) 实现控制调节, 实验中以压力 10 Pa 和加热温度 600 °C 作为实验条件.

实验过程中, 在探测光开启前, 先通过指示光 ③ 确保探测光束与原子束正交, 以减少原子束相对激光传输运动而造成的多普勒效应对展宽的影响. 探测光在开启后先经过 90:10 分束镜 BS (Lbtek, BS1119-B) 将探测光分为两束, 探测光束 ① 正交穿过真空腔内的原子束后被平衡探测器 PD (Thor-

labs, PDB220A2/M) 接收, 背景光束 ② 通过离轴抛物面镜 PM (Thorlabs, MPD129-M01) 直接入射到平衡探测器中以监测激光功率. 在探测器前放置带通滤光片 (Thorlabs, FB800-10) 以滤除原子发生器产生的部分高温辐射热噪声, 探测器采集的信号由采集卡 DAQ (National Instruments, USB6453) 采集传输到计算机进行处理.

3.2 高温真空腔设计

为便于现场部署测量实验装置, 高温真空腔在设计研制过程中应具备结构紧凑与压力稳定的特性. 图 2(a) 为自行设计的高温真空电极腔结构示意图, 腔体材料为耐蚀性与耐高温性较好的 309 不锈钢. 为抑制激光传输的干涉影响, 左右两端选用耐高温的熔融石英楔形窗口片 (厚度 10 mm, 楔角 0.5°). 窗口片与原子发生器处的距离约 100 mm, 可有效防止高温粒子溅射造成的镜面污染.

图 2(b) 为腔体后方连接的双端子电极, 电极材料选用经济性和导电性能良好的无氧铜, 用于给原子发生器供电加热. 为减小发生器内原子碰撞产生的多普勒展宽的影响, 需对其长度进行确定. 通过克努森常数 $Kn = \lambda/D$ 可知, 原子的平均自由程长 λ 与发生器长度 D 比值越小, 气体运动中原子间的碰撞频率较小^[10,13], 原子的平均自由程可由下式给出:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2\pi} d^2 P}, \quad (6)$$

其中, k (J·K) 为玻尔兹曼常数, T (K) 为温度, P (Pa)

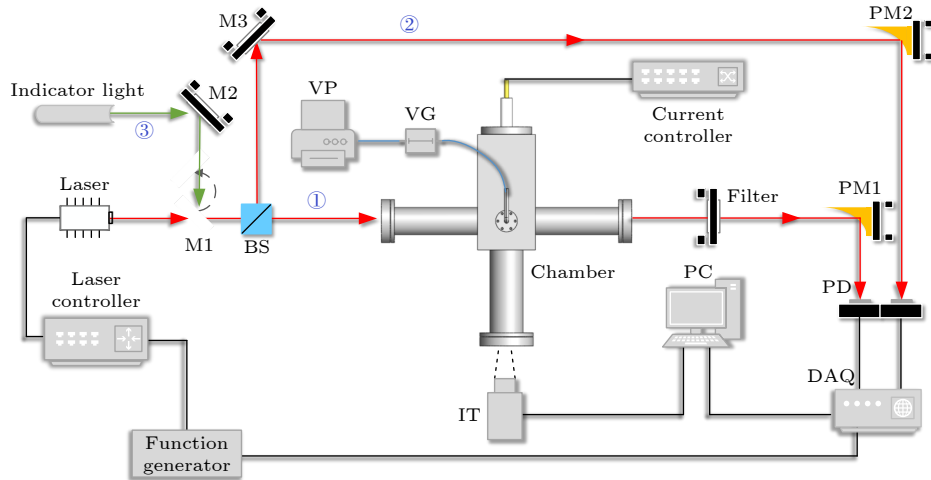


图 1 Rb 同位素比测量实验装置

Fig. 1. Experimental layout for Rb isotope ratio measurement.

