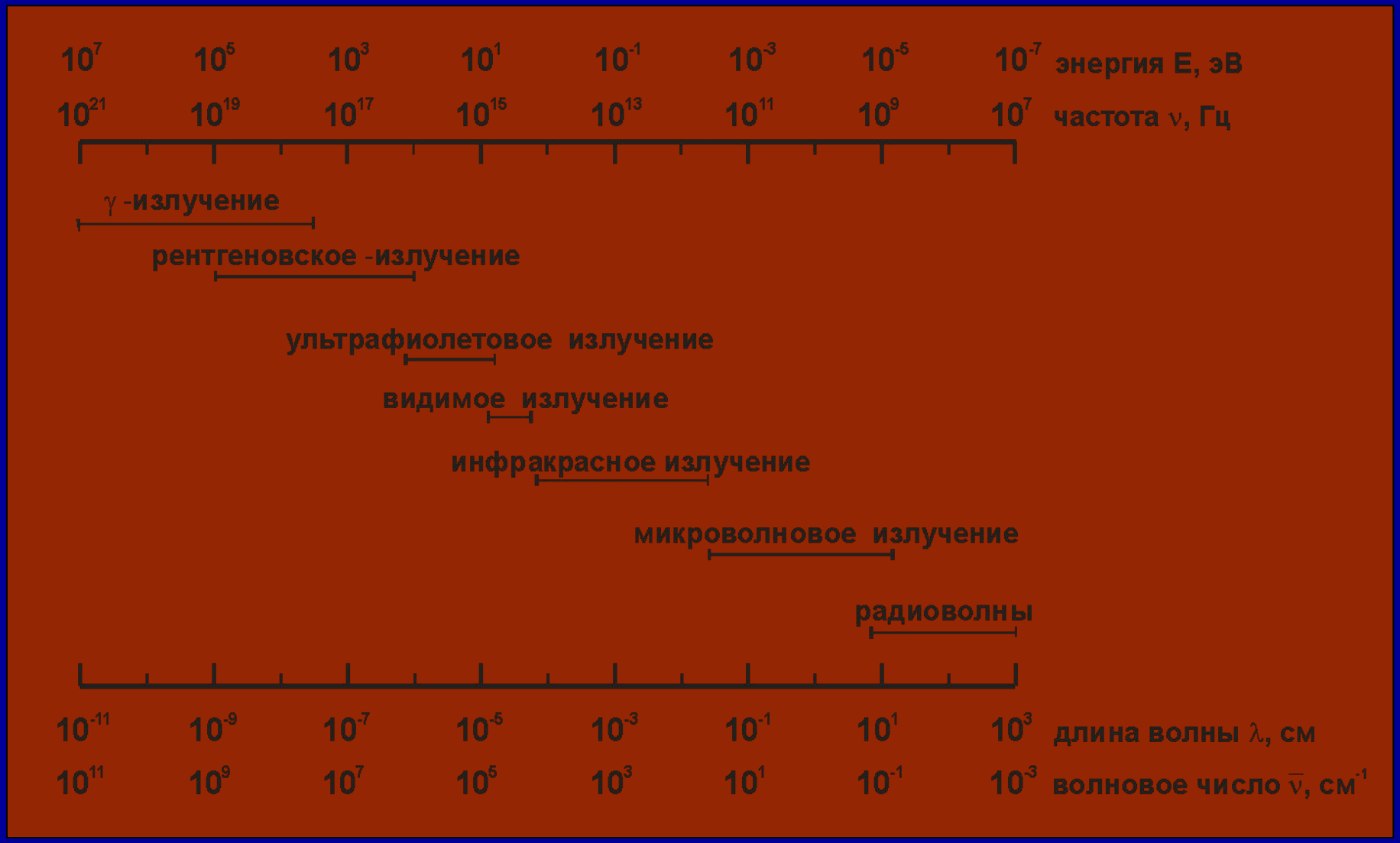
Области электромагнитных излучений, используемых в аналитических методах



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

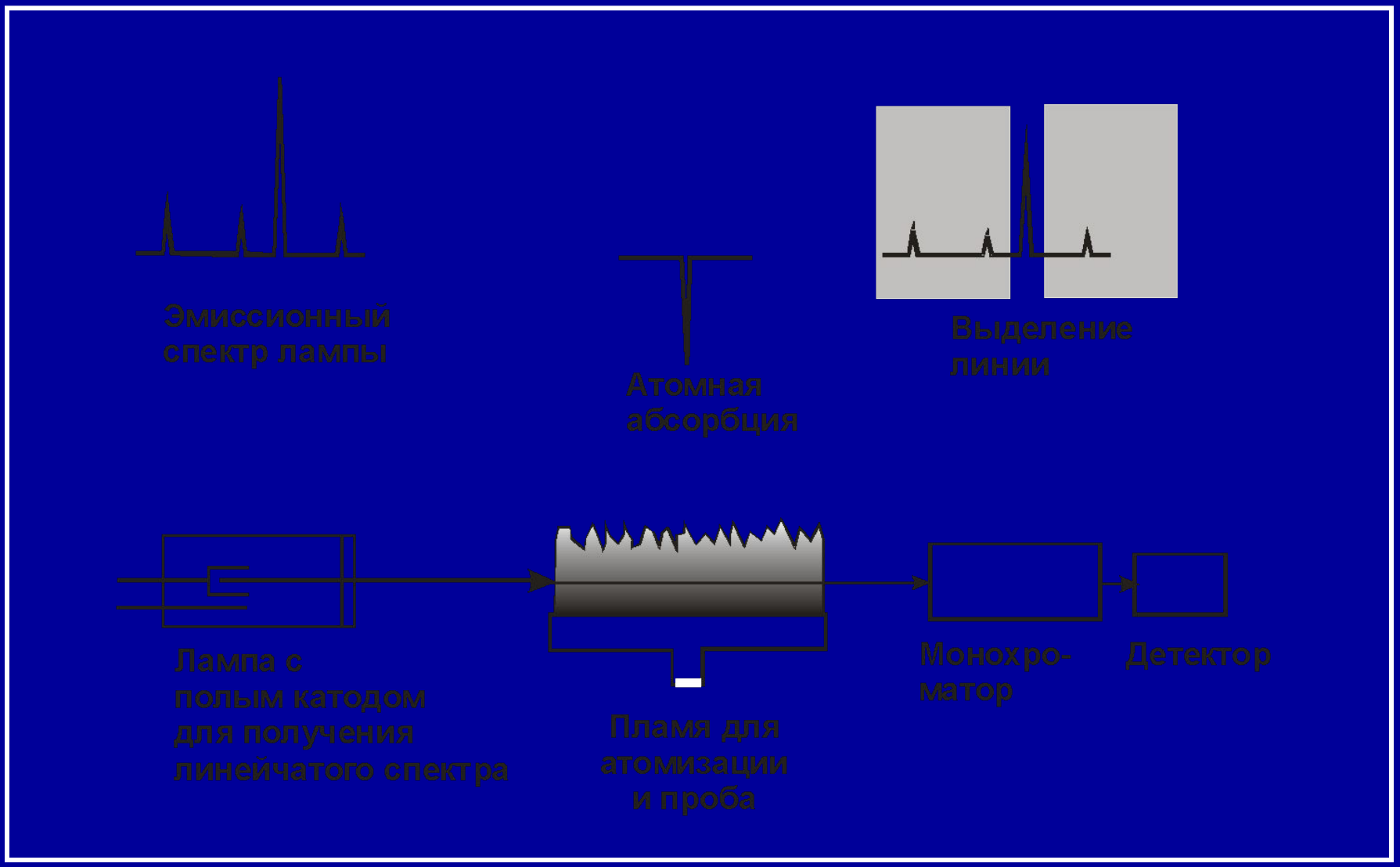
(методы элементного анализа, в основном неорганических соединений)

- **Атомно--эмиссионный спектральный анализ**
- **Атомно-абсорбционный спектральный анализ**
- **Атомно-флуоресцентный спектральный анализ**

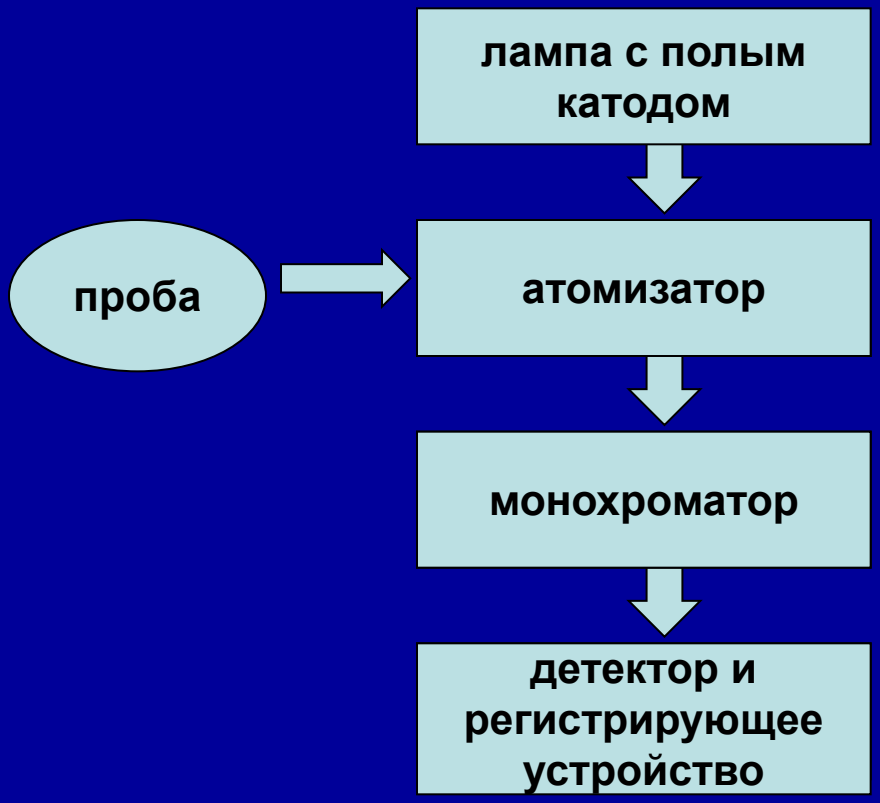
Атомная абсорбция	Атомная эмиссия
Термическое возбуждение материи до атомизации в основном состоянии и измерение поглощения света посредством подходящего источника излучения	Более высокое термическое возбуждение материи до возбужденных состояний атомов и измерение излучения света возбужденных атомов

