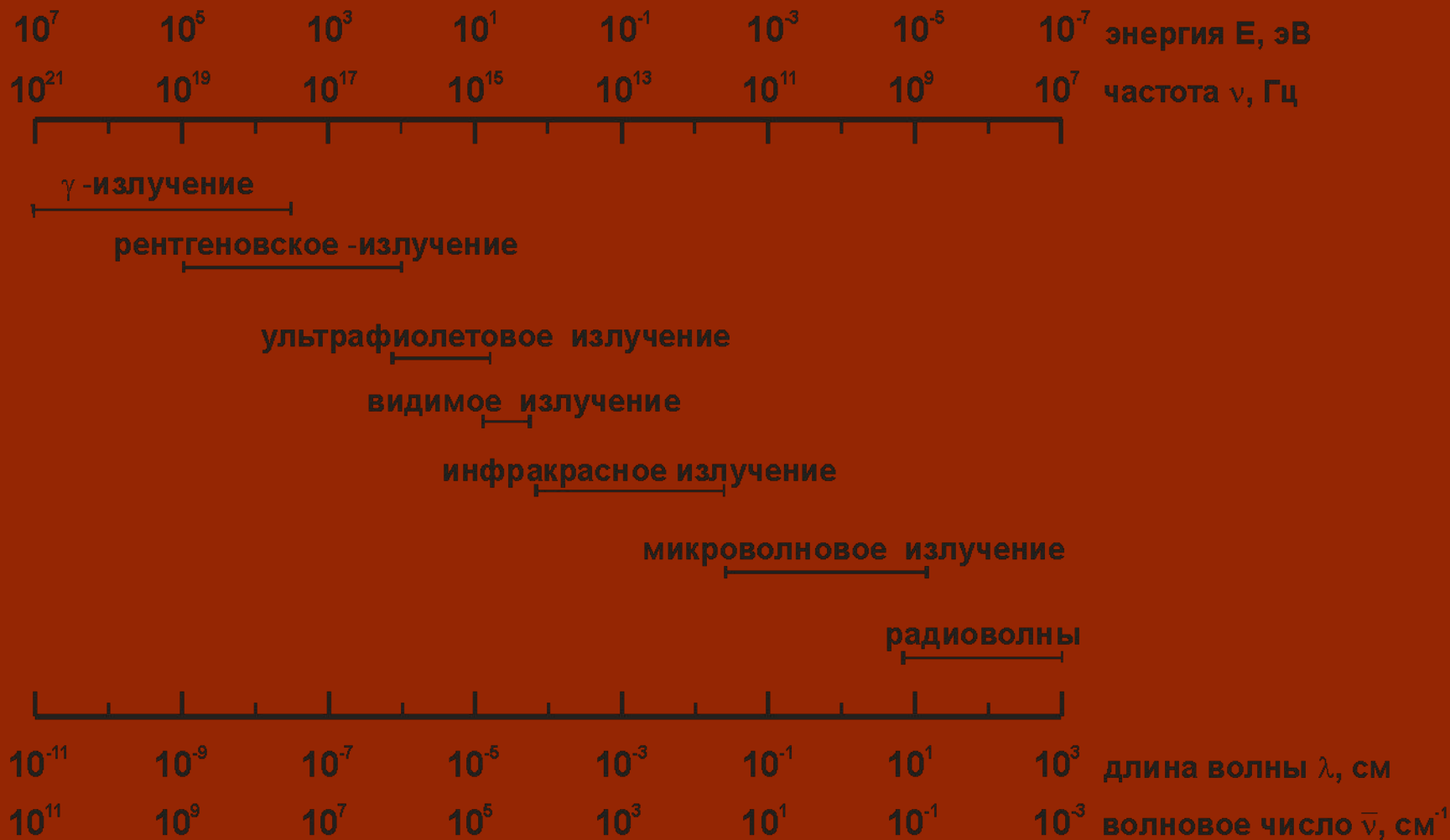


Области электромагнитных излучений, используемых в аналитических методах



Взаимосвязь спектроскопических методов и областей электромагнитного спектра

Спектроскопические методы	Спектральная область	С какими элементами взаимодействует
ядерно-физические	0.005-1.4 Å	ядра
рентгеновские	0.1-100 Å	внутренние электроны
вакуумная УФ-спектроскопия	10-180 нм	валентные электроны
УФ-спектроскопия	180-400 нм	валентные электроны
спектроскопия в видимой области	400-780 нм	валентные электроны
ближняя ИК-спектроскопия	780-2500 нм	молекулы (колебательная энергия)
ИК-спектроскопия	4000-400 см ⁻¹	молекулы (колебательная и вращательная энергия)
микроволновая спектроскопия	0.75-3.75 мм	молекулы (вращательная энергия)
электронный парамагнитный резонанс	~ 3 см	неспаренные электроны (в магнитном поле)
ядерный магнитный резонанс	0.6-10 м	ядерные спины (в магнитном поле)

Методы оптической атомной спектрометрии, применяемые в аналитических целях

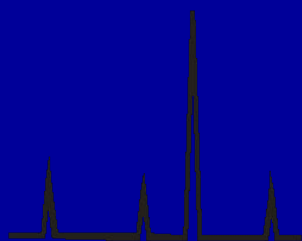
(методы элементного анализа, в основном неорганических соединений)

- ❑ Атомно--эмиссионный спектральный анализ
- ❑ Атомно-абсорбционный спектральный анализ
- ❑ Атомно-флуоресцентный спектральный анализ

Атомная абсорбция	Атомная эмиссия
Термическое возбуждение материи до атомизации в основном состоянии и измерение поглощения света посредством подходящего источника излучения	Более высокое термическое возбуждение материи до возбужденных состояний атомов и измерение излучения света возбужденных атомов

