

# 稀土元素铕(Eu)的单光子共振和\* 双光子共振激光增强电离光谱

张在宣 方 晓

袁择谦 陈俊德

(中国计量学院一系)

(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱开放实验室)

## 提 要

本文首次报道稀土元素铕(Eu)的激光增强电离光谱。用紫外可调谐激光器检测到 EuI 287.779 nm, EuI 287.887 nm, EuI 289.254 nm, EuI 289.303 nm, EuI 289.383 nm 的单光子共振激光增强光谱。用可见区可调谐染料激光器检测到 EuI 的双光子共振激光增强电离光谱。对铕(Eu)原子激发和离化机理进行了讨论。稀土元素铕的检测限达 10 ng/ml。

关键词: 激光增强电离, 稀土元素, 铕, 检测限。

激光增强电离光谱是近十多年来发展起来的一种新的光谱测量方法, 已经对三十多种元素进行了研究<sup>[1~4]</sup>, 在稀土元素的激光增强电离光谱研究方面除了镱(Yb)外<sup>[2, 5]</sup>, 尚未见报道。近十年来, 作者在碱金属、碱土金属、过渡族、III<sub>A</sub>族等元素激光增强电离光谱研究基础上曾对稀土族元素铯(Cs)、铕(Eu)、钐(Sm)、镱(Lu)的激光增强电离光谱进行了研究<sup>[6]</sup>。本文首次测量了铕在紫外区的五条单光子共振激光增强电离光谱线, 首次观察到可见区 EuI 的双光子共振激光增强电离光谱线, 确定了它们基态、高态的电子构型、能位和谱项, 由光谱图确定了它们的检测限。

## 一、实验装置

激光增强电离光谱的实验装置有可调谐染料激光器系统, 火焰原子化器和原子电离信号检测与处理系统三部分组成, 如图 1 所示。

### 1. 可调谐染料激光器系统

采用自制的带放大级的脉冲调 Q YAG 激光器, 通过 KTP 晶体倍频器倍频后泵浦国产 PLD-1 型可调谐染料激光器, 配有自制的染料激光倍频器, 可在紫外及可见区工作。脉冲重复率为 3~5 pps, 脉宽 6~8 ns, 光谱宽度小于 0.03 nm, 使用 R6G 染料, 脉冲激光最大输出能量为 30 mJ, 紫外区脉冲激光输出能量为 1 mJ。

### 2. 火焰原子化器

将高纯度的铕盐用亚沸水配制成样品溶液, 溶液通过喷嘴形成气溶胶状微滴进入雾化室, 这些微滴由气流带入火焰, 通过火焰燃烧, 使分子热分离成原子, 使样品原子化。样品原

收稿日期: 1989年8月7日; 收到修改稿日期: 1990年5月8日

\* 中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱开放实验室基金资助的课题。

子化效率随不同的元素、火焰的温度和组成,以及雾化程度不同而异,原子化效率可以从  $2 \times 10^{-5}$  到  $1^{[7]}$ 。

### 3. 原子电离信号的检测和处理系统

原子电离信号的检测系统由阴极和阳极组成,火焰头作为阳极,用聚四氟乙稀片与基体隔绝,通过一个  $30 \text{ k}\Omega$  电阻接地,阴极由平行放置在紧靠火焰两侧的两根直径为  $10 \text{ mm}$ , 长为  $150 \text{ mm}$  的水冷不锈钢管组成,在阴极与地之间加一个  $1.2 \text{ kV}$  的负高压,形

成电场分布,使带电粒子产生定向的迁移,形成原子的激光增强电离信号脉冲。阳极的另一端通过一个  $0.01 \mu\text{f}$  的隔直电容耦合到信号平均器(Bsxcar)比理。根据信号波形适当地选择信号平均器的参数,可以有效地抑制噪声,提高信噪比。