Спектры имеют линейчатый характер

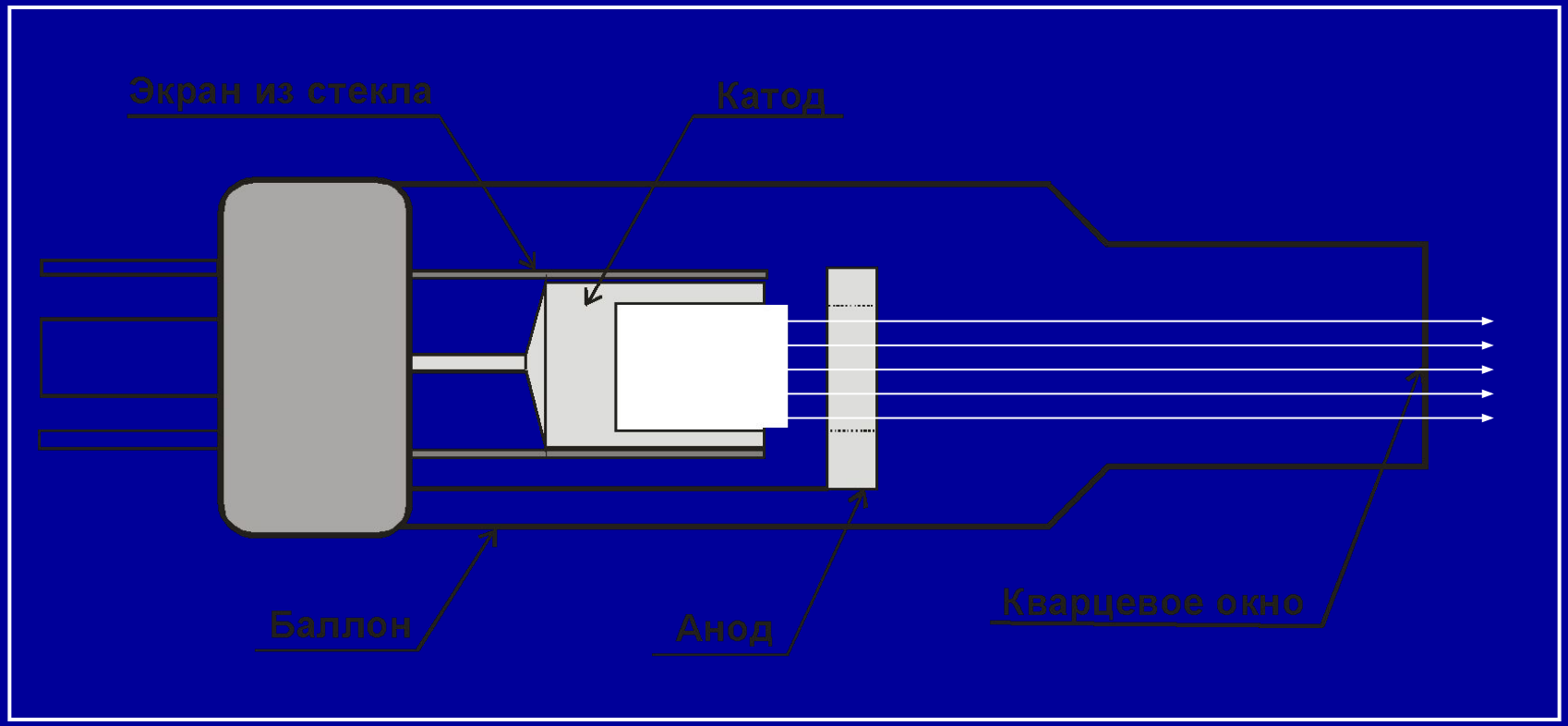
Атомно-абсорбционный спектрометр



Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра

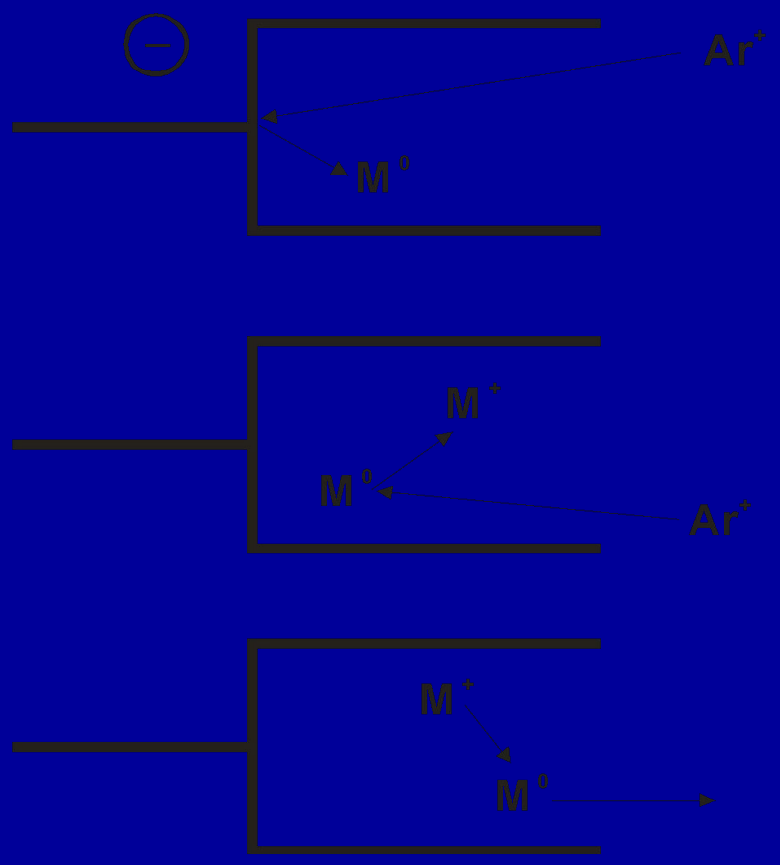


Лампы с полым катодом



- *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 ~100 ÷ 400 В, ток не более 30 ма.*

Процессы в лампе с полым катодом



1 - распыление атомов

2 - возбуждение атомов ионами окружающего газа

3 - излучательная дезактивация 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)

