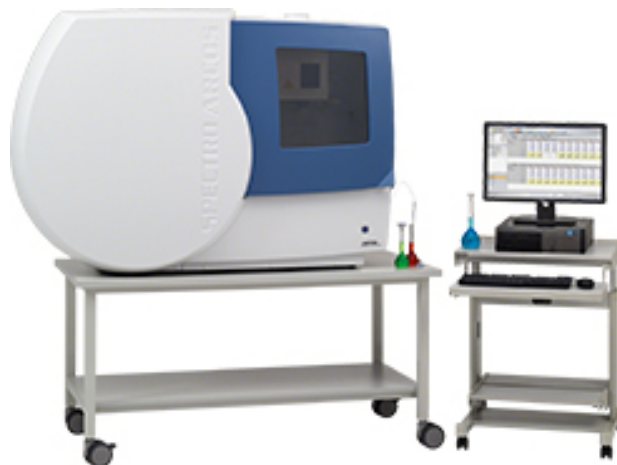


## ICP spektrometr **SPECTRO ARCOS III** jeho přednosti a unikátní vlastnosti



**SPECTRO ARCOS III**

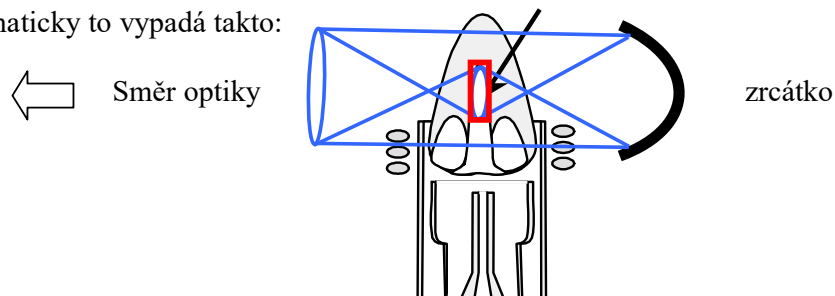
Jedná se o vyjímečný model úspěšného ICP- OES spektrometru, který je nástupcem velice úspěšného původního ICP spektrometru **SPECTRO ARCOS I a II**, jenž se osvědčil zejména při analýze těžkých a komplikovaných matic (*podle sloganu tam kde ostatní končí, my začínáme...*). Je „vlajkovou lodí“ ICP spektrometrů firmy SPECTRO AI, která je součástí nadnárodního koncernu **AMETEK**, jeho tzv. analytickou divizí. Kromě všech klasických možností běžných u ICP-OES obsahuje ARCOS III i modul transient skanu, takže může používat Laser Ablation, ETV, DC arc, a.j. příslušenství.

Při jeho konstrukci se vycházelo z technických zkušeností získaných u předchozích modelů (**CIROS** následně **CIROS VISION** a **ARCOS I a II**) a ze zkušeností z konstrukce našeho nejprodávanějšího spektrometru icp **SPECTRO BLUE** a jeho nástupce **SPECTRO GREEN**, který je „menším bráchou“ **ARCOSu**.

Přístroj se vyrábí jak s axiálním, tak s radiálním snímáním plasmu a nově i v provedení tzv. **MULTI VIEW**, což je systém s kombinací axiálního a radiálního pohledu, který ale na rozdíl od dosud používaných systémů **DUAL VIEW** (ve kterém je vždy jeden pohled zpravidla axiální hlavní a druhý, zpravidla radiální pouze kompromisem a tím i málo účinným) nabízí oba pohledy v plnohodnotné kvalitě, bez kompromisu. Nově se vyrábí i v provedení **DSOI** což je nově patentovaný systém snímání dvojité radiální plasmu. Tento systém zlepšuje detekční limity normální radiální plasmu cca. 2x a systém **EOP** (axiální) cca. 5x.