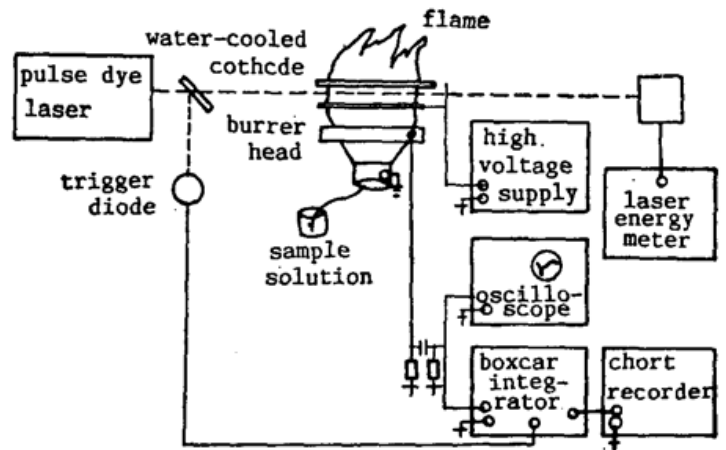


Fig. 1 Experimental set-up for LEI spectrometry in flame

## 二、实验结果与讨论

铕(Eu)属于稀土元素镧系,它的原子序数为63,基态的电子构型为  $4f^7 6s^2$ ,谱项为  $^8S_{1/2}$ ,实验中使用的标准溶液为  $5 \times 10^{-6} \text{ g/ml}$ ,由高纯度铕盐和亚沸水配制而成。在紫外区  $287.8 \text{ nm}$  和  $289.3 \text{ nm}$  附近,所测量到的 EuI 的激光增强电离光谱图共有 5 条光谱线,如图 2(a)所示。在可见区  $578.7 \text{ nm}$  附近,测量到 EuI 的光谱图,如图 2(b)所示。

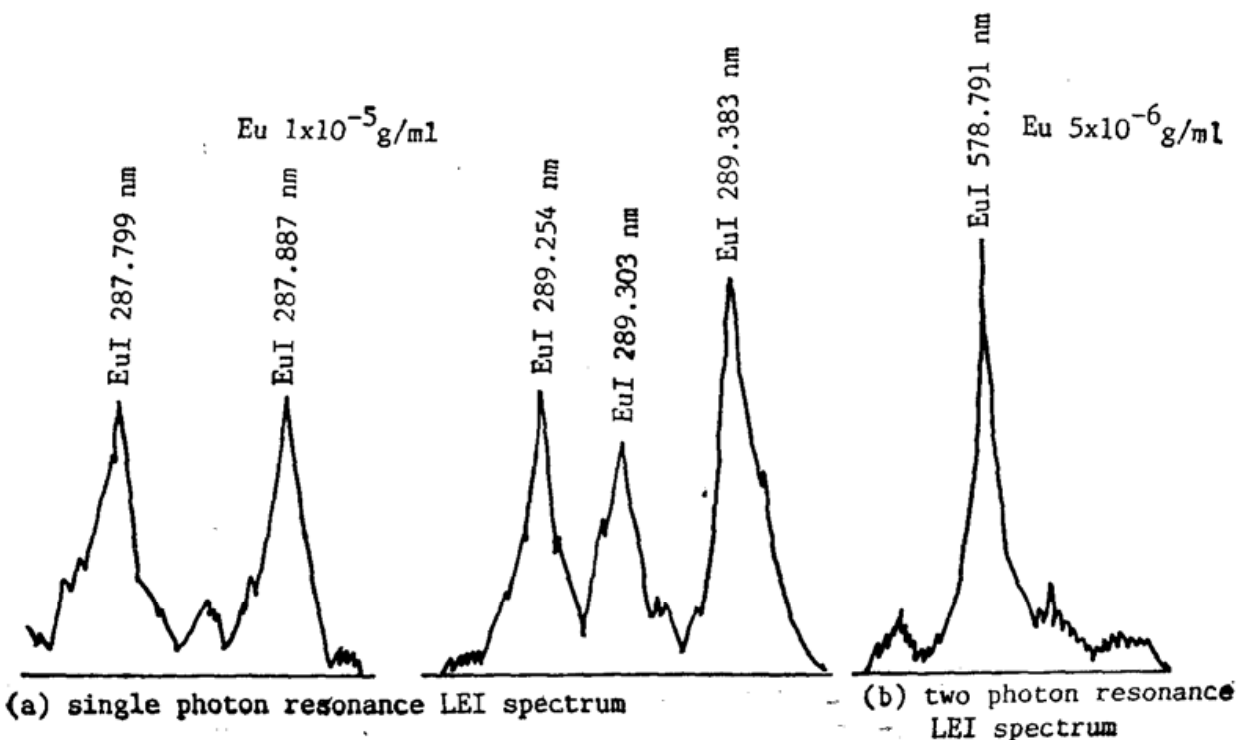
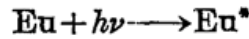