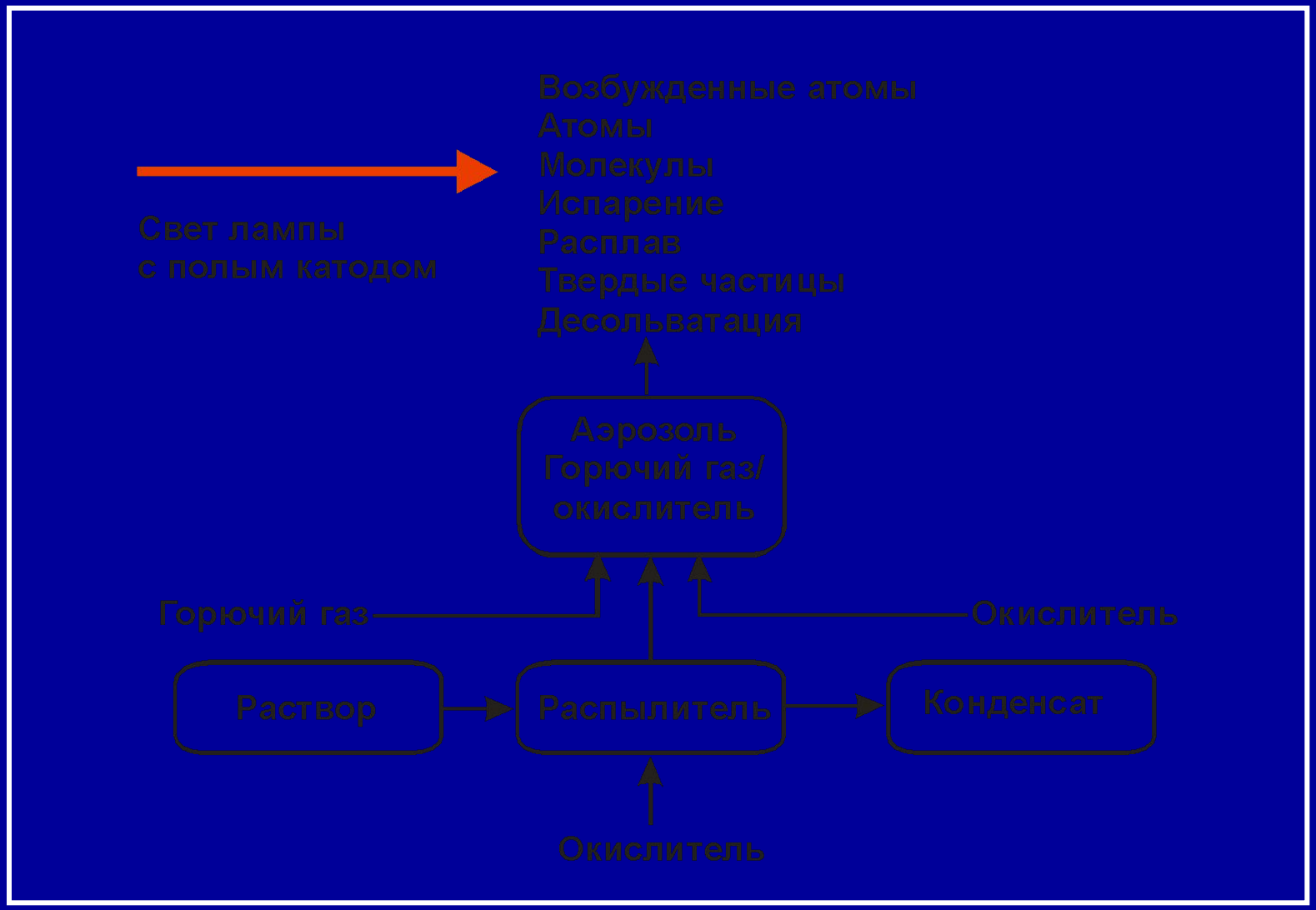
Атомизация в пламени

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

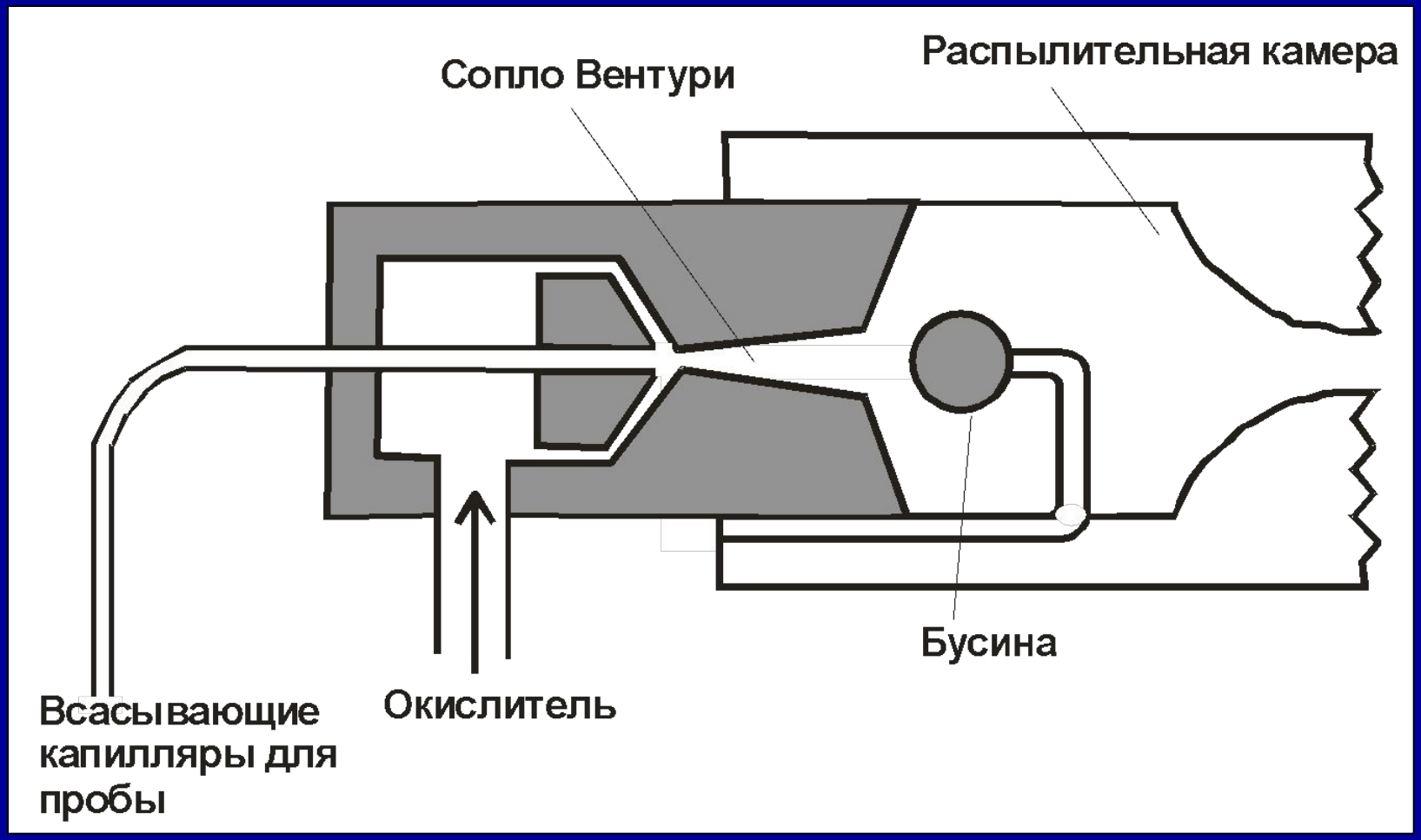
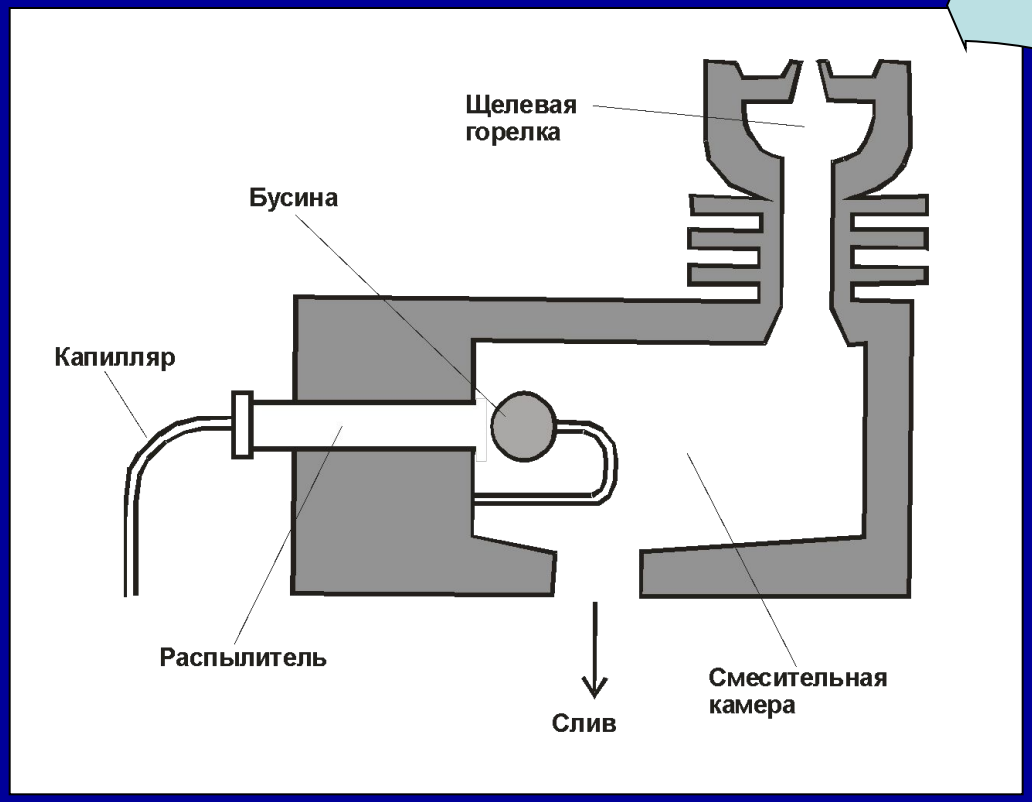


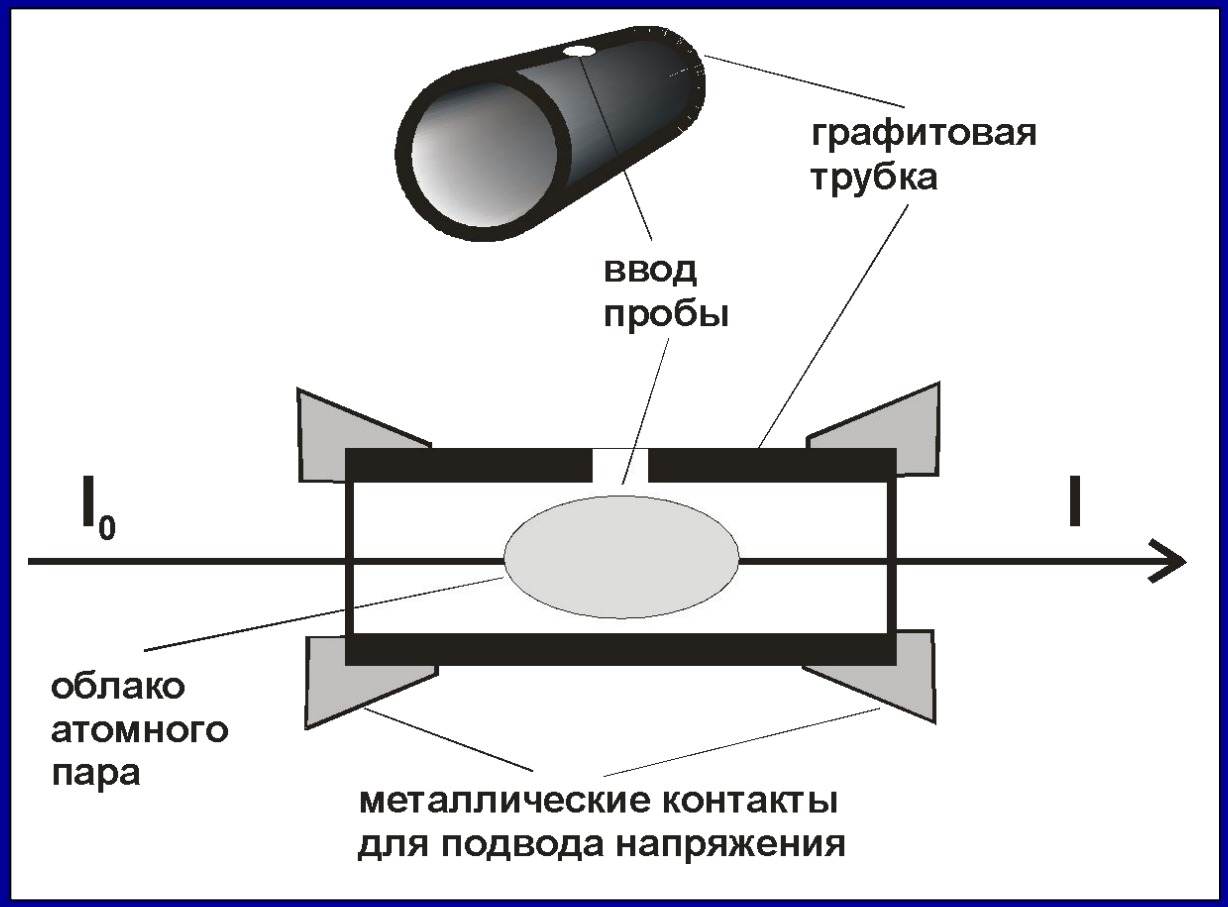
Схема распределительно-смесительной системы