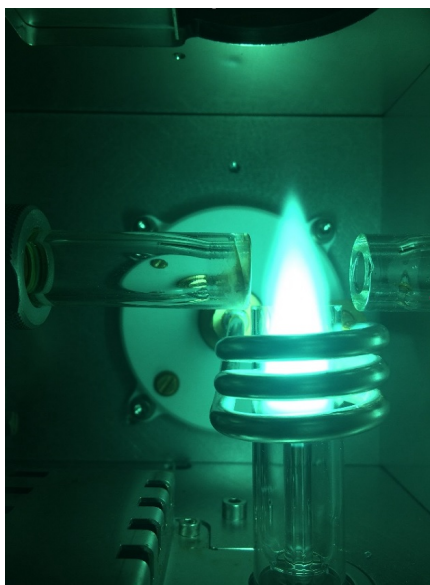
**Dvojité radiální provedení snímání plazmy** ( dále **DSOI**, **D**ual **S**ide **O**n plazma **I**nterfejs), je patentovanou novinkou firmy Spectro AI, která ještě více snižuje limity detekce oproti klasickému radiálnímu pozorování plazmy. Principem je, že světlo se do optiky spektrometru dostává z obou stran plazmy, jak z přední, tak také ze zadní části, odkud je také zrcátkem fokusováno do optiky.

Schematicky to vypadá takto:



Takže, světlo z důležité analytické zóny plazmy (červený obdélník) se do optiky spektrometru násobí 2x a limity detekce (**LOD** jsou většinou až dvojnásobné oproti systému SOP). Na mnoha prvcích se LOD blíží citlivějšímu axiálnímu pozorování při zachování všech vymožeností radiální plazmy, tj. odolnosti na těžké matrice (zasolené roztoky, oleje, paliva), snížené matriční vlivy oproti axiálnímu pozorování.

Ve skutečnosti to pak vypadá takto:

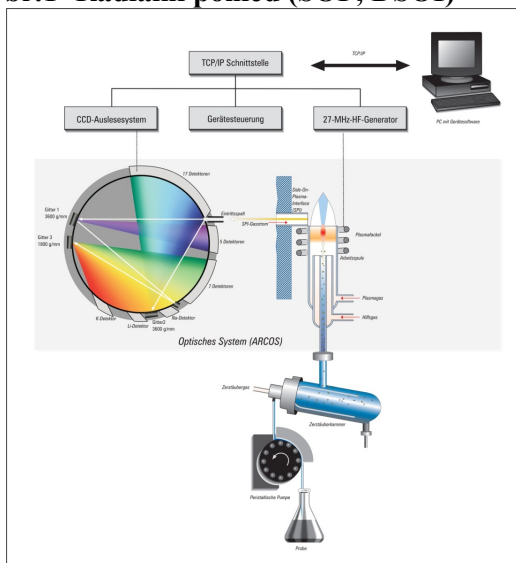


**V systému MULTI VIEW jsou oba pohledy plnohodnotné, spektrometr může být dle aplikace během minuty přestavěn na radiální nebo axiální, takže by se dalo říct, že máte dva přístroje za jednu cenu.**

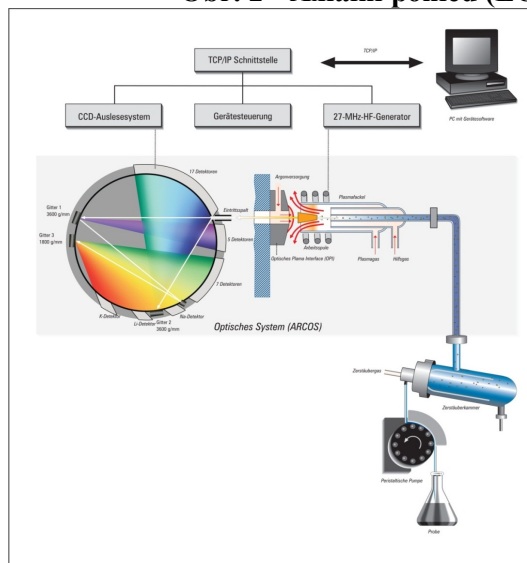
Proto z hlediska analytických aplikací a úkolů není vůbec omezen a může analyzovat veškeré matrice, od lehkých (např. pitné vody) až po velmi těžké/složité (jako jsou organické roztoky, zasolené roztoky až ze solností (TDS) v desítkách procent.

Na následujících obrázcích jsou znázorněny oba výše zmíněné pohledy.