Fig. 2 LEI spectrum of Eu

### 1. 铕原子的激发过程

在紫外区 287.8 nm 和 289.3 nm 附近, 测量到 Eu 原子的 5 条激光增强电离光谱线: EuI 287.779 nm、EuI 287.887 nm、EuI 289.254 nm、EuI 289.303 nm 和 EuI 289.383 nm。在燃烧的火焰中, 处于基态( $4f^76s^2\ ^8S_{7/2}^0$ )的原子受到与原子能级间隔相对应波长激光的激发跃迁到相应的激发态



根据美国国家标准局 NSRDS-NBS60 稀土元素能级表和 NBS Monograph 145 光谱表对这些谱线进行了辨认, 它们属于单光子共振激发, 确定了与 Eu 原子激光增强电离光谱线相对应的激发态的能位、电子构形和谱项见表 1 所列。这些谱线均是 Eu 原子的强谱线, 原子能级间的跃迁几率大。

Table 1 Single photo resonance LEI spectral lines of Eu atoms

Wavelengthe (nm)	Lower State			Upper State			Detection Limit (ng/ml)
	Level(cm <sup>-1</sup> )	Configuration	Term	Level(cm <sup>-1</sup> )	Configuration	Term	
287.779	0	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> <sup>0</sup>	34738.80	4f <sup>6</sup> 5d6s <sup>2</sup> (?)	<sup>6</sup> D <sub>9/2</sub> (?)	30
287.887	0	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> <sup>0</sup>	34725.81	4f <sup>7</sup> 5d6p	<sup>8</sup> P <sub>9/2</sub>	33
289.254	0	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> <sup>0</sup>	34561.87	4f <sup>7</sup> 6s7p(?)	<sup>8</sup> P <sub>7/2</sub> (?)	30
289.303	0	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> <sup>0</sup>	34555.82	4f <sup>7</sup> 6s7p(?)	<sup>8</sup> P <sub>5/2</sub> (?)	20
289.383	0	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> <sup>0</sup>	34546.06	4f <sup>7</sup> 5d <sup>2</sup> 6s(?)	<sup>10</sup> P <sub>9/2</sub> (?)	20

由表 1 可见, 由于对稀土元素 Eu 原子激发态光谱研究不够, 因此在 5 条激光增强电离光谱线中除 EuI 287.887 nm 谱线外, 其它 4 条激光增强电离光谱线相对应激发态的电子构型和谱项还不能完全确定。

在可见区 576.791 nm 处, 测量到 Eu 原子的激光增强电离光谱线, 根据美国国家标准局的稀土元素能级表, 经过对谱线的分析确认, 它们不属于单光子共振吸收线, 而是一种双光子共振吸收效应, 它的初态是基态 ( $4f^76s^2\ ^8S_{7/2}^0$ ), 终态是与基态同宇称的激发态 ( $4f^76s6d\ ^{10}D_{13/2}$ ), 它的能位是  $34544.59\ \text{cm}^{-1}$ , 通常双光子共振吸收吸收几率要比单光子共振吸收小得多, 但由于靠近中间虚能级有一个实能级 ( $4f^76s6p\ ^6P_{7/2}$ ), 因而这条 Eu 原子双光子共振激光增强电离光谱线比较强。Eu 原子双光子共振激光增强电离光谱线的能位、电子构型、谱项见表 2 所列。Eu 原子双光子共振激光增强电离光谱线能级图如图 3 所示。

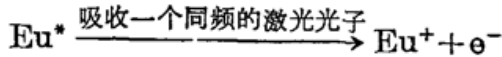
Table 2 Two photon resonance LEI spectral line of Eu atoms

Wavelength(nm)	Lower State			Upper State			Detection Limit (ng/ml)
	Level(cm <sup>-1</sup> )	Configuration	Term	Level(cm <sup>-1</sup> )	Configuration	Term	
578.791	0	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> <sup>0</sup>	34544.59	4f <sup>7</sup> 6s6d	<sup>10</sup> D <sub>13/2</sub>	10

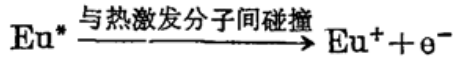
### 2. 受激铕原子的离化

在激光增强电离过程中, 处于激发态的铕原子离化机理既有物理方面的反应也有化学方面的反应。物理反应中又有光离化、热碰撞离化和场离化, 由于在实验中所加的电场强度引起场离化的几率小, 主要的离化过程是光电离和热电离。