Спектры имеют линейчатый характер

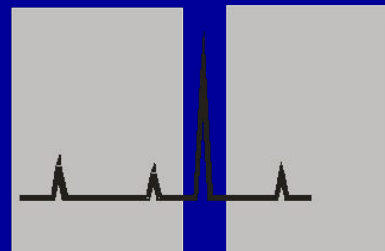
Атомно-абсорбционный спектрометр



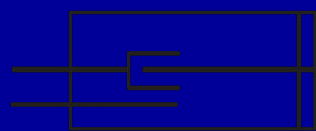
Эмиссионный спектр лампы



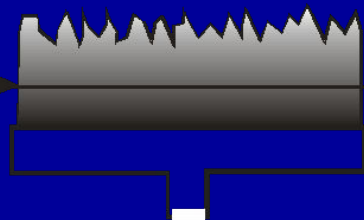
Атомная абсорбция



Выделение линии



Лампа с полым катодом для получения линейчатого спектра



Пламя для атомизации и проба

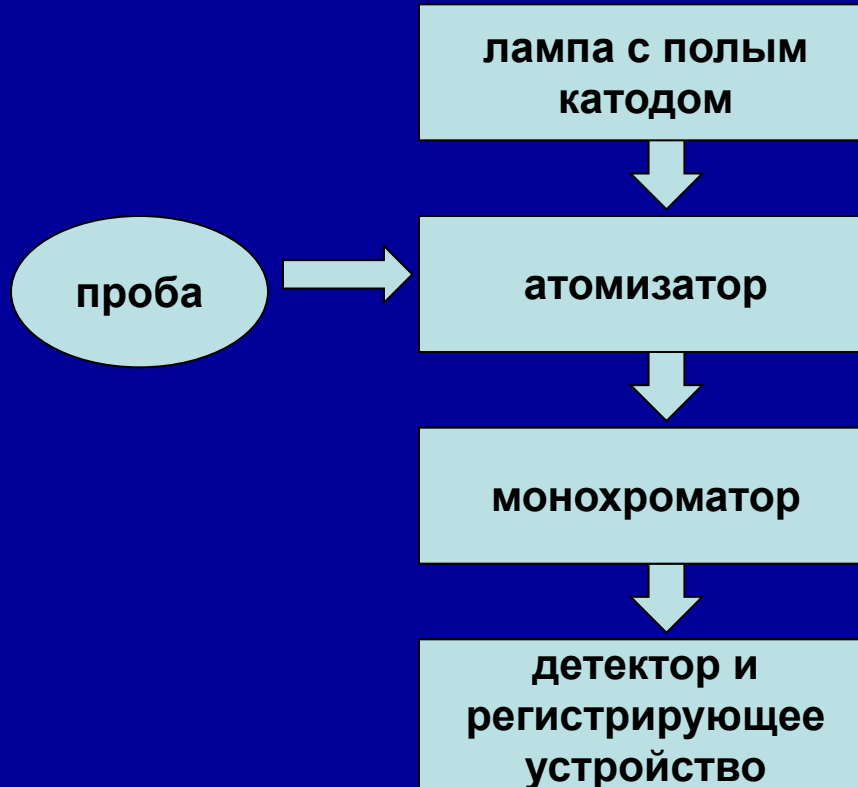


Монохроматор

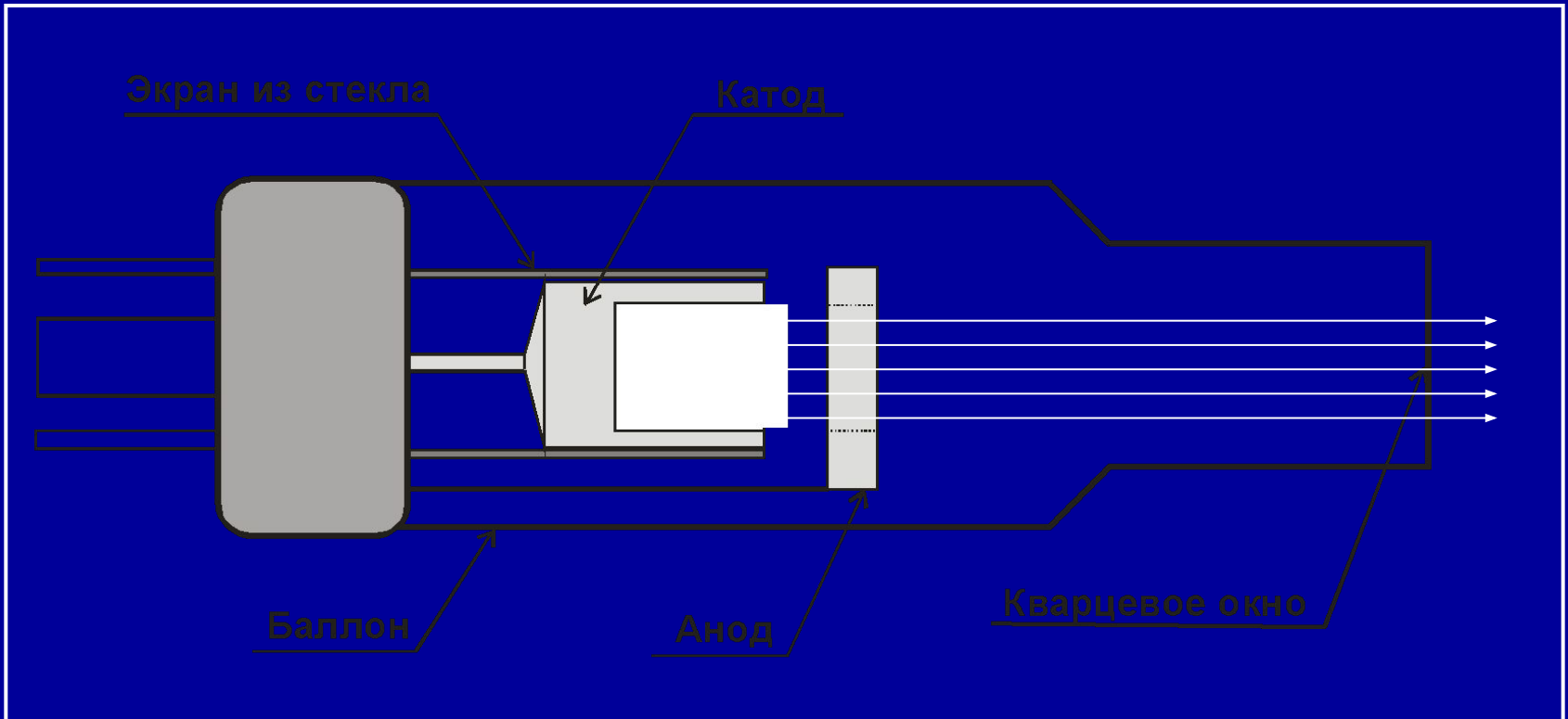


Детектор

Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра

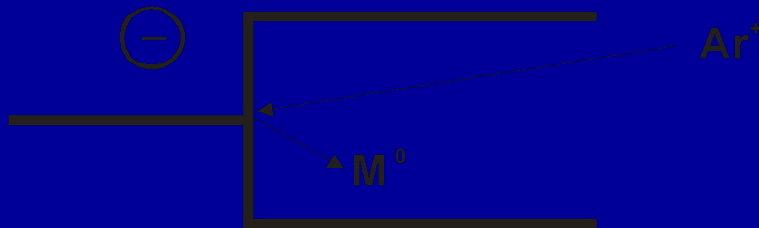


Лампы с полым катодом

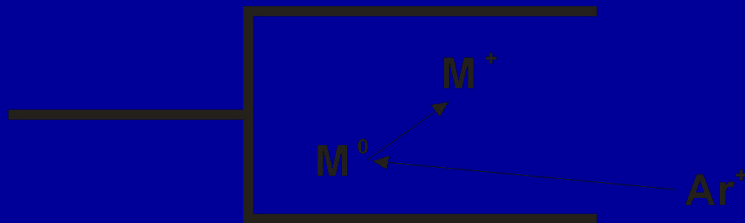


- Газ – наполнитель - Ar или Ne **под низким давлением 1-5 мм рт.ст.**
- Полый катод изготовлен из высокочистого металла, спектр которого необходимо получить.
- Напряжение между катодом и анодом $\sim 100 \div 400$ В, ток не более 30 ма.

Процессы в лампе с полым катодом



1 - распыление атомов



2 - возбуждение атомов
ионами окружающего газа



3 - излучательная
деактивация
возбужденных атомов

Для устранения влияния шумовых эффектов, применяют импульсную модуляцию источника

ИСТОЧНИК СВОБОДНЫХ ИОНОВ (атомизатор)

Основная роль атомизатора – перевод пробы в свободные атомы, главным образом в основном состоянии

Идеальный атомизатор – должен осуществлять полную атомизацию пробы

В атомно-абсорбционной спектроскопии используют атомизаторы следующих типов типов :

- пламя (смеси различных горючих газов)
- электротермический (в графитовой печи)
- техника гидридных соединений и холодного пара)

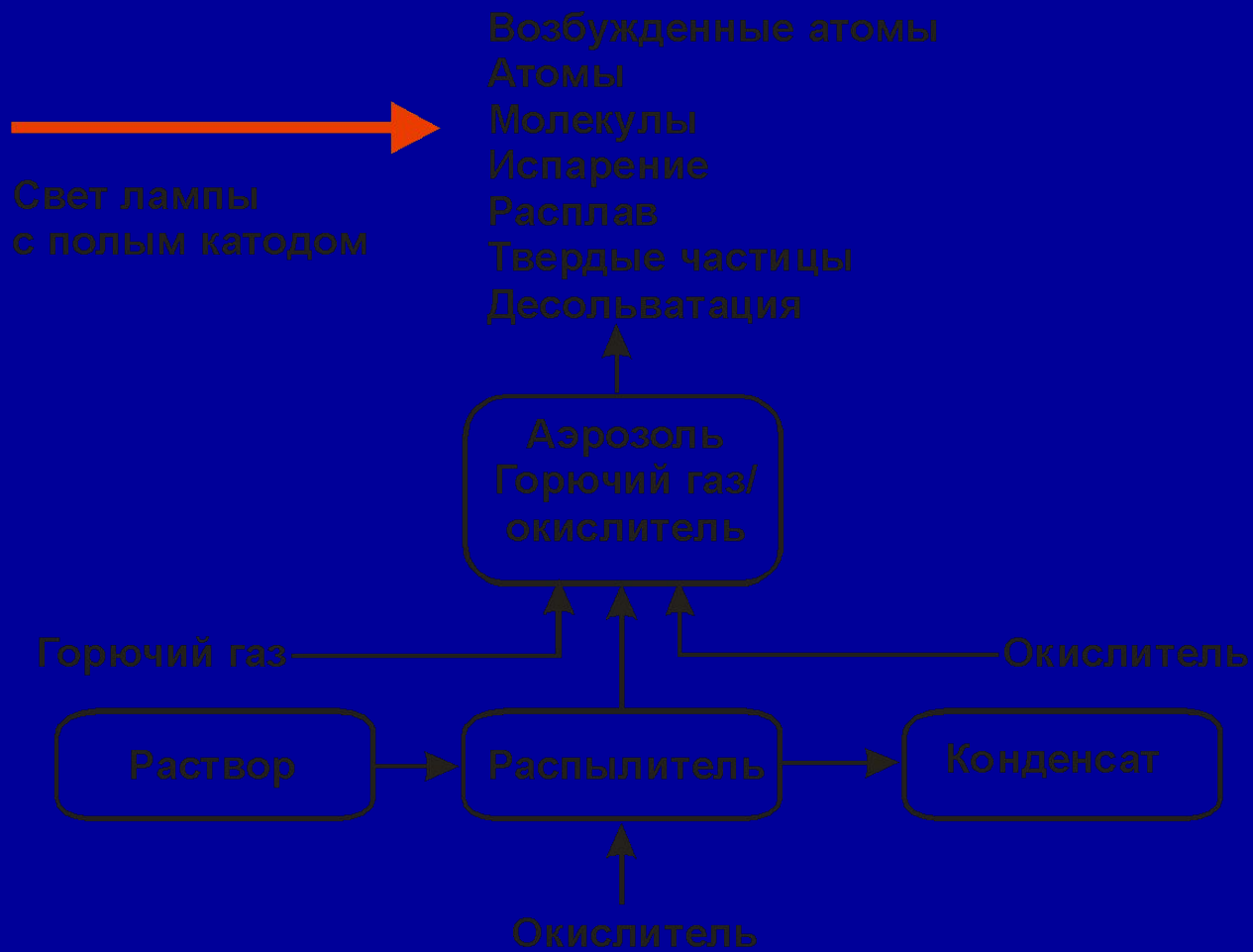
Атомизация в пламени

Составы газовых смесей для пламенной ААС:

Газовая смесь (горючий газ – окислитель)	Температура, К	Определяемые элементы
ацетилен - воздух	до 2500	большинство
ацетилен - закись азота	до 3100	B, Al, Si, Be, элементы 3-5 побочных подгрупп
водород - воздух	до 2300	As, Se
метан - воздух	до 2000	щелочные металлы