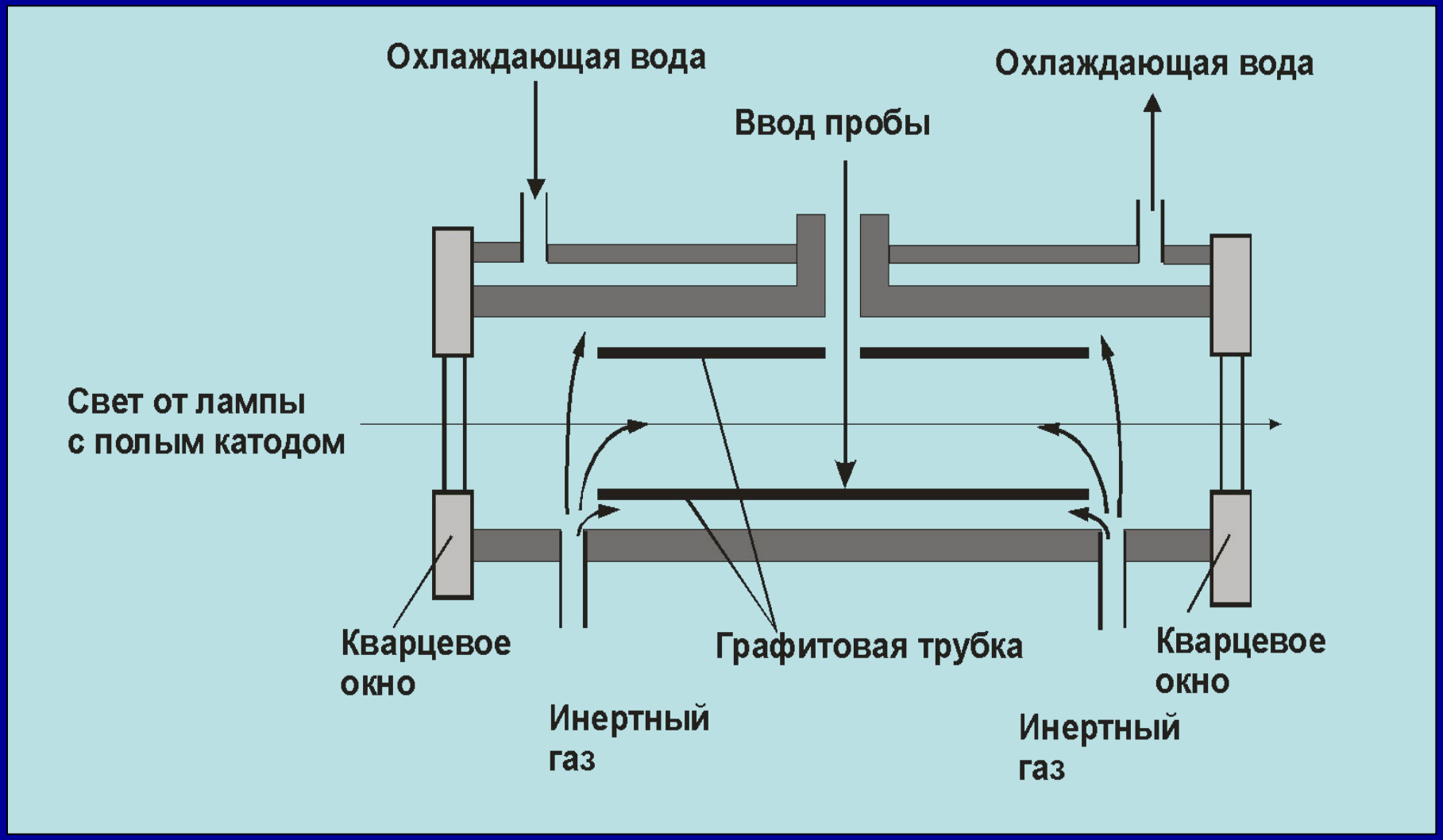
Хорошо смешанный с горючими газами тончайший аэрозоль попадает в пламя, где он сначала высушивается. Остаются химические соединения, из которых при дальнейшем подводе тепла образуются атомы в основном состоянии.

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.

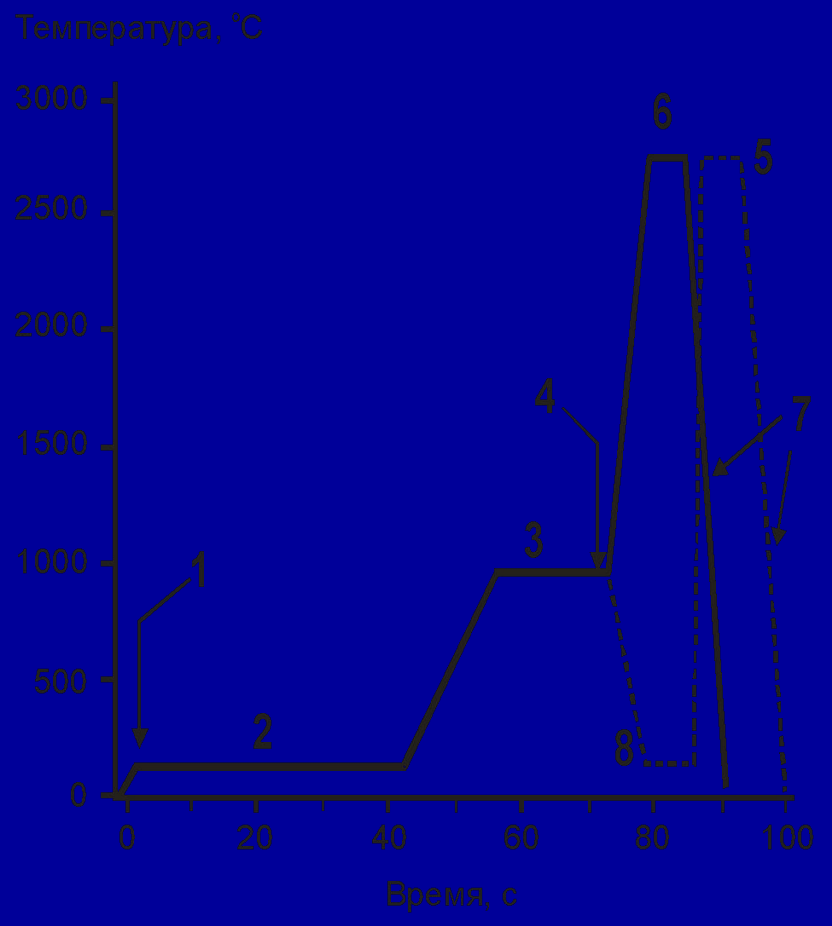


Принцип действия графитовой трубчатой печи



Температурная характеристика при атомизации в графитовой печи

Электротермическая программа состоит из нескольких последовательных стадий нагрева:



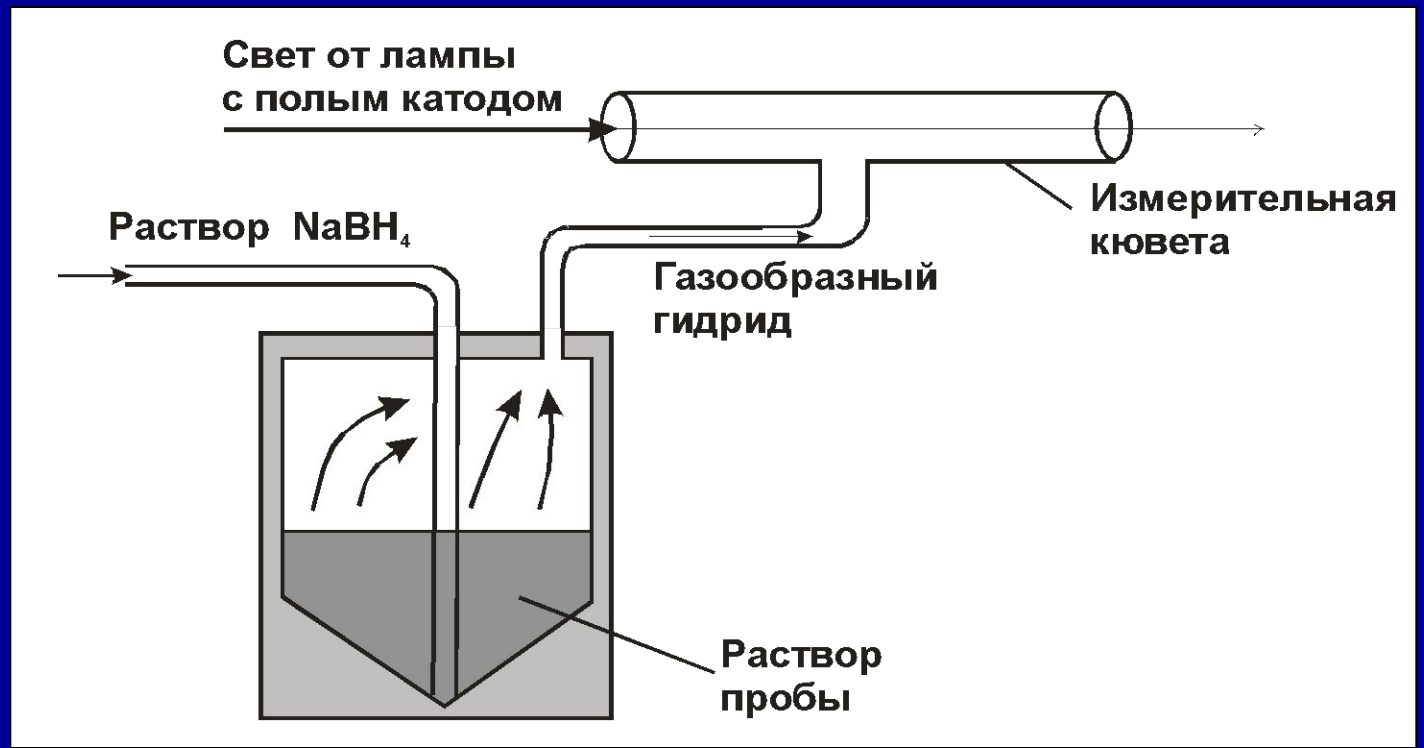
- Высушивание обеспечивает десольватацию пробы с целью удаления растворителя испарением (2)
- Озоление (3) твердого остатка после первой ступени. Обеспечивает удаление или упрощение органической или неорганической основы, сохранив при этом определяемый элемент внутри атомизатора в стабильной форме, так 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 (2000ºС/с)

1 - поток Ar включен, 2 – высушивание, 3 – озоление, 4 – поток Ar выключен, 5 – поток Ar 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 атомизтор 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

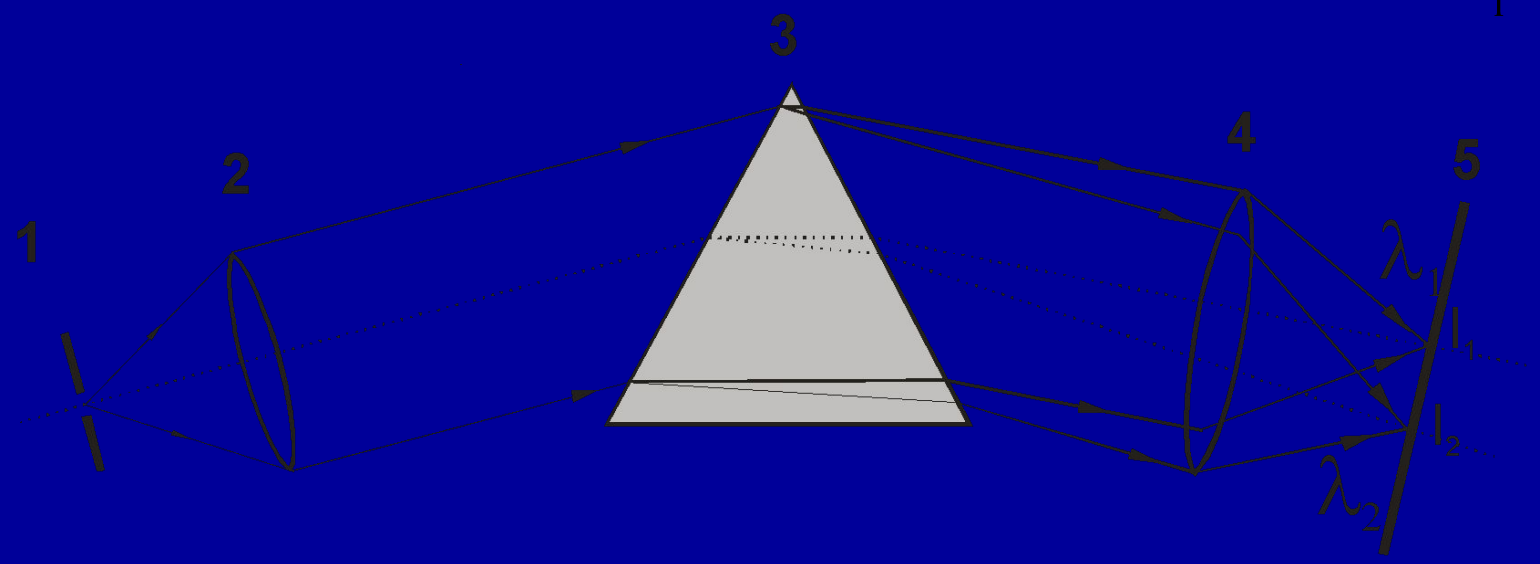
Разные способы атомно-абсорбционной спектроскопии:

С пламенем	**- высокая точность** **- высокая скорость** **- предел обнаружения в области милионных долей**
С графитовой трубчатой печью	**- предел обнаружения от миллиардных до трилионных долей** **- работа с микропробами** **- возможность дозировки твердых образцов**
С гидридами и холодными парами	**- 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_l является одной из важнейших характеристик спектрального прибора.

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



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

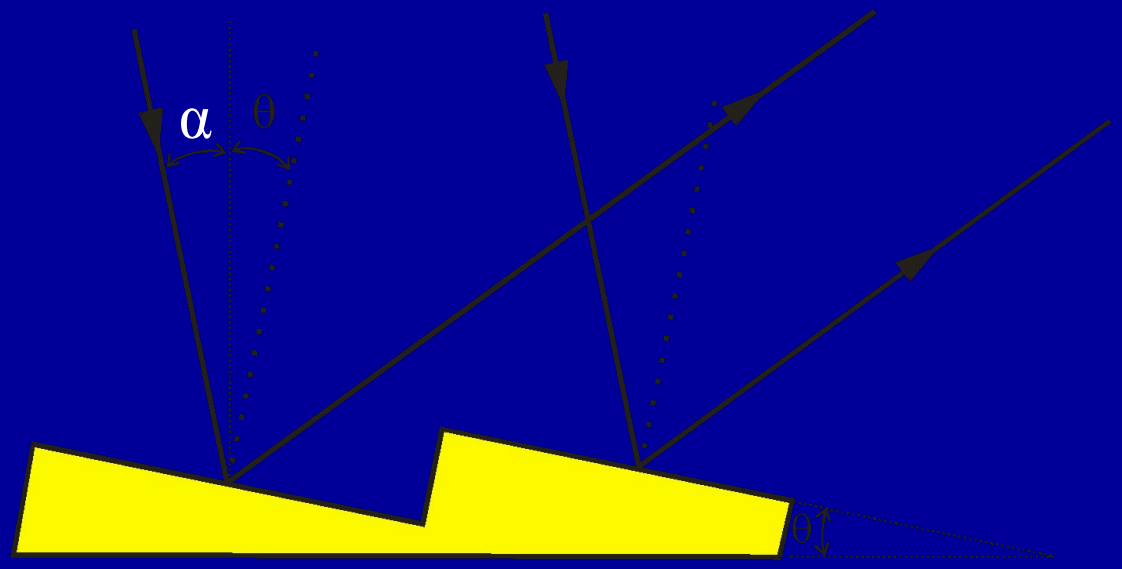
$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda}$$ - разрешающая способность прибора

Применение дифракционных решеток

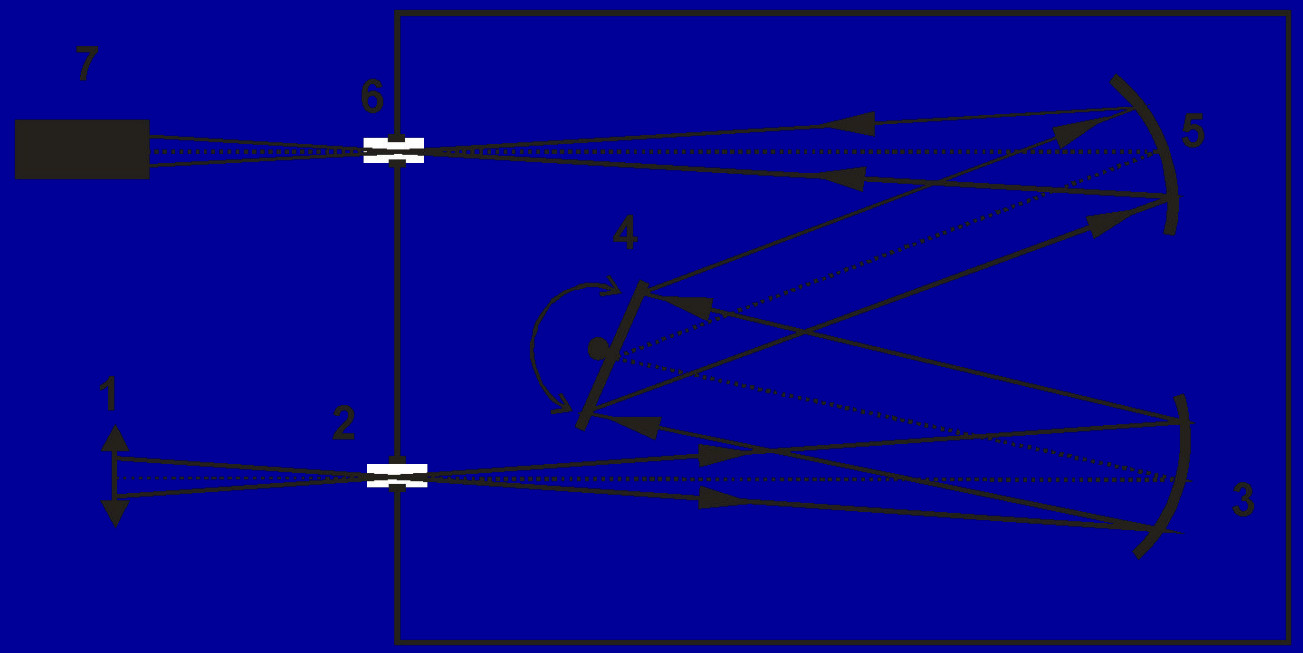
Основные параметры дифракционных решеток:

- 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 ~ 1000÷4800 штрих $мм^{-1}$; W ~ 100 мм; $\alpha = 20^0$

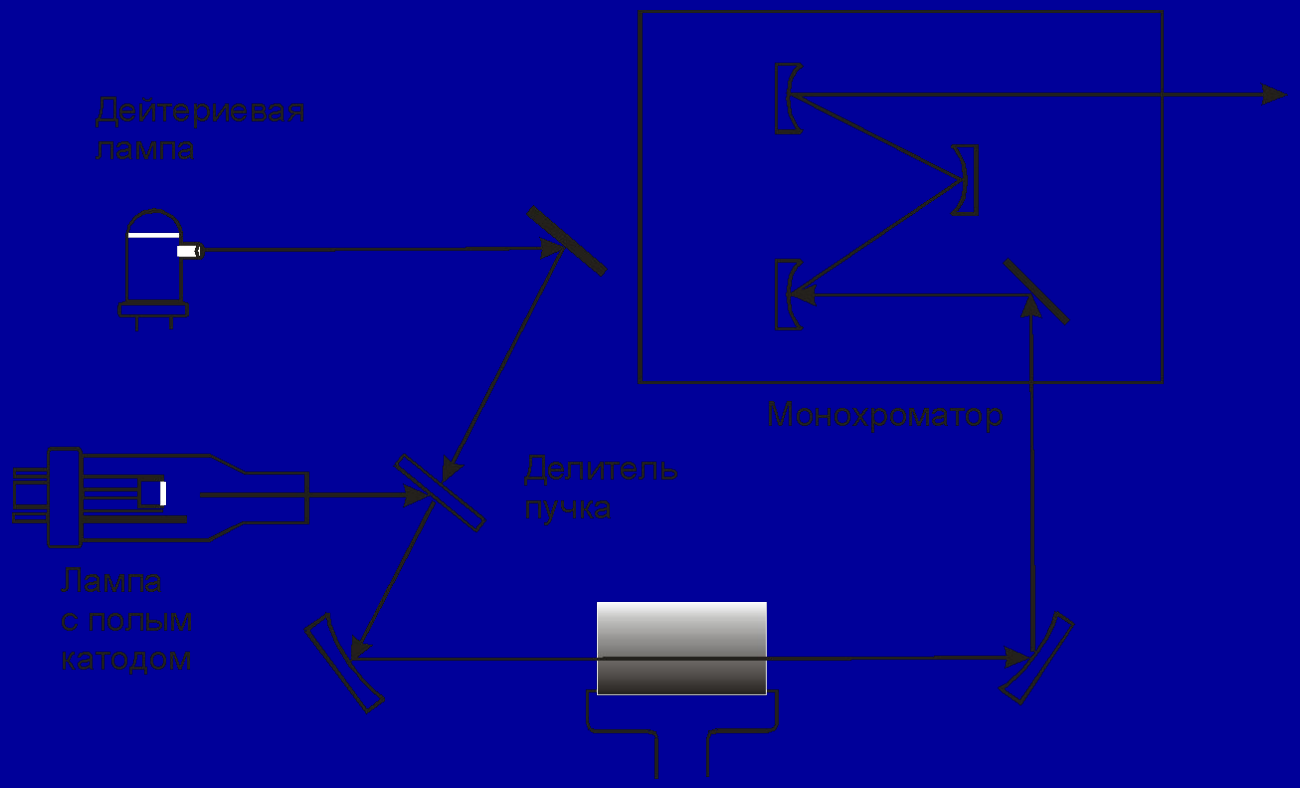


Применение оптической схемы в качестве монохроматора.
Схема Черни-Тернера

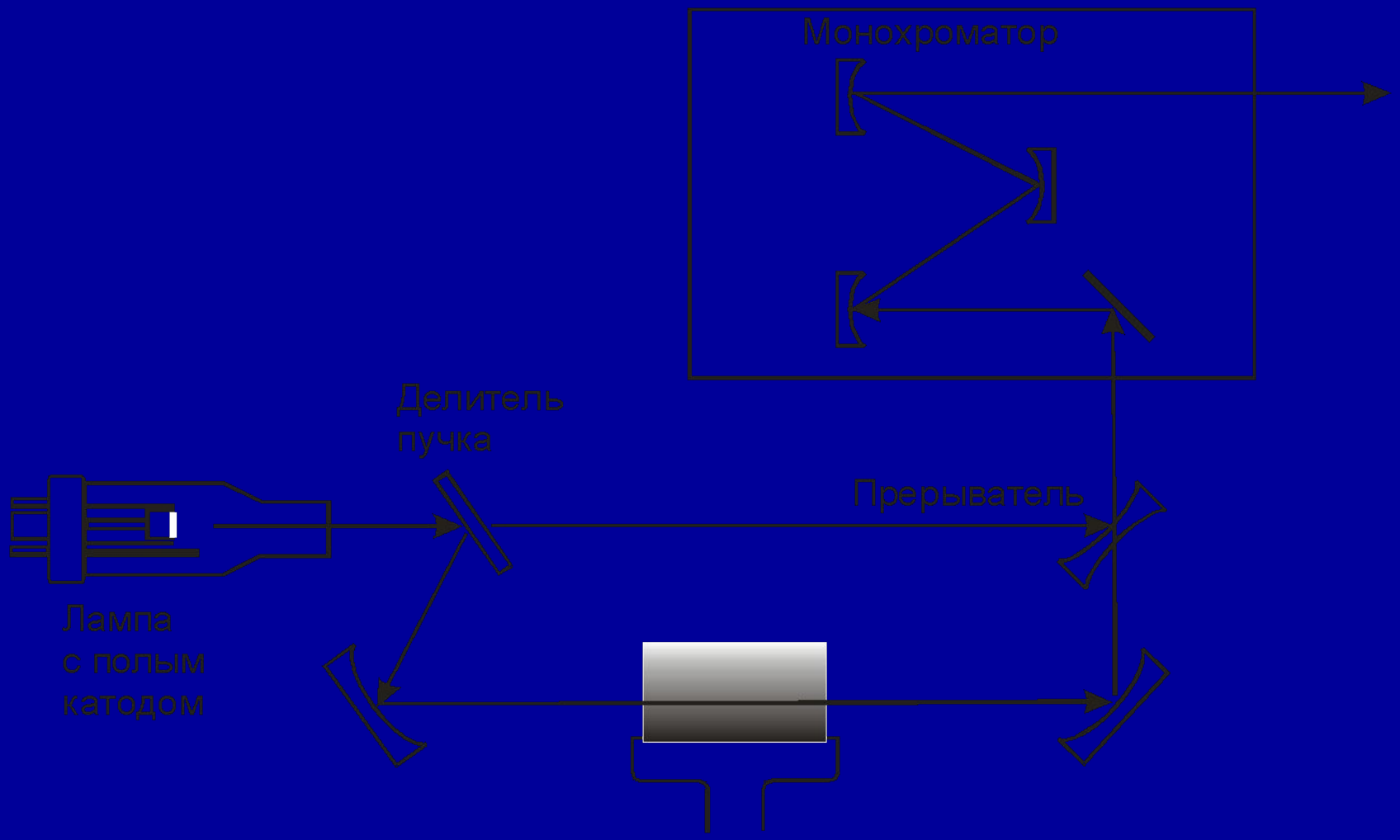


1 – фокусирующая линза; 2 – входная щель; 3 – коллиматорное вогнутое зеркало; 4 – вращающаяся плоская решетка; 5 – вогнутое зеркало объектива; 6 – выходная щель; 7 - детектор