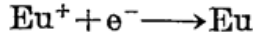
光电离



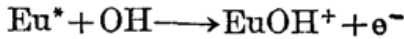
热电离



也存在相反的复合过程:



此外,也存在化学离化过程:



### 3. 铕元素的检测限

在元素痕量分析中,元素的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  $DL$  可按下式计算<sup>[7]</sup>

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

式中  $(RSD)_b$  为背景强度相对标准偏差,  $I_b$  为背景。Winge 等人<sup>[8]</sup>发现在光电法中  $(RSD)_b \approx 0.01$ , 则

$$DL \approx \frac{0.03}{I_s/I_b} \cdot C$$

我们根据此式确定了稀土元素 Eu 的 6 条激光增强电离光谱线的检测限(见表 1、表 2)。激光增强电离光谱方法与其它光谱分析的对照比较如表 3 所列。

Table 3 A comparison of detection limits for various trace-element spectral analysis methods

Element	LEI(ng/ml)	AES( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	AA(in Flame)(ng/ml)	ICP-AES(ng/ml)
Eu	10	10	20	10
	$\lambda=578.791 \text{ nm}$		$\lambda=459.40$	$\lambda=381.9 \text{ nm}$

### 参 考 文 献

- [1] Green. R. B. *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **29**, No. 11 (Dec), 727~729.
- [2] 张在宣等:《中国激光》,1988, **15**, No. 10 (Oct), 623~624. Zhang Zaixuan *et al.*; *Chinese Physics Lasers* 1988, **15**, No. 10 (Oct), 737~739.
- [3] Axner. O. *et al.*; *Appl. Spectroscopy*, 1987, **41**, No. 1 (Jan), 19~25.
- [4] Turk. G. O. *et al.*; *Appl. Spectroscopy* 1986, **40**, No. 8 (Aug), 1146~1152.
- [5] Kuzyakov. Yu. Ya *et al.*; *Journal De Physique* 1983, **44**, No. 11 (Nov), C7-335~343.
- [6] Zhang Zaixuan (张在宣) *et al.*; "Laser Enhanced Ionization Spectrometry and Trace Analysis of Rare-Earth Elements" Third Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis 27~30. Oct. 1989, Beijing, China.
- [7] Willis. J. B.; "CRC Handbook of Spectroscopy", Ed. by Rubinson. J. W., 1974, Vol. 1, 814 CRC Press. Cleveland, Ohio.
- [8] Winge. R. K. *et al.*; *Appl. Spectroscopy*, 1979, **33**, No. 3 (Mar), 206~209.

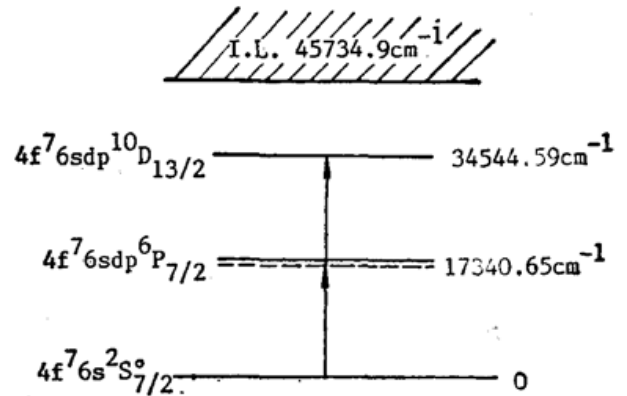


Fig. 3 Energy level scheme of Eu atoms two photon resonance LEI spectral line

## Single photon resonance and two-photon resonance laser enhanced ionization spectrometry of rare-earth element Europium (Eu)

ZHANG ZAIXUAN AND FANG XIAO

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

YUAN YEQIAN AND CHEN JUNDE

*(Laser Spectroscopy Public Laboratory, Academia Sinica, Hefei)*

(Received 7 August 1989; revised 8 May 1990)

### Abstract

Laser Enhanced Ionization (LEI) spectrometry of rareearth element Europium (Eu) is studied. Single photon resonance LEI spectrometry of EuI 287.779 nm, EuI 287.887 nm, EuI 289.254 nm, EuI 289.303 nm and EuI 289.383 nm are detected by UV tunable laser and two photon resonance LEI spectrometry of EuI also are detected by visible tunable laser. The mechanism of excitation and ionization of Eu atoms are discussed. The detection limit of the element Eu is about 10 ng/ml.

**Key words:** Laser Enhanced Ionization (LEI); rare-earth element; Europium; detection limit.