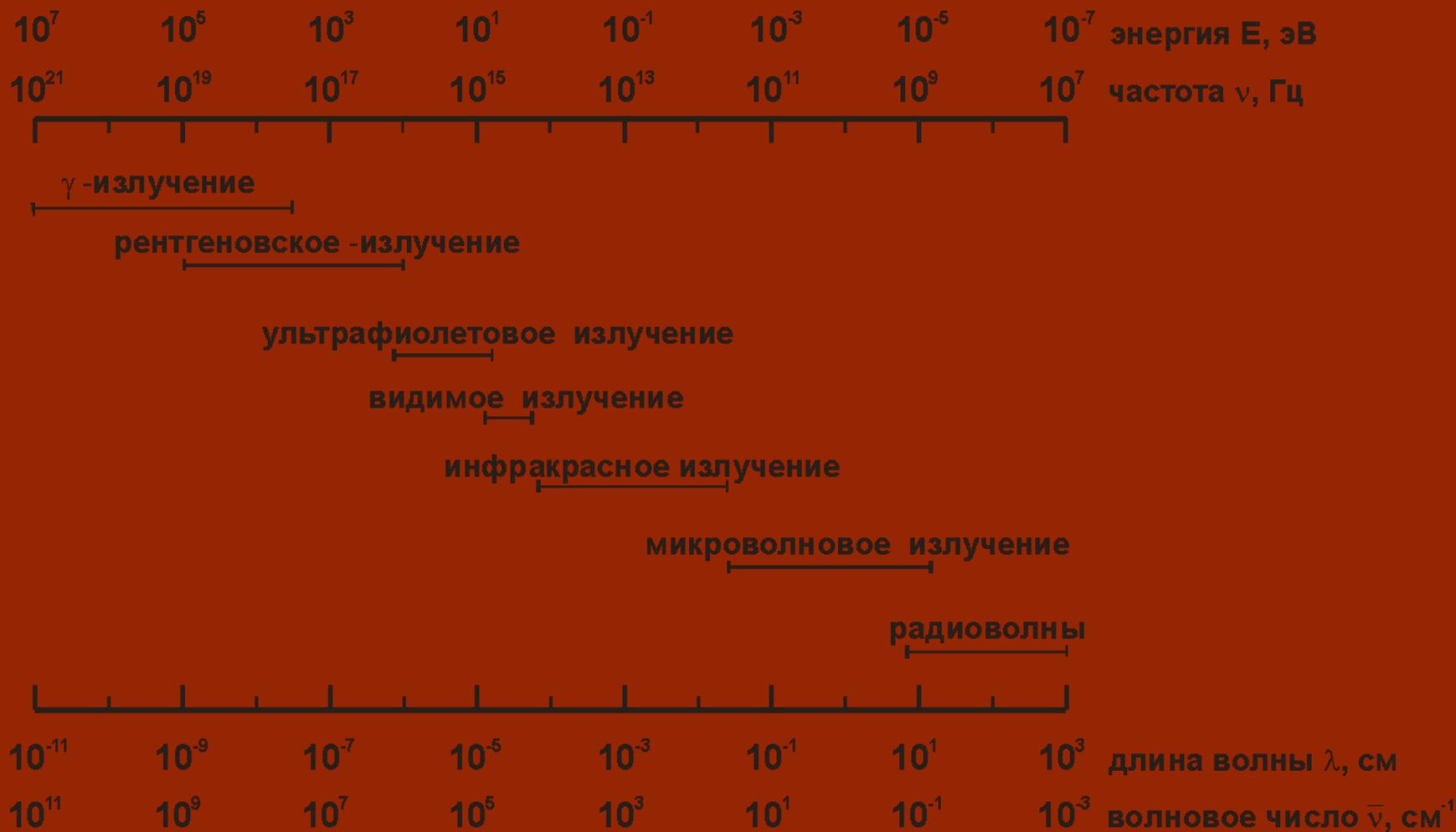


# Области электромагнитных излучений, используемых в аналитических методах



## 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 <sup>-1</sup>	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

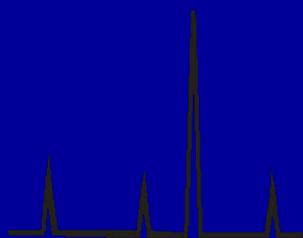
(методы элементного анализа, в основном неорганических соединений)

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

<b>Атомная абсорбция</b>	<b>Атомная эмиссия</b>
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**