为环境压力, d (m) 为原子有效直径. 实验中选用 600 °C 作为加热温度, 此时 Rb 原子的平均自由程长约为 11 mm. 理论上两根电极之间距离越近越好, 但考虑到原子发散角以及电极自身尺寸, 将电极间距离设计为 10 mm. 电极与法兰连接处使用真空陶瓷实现绝缘, 设计的 4 个可拆卸的小型卡扣, 用于固定原子发生器与电源线, 电源线为 10 mm² 单芯纯铜国标线, 最大可承受 70 A 的电流值. 为延长腔体使用寿命, 用于密封法兰的螺丝为黄铜材料, 可有效防止因频繁更换样品导致的腔体螺纹损坏. 为评估腔体的压力稳定性, 测量得到装置的漏率为 $1.73 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

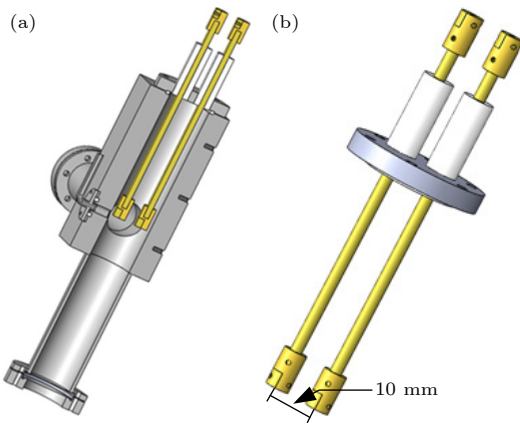


图 2 (a) 真空电极腔结构示意图; (b) 双端子电极结构示意图
Fig. 2. (a) Schematic diagram of vacuum electrode chamber structure; (b) schematic diagram of double terminal electrode structure.

3.3 原子发生器设计

合适的发生器材料可以有效提高装置的热效率以及耐用度, 表 1 给出了常温条件下 4 种熔点较高金属的电阻率与断面收缩率^[14]. 材料的熔点决定了原子发生器能够承受的最高温度, 而电阻率越高对应其热效率越高, 断面收缩率则是反映材料可塑性的重要指标, 其值越大材料弯曲后保持不损坏的能力越强. 由表 1 可知, 钽金属具有较高的熔点、电阻率以及很好的延展性, 并且化学性质稳定, 可以作为合适的原子发生器材料. 虽然原子发生器可以重复使用, 但钽片的价格较为经济, 为避免同位素记忆效应, 每次实验中都会更换为新的原子发生器. 由电阻的表达式 $R = (\rho \cdot L)/S$ 可知, 金属厚度越小阻值越大, 通过测试 0.05, 0.03, 0.02 mm 这 3 种厚度的钽片, 发现厚度为 0.02 mm 的钽片

延展性既可满足使用要求, 且能够提供较大的阻值, 是较为理想的原子发生器厚度.

表 1 部分高熔点材料特性
Table 1. Characteristics of several high melting point materials.

金属	钽	钨	钼	钛
熔点/°C	3000	3420	2600	1660
电阻率/(Ω·m)	13.10	0.05	5.34	45.20
断面收缩率/%	86	10	60	64

图 3(a) 展示了原子发生器的结构, 在原子发生器内部堆叠直径为 1 mm 的小微管阵列. 由于原子通量正比于管口直径, 该设计既能维持合适的原子通量, 又能减小粒子的发散角, 从而提高探测激光传输路径上的待测原子数. 采用的钽片厚度为 0.02 mm, 内部堆叠小微管使原子发生器的截面积损失量约为 $0.36\pi \text{ mm}^2$, 与整体截面积 $9\pi \text{ mm}^2$ 相比, 损失量较小. 由 (1) 式可知, 元素的饱和蒸气压随温度的变化而变化, 真空腔温度波动将会影响原子束生成的稳定性, 图 3(b) 给出了装置加热到目标温度的过程及其 3 min 内的温度稳定曲线. 装置达到温度稳定的时间仅需 20 s, 1 min 内温度的波动为 0.8%.

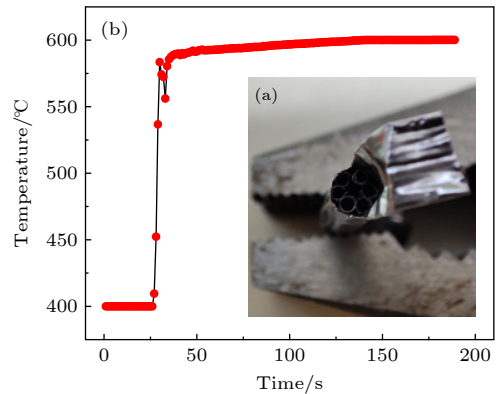


图 3 (a) 原子发生器结构图; (b) 20 A 下原子发生器温度时间变化曲线
Fig. 3. (a) Structure of the atomic generator; (b) time variation curve of the atomic generator temperature at 20 A.