**Obr.1- Radiální pohled (SOP, DSOI)**



**Obr. 2 - Axiální pohled (EOP)**



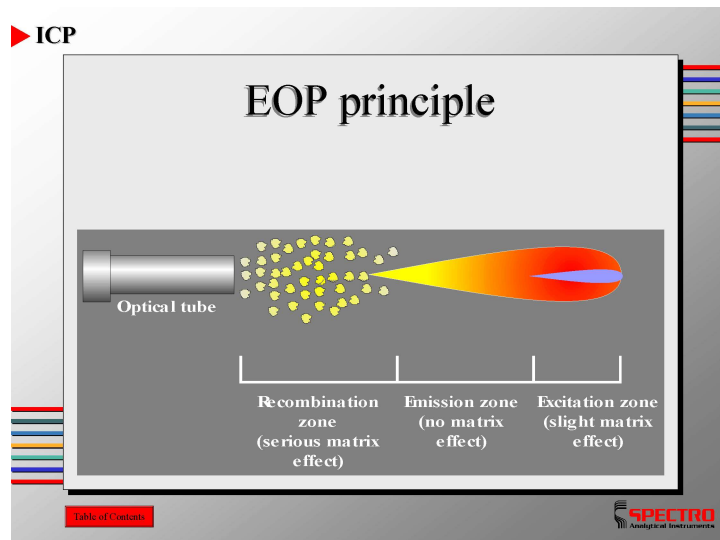
## 1. Nejprve si podrobně vysvětlíme axiální nebo též EOP (End Of Plasma) pohled:

### *Výhody našeho axiálního (EOP) pohledu do plasmu.*

Na následujícím obrázku je znázorněn princip axiálního provedení snímání světla z emisní zóny, která následuje po zóně excitační a hlavně nás zajímá (zde se tvoří signál s informací o prvcích).

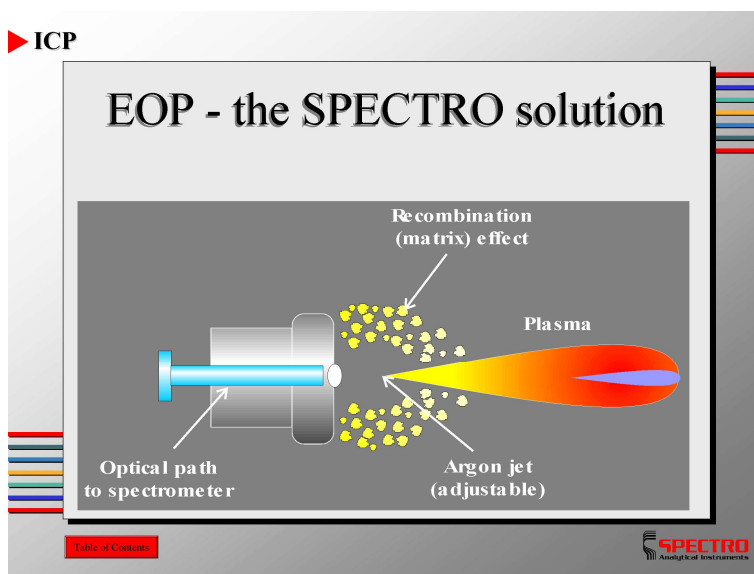
Tomuto snímání informace z excitační zóny vadí rekombinační zóna viditelná na obrázku 3. Ta musí proto odstranit. Dělá se to různými metodami, jejím rozfouknutím, odfouknutím atd, každá z nich však má své nevýhody. Minimálně při takovém způsobu odstranění rekombinační zóny se **musí** používat pro některé důležité prvky v těžkých maticích tzv. systém DUALVIEW což je kompromisní řešení a zároveň se podstatně zvyšuje spotřeba argonu jako nosného média.