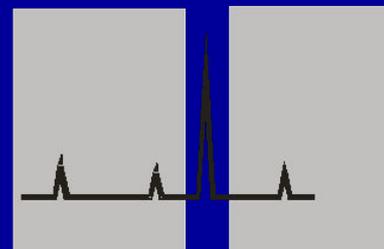
# Атомно-абсорбционный спектрометр



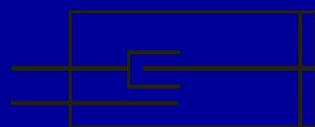
Эмиссионный спектр лампы



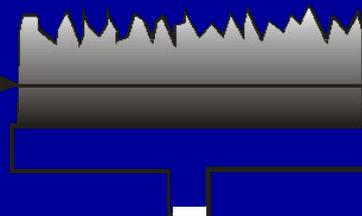
Атомная абсорбция



Выделение линии



Лампа с полым катодом для получения линейчатого спектра



Пламя для атомизации и проба

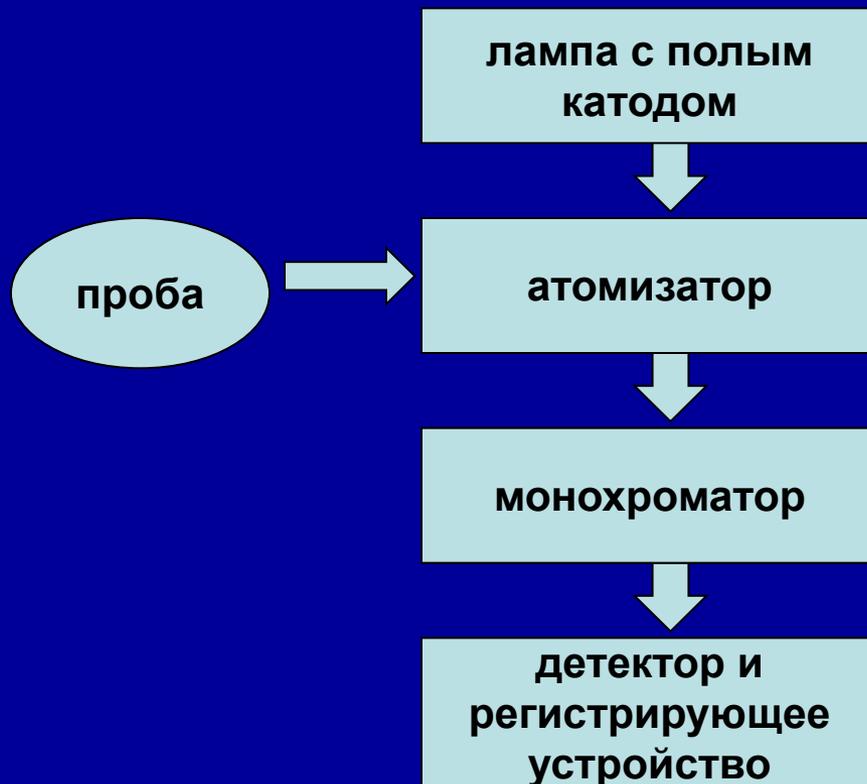


Монохроматор

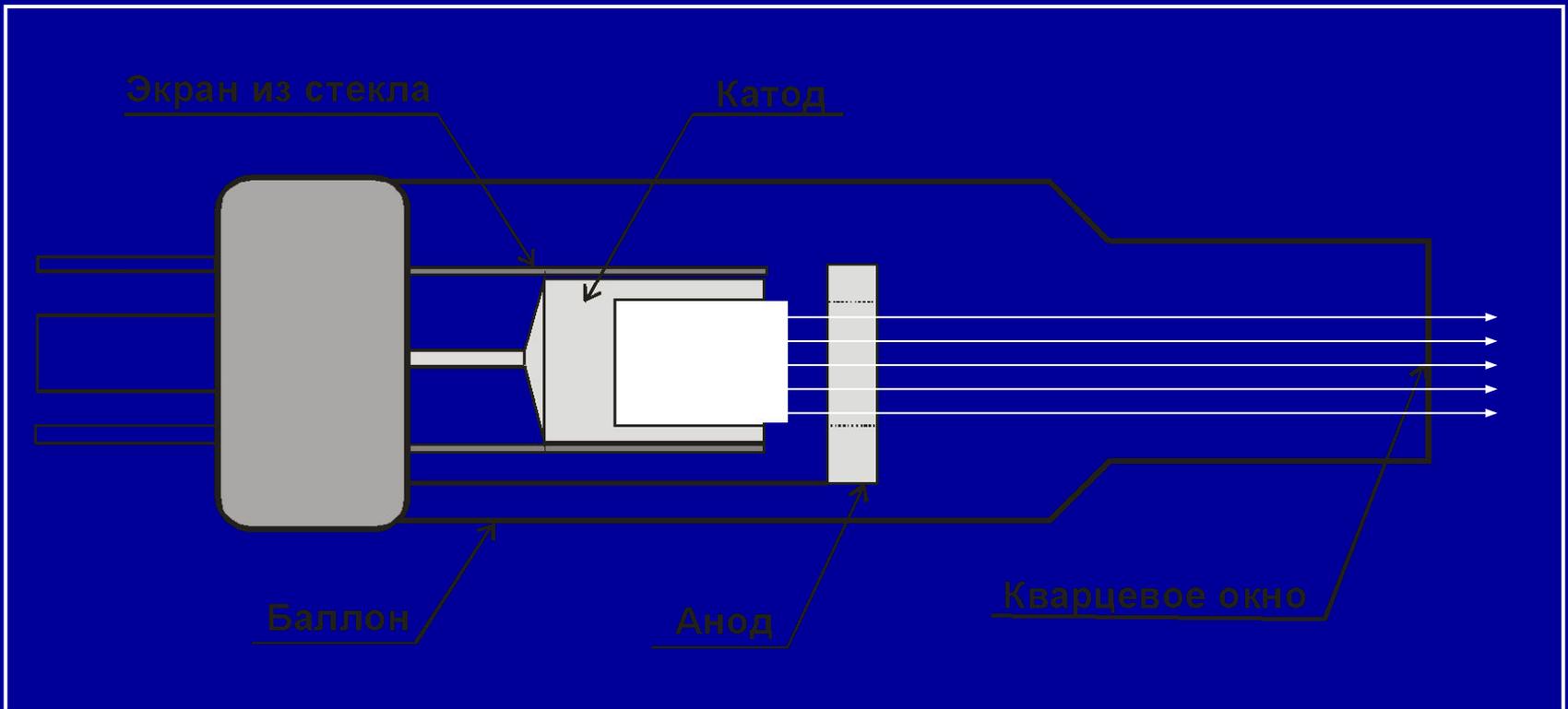


Детектор

# Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра

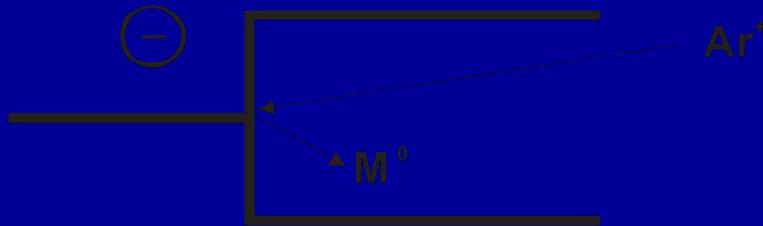


# Лампы с полым катодом

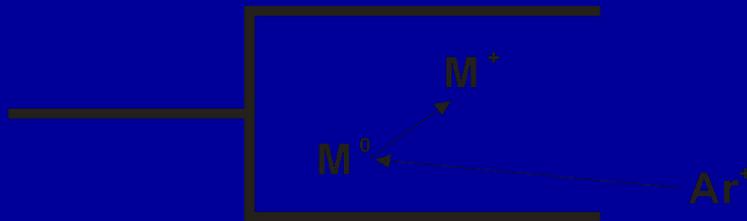


- Газ – наполнитель - Ar или Ne **под низким давлением 1-5 мм рт.ст.**
- Полый катод изготовлен из высокочистого металла, спектр которого необходимо получить.
- Напряжение между катодом и анодом  $\sim 100 \div 400$  В, ток не более 30 ма.

# 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)

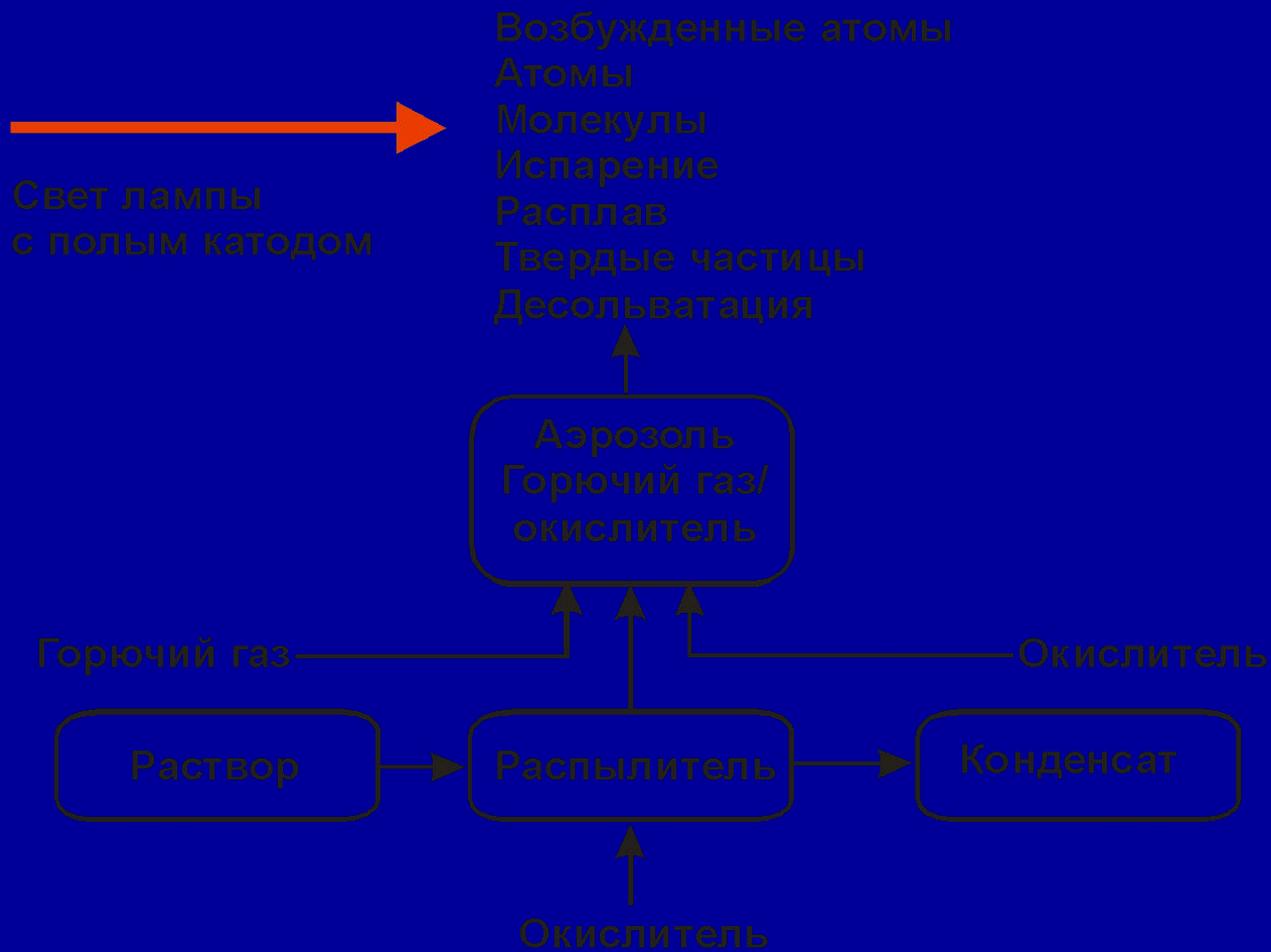
## Атомизация в пламени

Составы газовых смесей для пламенной ААС:

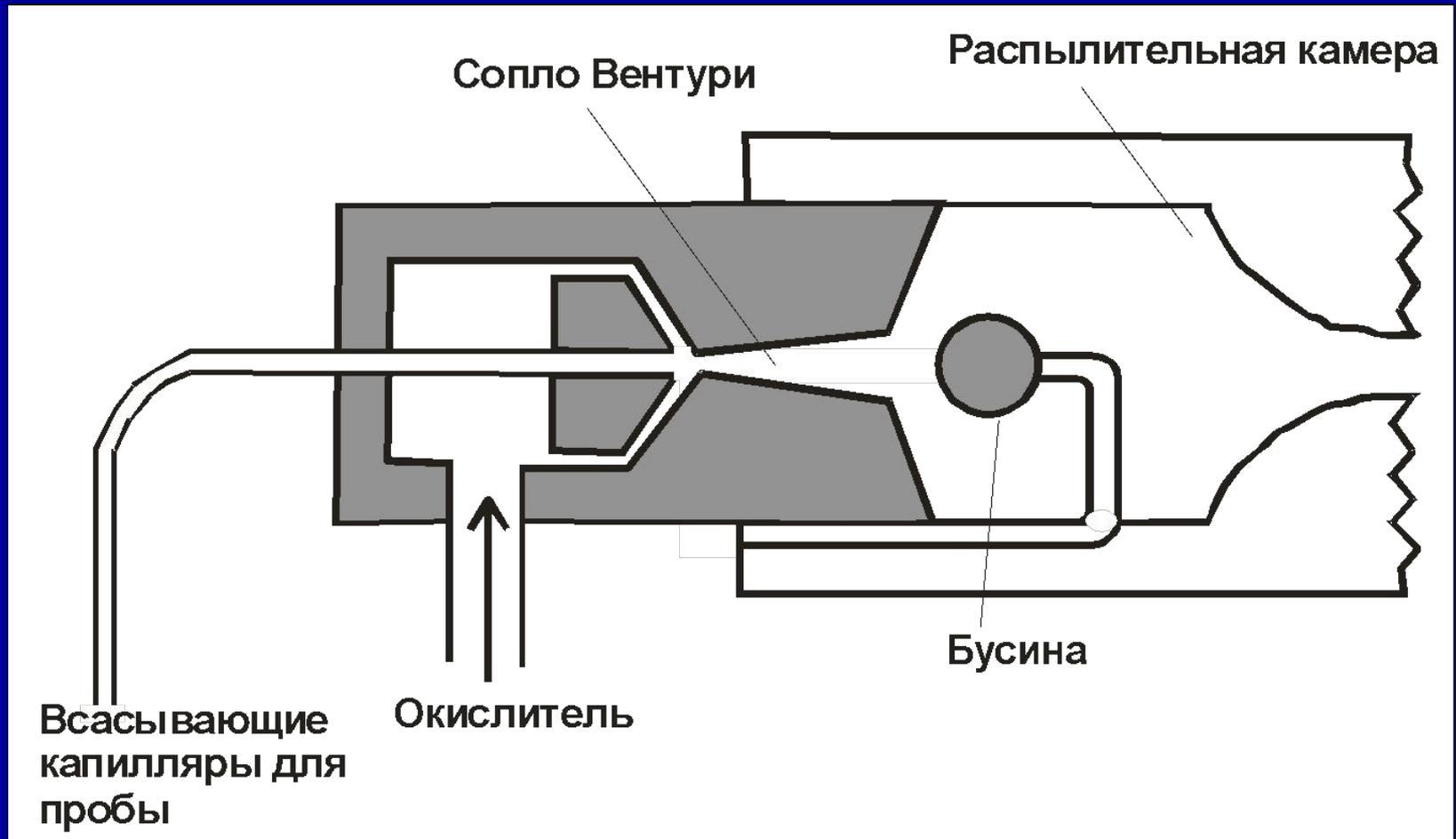
Газовая смесь (горючий газ – окислитель)	Температура, К	Определяемые элементы
ацетилен - воздух	до 2500	большинство
ацетилен - закись азота	до 3100	B, Al, Si, Be, элементы 3-5 побочных подгрупп
водород - воздух	до 2300	As, Se
метан - воздух	до 2000	щелочные металлы

Пламенная абсорбционная спектроскопия ограничивается анализом растворенных проб

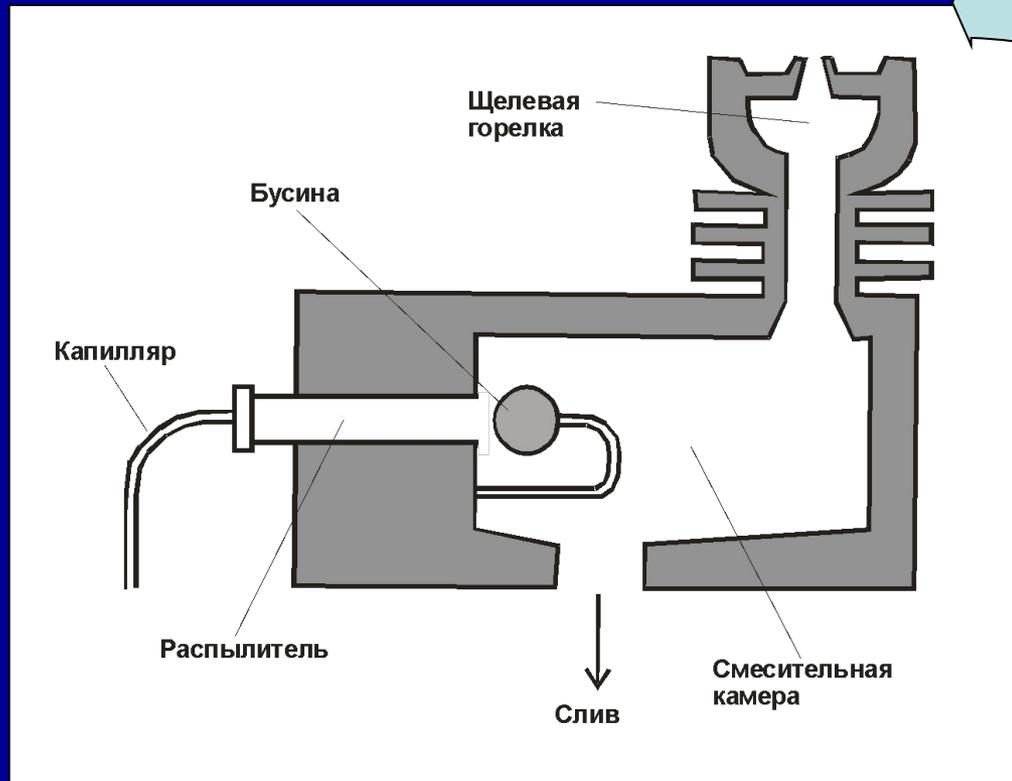
# Атомизация в пламени



# Работа распылителя



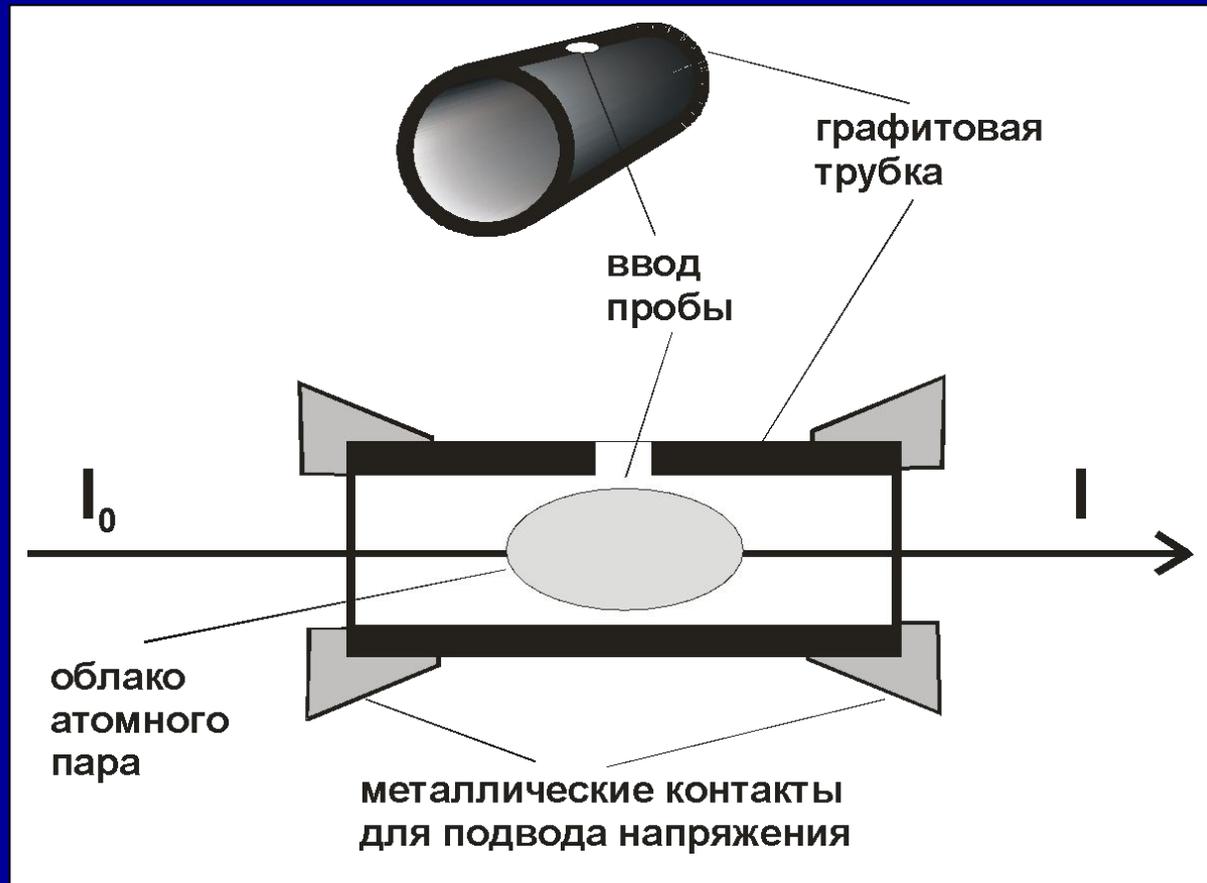
## Схема распределительно-смесительной системы