4 结果与讨论

4.1 原子发生器口径的影响

测试的样品选择 Rb_2CO_3 (Macklin, 584-09-8), Rb_2CO_3 在加热的条件下通过两步化学反应获得单质 Rb, 其在真空与加热条件下的反应过程见图 4.

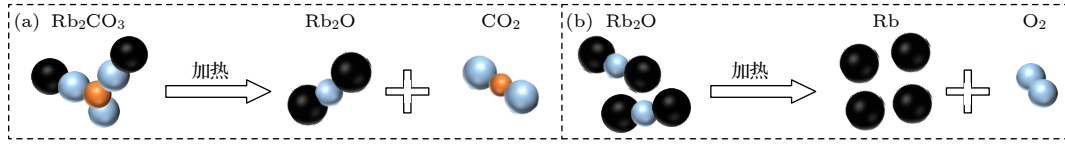


图 4 高温下 Rb_2CO_3 的分解过程
Fig. 4. Reaction process of Rb_2CO_3 at high temperature.

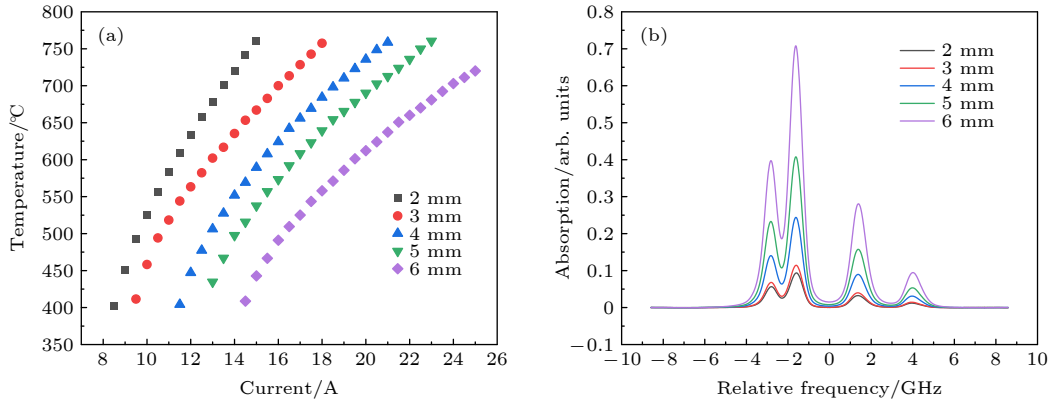


图 5 (a) 不同口径原子发生器温度随电流变化趋势; (b) 不同口径原子发生器在 600 °C 的吸收信号对比
Fig. 5. (a) Trend of temperature of the atomic generator with current for different diameters; (b) comparison of absorption signal of the atomic generator with different diameters at 600 °C.

可以看出, Rb_2CO_3 在高温下首先分解成 CO_2 与 Rb_2O [15], 在持续加热的过程中, Rb_2O 继续分解成 Rb 和 O_2 , 单质 Rb 在高温与真空环境下生成气态的 Rb 向外逸散.

实验发现, 添加 30.0 mg 样品, 可以稳定释放时长为 10.2 min 的 Rb 原子. 为确定不同口径原子发生器温度随电流的变化关系, 以 0.5 A 的电流变化为间隔, 分别标定发生器口径 2, 3, 4, 5, 6 mm 时温度随电流变化的特征. 从图 5(a) 可以看出, 5 种口径发生器温度随电流变化的趋势基本一致. 这是因为发生器开始加热时与周围环境的温度相差较小, 其吸收的热量多, 温度随电流的增加改变较大; 当后期温差较大时, 单位时间内损失的热量增多, 温度上升速度变慢. 随着原子发生器口径的增大, 其热效率也随之下降, 发生器直径 6 mm 时相对于 2 mm 时热效率降低约 30%. 图 5(b) 为不同原子发生器口径下 600 °C Rb 原子吸收光谱信号的对比, Rb 原子在 6 mm 口径的发生器中的吸收信号是 2 mm 口径的 7 倍, 这是由于口径的增大使激光传输路径上的原子吸收程长增加, 扩大了 Rb 原子通量. 通过对比, 选用 6 mm 口径的原子发生器虽然热效率会降低, 但是其信号强度提升较大, 并且 20 A 的加热电流远未到电流源的最高阈值 (110 A).