Пламенная абсорбционная спектроскопия ограничивается анализом растворенных проб

Атомизация в пламени



Работа распылителя

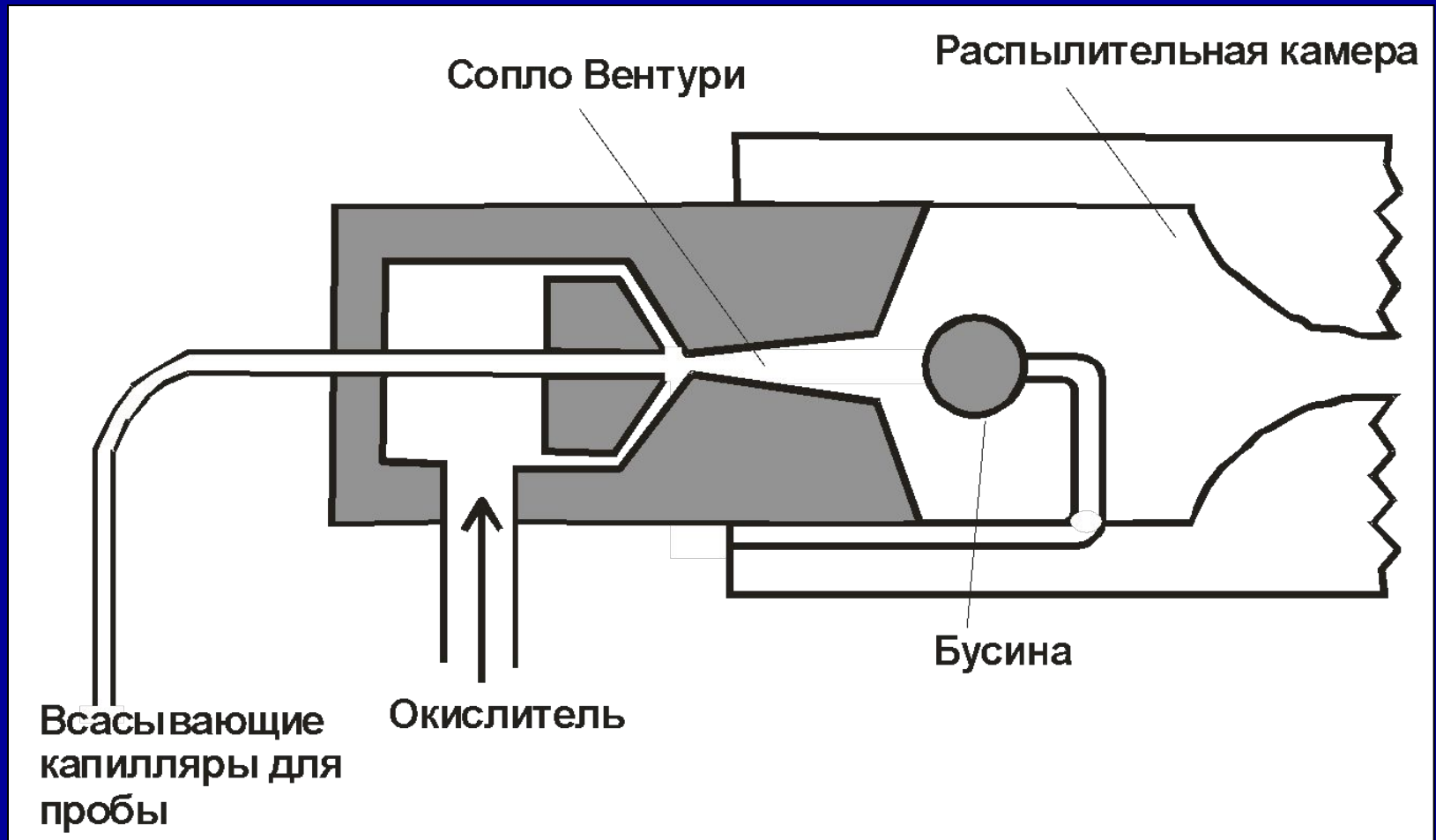
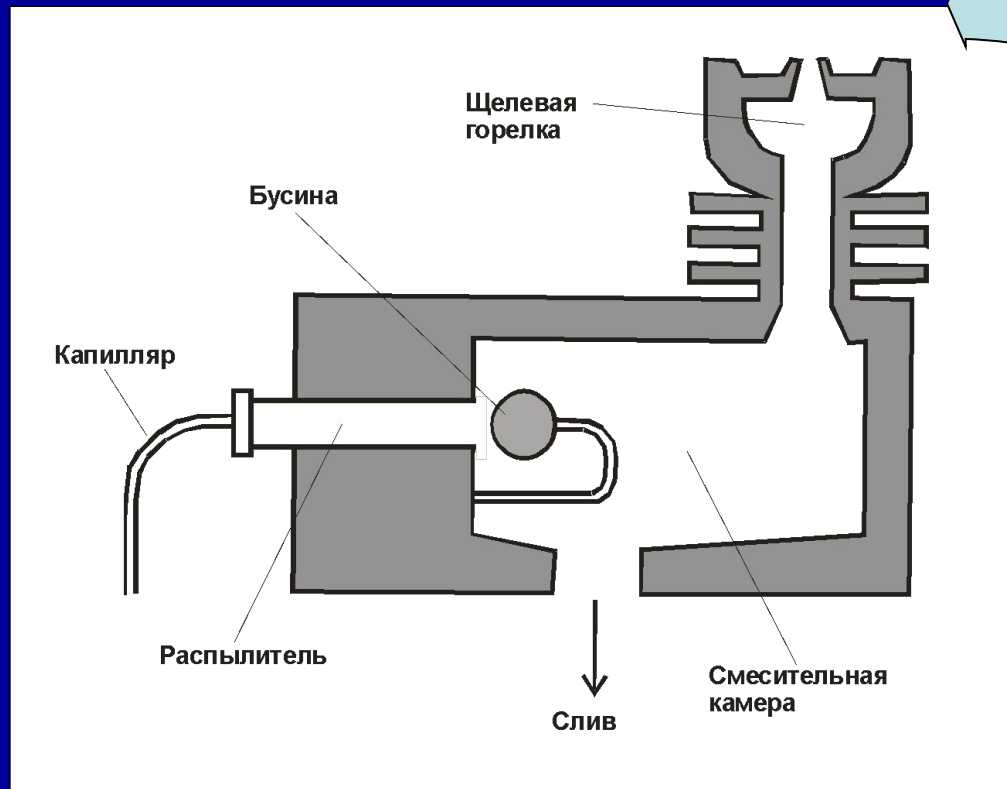


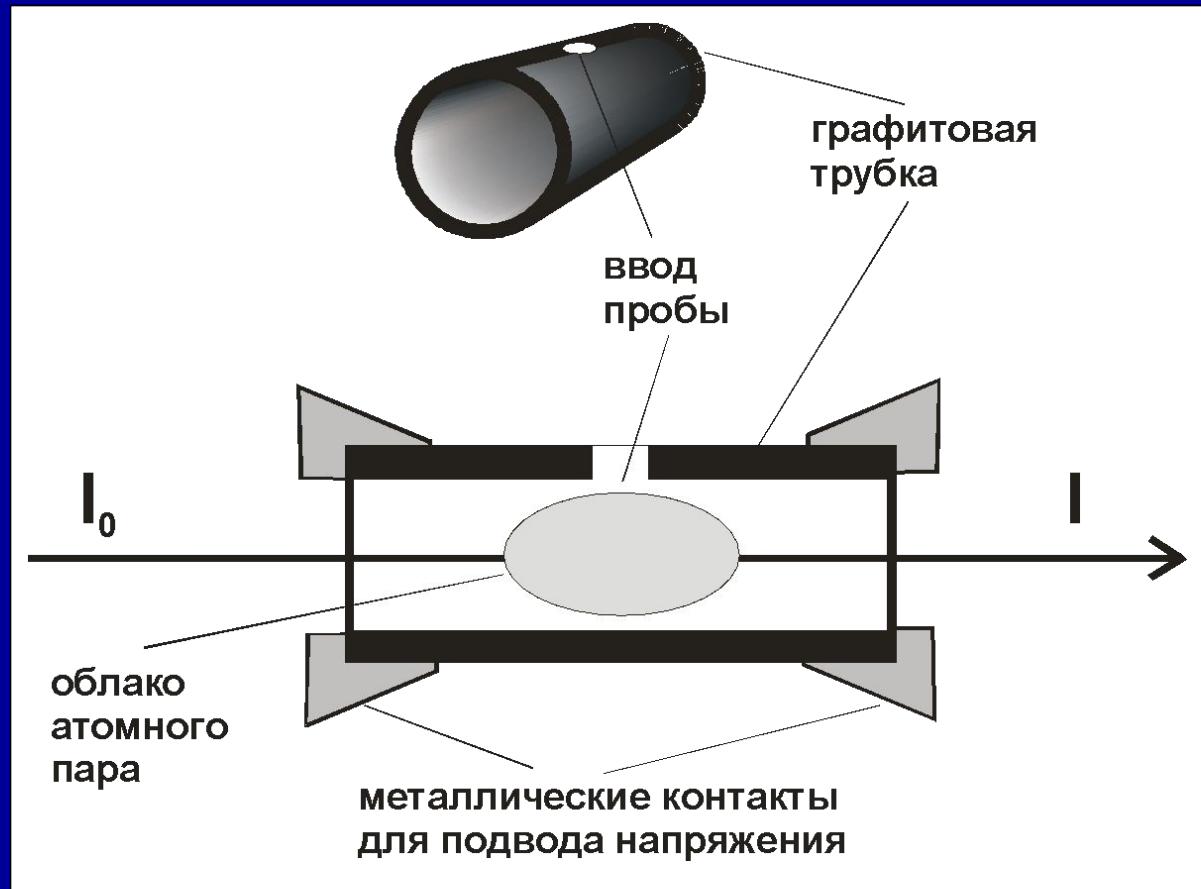
Схема распределительно-смесительной системы