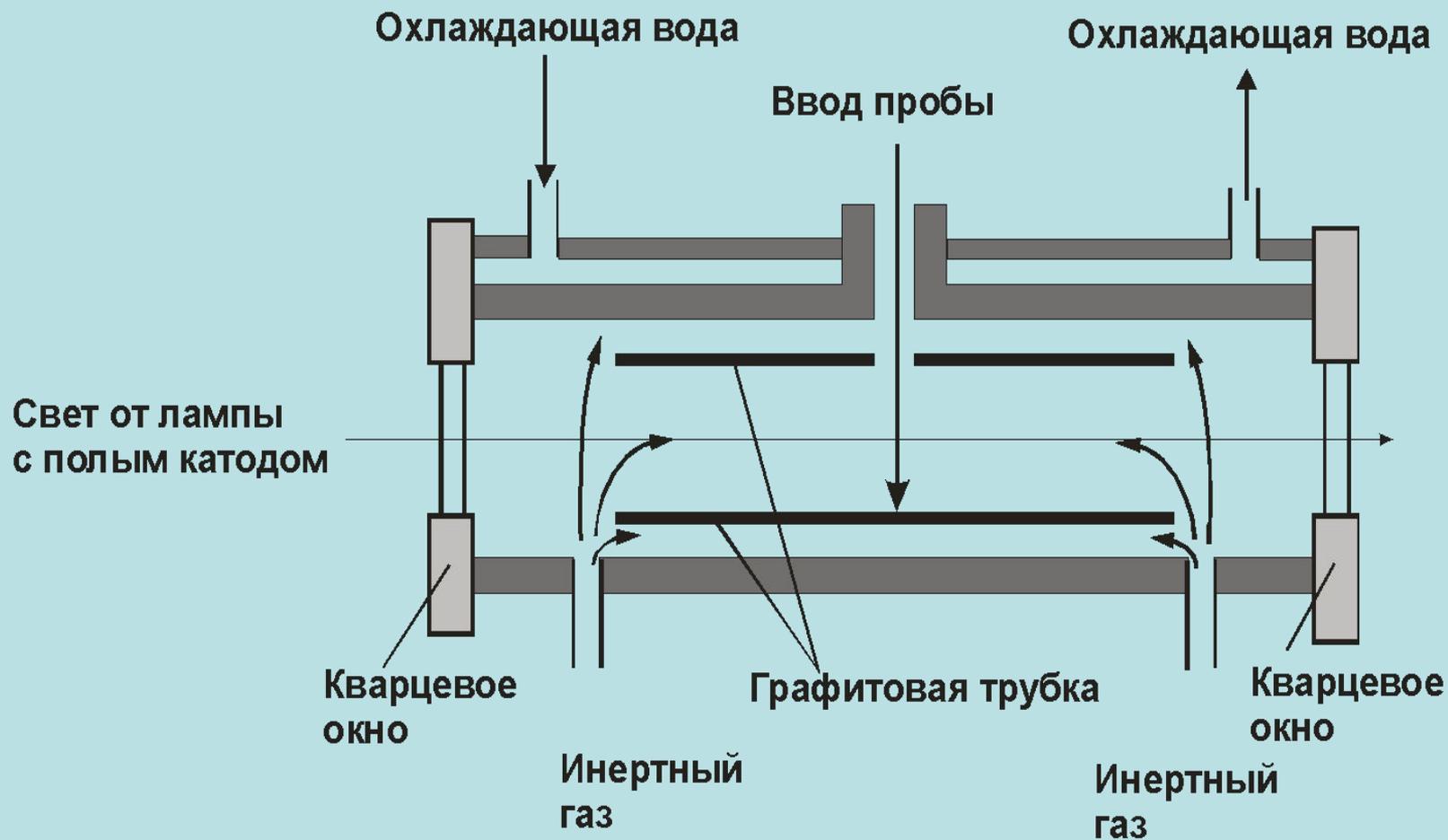
Хорошо смешанный с горючими газами тончайший аэрозоль попадает в пламя, где он сначала высушивается. Остаются химические соединения, из которых при дальнейшем подводе тепла образуются атомы в основном состоянии.

## 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

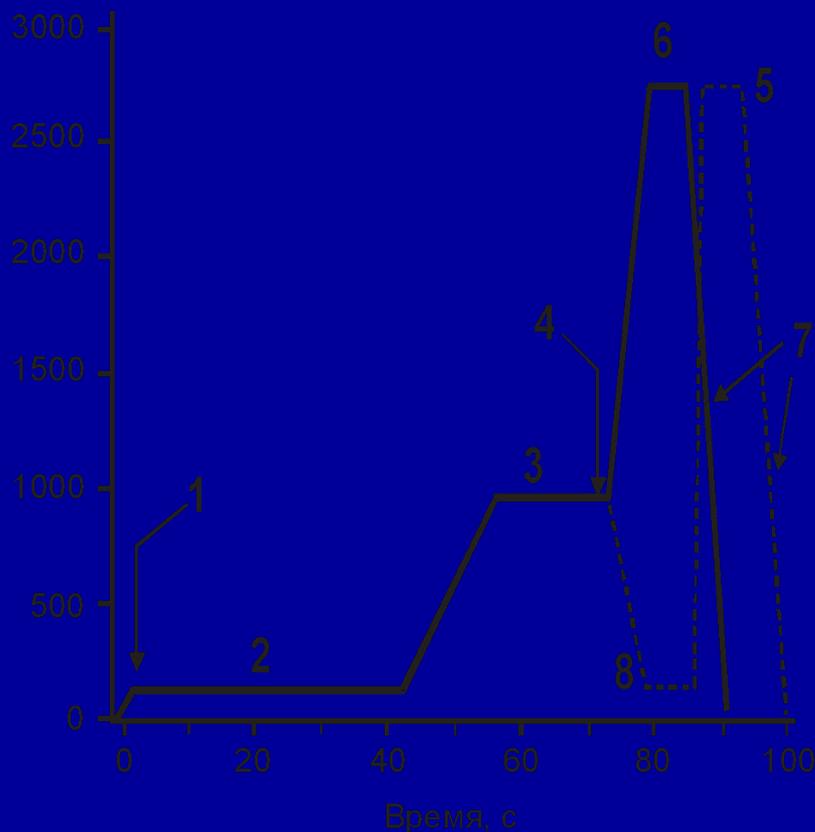


# Температурная характеристика при атомизации в графитовой печи

## 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

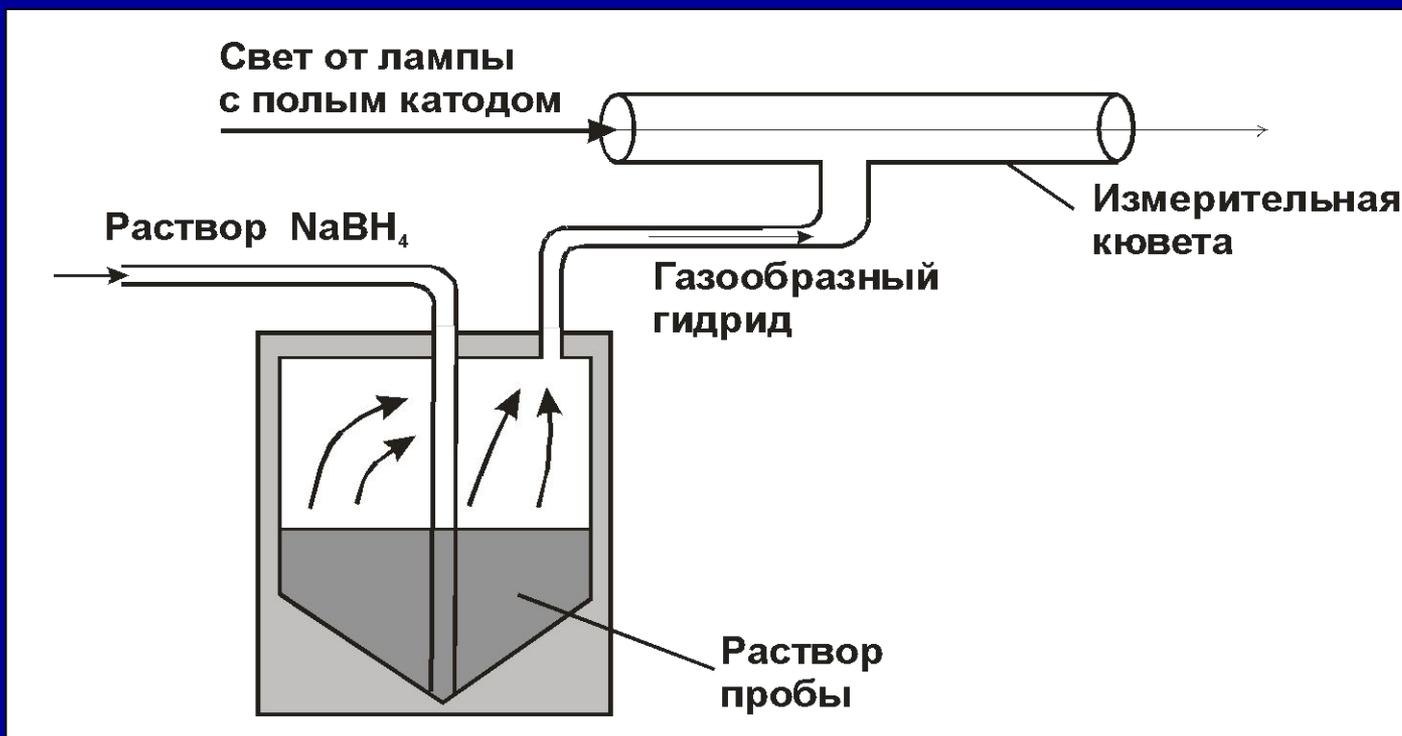
-Атомизация (6), в течение которой происходит диссоциация молекулярных частиц определяемого элемента при высокой температуре и реализуется формирование свободных атомов определяемого элемента. Скорость нагрева должна быть высокой (2000°C/с)