Rb 的饱和蒸气压与温度有关, 进而影响产生的粒子数密度, 为验证粒子数密度与温度的关系, 图 6(a) 展示了 6 mm 口径原子发生器以 0.2 A 为电流间隔的情况下, ^{85}Rb 吸收信号随温度变化的曲线. 由于被测原子发生器靶面较小, 红外测温仪给出的值存在一定误差, 但仍可以判断温度变化趋势. 图 6(b) 为通过 (2) 式计算的 Rb 饱和蒸气压随温度变化的曲线. 由图 6(a) 可见, ^{85}Rb 的吸收信号约在 440 °C 出现, 并随着温度升高而加大, 当温度达到 600 °C 时, 吸收信号是 440 °C 的 350 倍, Rb 的吸收信号随着温度的上升呈指数形式增加, 与图 6(b) 中 Rb 原子饱和蒸气压随温度变化表现形式基本一致. 为防止粒子数密度较大造成吸收饱和以及温度过大使光谱展宽加大, 实验中以 600 °C 作为实验条件.

4.2 多微管阵列结构对光谱展宽的影响

在利用激光吸收光谱进行探测时, 吸收光谱的展宽往往会大于原子的自然展宽, 这主要由原子的热运动造成, 即多普勒效应 [16]. 当激光照射在被探测粒子时, 粒子感受到的频率 ν 会较激光固有频率发生改变, 关系式为

$$\nu = \nu_0 (1 + \nu_z/c), \quad (7)$$

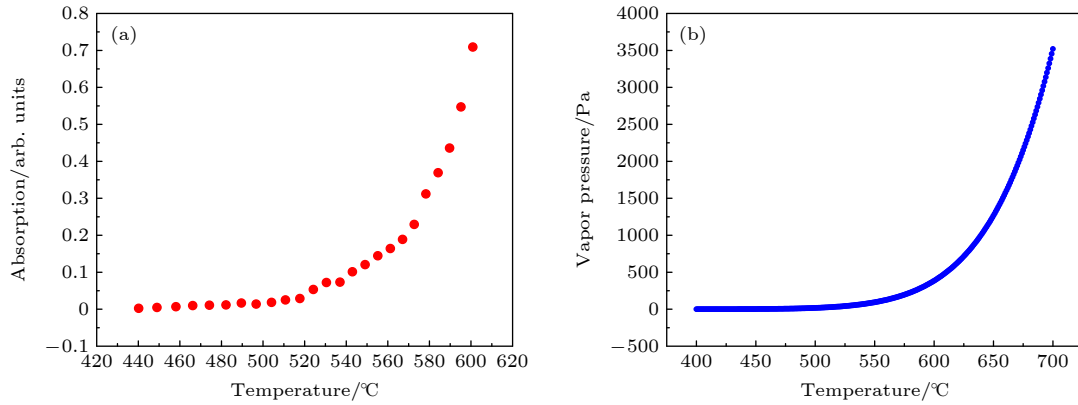


图 6 (a) ^{87}Rb 吸收信号随温度的变化曲线; (b) Rb 饱和蒸气压随温度的变化曲线

Fig. 6. (a) The variation curve of ^{87}Rb absorption signal with temperature; (b) the variation curve of Rb saturated vapor pressure with temperature.

式中, ν_0 为激光固有频率, ν_z 为相对激光频率, 与激光同向为正, 反向为负. 当激光在被吸收频率附近调谐时, 因为相对频率的改变, 部分特定速度的粒子也会激发, 使光谱展宽加大, 不利于光谱分辨.

在 4.1 节的分析中选用不同口径的原子发生器, 口径的增加在扩大原子通量的同时会使原子逸出时的发散角增大, 进而激光传输路径上原子逸散的速度也会加快, 使得光谱的多普勒宽度增加. 为了降低多普勒效应的影响, 本装置通过多微管阵列设计从而有效降低原子逸出时的发散角. 两种发生器布局的发散模型对比如图 7 所示. 根据发生器的长宽比计算^[10,17], 直径 6 mm、长 10 mm 的发生器发散半角约为 16° . 当管内添加直径 1 mm、长为 8 mm 的微管结构时, 发散角由每个小微管单独决定, 发散半角约为 3.6° , 其结果不到单管结构的 1/4, 使得原子束平行于激光传输方向上的速度分量大大减小.