**Obr. 3 - Klasický systém**

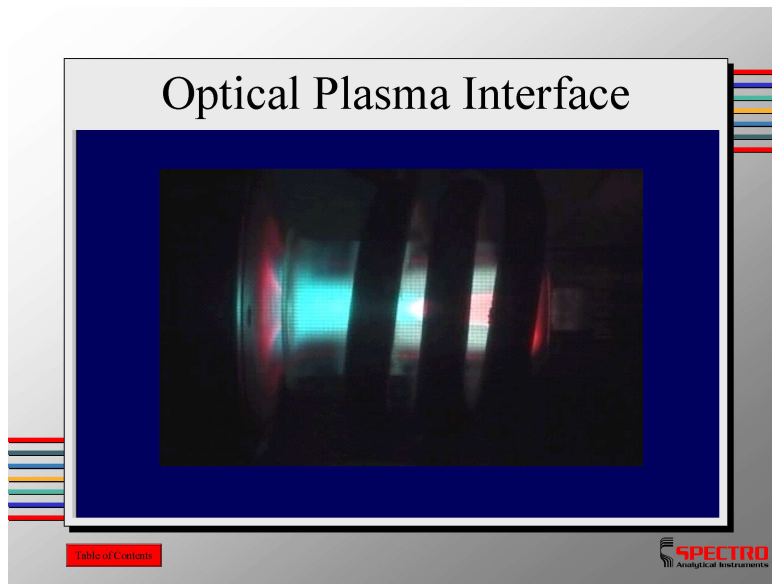


Jedním z lepších způsobů jak se rekombinační zóny zbavit, je patentovaný princip firmy Spectro uvedený na obr. 4. Pozorovací a snímací element je vnořen přímo do plazmy, čímž se dostane rekombinační zóna mimo snímanou oblast a pohled je bez kompromisů. Toto je i patrné na obr. 2. Takže dostaneme axiální pohled, který je schopen měřit i relativně těžké matrice oproti konkurenčním přístrojům, které tento způsob odstranění rekombinační zóny nepoužívají.

**Obr. 4 - Patentové řešení firmy SPECTRO**

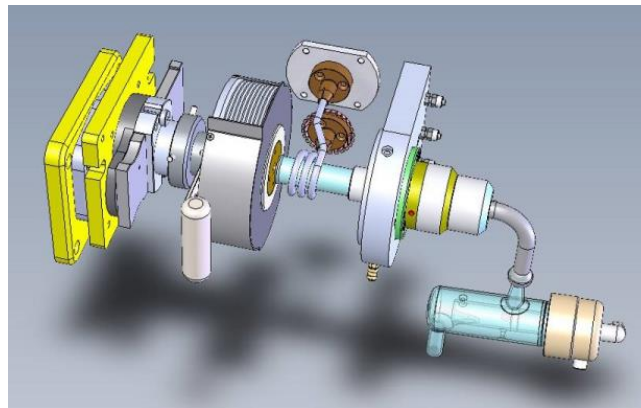


**Obr. 5 - Takto to pak vypadá ve skutečnosti, tzv. OPI (Optical Plasma Interface)**



Vnášecí systém vzorku má speciální konstrukci chlazenou pouze vzduchem, nepotřebujeme tedy vodní chlazení, což přináší podstatné úspory při nákupu přístroje a odpadají náklady na údržbu a servis chlazení.