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

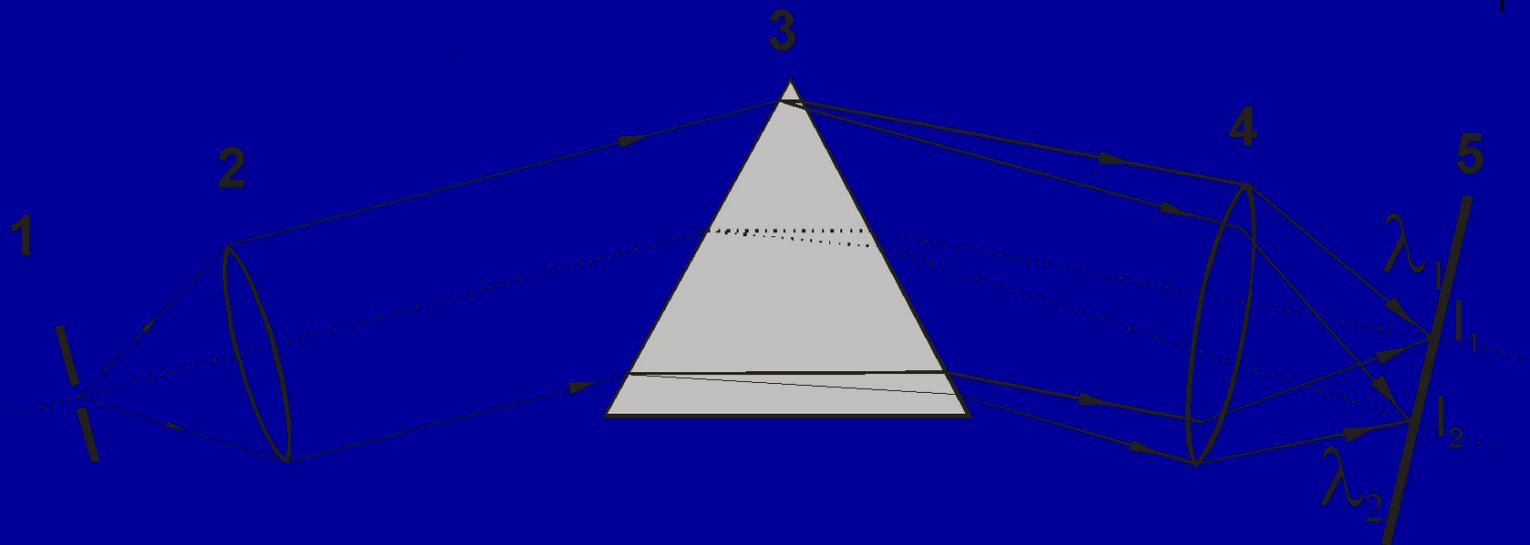
Разные способы атомно-абсорбционной спектроскопии:

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

# 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

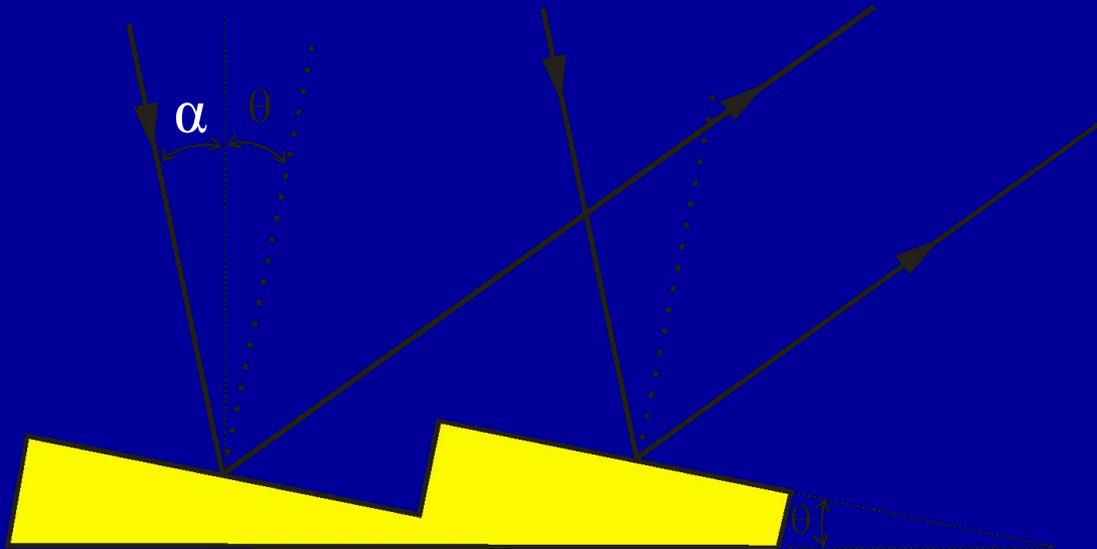
$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} \quad - \text{ разрешающая способность прибора}$$

## Применение дифракционных решеток

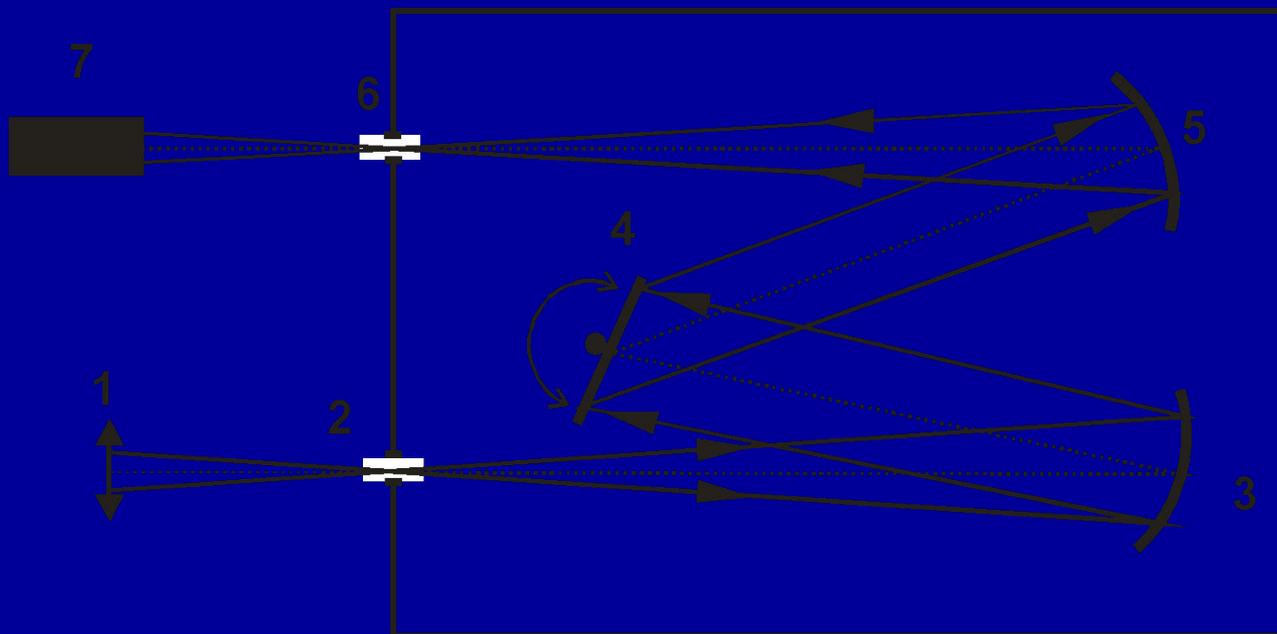
Основные параметры дифракционных решеток:

- 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  $\theta$  между нормалью к поверхности решетки и нормалью к поверхности штриха для штрихо пилообразной формы.