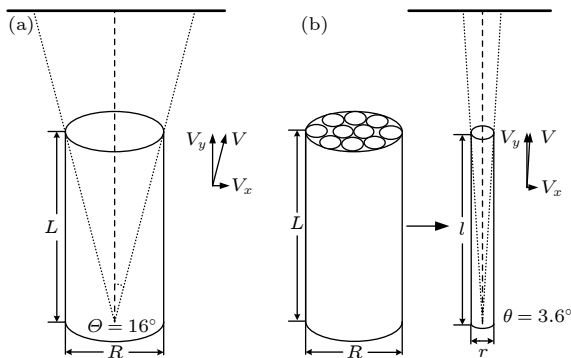


图 7 (a) 单通道发散角结构示意图; (b) 多微管发散角结构示意图

Fig. 7. (a) Schematic diagram of single-channel divergence angle structure; (b) schematic diagram of multi-microchannel divergence angle structure.

两种结构原子发生器产生的吸收信号对比如图 8 所示, 黑色曲线为未采用多微管结构的 Rb 原子的同位素吸收, 红色曲线为采用多微管阵列结构的测量结果. 在采用多微管阵列结构后, 光谱的展宽显著降低, 降低约 450 MHz, 右侧 3 个吸收峰可以明显区分, 在光谱拟合时可有效避免多普勒展宽的干扰, 提升同位素探测精度.

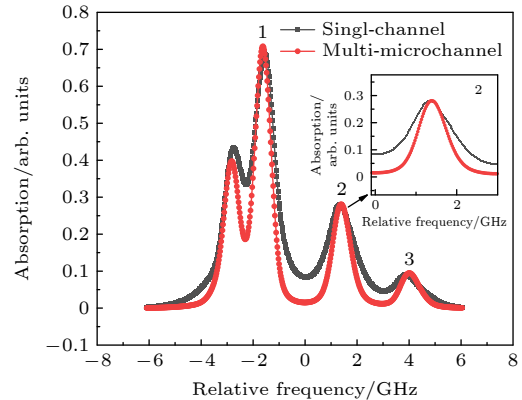


图 8 多微管与单通道结构 Rb 的吸收光谱展宽对比

Fig. 8. Comparison of absorption spectrum broadening of Rb in multi-microchannel and single-channel.

4.3 装置的信噪比与检测极限

在光谱测量中, 信噪比与探测灵敏度直接相关. 系统的噪声主要来自于探测器和采集卡的背景噪声以及激光器调谐过程中的能量波动. 对于背景噪声, 多次平均是一种有效抑制此类噪声的手段, 光谱信噪比与平均次数的变化关系如图 9(a) 所示. 初始阶段信噪比随平均次数的增加而增加, 在平均次数达到 30 次时, 信噪比趋于稳定, 符合信噪比随平均次数变化的规律^[18]. 对于激光器调谐过程

中存在的周期性功率波动, 可以使用平衡探测技术抑制. 图 9(b) 展示了对探测基线去调制前后的变化曲线, 噪声频率约 50 Hz, 主要来自于控制器电路模块中, 如工频噪声和交流串扰. 基于平衡探测技术的装置基线 (红色曲线) 的 σ 值为 3.84×10^{-4} , 与原始信号 (蓝色曲线) 相比, 信噪比提高了 3 倍.

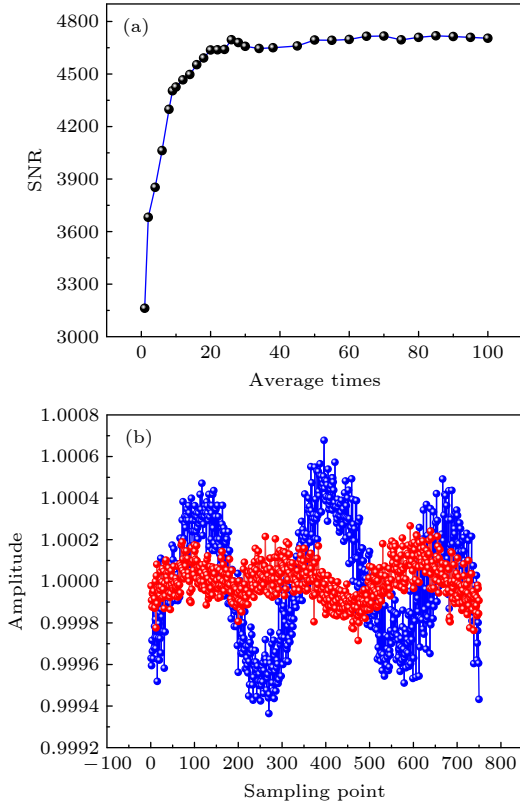


图 9 (a) Rb 原子吸收光谱信噪比随平均次数的变化; (b) 平衡探测前后基线波动对比
Fig. 9. (a) The variation curve of SNR of Rb absorption spectrum with average times; (b) comparison of baseline fluctuations before and after balance detection.