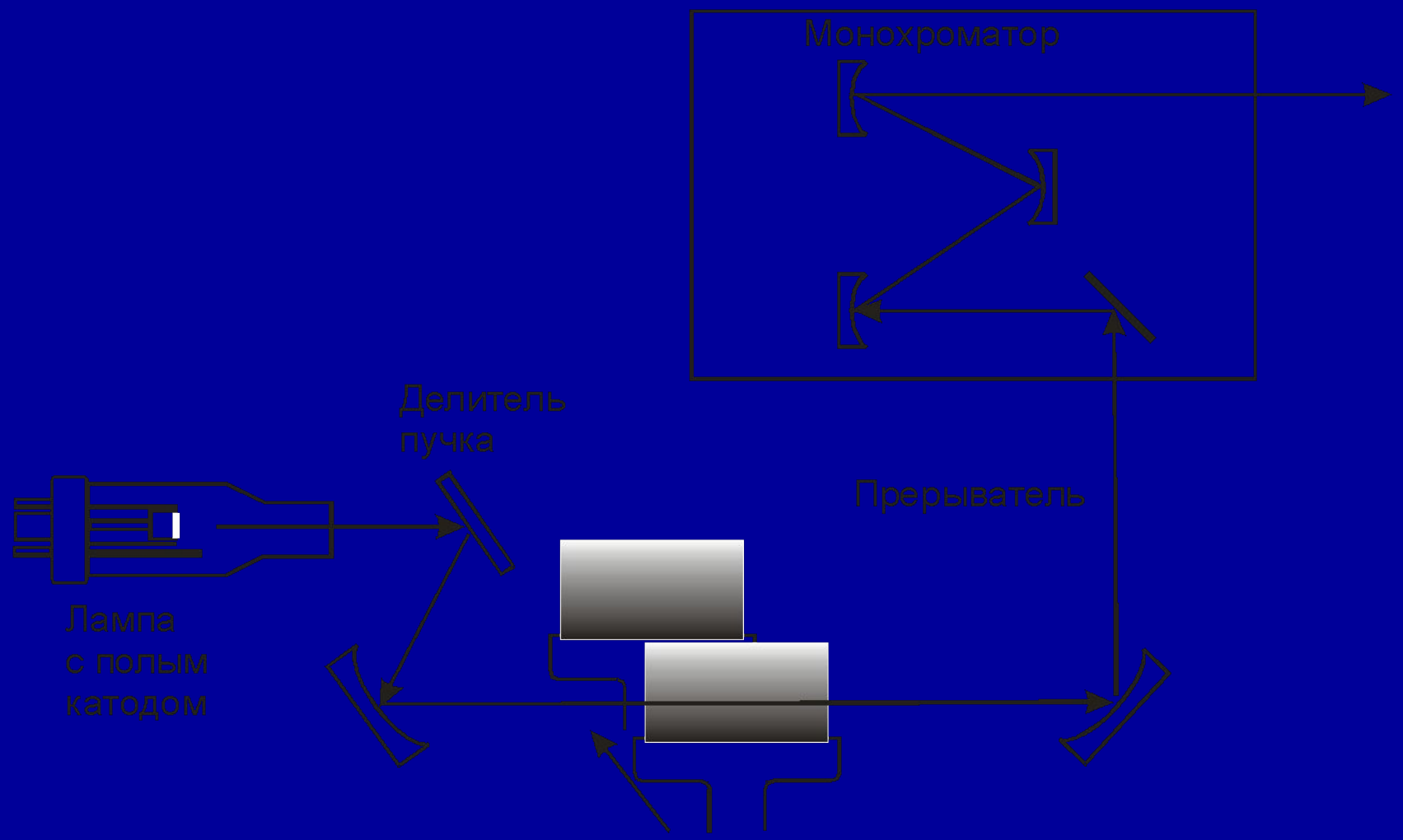
Однолучевой атомно-абсорбционный спектрометр с дейтериевой компенсацией



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 AA-7000

- **Системы с пламенной атомизацией AA-7000F.**

  - пламя, ручная юстировка горелки, без автодозатора
  - пламя, ручная юстировка горелки, с автодозатором
  - пламя, автоюстировка горелки, без автодозатора
  - пламя, автоюстировка горелки, с автодозатором.

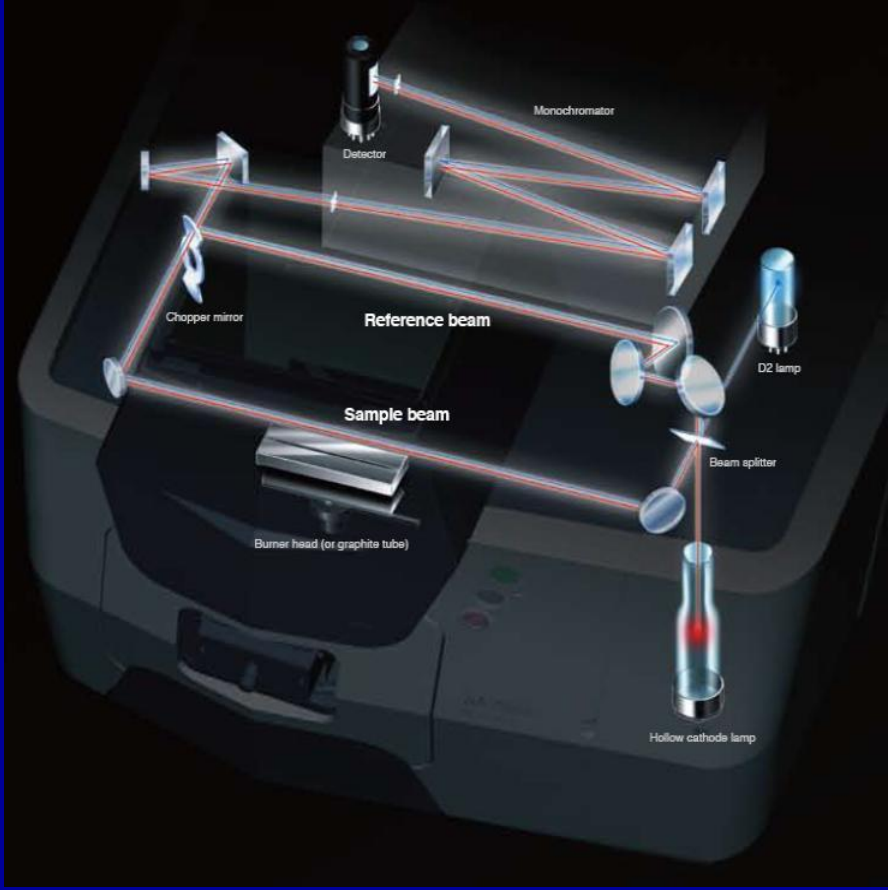
- **Системы с электротермической атомизацией AA-7000G.**

  - печь, автоюстировка, без автодозатора (опция CCD камера)
  - печь, автоюстировка, с автодозатором (опция CCD камера)

- **Системы с двойной атомизацией : пламенной и электротермической AA-7000FG.**

  - пламя и печь, автоматическая смена и юстировка атомизаторов, автодозатор (опция CCD камера).

AA-7000. Оптика

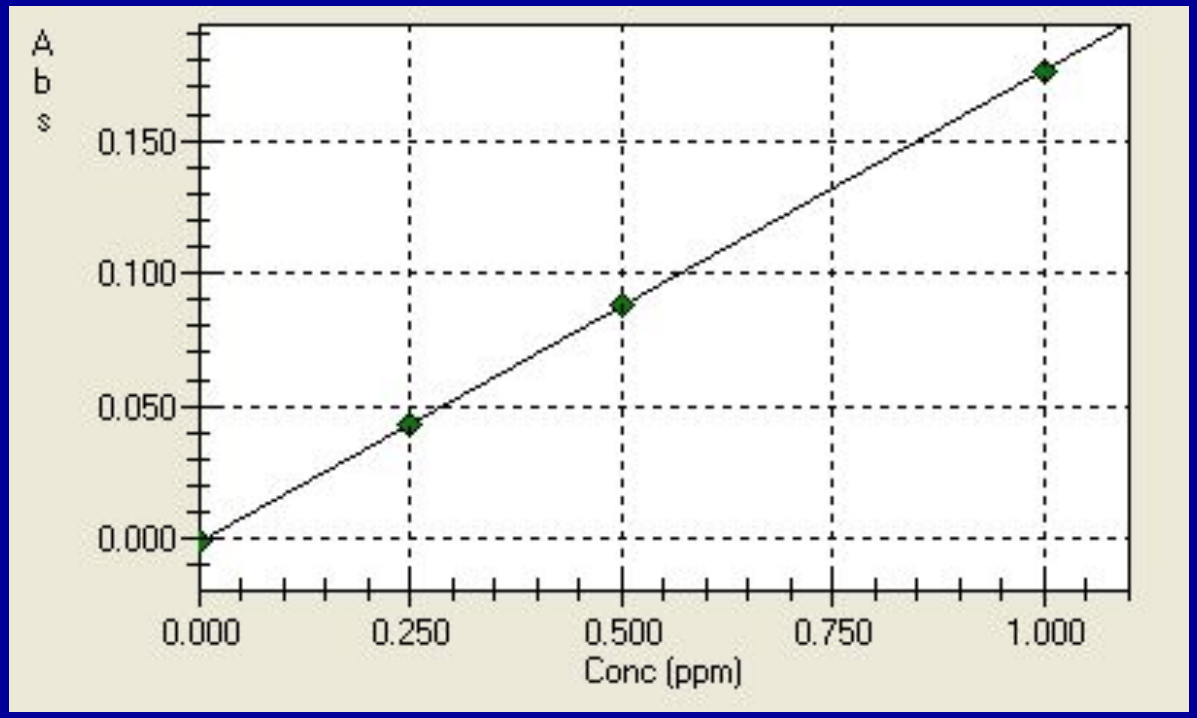


- 3-мерная 2-лучевая оптическая схема, возможность автоматического переключения в 1-лучевой режим. Регулируемый аттенюатор. Монохроматор Черны-Тернера
- Спектральный диапазон 185-900 нм.
- Детектор: ФЭУ.
- Автоматическая настройка на длину волны определяемого элемента.
- Спектральная щель 0.2; 0.7; 1.3; 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