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

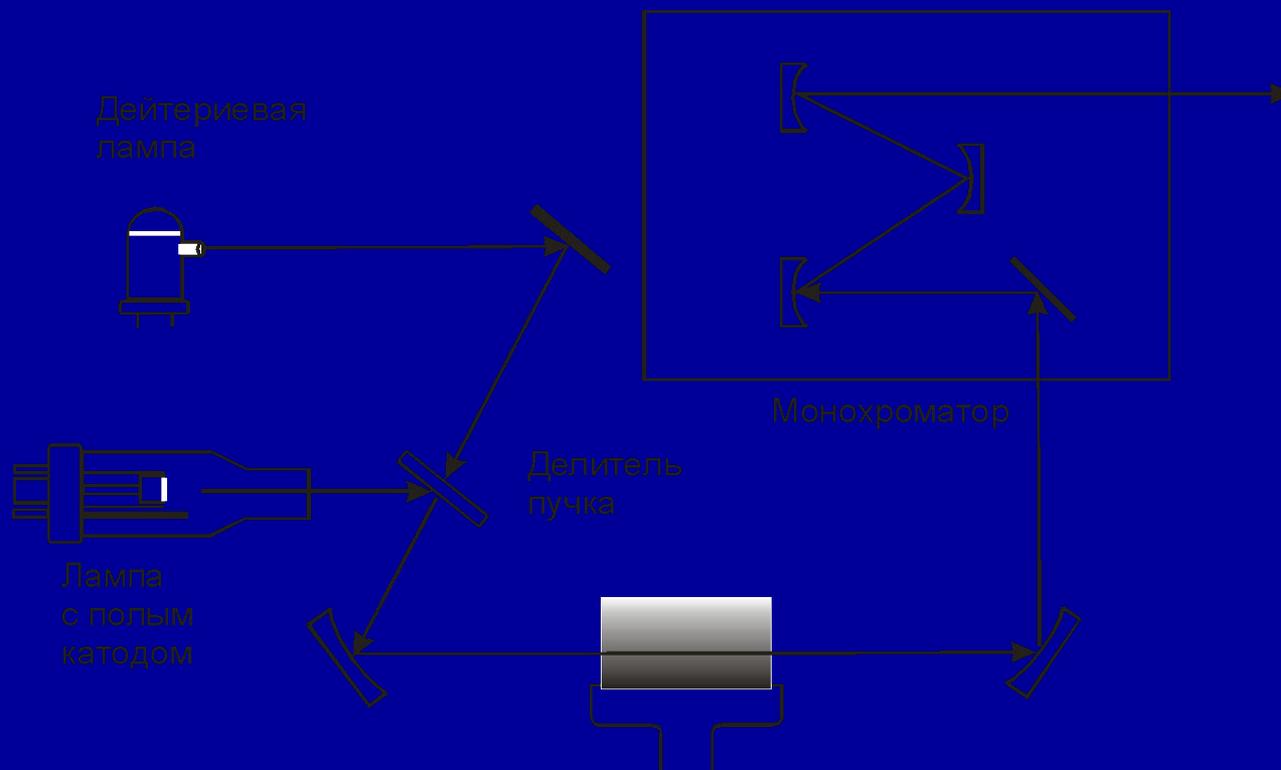


# Применение оптической схемы в качестве монохроматора. Схема Черни-Тернера

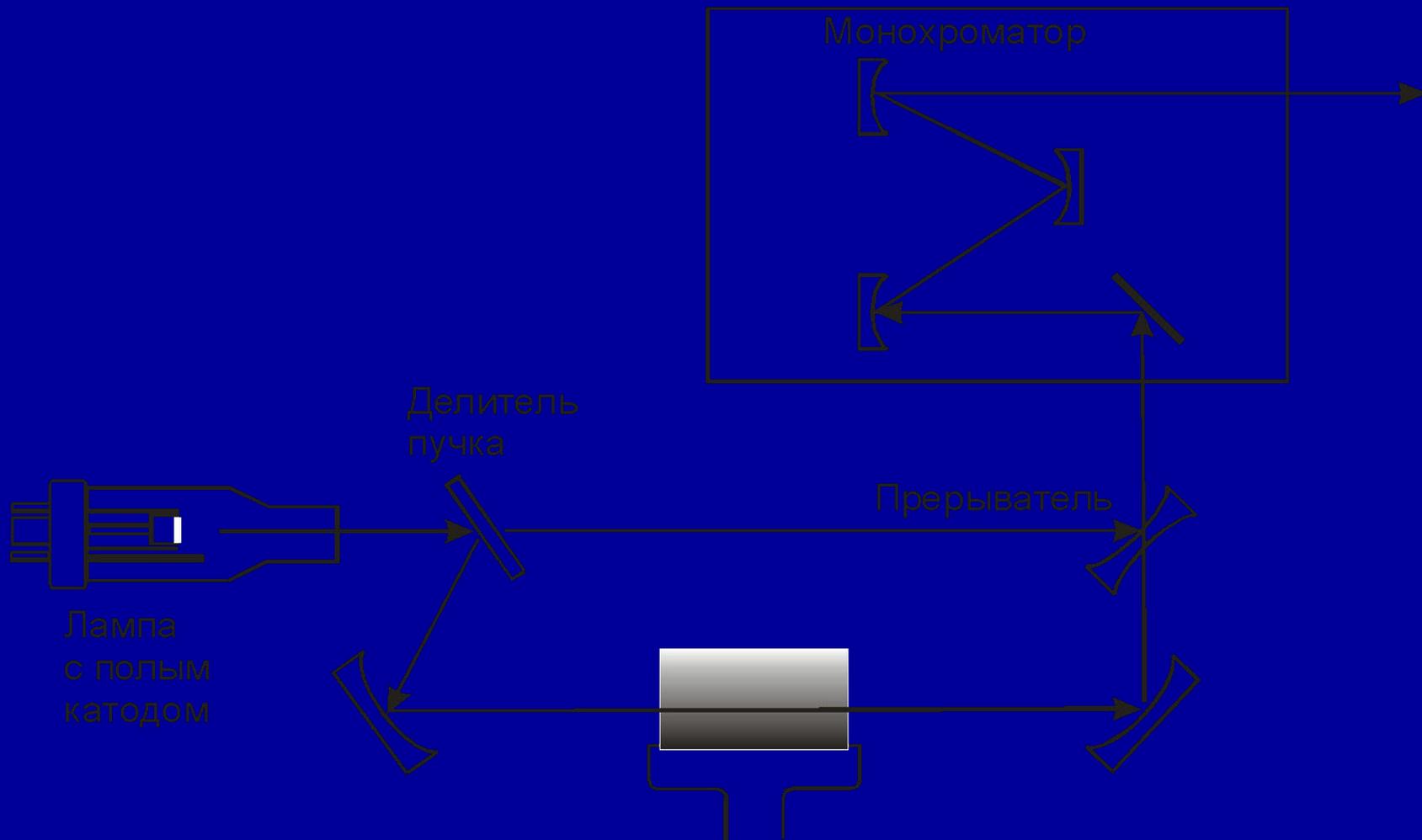


1 – фокусирующая линза; 2 – входная щель; 3 – коллиматорное вогнутое зеркало;  
4 – вращающаяся плоская решетка; 5 – вогнутое зеркало объектива; 6 – выходная щель; 7 - детектор

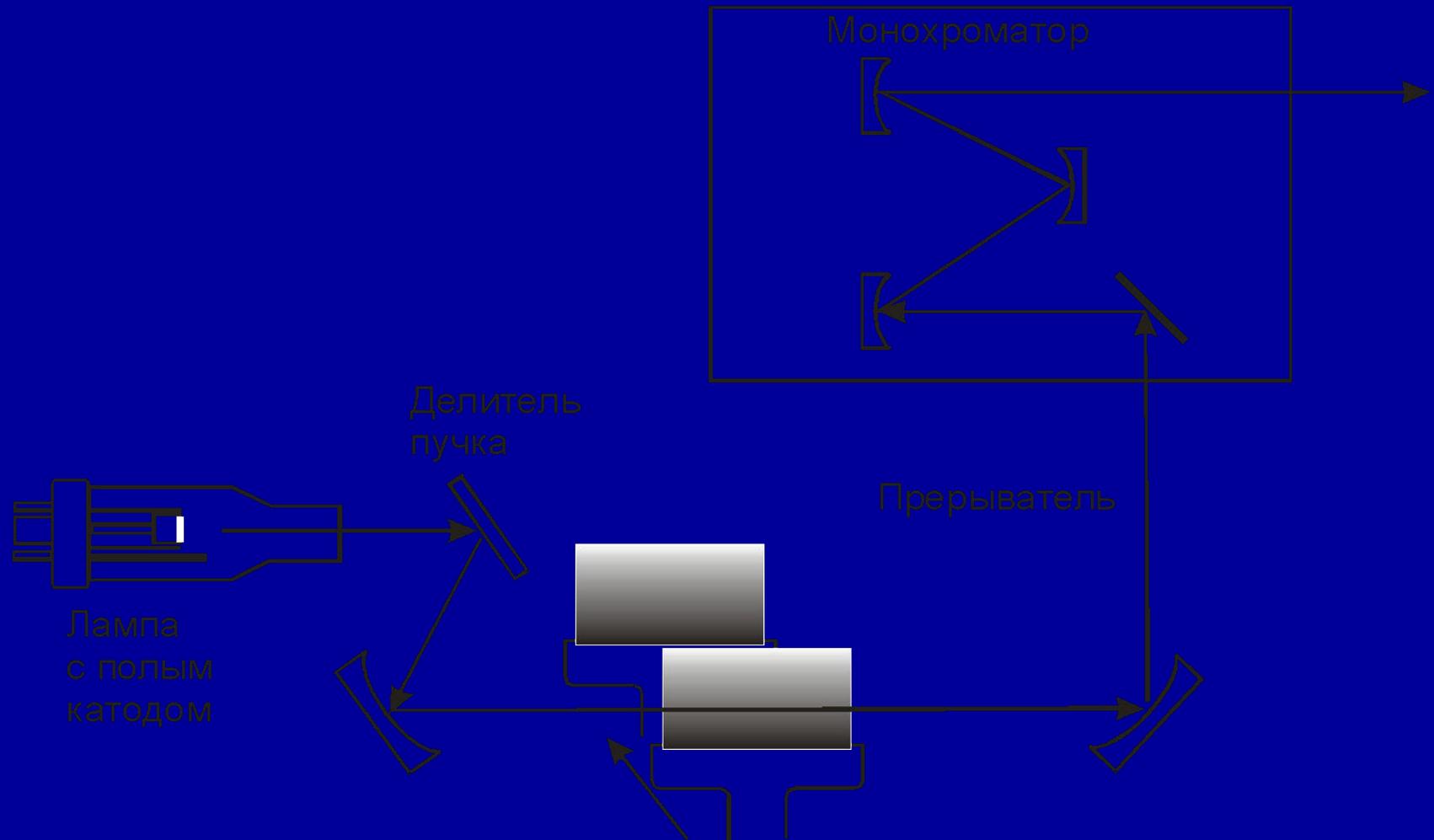
# Однолучевой атомно-абсорбционный спектрометр с дейтериевой компенсацией