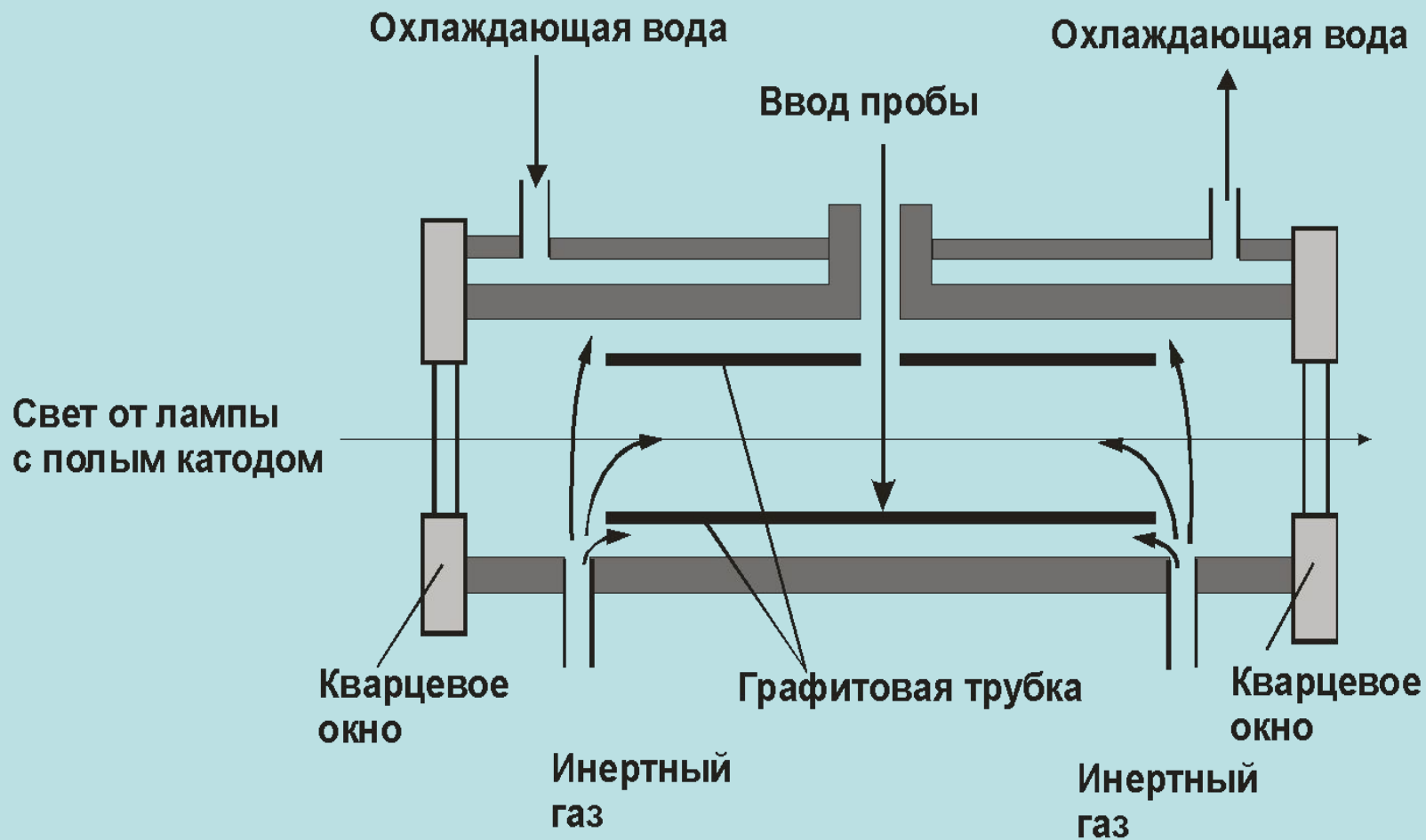
Хорошо смешанный с горючими газами тончайший аэрозоль попадает в пламя, где он сначала высушивается. Остаются химические соединения, из которых при дальнейшем подводе тепла образуются атомы в основном состоянии.

Электротермическая атомизация – атомизация в графитовой трубчатой печи

В 1959 году Борис Львов из Санкт-Петербурга предложил использовать в атомно-абсорбционной спектроскопии графитовую трубчатую печь. В современном варианте графитовой печи проба испаряется и одновременно атомизируется в импульсном режиме.



Принцип действия графитовой трубчатой печи

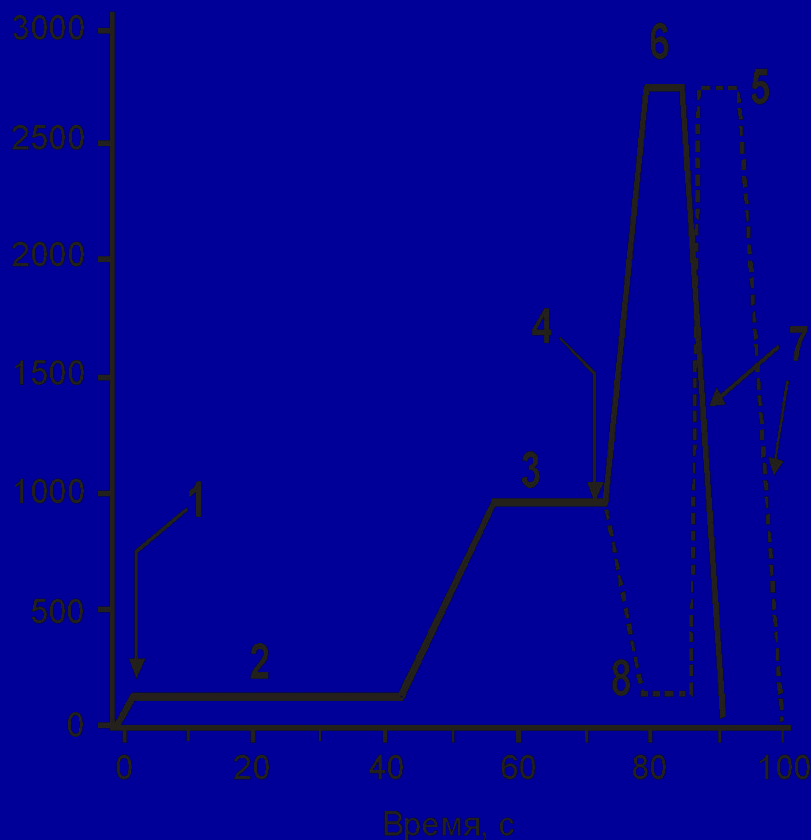


Температурная характеристика при атомизации в графитовой печи

Электротермическая программа

состоит из нескольких последовательных стадий нагрева:

Температура, °C



-Высушивание обеспечивает десольватацию пробы с целью удаления растворителя испарением (2)

-Озоление (3) твердого остатка после первой ступени. Обеспечивает удаление или упрощение органической или неорганической основы, сохранив при этом определяемый элемент внутри атомизатора в стабильной форме, так чтобы атомизация протекала с минимальным мешающим влиянием основы

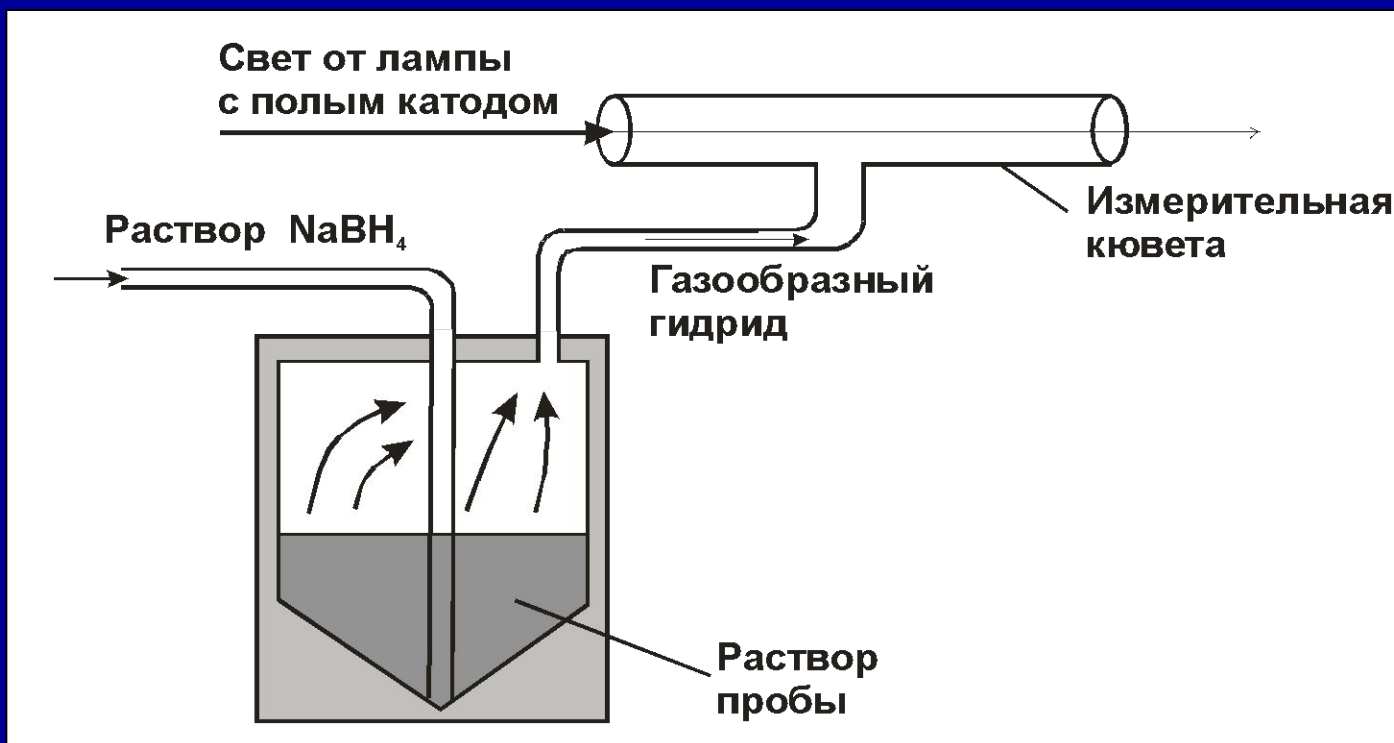
-Атомизация (6), в течение которой происходит диссоциация молекулярных частиц определяемого элемента при высокой температуре и реализуется формирование свободных атомов определяемого элемента. Скорость нагрева должна быть высокой (2000°C/с)

1 - поток Ag включен, 2 – высушивание, 3 – озоление, 4 – поток Ag выключен, 5 – поток Ag включен, 6 – атомизация, 7 – период охлаждения, 8 – процедура охлаждения

Методика на основе гидридных соединений и ртути

В основу методики положен тот факт, что некоторые элементы четвертой, пятой и шестой главной группы образуют летучие гидриды. Особенностью этого метода является то, что определяемый элемент перед переводом его в атомизатор отделяется в форме газообразного гидрида почти от всех имеющихся примесей. Гидридообразующие элементы: мышьяк (As), селен (Se), сурьма (Sb), теллур (Te), висмут (Bi) и олово (Sn)