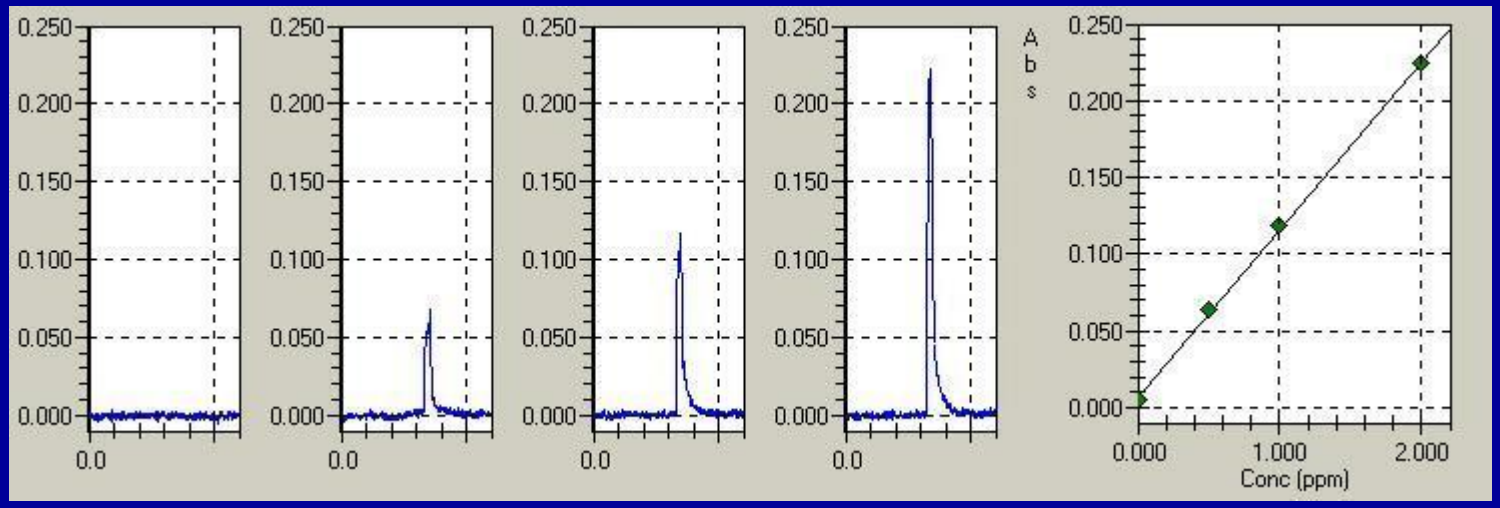
- Титановая 10 см горелка (C_2H_2-воздух), сменная высокотемпературная горелка (C_2H_2–N_2O). Опция автоматического микродозирования в пламя.
- Pt/Ir капилляр. Керамический коррозионно-стойкий распылитель.
- Полипропиленовая коррозионно-стойкая распылительная камера.
- Автоматическая настройка положения горелки на максимальную чувствительность.
- Автоматическая оптимизация потоков горючего газа и окислителя. Авто-коррекция 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≈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).

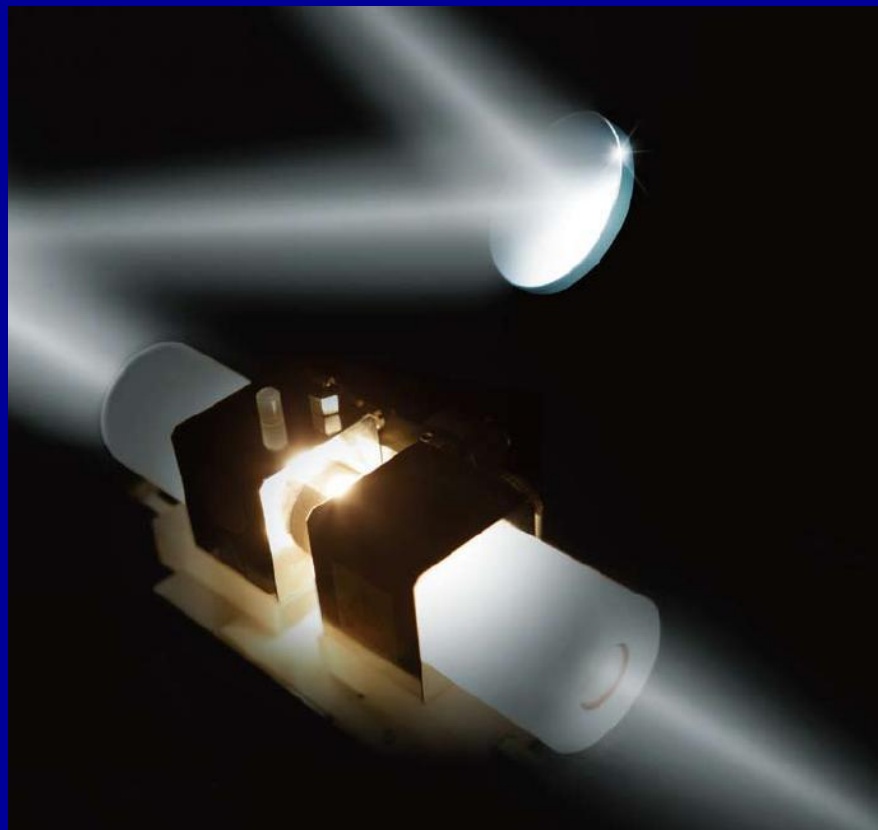
Становится возможным для пламени:

- Автоматическое построение калибровки разбавлением исходного раствора;

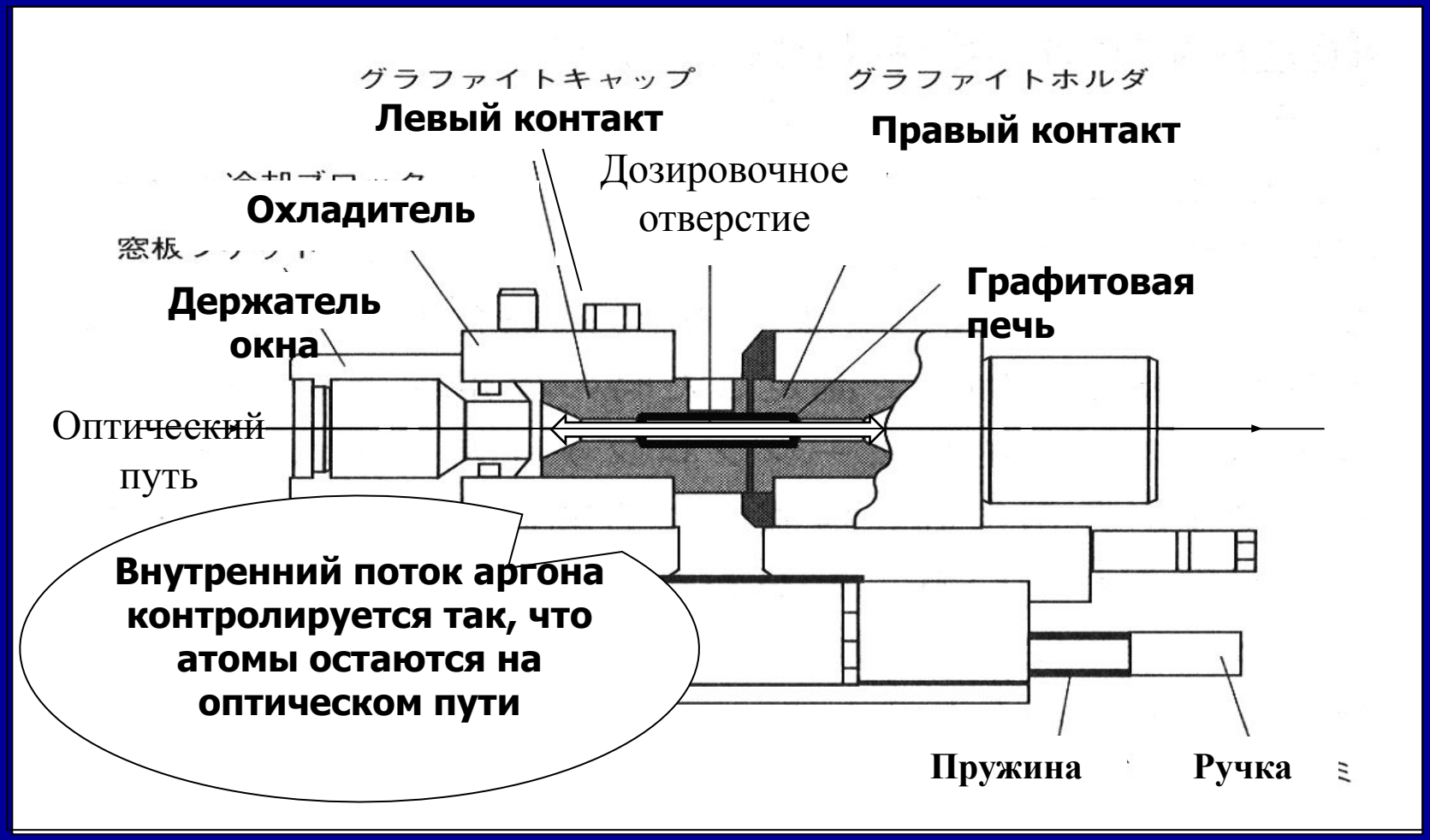
- автоматическое разбавление пробы при выходе за границы линейной калибровки.

Новый электротермический атомизатор GFA-7000

- Продольно нагреваемая профилированная графитовая печь.
- Кюветы: графитовые, с пиропокрытием, с платформой Львова.
- Максимальная температура атомизации 3000^0С 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 → максимальная чувствительность.
- Уникальное время жизни печи. Более 2000 циклов нагрева при определении Cr.
- Оценка и учет степени изношенности графитовой печи перед каждым циклом атомизации → постоянная температура сушки независимо от степени износа печи.
- Встроенная CCD 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 АА-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