

Fig. 1 Absorption figure of NAB to He-Ne 632.8 nm line



Fig. 2 Interferential pattern of NAB with He-Cd 441.6 nm line

通过分析和实验,我们选择与 He-Ne 激光器功率相当的 He-Cd 激光器发射的 441.6 nm 谱线,并采用马赫干涉光路成功地拍摄到 NAB 晶体清晰的干涉条纹(图 2)。马赫干涉光路具有测试光束仅一次通过试件、减少试件对光能的吸收和光路易于调整的优点。

分析图 2,可估算出山东大学提供的  $\phi 5 \times 14.24$  mm NAB 晶体棒的每吋光圈数  $N \approx 0.844$ 。这一结果说明目前此种高钕浓度的激光工作物质与 Nd:YAG 相比光学均匀性较差,但仍可用做激光工作物质进行实验。

(收稿日期:1989年7月3日)

## 稀土元素钐(Sm)的激光增强电离光谱与痕量分析

张在宣 方 晓

(中国计量学院,杭州,310034)

袁恽谦 陈俊德

(中国科学院安徽光机所激光光谱学实验室,230031)

### Laser enhanced ionization spectrometry and trace analysis of rare-earth element samarium (Sm)

Zhang Zai-xuan, Fang Xiao

(The First Department, China Institute of Metrology, Hangzhou)

Yuan Yun-qian, Chen Jun-de

(Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei)

**Abstract:** Laser enhanced ionization (LEI) spectrometry of rare-earth element samarium (Sm) excited by tunable dye (Rhodamine 6G) laser pumped by YAG laser has been researched and 13 spectral lines are detected for the first time. The detection limits of LEI spectrometry are better than AA (atomic absorption) in flame and ICP-AES. The lowest detection limit obtained is 2 ng/ml.

**Key words:** laser enhanced ionization, trace analysis, rare-earth elements, detection limits

\* 国家自然科学基金和中国科学院自然科学基金资助项目。

激光增强电离(LEI)光谱即火焰中的激光光电流光谱(OGS)<sup>[1]</sup>。在紫外和可见区,采用一步或两步激发方式的 LEI 光谱方法,已经进行了 30 多种元素的痕量分析<sup>[2~4]</sup>,稀土元素的 LEI 光谱除了镱(Yb)<sup>[5]</sup>外尚未见报道。近年来,我们首先研究了钐(Sm)、铈(Ce)、镱(Eu)、镱(Lu)等稀土元素的 LEI 光谱,首次测量了 Sm 的 13 条 LEI 光谱线的检测限,LEI 光谱方法优于其它光谱分析方法。

## 一、实验装置

LEI 光谱的实验装置由可调谐染料激光器系统、火焰原子化器和电离信号的检测与处理系统三部分组成<sup>[2,6]</sup>。

可调谐染料激光器系统采用自制的带放大级的脉冲调 QYAG 激光器,经 KTP 晶体倍频后泵浦带有三级染料放大器的国产 PLD-1 型可调谐染料激光器,脉冲重复率为 3~5 pps,脉宽为 6~8 ns,光谱宽度小于 0.03 nm,光谱扫描速度可任选,使用 R6G 染料最大的脉冲输出能量约 29 mJ,为了提高激发光密度,用长焦距石英透镜使激光束腰位于火焰的中间区,用激光能量计监测激光输出。

使用火焰原子化器,用乙炔-空气预混合燃气,乙炔的流量为 0.08~0.14 L/min,适当控制空气气压,形成稳定的还原焰,火焰温度约 2500 K,控制火焰的热电离电流约为 40  $\mu$ A。原子化效率随不同元素而异<sup>[6]</sup>,可以从  $2 \times 10^{-5} \sim 1$ ,它也与火焰的组成、温度以及样品雾化效果有关。

原子电离信号的检测系统实际上是由开放式的热二极管和信号平均器系统组成。为了克服正离子鞘对电场的屏蔽作用<sup>[2]</sup>,采用水冷阴极,使阴极尽量靠近激发区。为了有效地抑制噪声,提高信噪比,要适当地选取信号平均器的参数。

## 二、实验结果与讨论

实验中使用的标准试样浓度为  $1 \times 10^{-6}$  g/mL,它是由钐(Sm)盐的标准样品和亚沸水配制而成。钐(Sm)属于稀土元素镧系,原子序数为 62,基态的电子构型为  $4f^6 6s^2$ ,谱项为  $^7F_0$ 。在 569~581 nm 波段,我们首次测量了 Sm 的 LEI 光谱图,根据美国国家标准局的 NSRDS-NBS 60 稀土元素能级表和 NBS Monograph 145 元素光谱表对 Sm 的 LEI 光谱图进行了辨认,得到的结果如图 1。其中一些光谱线的能级和电子构型尚待进一步确定。