# Двухлучевой атомно-абсорбционный спектрометр



# Принцип псевдодвухлучевого атомно-абсорбционного спектрометра



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



AA-7000F Flame Model

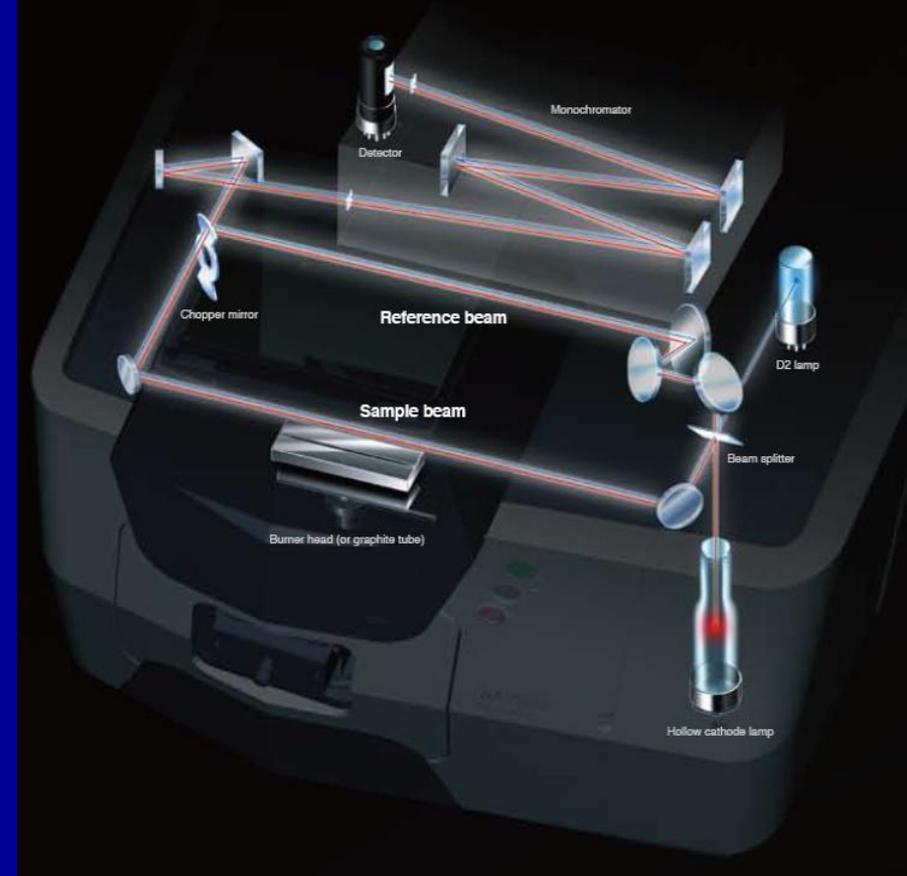
AA-7000G Furnace Model (with options attached)

# 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

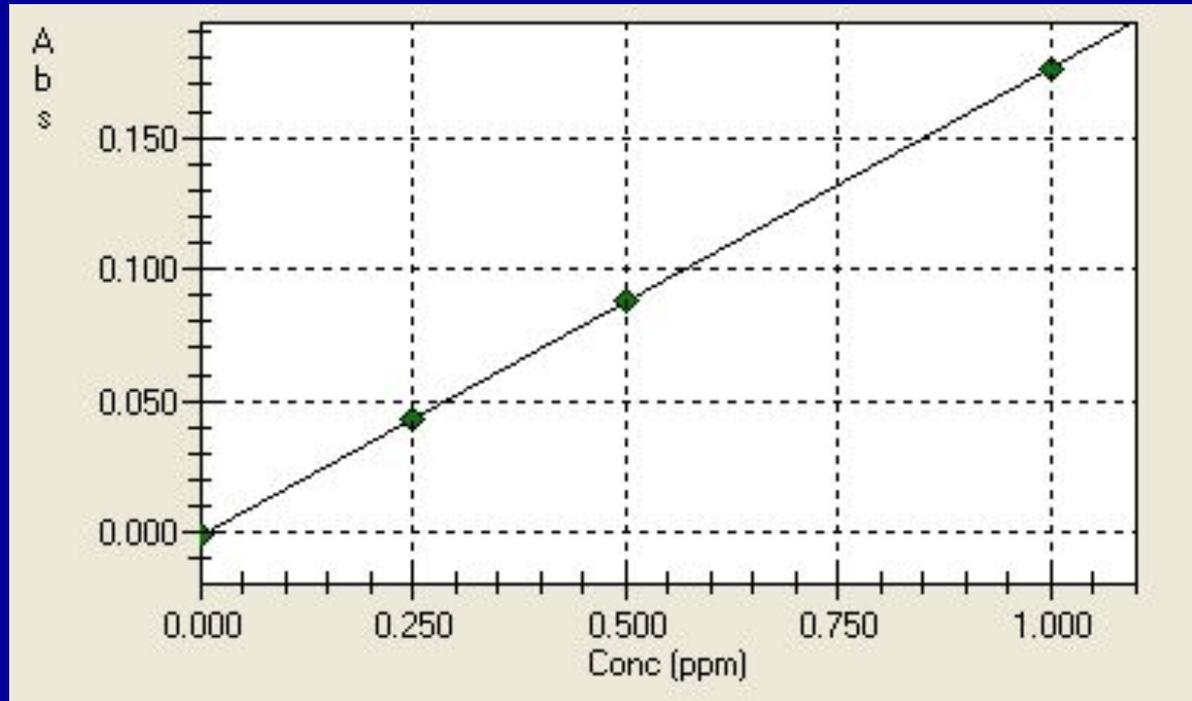
- ❖ 3-мерная 2-лучевая оптическая схема, возможность автоматического переключения в 1-лучевой режим. Регулируемый аттенюатор. Монохроматор Черны-Тернера
- ❖ Спектральный диапазон 185-900 нм.
- ❖ Детектор: ФЭУ.
- ❖ Автоматическая настройка на длину волны определяемого элемента.
- ❖ Спектральная щель 0.2; 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.

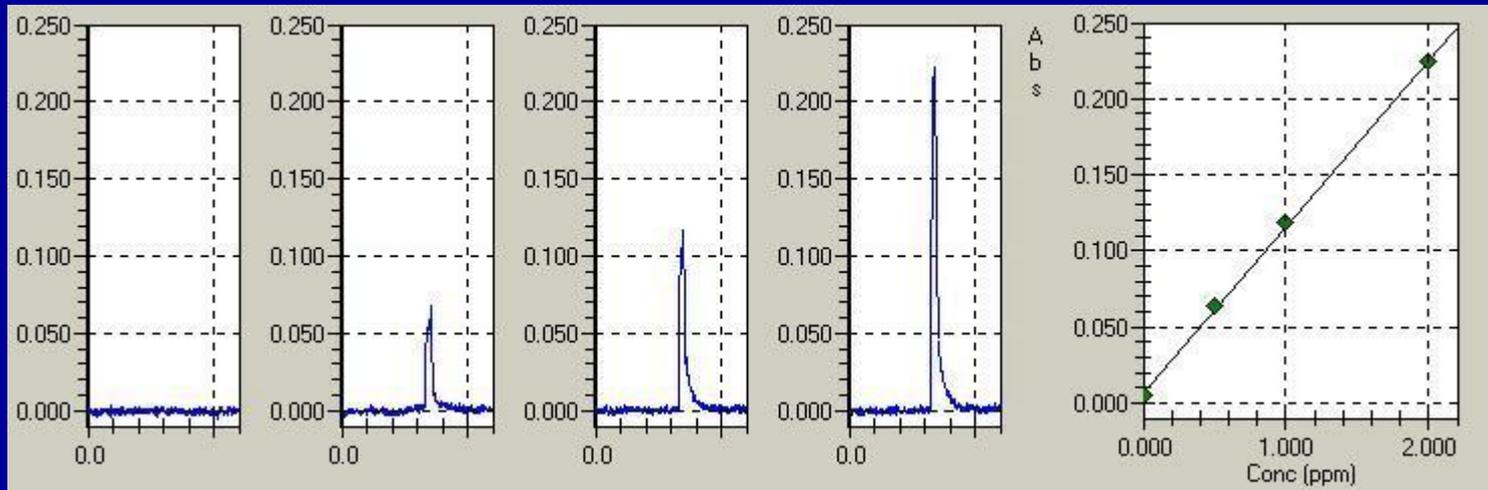


Пламя. Калибровочная кривая для Cu.