**Obr 6 - Vnášecí systém ve skutečném provedení, snímací element je chlazen vzduchem.**

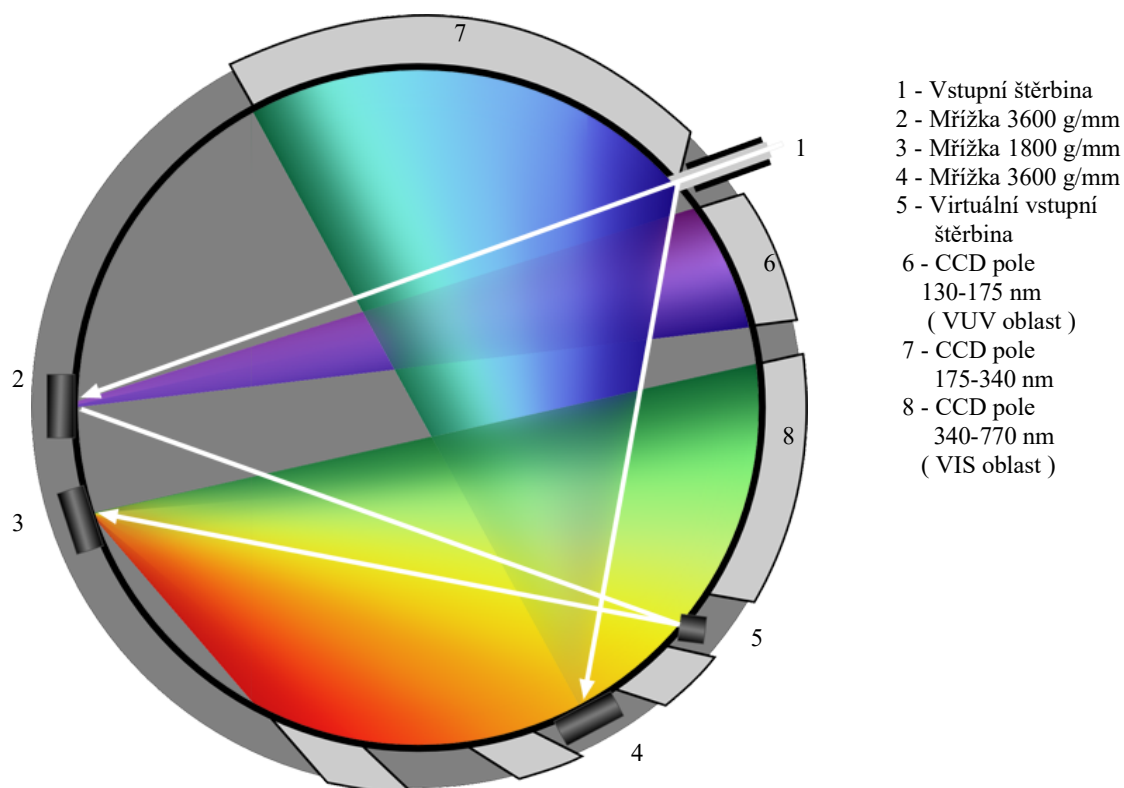


**2. Další důležitá součást přístroje, optický systém.**

***Optika ARCOSU je systém PASCHEN-RUNGE,  
což přináší oproti systému ECHELLE tyto výhody:***

1. Používá se pouze první řád spektra (nejsilnější signál, velmi velká tepelná stálost, dobrá a rovnoměrná rozlišitelnost volená tak, aby umožňovala bez kompromisu „měřit“ všechny čáry v oblasti 130-770 nm, měření píku prvku, který nás zajímá a jeho pozadí.
2. Optika je velmi robustní, ve které je umístěno jen minimální množství možných odrazných ploch (zrcátka, hranoly apod.), které se podílejí na vzniku nežádoucího rozptýleného světla!!! K dispozici jsou veškeré existující čáry, jež se ve spektru v daném vlnovém rozsahu nacházejí!!!
3. Optika je jednoduchá a fixní, bez toho, že by paprsek světla musel procházet různými prostředími a odrážet se od pohyblivých zrcadel, hranolů apod., které užitečný signál zeslabují a podílejí se na horší stabilitě což je nevýhoda ECHELLE systémů.  
***Silný signál a možnost měřit okamžitě bez úprav v daleké UV oblasti (od 130nm), dobrá údržba jsou významné výhody této optiky.***
4. Spektrometr může plně pokrývat celý rozsah od 130 –770nm, kde se nacházejí emisní čáry i takových prvků jako jsou **halogeny (Cl, J, Br)** a další čáry prvků neovlivněné maticí roztoku. Optické rozlišení je stále <8pm, pixelové <3pm.
5. Měření je rychlé, simultánní a v celém rozsahu. Bez limitace počtu čar nebo prvků.
6. **Umožňuje měření (jako option) a zpracování transientního signálu (závislost intenzity na čase) pro libovolný počet čar a prvků. Díky tomu je přístroj vhodný pro spojení se vstupním vnášecím zařízením pro rychlé děje jako je laserová ablace, ETV, kapalinová chromatografie, DC arc apod.!**
7. Snímání je provedeno až 32 CMOS prvky, z nichž každých 8 má svůj vyhodnocovací a řídicí procesor (velká rychlost měření a tím úspora argonu atd.). Sken celého spektra je hotov za tři sekundy! Klasické kvantitativní měření (3 opakování a průměr včetně doby vnášení vzorků a proplachu) trvá 140 sekund. Garance bezporuchovosti CMOS prvků.
8. I v případě poruchy jednoho z CMOS prvku by tak na rozdíl od optiky ECHELLE byla po dobu opravy mimo provoz jen 1/32 spektra a spektrometr může dále pracovat.
9. Termostatování optiky je na +15 stupňů Celsia, takže nedochází k namrzání a podobným jevům na detektoru. Detektor není potřeba „ofoukávat“ dalším proudem argonu.