根据上述分析, 选择 600 °C 和口径 6 mm 多微管原子发生器作为优化的实验条件, 在该条件下开展 Rb 同位素测量分析的光谱实验. 图 10(a) 为拟合后的 Rb 同位素吸收, 图 10(b) 为 10 组同位素光谱反演的同位素比值. 由于实验加热温度采用 600 °C, 该温度下 Rb 原子饱和蒸汽压约为 390 Pa, 对光谱选用 Voigt 线型拟合, 实验测量与拟合曲线符合程度较好, 通过拟合可以获得吸收光谱的积分面积值. 根据 Steck 等^[19,20] 给出的超精细结构跃迁的相对强度因子, 代入 (5) 式可获得其同位素比值为 2.441 ± 0.02 . 由于 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb 的天然同位素比为 2.594, 故分析目前测量装置检测误差为 5.9%,

优于激光烧蚀吸收光谱方案的测量结果^[4]. 造成装置的检测误差主要来自于样品自身存在的不均匀性以及加热时的温度波动 (0.8%), 这些因素均会对信号的稳定性产生干扰. 根据 3σ 准则, ^{87}Rb 光谱的检测限 (limit of detection, LOD) 为

$$\text{LOD} = 3\sigma_{\text{BG}}/k. \quad (8)$$

选择远离吸收峰的基线作为谱线背景, 可得转换系数 k 为 0.3342, 计算得出本装置的 ^{87}Rb 检测限为 1.76%. 综上所述, 该多微管阵列结构高温原子化装置具有很好的测量准确性与同位素分辨能力, 适用于 Rb 同位素比探测.

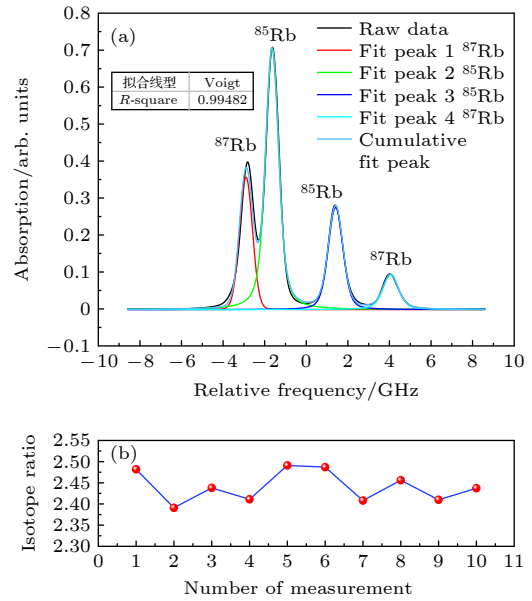


图 10 (a) 600 °C 时 Rb 原子吸收光谱; (b) $^{85}\text{Rb}:^{87}\text{Rb}$ 吸收光谱信号稳定性
Fig. 10. (a) Absorption spectrum of Rb at 600 °C; (b) the stability of $^{85}\text{Rb}:^{87}\text{Rb}$ absorption spectrum signal.

5 结 论

搭建了一套 Rb 同位素比分析装置, 选择钼作为 Rb 原子发生器材料, 采用电加热的方式对 Rb_2CO_3 供热获取 Rb 原子束, 结合可调谐激光吸收光谱技术对 780 nm 波段 Rb 同位素吸收光谱进行了测量. 实验中详细分析了多微管阵列结构对原子热运动的影响, 多微管阵列结构可以有效抑制相对激光传输路径的 Rb 原子逸散速度, 有效降低光谱的多普勒展宽 (约 450 MHz), 提高了同位素吸收光谱分辨能力. 实验研究了原子发生器口径和温度对吸收信号的影响, 并利用平衡探测技术优化信

号质量, 将装置信噪比提高 3 倍. 在优化温度、测量光路等实验条件下, 测量了自然丰度 Rb_2CO_3 中 Rb 同位素的比值为 2.441 ± 0.02 , 测量误差为 5.9%, 装置中 ^{87}Rb 检测限可达 1.76%. 分析装置单次检测时间为 4 min, 1 min 内温度波动为 0.8%, 很好地满足了金属同位素快速分析测量的需求. 该技术具有广泛的金属同位素测量的可行性, 通过改变激光波长可进一步实现对铀、钷等锕系同位素丰度的快速、准确测量, 在金属同位素比快速分析方面具有很大的潜力.