1 ppm : 0.175 Abs

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

## Пример анализа методом микродозирования в пламя



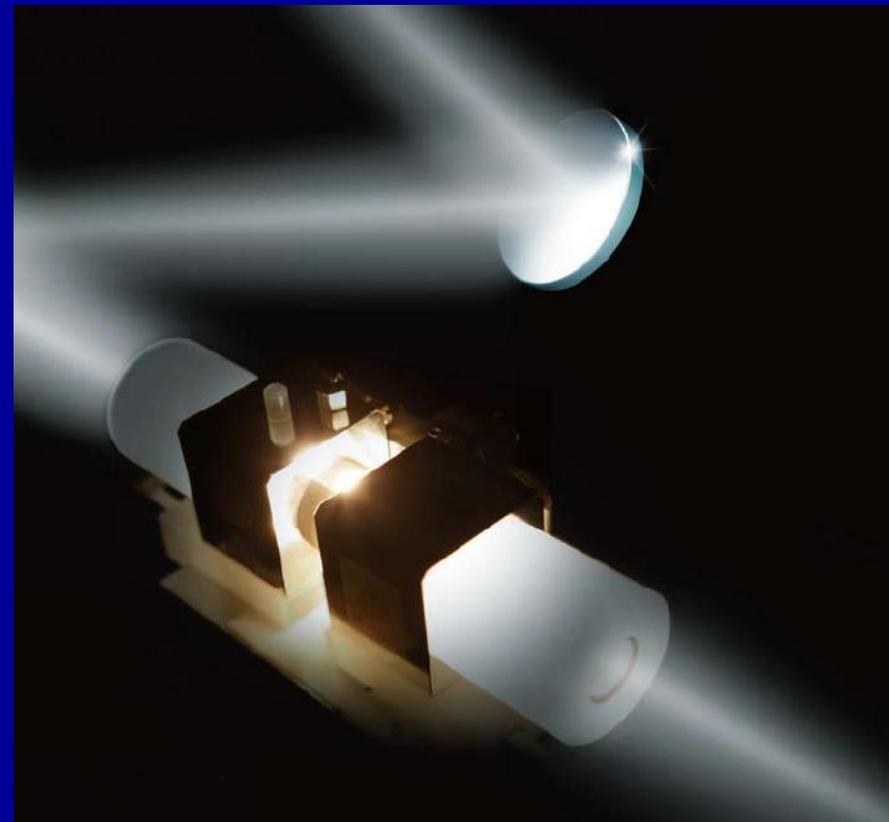
Калибровочная кривая, полученная автоматическим разбавлением стандартного раствора 2 ppm Cu с помощью автодозатора ASC-7000 (объем пробы – 90 мкл).

Становится возможным для пламени:

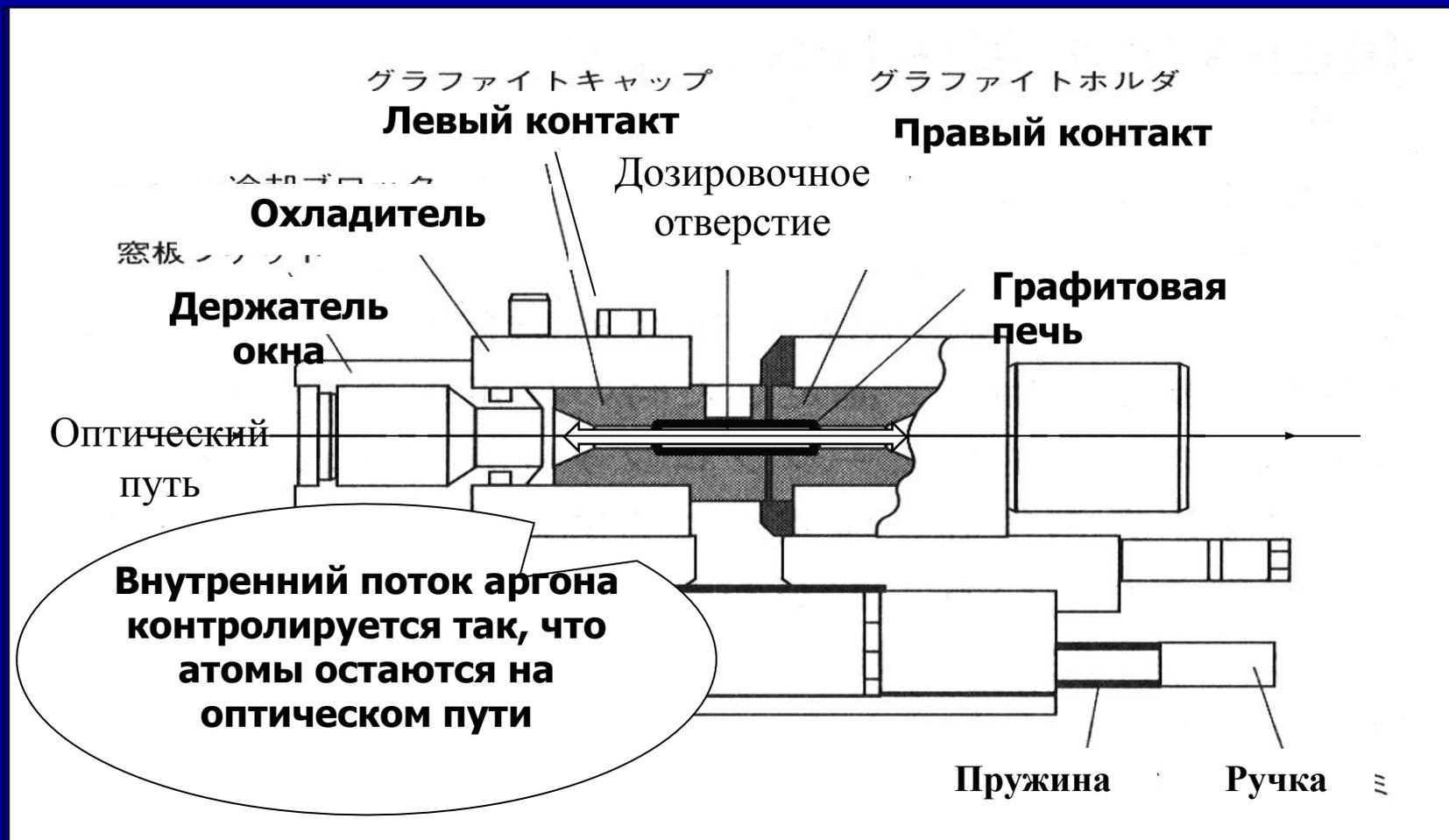
- Автоматическое построение калибровки разбавлением исходного раствора;
- автоматическое разбавление пробы при выходе за границы линейной калибровки.

# Новый электротермический атомизатор GFA-7000

- ❖ Продольно нагреваемая профилированная графитовая печь.
- ❖ Кюветы: графитовые, с пиропокрытием, с платформой Львова.
- ❖ Максимальная температура атомизации  $3000^{\circ}\text{C}$  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

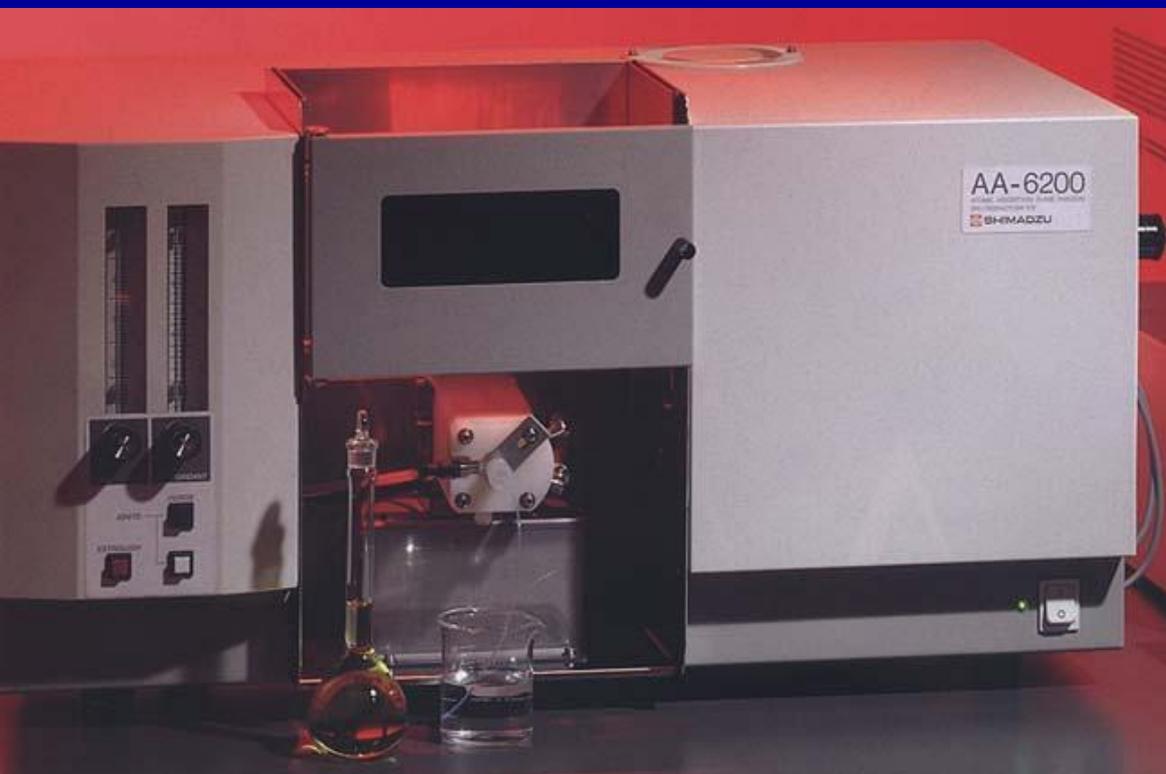


# Принципиальная конструкция GFA-7000



# 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