Obr. 7 - Schématické znázornění spektrometru



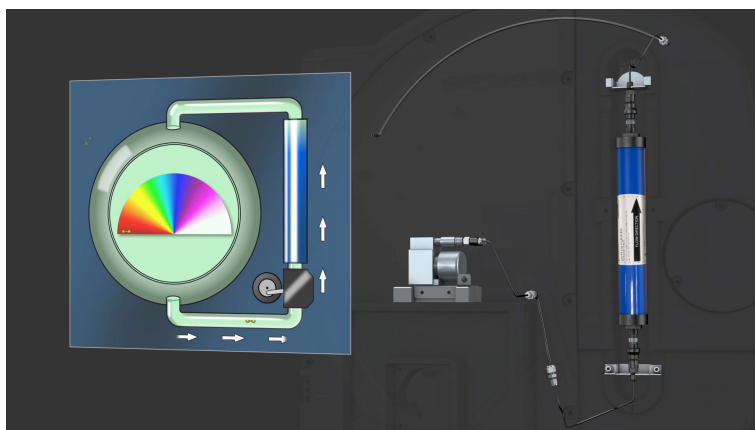
Celý analytický rozsah vlnových délek je rozdělen do tří částí, tak zajištěno velmi „dobré“ a hlavně oproti systémům ECHELLE rovnoměrné optické i pixelové rozlišení. Optika nemá žádné pohyblivé prvky ani systém zrcátek apod. Proto je zaručeno velmi nízké „rozptýlené“ světlo, z toho pak vyplývá nízké pozadí šumu a velký poměr signál/šum.

Zahrnuje v sobě tři mřížky 2 x 3600, 1 x 1800 vr/mm (tři spektrometry v jednom).

Výsledkem takové optiky je možnost měřit od 130 nm. V oblasti 130-170 nm se nacházejí čáry, které jsou nezávislé na matici a umožňují měřit i složité matrice a navíc, jak už bylo zmíněno výše, i prvky, které začínají být z hlediska životního prostředí velmi zajímavé (Cl, Br, I, N, O atd.)

Přitom optika je uzavřená a kontinuálně proplachovaná uzavřeným systémem, což představuje další významnou úsporu „plynu“ neboť **neztrácíte velkou část drahého argonu na její proplach.**

**Obr. 8. - Uzavřený systém proplachování spektrometru ve skutečnosti.**



Čistící patrona má garantovanou životnost dva roky, je lehce vyměnitelná a oproti proplachovanému systému jsou náklady takového řešení desetinné!

### **3. Další důležitá součást přístroje, generátor plazmy.**

***Generátor plazmy je velmi robustní, plynule nastavitelný v rozsahu 800-2000 W***

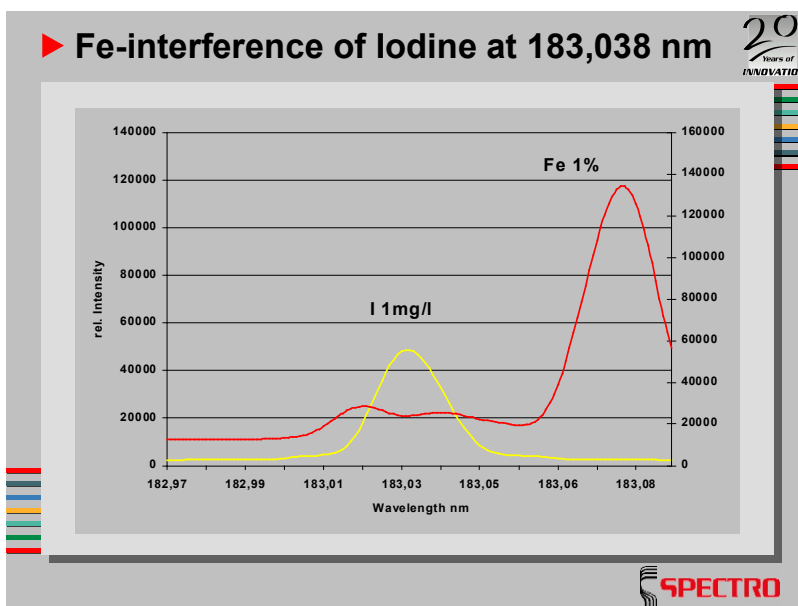
1. Je plně polovodičový, velmi robustní a stabilní. Plné stability potřebné k měření je dosaženo (i s rezervou) do 5 minut! což představuje další úsporu plynu Ar.
2. V pohotovostním režimu, kdy nechcete úplně vypínat plasmu, pracuje na výkonu 800 W, úměrně tomuto výkonu klesne i spotřeba Ar na tvorbu plazmy.
3. Generátor přenáší nejvyšší výkon do plazmy, jaký je dnes dostupný s testovaným rozsahem 500 až 2000 W. V kombinaci s exkluzivní optikou tyto skutečné rezervy výkonu umožňují dříve nemožné analýzy při maximálním zatížení plazmy. Může například analyzovat velmi těkavé látky např. benzín, toluen, xylen při pokojové teplotě bez použití chlazené zmlžovací komory.
4. Celý generátor je chlazený opět jen vzduchem, takže nepotřebujete systém chlazení vodou, čerpadla, chladič atd.