参考文献

- [1] Li J, Tang S H, Ma J X, Zhu X K 2021 *Rock and Mineral Analysis* **40** 627 (in Chinese) [李津, 唐索寒, 马健雄, 朱祥坤 2021 岩矿测试 **40** 627]
- [2] Zhang Z Y, Ma J L, Zhang L, Zeng P, Liu Y, Wei G J 2020 *Earth Science Frontiers* **27** 123 (in Chinese) [张卓盈, 马金龙, 张乐, 曾提, 刘颖, 韦刚健 2020 地学前缘 **27** 123]
- [3] Deng A M, Chen X, Zhang C H, Dong L 2004 *J. Time Frequency* **27** 138 (in Chinese) [邓爱民, 陈循, 张春华, 董理 2004 时间频率学报 **27** 138]
- [4] King L A, Gornushkin I B, Pappas D, Smith B W, Winefordner J D 1999 *Spectrochim. Acta Part B* **54** 1771
- [5] Waight T, Baker J, Willigers B 2002 *Chemical Geology* **186** 99
- [6] Zhang Z Y, Ma J L, Le Zhang L, Liu Y, Wei G J 2018 *J. Anal. Atomic Spectro.* **33** 322
- [7] Harilal S S, Brumfield B E, LaHaye N L, Hartig K C, Phillips M C 2018 *Appl. Phys. Rev.* **5** 21301
- [8] Ye H, Huang Y B, Wang C, Liu G R, Lu X J, Cao Z S, Huang Y, Qi G, Mei H P 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 163201 (in Chinese) [叶浩, 黄印博, 王琛, 刘国荣, 卢兴吉, 曹振松, 黄尧, 齐刚, 梅海平 2021 物理学报 **70** 163201]
- [9] Lebedev V, Bartlett J H, Castro A 2018 *J. Anal. Atomic Spectrom.* **33** 1862
- [10] Majumder A, Jana B, Kathar R T, Das A K, Mago V K 2009 *Vacuum* **83** 989
- [11] Peking Normal University, Central China Normal University, Nanjing Normal University 2020 *Inorganic Chemistry* (Vol. 1) (Beijing: Higher Education Press) p233 (in Chinese) [北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学 2020 无机化学 (上卷) (北京: 高等教育出版社) 第233页]
- [12] Shpilrai E, Nikanoro E 1971 *High Temperature* **9** 393
- [13] Jana B, Majumder A, Thakur K B, Das A K 2013 *Rev. Sci. Instrum.* **84** 106113
- [14] Haynes W M 2016 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (97th Ed.) (Boca Raton: CRC Press) pp2005–2006
- [15] Gupta M, Randhawa B S 2012 *J. Anal. Appl. Pyroly.* **95** 25
- [16] Tao L G 2018 *Ph. D. Dissertation* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [陶雷刚 2018 博士学位论文 (合肥: 中国科学技术大学)]
- [17] Senaratne R, Rajagopal S V, Geiger Z A, Fujiwara K M, Lebedev V, Weld D M 2015 *Rev. Sci. Instrum.* **86** 023105
- [18] Sun M G, Ma H L, Liu Q, Cao Z S, Wang G S, Liu K, Huang Y B, Gao X M, Rao R Z 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 064206 (in Chinese) [孙明国, 马宏亮, 刘强, 曹振松, 王贵师, 刘锬, 黄印博, 高晓明, 饶瑞中 2018 物理学报 **67** 064206]
- [19] Steck D A 2021 *Rubidium 85 D Line Data* [2021-7-9]
- [20] Steck D A 2021 *Rubidium 87 D Line Data* [2021-7-9]

Measurement of Rb isotope ratio by atomic absorption spectroscopy with multi-microchannel array structure cavity*

Qi Gang¹⁾²⁾³⁾ Huang Yin-Bo¹⁾³⁾ Ling Fei-Tong⁴⁾ Yang Jia-Qi⁴⁾⁵⁾
 Huang Jun¹⁾³⁾ Yang Tao¹⁾²⁾³⁾ Zhang Lei-Lei¹⁾²⁾³⁾ Lu Xing-Ji¹⁾³⁾
 Yuan Zi-Hao¹⁾²⁾³⁾ Cao Zhen-Song^{1)3)†}