В качестве восстановителя – бортетрагидрид натрия



Критерии выбора подходящего способа атомно-абсорбционной спектроскопии

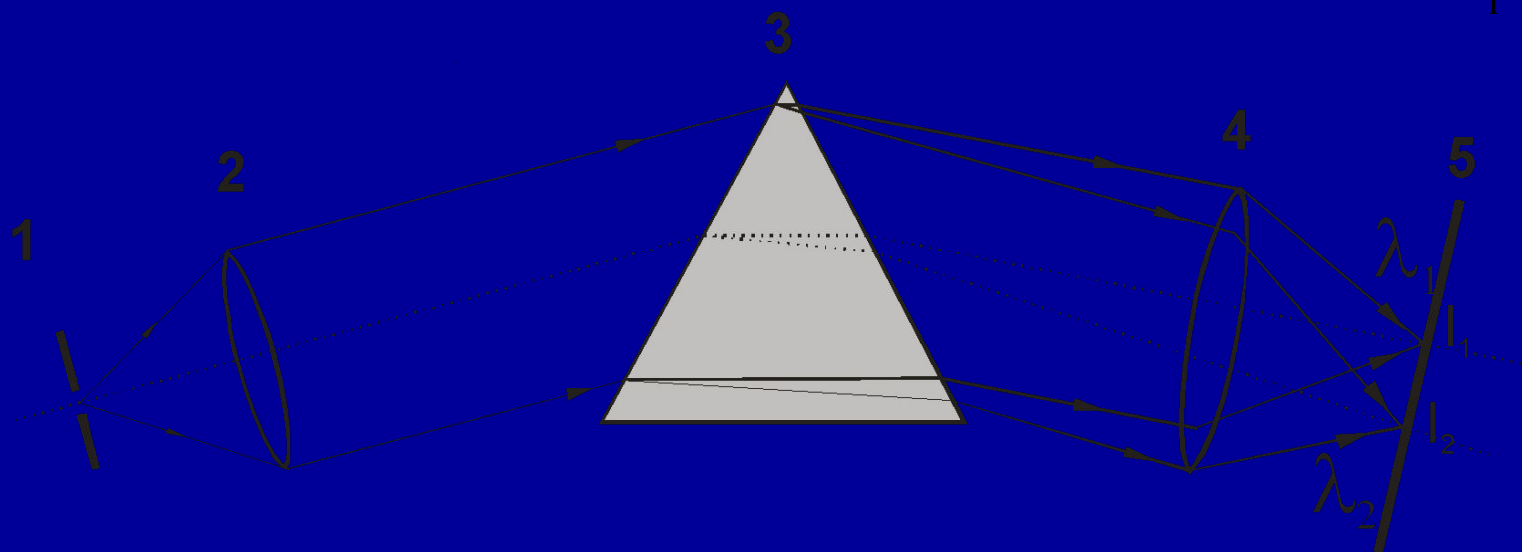
Разные способы атомно-абсорбционной спектроскопии:

С пламенем	<ul style="list-style-type: none">- высокая точность- высокая скорость- предел обнаружения в области миллионных долей
С графитовой трубчатой печью	<ul style="list-style-type: none">- предел обнаружения от миллиардных до триллионных долей- работа с микропробами- возможность дозирования твердых образцов
С гидридами и холодными парами	<ul style="list-style-type: none">- наилучшие пределы обнаружения для Hg, As, Bi, Sb, Se, Sn, Te- относительно отсутствие интерференций

Монохроматизация излучения в методах атомного оптического спектрального анализа

Линейная дисперсия D_1 является одной из важнейших характеристик спектрального прибора.

$$D_1 = \frac{dl}{d\lambda}$$



1 – входная щель, 2 – коллиматорный объектив, 3 – диспергирующий элемент, 4 – камерный объектив, фокальная плоскость камерного объектива

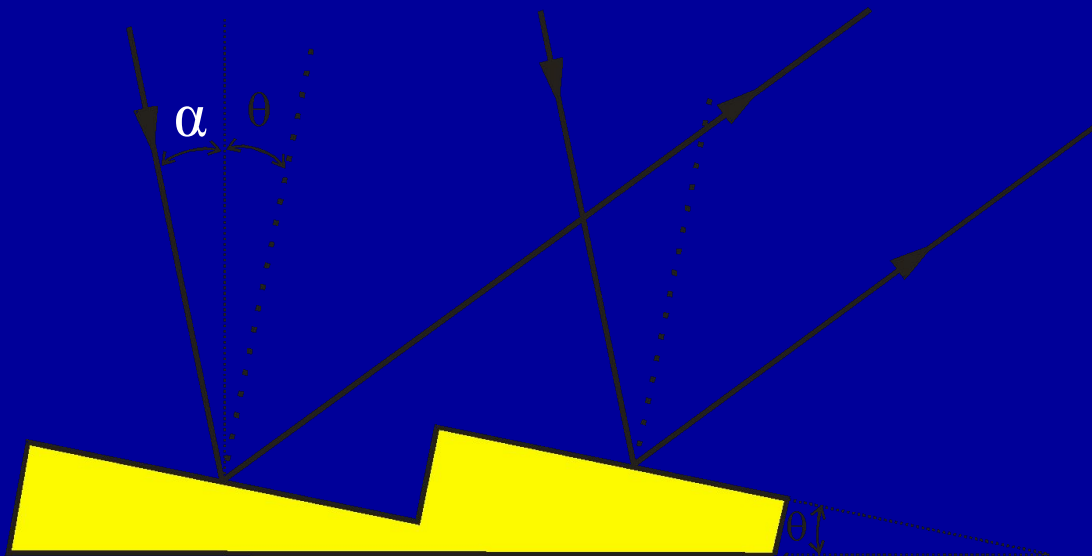
$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} \quad - \text{ разрешающая способность прибора}$$

Применение дифракционных решеток

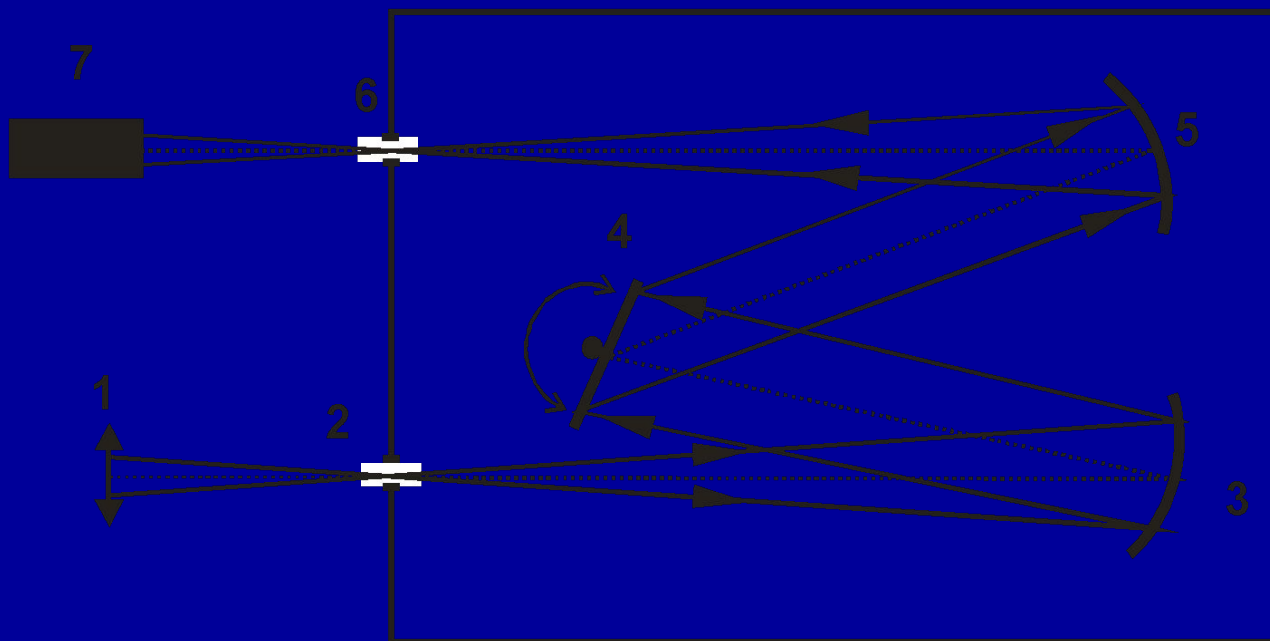
Основные параметры дифракционных решеток:

- расстояние d между двумя последовательными штрихами;
- плотность штрихов (число штрихов на единице длины) n ;
- ширина решетки W ;
- общее число штрихов $N=n \cdot W$;
- угол θ между нормалью к поверхности решетки и нормалью к поверхности штриха для штрихо пилообразной формы.

Типичные значения: $n \sim 1000 \div 4800$ штрих мм^{-1} ; $W \sim 100$ мм; $\alpha = 20^\circ$

