

# 利用激光共振电离质谱从镱镨混合物中测定 镨同位素比值

李志明 朱凤蓉 俞士胜 张子斌 李红艳  
(西北核技术研究所 激光共振电离质谱实验室 西安 710024)

经过二十多年的发展,激光共振电离质谱已成为材料科学、环境监测、医学和生物科学、地质科学的重要分析工具<sup>[1-4]</sup>,并且成功地应用于十分微量稀土元素的分析<sup>[5]</sup>。我们进行了镨的激光共振电离质谱研究以消除同质异位素镱的干扰。

## 1 实验及设备

实验中使用了作者所在实验室研制的激光共振电离质谱计系统,其主要组成包括:激光器、光学系统、磁质谱计、数据采集和处理系统。其中激光器为连续波氩离子激光泵浦染料激光系统,波长可调范围为 375nm~940nm,带宽为 40GHz。磁质谱计的动态范围达九个数量级。

镨样品被装载到 0.7mm×10mm 的铯带上,通电加热铯带使试样蒸发。激光通过光学系统垂直聚焦两带的中心。采用镨的空心阴极灯标定宽带染料激光的波长<sup>[6]</sup>。通过调谐宽带染料激光波长,使镨原子吸收波长为 451.887nm 的光子从基态  $5d6s^2D_{3/2}$  共振激发到中间态  $5d6s6p^2D^0_{3/2}$ ,进而吸收同一波长光子非共振电离。

为了进行具有元素选择性的有效探测,采用 Monte-Carlo 方法,对整个相互作用空间进行积分获得激光共振电离离子产额与激光聚焦束腰半径之间的关系,找到了最佳聚焦束腰半径。计算结果表明:在共振和非共振电离情况下,最佳聚焦束腰半径分别为 151 $\mu$ m 和 131 $\mu$ m,离子产额分别为 86.23cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> 和 0.1828cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>。并且据此调试光路系统使光束聚焦束腰半径处于最佳状态。

## 2 结果与讨论

1 $\mu$ g 等量天然镱镨混合样品,用激光共振激发非共振电离进行镨同位素比值测量。质谱计探测系统接收到的信号为每秒  $1.8 \times 10^5$  个 <sup>175</sup>Lu 离子。在这种情况下,进行质谱扫描没有发现 <sup>174</sup>Yb 的离子信号,可见其元素选择性好于 10<sup>4</sup> 数量级,成功地消除了镱同质异位素的干扰。1 $\mu$ g 样品中存在  $5.2 \times 10^{13}$  个 <sup>176</sup>Lu 原子,利用计数法可以进行小于纳克总量镨的同位素比值分析。为了进一步提高探测的绝对灵敏度,除了提高原子化效率和增大原子与激光光束相互作用的空间以外,由以上的计算结果可以看出,最实际有效的方法是提高光致电离效率,即把激发态原子共振激发到自电离态<sup>[7]</sup>实现共振电离。在提高原子化效率和实现共振电离情况下,镨的绝对探测限可望达到 10<sup>6</sup> 个原子。

激光共振电离质谱计(LRIMS)对天然镨同位素比值测量结果与表面热电离质谱计(TIMMS)测量的结果如表 1 所示:

表 1 不同方法测得的镨的同位素比值

	TIMS	LRIMS
<sup>176/175</sup> Lu	(2.653±0.002)%	(2.608±0.051)%

从表中数据可以看出,LRIMS 测得镨的同位素的比值与 TIMS 在不确定度范围内符合,但实验结果前者比后者系统偏高。

LRIMS 进行  $^{176}\text{Lu}$  与  $^{175}\text{Lu}$  比值测量不确定度较大, 其主要原因在于存在激光诱导同位素歧视效应。镧的同位素  $^{176}\text{Lu}$  和  $^{175}\text{Lu}$  存在着的超精细结构分裂(HFS)和同位素位移(IS), 这必将导致激光与镧的各同位素原子的相互作用过程的电离几率不均等。镧的共振跃迁是由许多超精细结构分立的共振跃迁组成的。以  $^{175}\text{Lu}$  的初始能量为基准,  $^{176}\text{Lu}$  和  $^{175}\text{Lu}$  分立跃迁之间最大的分裂分别为  $0.86445\text{cm}^{-1}$ 、 $0.65253\text{cm}^{-1}$  [8]。激光线型是一定的, 在其带宽内激光强度是激光频率的函数, 带宽为 40GHZ 的连续波激光不可能使镧同位素各 HFS 能级之间的跃迁振子强度同时处于最大。因此, 与  $^{176}\text{Lu}$  和  $^{175}\text{Lu}$  的各超精细结构能级共振相互作用的激光强度是不可能一样的。尤其在激光波长失调情况下, 激光诱导同位素歧视效应中的带宽和波长失调效应成为引起 LRIMS 镧同位素比值测量偏差的主要来源。激光与镧的同位素相互作用过程中, 存在激光的中心波长调谐最佳值。这一最佳的中心波长位于分别使  $^{175}\text{Lu}$  或  $^{176}\text{Lu}$  离子信号最强的波长之间, C. M. Miller 的计算结果说明了这一点 [8]。

### 参考文献

- 1 N.Erdmann, G.Herrmann, G.Huber et al, J.Anal.Chem.359 (1997) 378
- 2 W.Y.Ma, Q.Hui, M.Xue et al, J.Anal.At.Spectrom. 12 (1997) 57
- 3 G.K.Nicolussi, M.J.Pellin, W.F.Calaway et al, Anal.Chem. 69 (1997)1140
- 4 B.L.Fearey, B.M.Tissue, J.A.Olivares et al, Inst.Phys.Conf.Ser.No.128: section 6, (1992) 209
- 5 N.Trautmann, P.Peuser, H.Rimke, et al, Journal of the Less-Common Metals, (1986) 122, 533
- 6 D.S.King, P.K.Schenck, K.C.Smyth et al, Appl. Opt. (1977) 16, 10, 2617
- 7 C.B.Xu, X.Y.Xu, H.Ma et al, J.Phys.B: At.Mol.Opt. Phys., (1993) 26, 2827
- 8 Rolf Engleman Jr., R.A.Reller, C.M.Miller, J.Opt.Soc. (1985) 2, 6, 897
- 9 C.M.Miller, B.L.Fearey, B.A.Palmer, N.S.Nogar, Inst.Phys.Conf.Ser.No.94: section 8, (1988), 297

## MEASUREMENT OF LUTETIUM BY LASER RESONANCE IONIZATION MASS SPECTROMETRY

LI Zhiming, ZHU Fengrong, YU Shisheng, ZHANG Zibin, LI Hongyan

(Laser Resonance Ionization Mass Spectrometry Lab., Nuclear Physics & Applied Chemistry Division,  
Northwest Institute of Nuclear Technology, Xian City 710024, China)

This paper presents the investigation of laser resonance ionization mass spectroscopy of lutetium with our laser ionization mass spectrometry system manufactured by our own. The optimum radius of laser focal spot overlapped with atomic beam is calculated theoretical. Lutetium ionic signal at the rate of  $1.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  is detected with the sample size of  $1 \mu\text{g}$  lutetium. With laser resonance ionization and the improvement of atomizer, it is possible that the detection limit reaches  $10^6$  atoms. The effect of laser-induced isotopic discrimination on the measurement of isotope ratio is discussed. It is proposed that laser bandwidth and wavelength tuning effects are the main factors of deviation of lutetium isotopic ratios with this broad bandwidth laser.