1) (*Key Laboratory of Atmospheric Optics, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, 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) (*Research Institute of Physical and Chemical Engineering of Nuclear Industry, Tianjin 300180, China*)

5) (*Science and Technology on Particle Transport and Separation Laboratory, Tianjin 300180, China*)

(Received 14 October 2022; revised manuscript received 14 December 2022)

Abstract

Rubidium (Rb) isotope analysis has important applications in geological exploration and environmental detection. Based on tunable laser atom absorption spectroscopy technology combined with thermal decomposition of the sample, a Rb isotope absorption spectroscopy measurement device is built to detect the Rb isotope ratio stability. And the atomic generator is designed by a new micro-channel array structure, which enhances atomic beam collimation capability, effectively suppresses the doppler effect of the spectrum, and improves the resolution of Rb isotope absorption spectrum. The device adopts tantalum metal to make the atomic generator with a diameter of 6 mm, and the micro-channel array with a diameter of 1 mm is stacked inside the atomic generator which can be heated resistively to 3000 °C. In this experiment, the Rb carbonate sample is catalyzed to release Rb atom beam at a high temperature of 600 °C, while a probe laser is used to obtain high resolution Rb absorption spectrum. The Rb isotope ratio (⁸⁵Rb:⁸⁷Rb) of natural abundance Rb carbonate samples is 2.441 ± 0.02 by combining the inversion of the spectral line parameters, the detection error is 5.9%, and the detection limit of ⁸⁷Rb is 1.76 ‰ (3σ). The experimental results show that the multi-microchannel structure reduces the linewidth of Rb atoms by 450 MHz (half height full width) compared with the counterparts of the single-channel structure, which can effectively distinguish the absorption characteristics of Rb isotopes. The device has a high detection accuracy and a high spectral resolution, which provides a possibility for the metal isotope abundance analysis, and has a broad application prospect.

Keywords: Rb isotope, absorption spectroscopy, multi-microchannel array

PACS: 32.10.Bi, 32.30.-r, 32.70.Jz

DOI: 10.7498/aps.72.20221963

* Project supported by the Major Scientific Research Instrument Development Project of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 42027804) and the Youth Fund of Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, China (Grant No. AHL2021QN01).

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

多微管阵列结构腔-原子吸收光谱测量Rb同位素比

齐刚 黄印博 凌菲彤 杨佳琦 黄俊 杨韬 张雷雷 卢兴吉 袁子豪 曹振松

Measurement of Rb isotope ratio by atomic absorption spectroscopy with multi-microchannel array structure cavity

Qi Gang Huang Yin-Bo Ling Fei-Tong Yang Jia-Qi Huang Jun Yang Tao Zhang Lei-Lei Lu Xing-Ji Yuan Zi-Hao Cao Zhen-Song

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 053201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221963

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221963>

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

激光烧蚀-吸收光谱测量铀同位素比实验研究

Measurement of uranium isotope ratio by laser ablation absorption spectroscopy

物理学报. 2021, 70(16): 163201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210193>

相对论多组态相互作用方法计算Mg⁺离子同位素位移

Calculation of isotope shift of Mg⁺ ion by using the relativistic multi-configuration interaction method

物理学报. 2018, 67(1): 013101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171817>

基于高精度光腔锁频激光的分子吸收光谱测量

Measurement of molecular absorption spectrum with a laser locked on a high-finesse cavity

物理学报. 2018, 67(10): 104206 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172532>

2.0 μm附近模拟呼吸气体中¹³C¹⁸O₂/¹²C¹⁸O₂同位素丰度的高精度实时在线测量

Highly precise and real-time measurements of ¹³C¹⁸O₂/¹²C¹⁸O₂ isotopic ratio in breath using a 2 μm diode laser

物理学报. 2018, 67(6): 064206 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171861>

基于迭代算法的大气HONO和NO₂开放光路宽带腔增强吸收光谱测量

Measurements of atmospheric HONO and NO₂ utilizing an open-path broadband cavity enhanced absorption spectroscopy based on an iterative algorithm

物理学报. 2022, 71(12): 120701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220150>

基于多轴差分吸收光谱技术测量青岛市大气水汽垂直柱浓度及垂直分布

Measurement of atmospheric water vapor vertical column concentration and vertical distribution in Qingdao using multi-axis differential optical absorption spectroscopy

物理学报. 2020, 69(20): 204204 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200588>