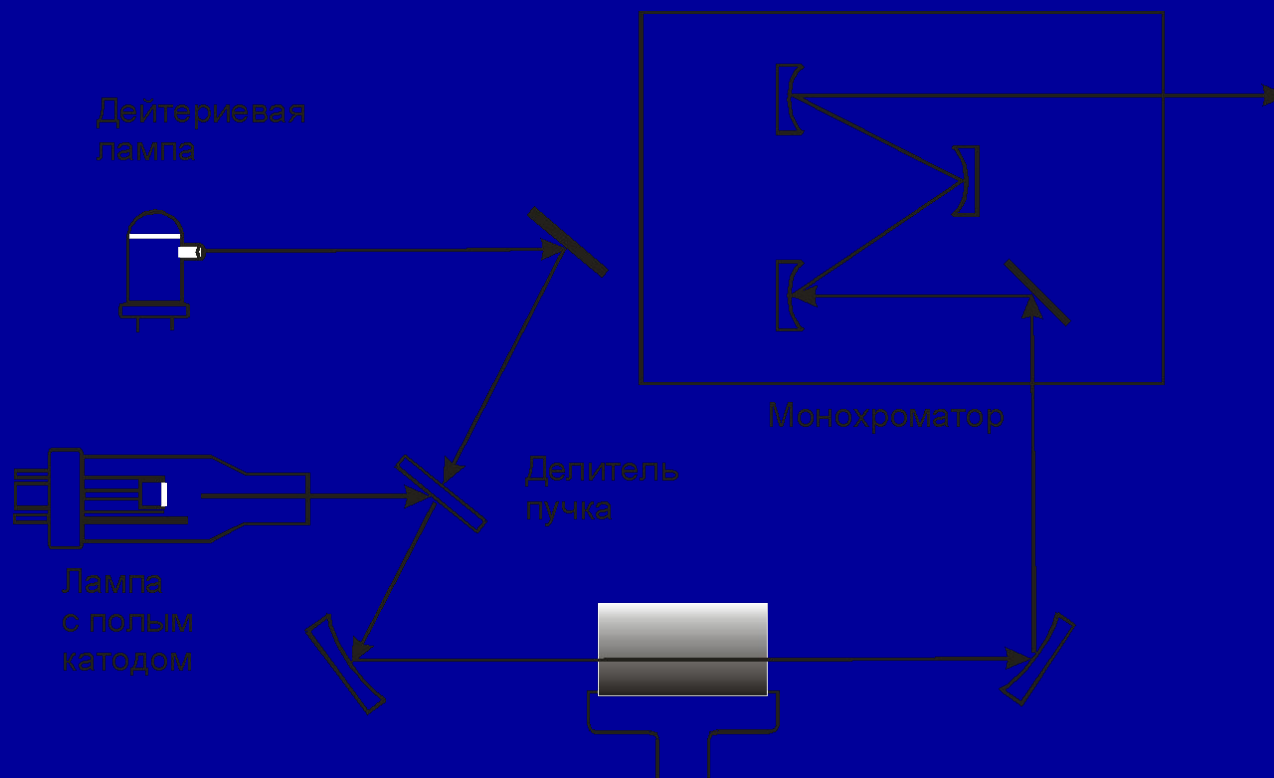


Применение оптической схемы в качестве монохроматора. Схема Черни-Тернера

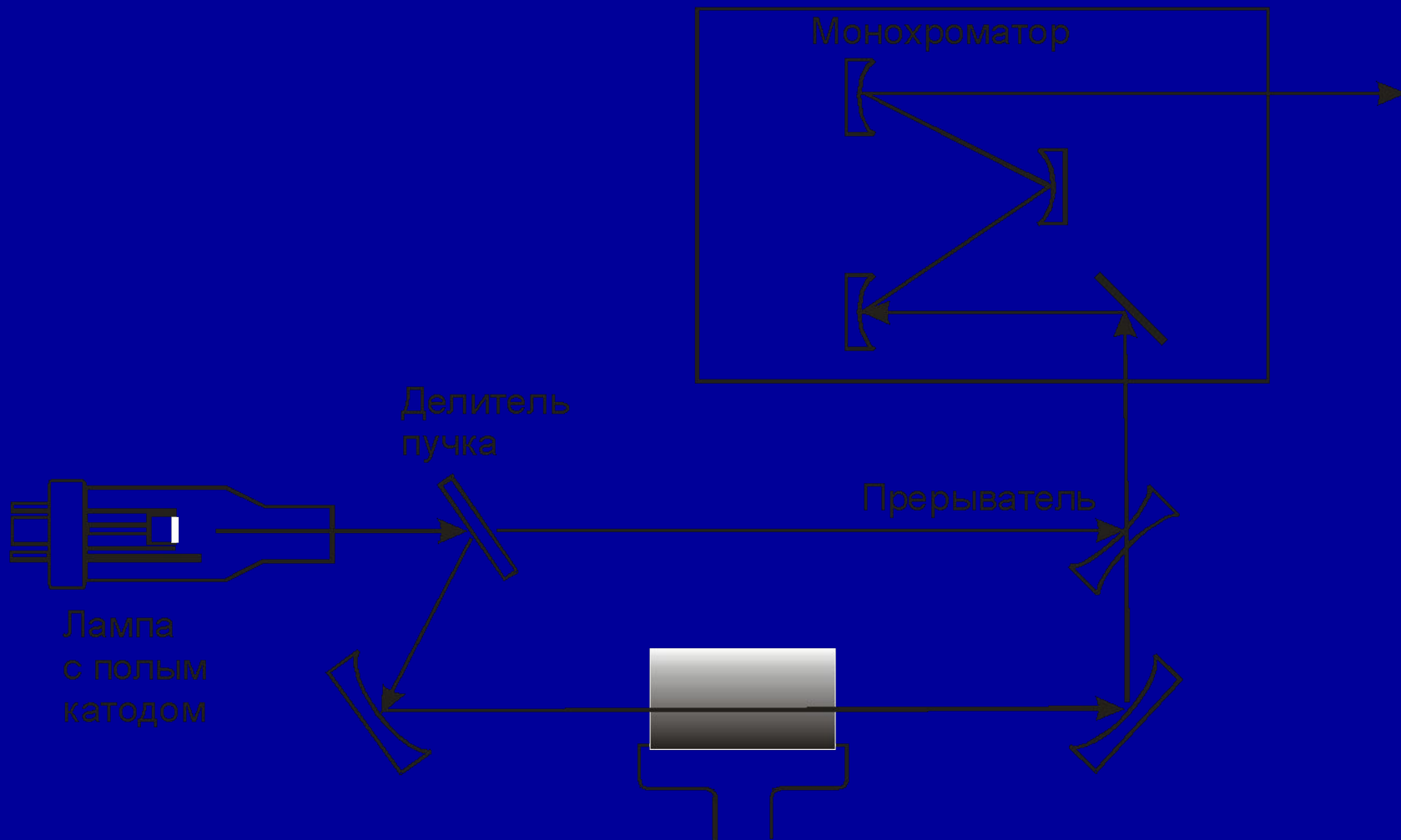


1 – фокусирующая линза; 2 – входная щель; 3 – коллиматорное вогнутое зеркало;
4 – вращающаяся плоская решетка; 5 – вогнутое зеркало объектива; 6 – выходная щель; 7 - детектор

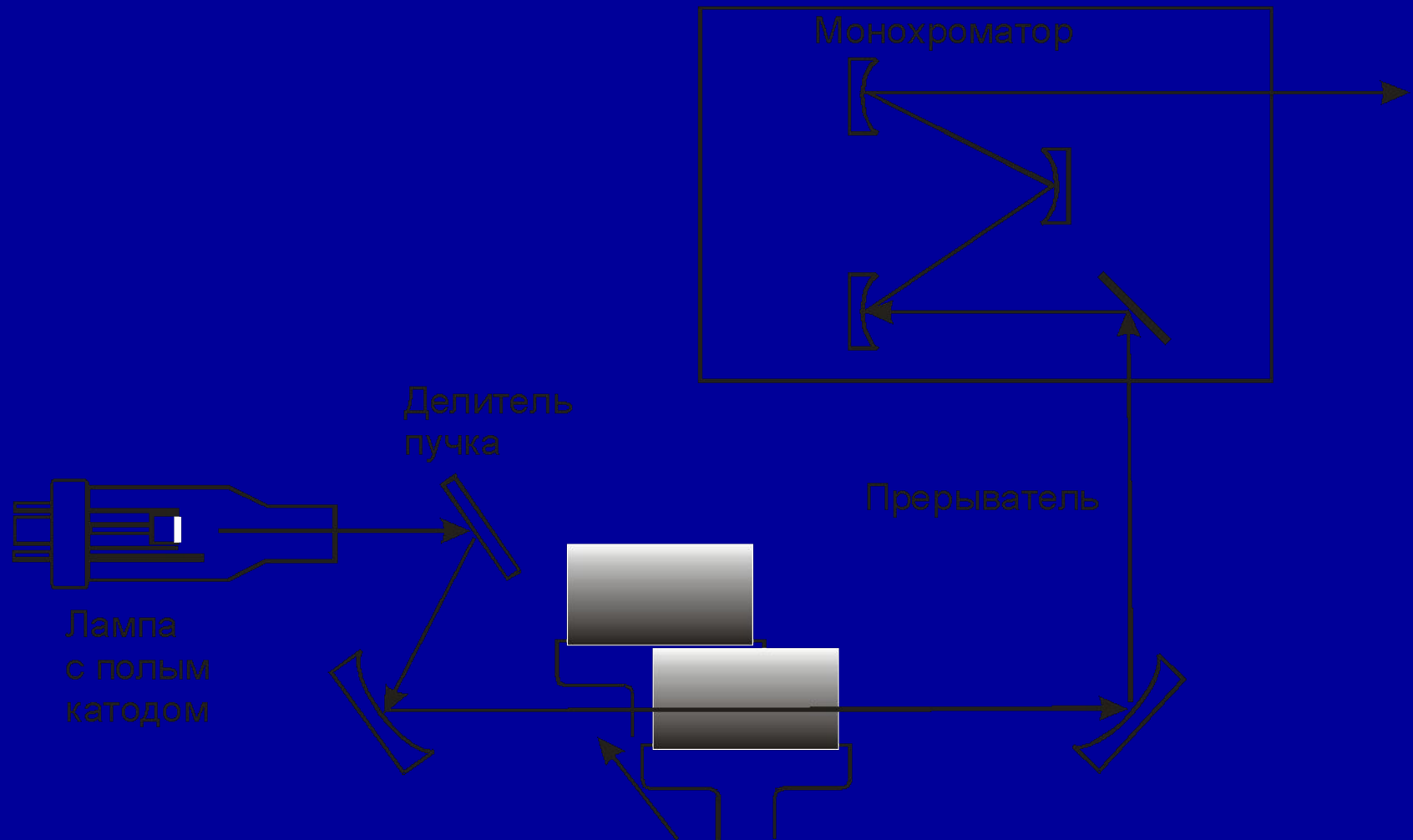
Однолучевой атомно-абсорбционный спектрометр с дейтериевой компенсацией