### 2.1 原子的激发

在 569~581 nm 波段,根据 NBS 的光谱表,已经辨认的 Sm 原子 13 条 LEI 光谱线均属于单光子非共振激发,由 Sm 的低态受激发后跃迁到较高的激发态,已经确定的低态的 Sm 原子的电子构型有两组:一组电子构型为  $4f^6 6s^2$ ,谱项分别为  $^7F_1$ 、 $^7F_5$ 、 $^7F_6$ ;另一组电子构型为  $4f^6 5d 6s$ ,谱项分别为  $^7H_2$ 、 $^7H_5$ 、 $^9H_6$ 、 $^9H_7$ ,主要由于热碰撞使它们处于高于基态的低态。除此之外,SmI 569.673 nm、SmI 576.391 nm、SmI 577.833 nm 三条 LEI 光谱线虽然能从发射光谱线表找到相对应的谱线,但与发射光谱线一样尚未确认它们低态的能位、电子构型和谱项,而 SmI 575.952 nm 光谱线虽然确认了低态的能位,但尚未确定它的电子构型和谱项。处

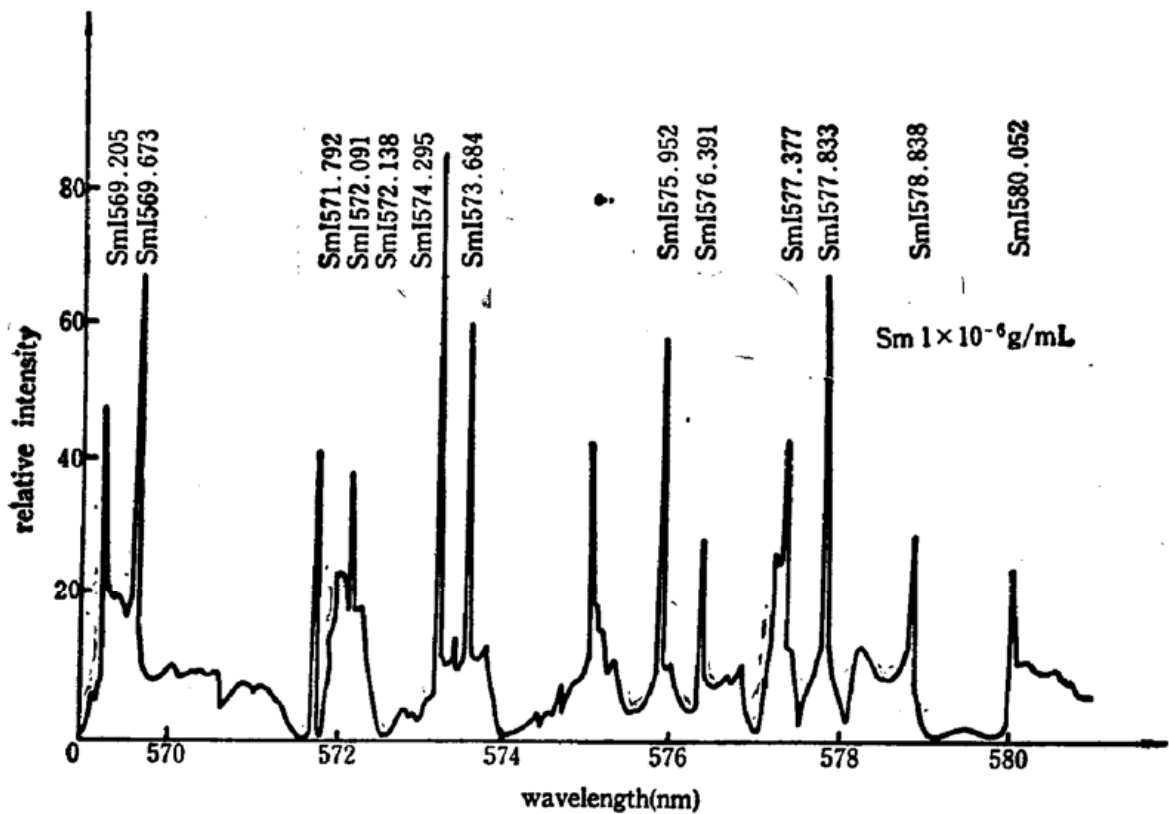
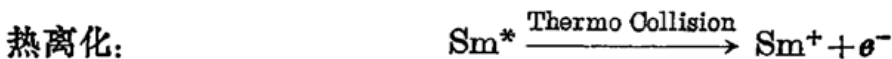


Fig. 1 LEI spectrum of rare-earth element Sm

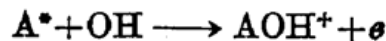
于不同低态的 Sm 原子受到单光子非共振激发到相应的激发态, 实现了激发过程。

## 2.2 原子的离化

在 LEI 过程中, 离化过程主要是物理反应。物理反应又有光离化、碰撞离化和场离化, 在我们的实验中, 电场强度引起场离化几率很小。主要有:



Sm 原子离化的主要过程是处于激发态  $^5G_6^0$ 、 $^5H_7^0$ 、 $^7H_5^0$ 、 $^5H_3^0$ 、 $^7D_6^0$  态的原子再吸收一个同频的激光光子实现光电离, 另一种可能的过程是处于激发态  $^5F_4^0$ 、 $^7F_5^0$  的 Sm 原子再吸收一个同频的激光光子激发到更高的激发态后再热碰撞离化, 但至今对稀土元素 Sm 原子的高激发态还缺少充足的数据, 有待进一步研究。除此之外, 也可能存在化学离化过程: (A 表示为原子)



## 2.3 Sm 原子的检测限

在元素痕量分析中, 元素的检测限 (Detection Limit) 是比较各种分法的主要指标。在分析化学中, 检测限是指相当于背景强度标准偏差  $\sigma_b$  三倍的谱线强度  $I_s$  所对应的元素浓度  $C$ , 检测限  $DL$  为

$$DL = \frac{3(\sigma_b/I_b)}{I_s/I_b} \cdot C = \frac{3(RSD)_b}{I_s/I_b} \cdot C$$

其中  $(RSD)_b$  为背景强度相对标准偏差。Winge 等人<sup>[8]</sup> 发现在光电法中,  $(RSD)_b \approx 0.01$ , 则  $DL \approx \frac{0.03C}{I_s/I_b}$ 。我们根据此式确定了 Sm 原子 13 条 LEI 光谱线的检测限见图 1。实际表明,

LEI 光谱方法优于其它各种光谱分析方法, 见表 1。

(下转第 544 页)

总之,本文提出了一种可以全并行地实现多对矢量外积的光学系统的原理,它非常简单,且容易做到较大维数,就目前日常光学元件而言,利用这一系统做  $10^4$  对维数为  $10^4$  的矢量外积(模拟运算)是可以做到的。利用该系统可以直接实现两个(正实数)矩阵和三个(正实数)矩阵的乘法(模拟运算),验证本文理论的原理实验研究结果,将另文发表。(见本刊下期)

在模拟矩阵乘法器硬件研究的基础上,本文讨论了相应的算法,使该系统的应用范围扩大到实数矩阵乘法,并利用空间光强混合编码方法,实现了二个和三个数字(混合基)矩阵乘法,提高了运算精度。本文提出的全并行三个矩阵乘法器与国内外现有的其它两种(基于内积和傅里叶变换)全并行三个矩阵乘法器相比,在应用于实数域二维线性变换时,它具有一个极为突出的优点:只要用光源列阵表示图型点阵,变换核做成固定的编码板,一次得出变换结果,无需空间光调制器件(这是因为当 3 个矩阵  $A$ 、 $B$ 、 $C$  相乘,本文提出的系统中矩阵  $B$  为光源列阵表示,而目前其它任何一种三个矩阵相乘系统都是用光源表示  $A$ )。因此这个三矩阵乘法系统在二维变换中值得推广应用。

(上接第 548 页)

$$l_h \sim 0.463 \quad l_f \sim 6.063 \quad l'_h \sim -0.463 \quad l'_f \sim -6.064 \quad f' = -f \sim -5.600$$

根据本文结果(19)~(28),即可进行类锥形发散纤维透镜的成像分析及元件的设计。随着梯度折射率光学理论及其应用研究的迅速发展,类锥形发散纤维元件可望在消色差梯度折射率光学成像系统中发挥一定作用。

### 参 考 文 献

- 1 廖廷倮,中国激光,16(5),267~271(1989)
- 2 廖廷倮,应用激光,8(2),80~84(1988)
- 3 殷宗敏,激光,9(2),65~68(1982)
- 4 廖廷倮,中国激光,17(5),273(1990)

(上接第 560 页)

Table 1 Comparison of detection limits for various trace-element analysis methods

Element	LEI (ng/ml)	AES ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	AA (in Flame) ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	ICP-AES (ng/ml)
Sm	2.5 ( $\lambda=573.295 \text{ nm}$ )	10	2 ( $\lambda=429.67 \text{ nm}$ )	10

### 参 考 文 献

- 1 R. B. Green *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 297(1976)
- 2 张在宣 *et al.*, 中国激光,15, 623(1988); *Chinese Physics-Lasers*, **13**, 737(1988)
- 3 O. Axner *et al.*, *Appl. Spectroscopy*, **41**, 19(1987)
- 4 G. C. Turk *et al.*, *Appl. Spectroscopy*, **40**, 146(1986)
- 5 O. Axner *et al.*, *Anal. Spec.*, **41**, 19(1987); I. V. Bykov, *et al.*, *J. Phys. Collog.*, **44**, 343(1983)
- 6 彭慰先,张在宣 *et al.*, 光谱学与光谱分析,8(4),1(1988)
- 7 J. B. Willis, *CRC Handbook of Spectroscopy\**, Ed. by J. W. Rubinson, 1974, **1**, 814, CRC Press, Cleveland, Ohio
- 3 Winge *et al.*, *Appl. Spec.*, **33**, 281(1979)

(收稿日期:1989年6月2日)