## 4. Proč používat rozsah od 130nm? Čáry ve VUV oblasti nejsou ovlivněny maticí.

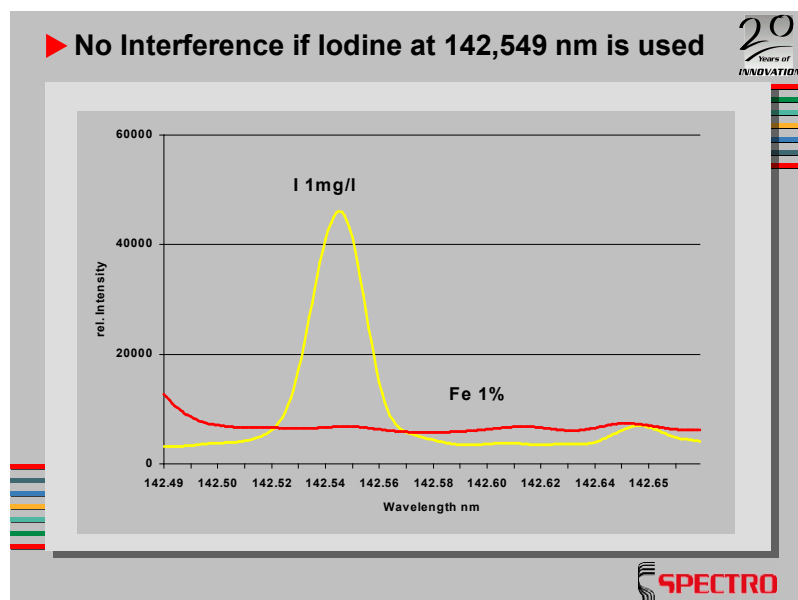
Zde je uveden typický příklad, kdy jód na čáře 183,038 nm (žlutý průběh) je silně ovlivněn maticí, v tomto případě Fe (červený průběh).

Obr.9 – Typická interference železem na čáře jódu 183,038 nm



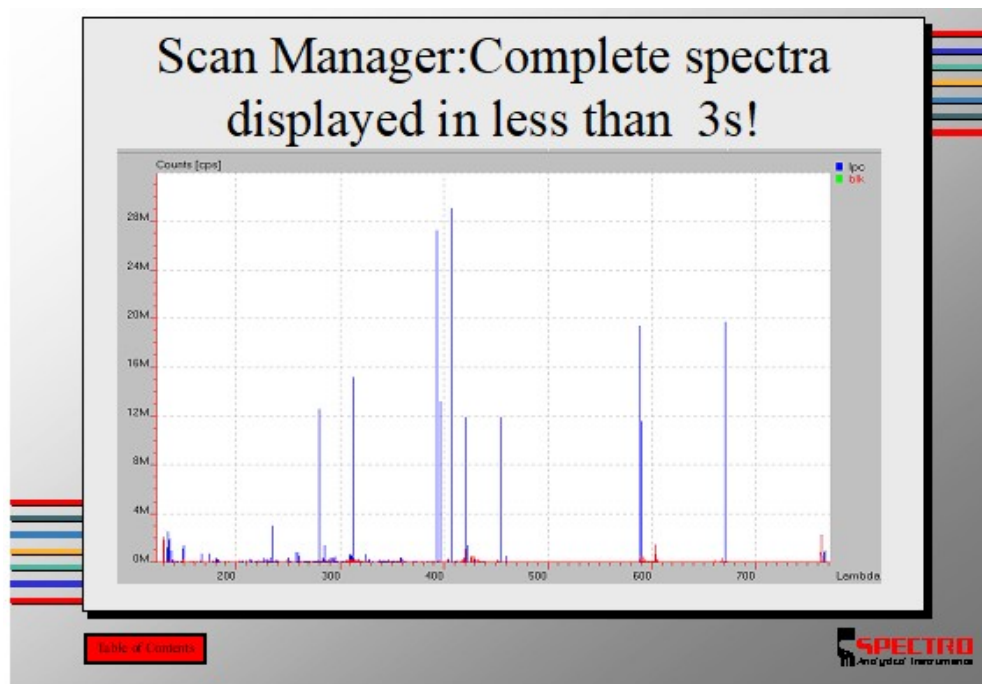
V našem případě ale můžeme použít čáru 142,549 nm, která je k dispozici a jak bylo uvedeno výše, na matici nezávislá a umožňuje pohodlné měření. Podobných případů je celá řada.