Двухлучевой атомно-абсорбционный спектрометр



Принцип псевдодвухлучевого атомно-абсорбционного спектрометра



Серия AA-7000 : чувствительность, надежность, универсальность, скорость, комфорт

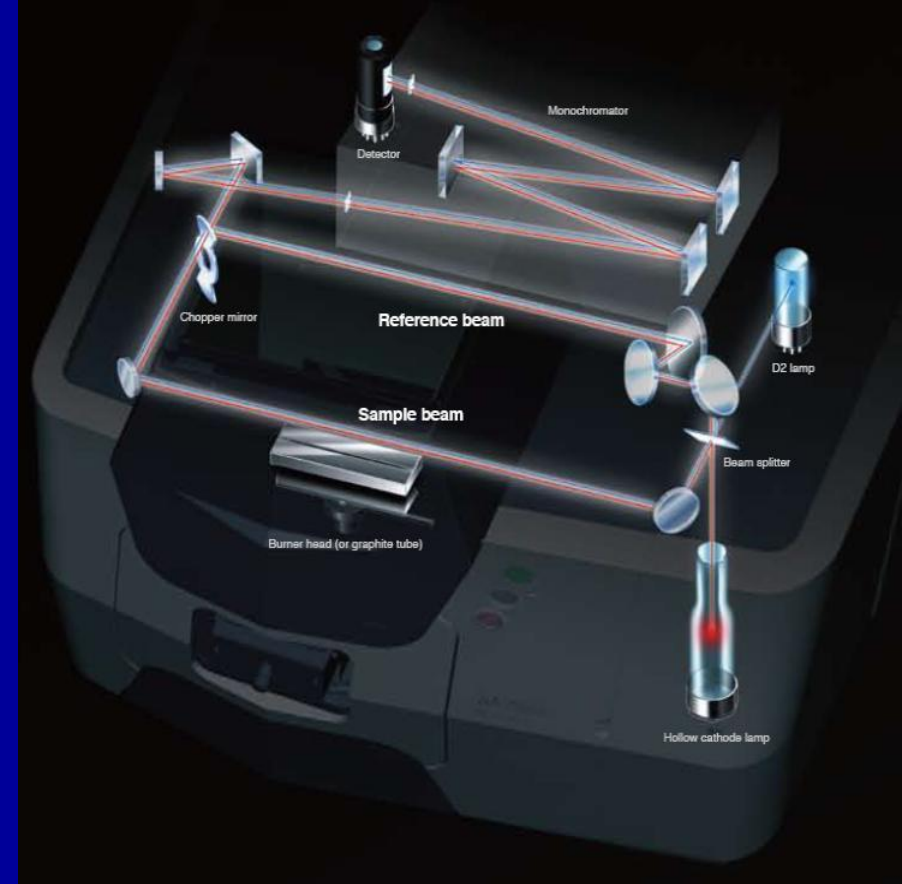


Конфигурации АА-7000

- **Системы с пламенной атомизацией АА-7000F.**
 - пламя, ручная юстировка горелки, без автодозатора
 - пламя, ручная юстировка горелки, с автодозатором
 - пламя, автоюстировка горелки, без автодозатора
 - пламя, автоюстировка горелки, с автодозатором.
- **Системы с электротермической атомизацией АА-7000G.**
 - печь, автоюстировка, без автодозатора (опция ССD камера)
 - печь, автоюстировка, с автодозатором (опция ССD камера)
- **Системы с двойной атомизацией : пламенной и электротермической АА-7000FG.**
 - пламя и печь, автоматическая смена и юстировка атомизаторов, автодозатор (опция ССD камера).

AA-7000. Оптика

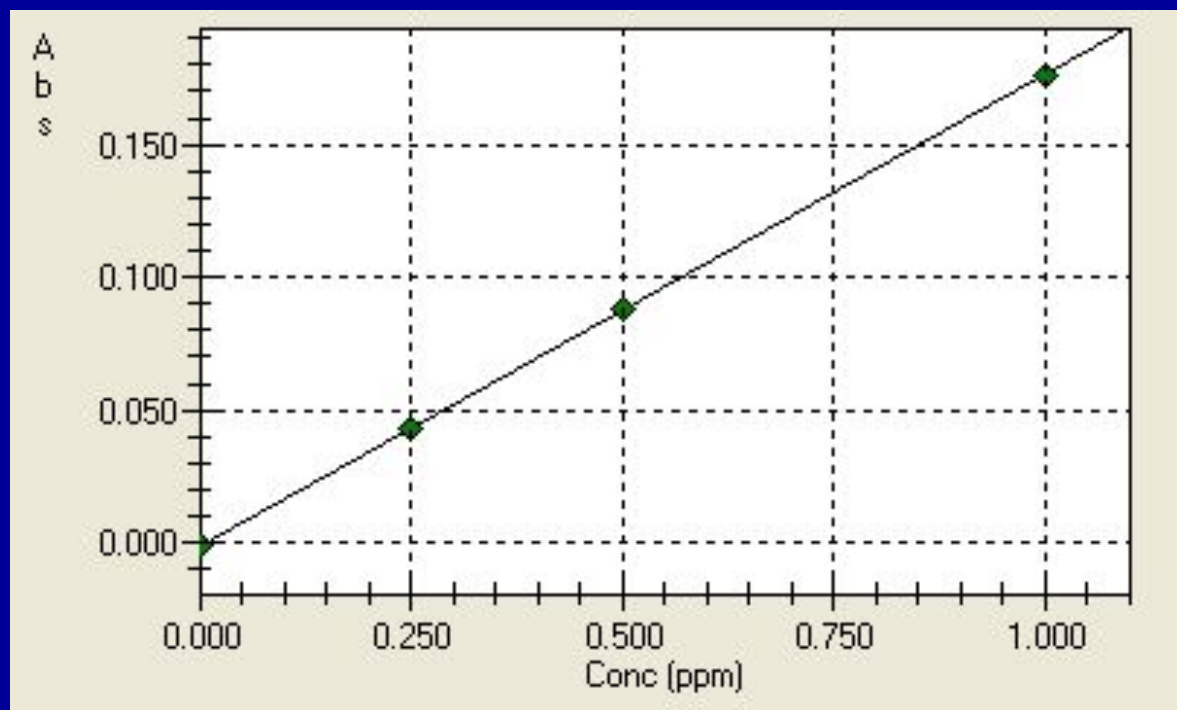
- ❖ 3-мерная 2-лучевая оптическая схема, возможность автоматического переключения в 1-лучевой режим. Регулируемый аттенюатор. Монохроматор Черны-Тернера
- ❖ Спектральный диапазон 185-900 нм.
- ❖ Детектор: ФЭУ.
- ❖ Автоматическая настройка на длину волны определяемого элемента.
- ❖ Спектральная щель 0.2; 0.7; 1.3; 4.0 нм. Автоматическая установка ширины и высоты щели.
- ❖ Турель на 6 ламп с полым катодом. Автоматическая установка ламп. Юстировка ламп не требуется.
- ❖ Система коррекции фона: двойная, дейтериевый корректор + корректор на основе высокоскоростного самообращения линий (модифицированный корректор Смита-Хифти).



Пламенный атомизатор

- ❖ Титановая 10 см горелка (C_2H_2 -воздух), сменная высокотемпературная горелка ($C_2H_2-N_2O$). Опция автоматического микродозирования в пламя.
- ❖ Pt/Ir капилляр. Керамический коррозионно-стойкий распылитель.
- ❖ Полипропиленовая коррозионно-стойкая распылительная камера.
- ❖ Автоматическая настройка положения горелки на максимальную чувствительность.
- ❖ Автоматическая оптимизация потоков горючего газа и окислителя. Автокоррекция потока горючего газа при работе с органическими пробами или при изменении высоты горелки (патент Японии).
- ❖ Автоматический контроль герметичности газовых линий.
- ❖ Автоматический поджиг и гашение пламени. Автоматическое переключение воздух/закись.
- ❖ Автоматический контроль давления для предотвращения проскока пламени. Датчик вибрации пламени при сейсмоопасности.
- ❖ Автоматическое прекращение подачи газов при потухании пламени.
- ❖ Блокировка от неправильной установки горелки.
- ❖ Автоматическое гашение пламени, автоматическое отключение газов и вентиляция камеры горелки при отключении электроэнергии.

Технические характеристики АА-7000: превосходная чувствительность.

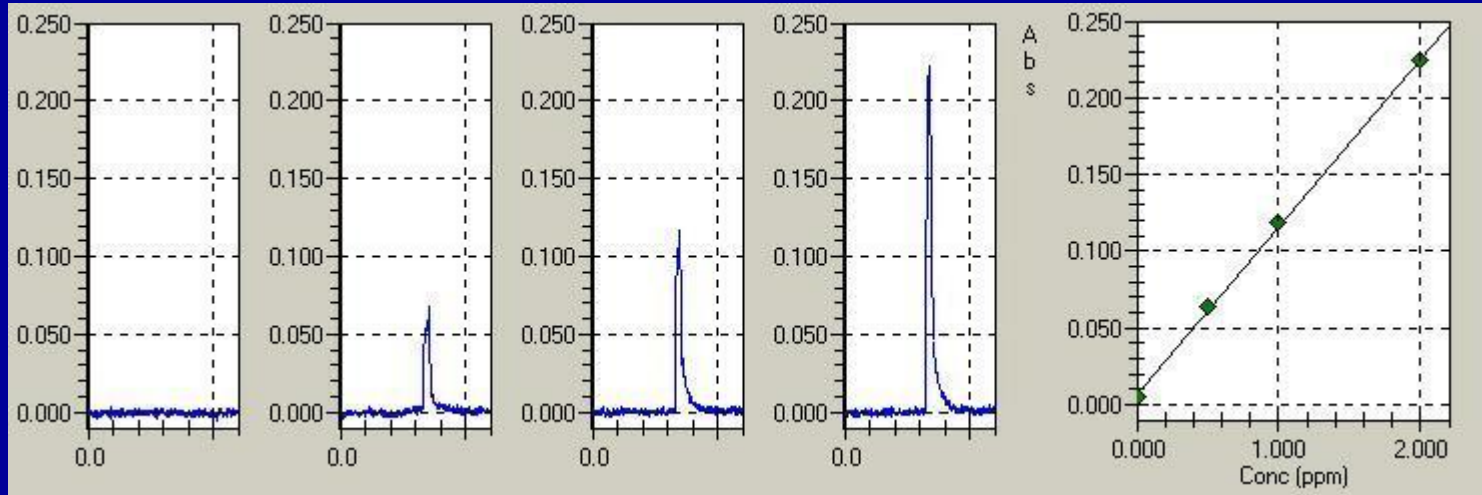


Пламя. Калибровочная кривая для Cu.

1 ppm : 0.175 Abs

$C_x = 0.025$ ppm; $DL \approx 0.008$ ppm

Пример анализа методом микродозирования в пламя



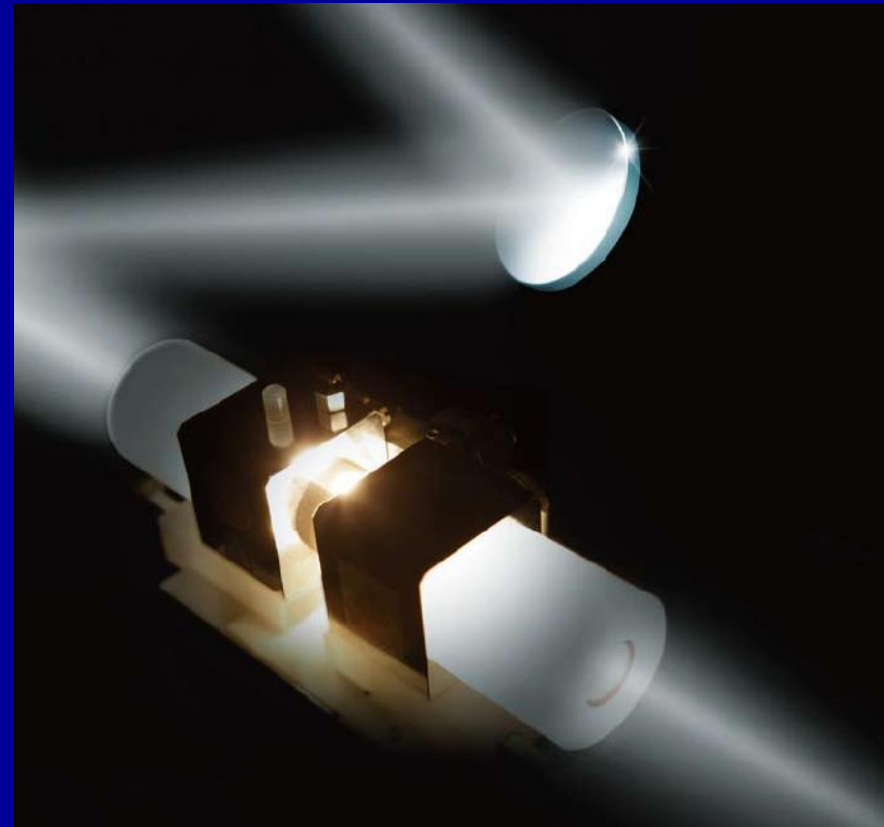
Калибровочная кривая, полученная автоматическим разбавлением стандартного раствора 2 ppm Cu с помощью автодозатора ASC-7000 (объем пробы – 90 мкл).

Становится возможным для пламени:

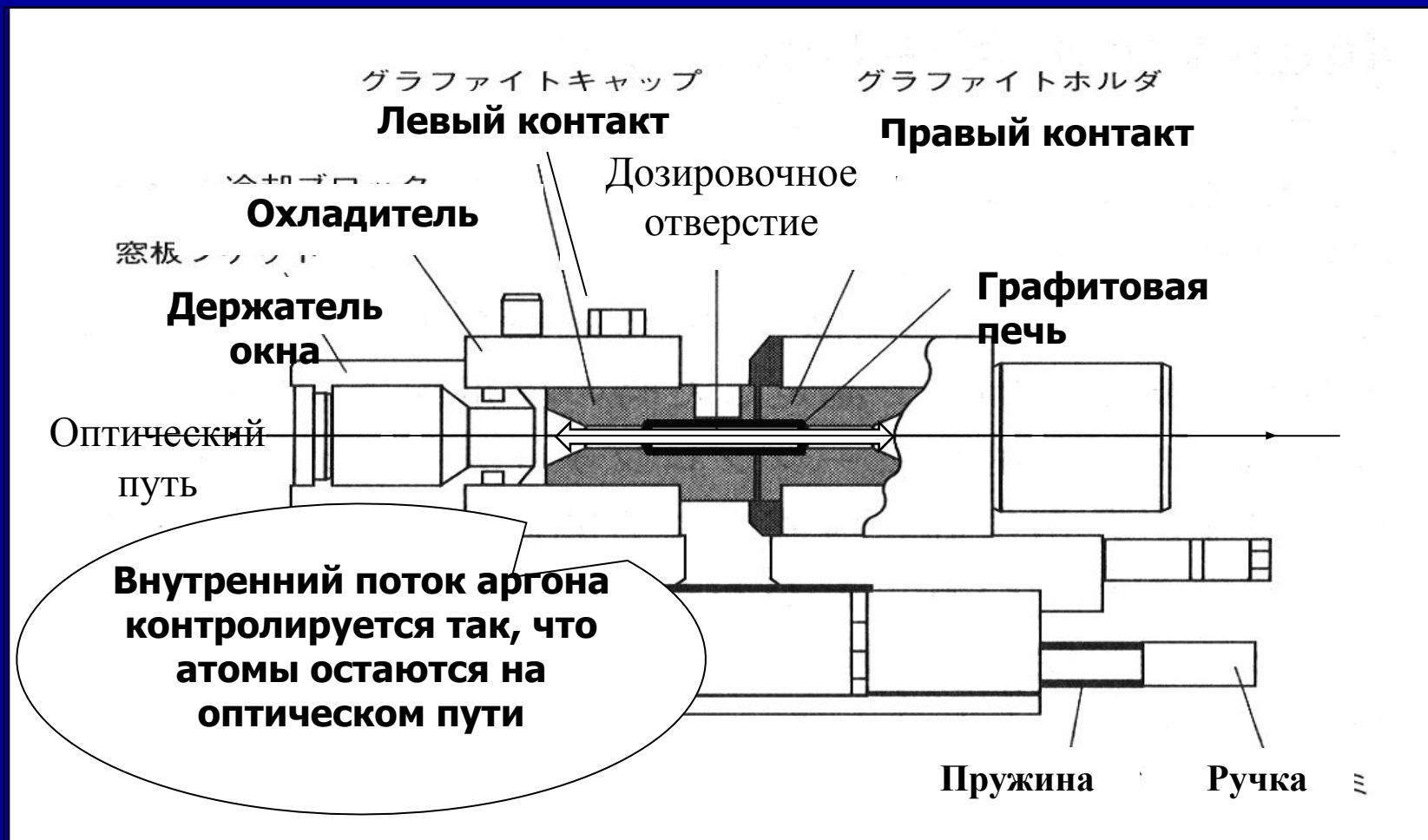
- Автоматическое построение калибровки разбавлением исходного раствора;
- автоматическое разбавление пробы при выходе за границы линейной калибровки.

Новый электротермический атомизатор GFA-7000

- ❖ Продольно нагреваемая профилированная графитовая печь.
- ❖ Кюветы: графитовые, с пиропокрытием, с платформой Львова.
- ❖ Максимальная температура атомизации 3000°C при скорости нагрева 2500 град/сек.
- ❖ Цифровой оптический контроль температуры, цифровой контроль газовых потоков
- ❖ Эффективная длина аналитической зоны превышает 30 мм
- ❖ Максимально возможное время пребывания определяемых атомов \rightarrow максимальная чувствительность.
- ❖ Уникальное время жизни печи.
Более 2000 циклов нагрева при определении Сг.
- ❖ Оценка и учет степени изношенности графитовой печи перед каждым циклом атомизации \rightarrow постоянная температура сушки независимо от степени износа печи.
- ❖ Встроенная ССD камера (опция)
- ❖ ПО: Pb – 0.05 мкг/л; Mn – 0.01 мкг/л, Se- 0.1 мкг/л

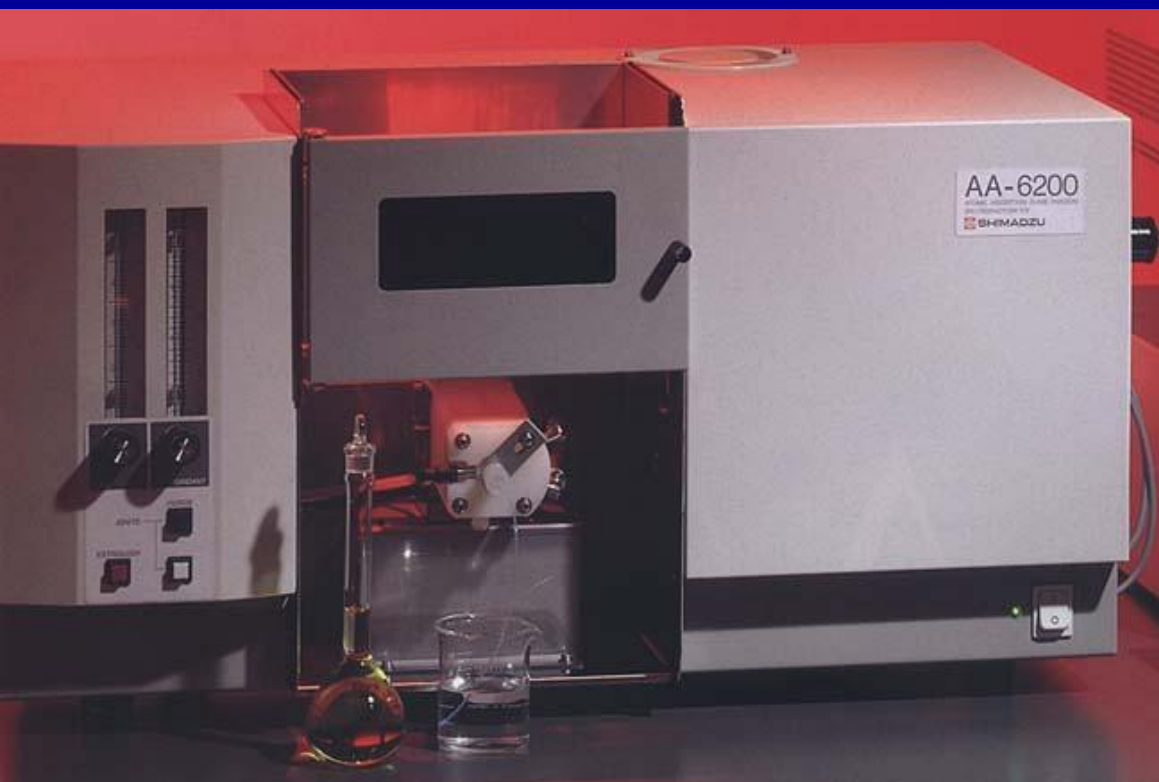


Принципиальная конструкция GFA-7000



Атомно-абсорбционный спектрофотометр AA-6200

Двухлучевая защищенная оптика. Авто-настройка на рабочую длину волны. Пламя, пламя/графитовая печь. D_2 – корректор. Фиксированная горелка. Ручная регулировка газовых потоков. Ручная смена щелей. Держатель на 2 лампы. Автодозатор. Управление и обработка данных – внешний ПК.



- Простой
- Супер-надежный
- Компактный
- ПО ПРИЕМЛЕМОЙ ЦЕНЕ