Obr.10 – Čára Jódu neovlivněná 1% Fe v roztoku



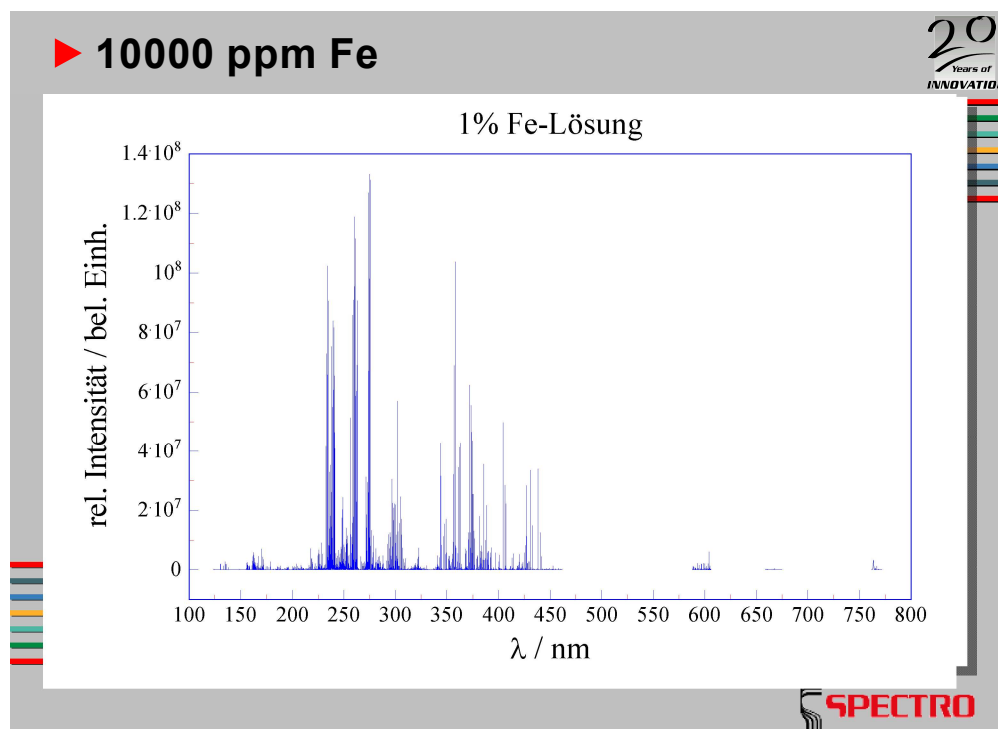
Přístroj je velice rychlý, je schopen změřit celé spektrum za 3 sekundy, takže je pak možno si již v klidu po vypnutí plazmy (bez spotřeby argonu) s měřením pohrát a vybrat nejvhodnější čáry apod. Protože zobrazení je simultánní, je vždy vidět všechny čáry a prvky včetně těch, jejichž přítomnost jsme nepředpokládali a rovněž je vyhodnotit. Spektrální rozsah přístroje je volen tak, aby zahrnoval veškeré používané čáry v ICP OES technice, bez kompromisu!

**Obr.11- Záznam celého simultánního spektra 130-770 nm**



Matriční prvky a silné matrice ovlivňují tradiční měření zejména na čarách a prvcích nad 200 nm (viz. jako příklad čáry Fe), zatímco pod 200 nm nikoliv. Proto oblast 130-200 nm je vhodná i pro těžké matrice. To samozřejmě neznamená, že čáry nad 200 nm jsou nepoužitelné (pro čisté roztoky), ale v případě složitějších matic vzorků je potřeba volit různé korekce.

**Obr.12 - Maticí neovlivněné čáry v rozsahu 130- 200nm, nad 200 nm zřetelné intenzivní čáry Fe.**



Každou čáru lze samozřejmě zobrazit tak, jako na obrázcích 9 a 10, rozlišení je voleno tak, aby se s čarami dalo pohodlně pracovat. Zároveň dokladuje, že i v případě velmi koncentrovaných roztoků ( pro ICP) nedochází k tzv. blooming efektu, který může být problémem pro jiné optické konstrukce než Paschen – Runge.

## 5. Možné příslušenství k ICP přístroji SPECTRO ARCOS III

Jak už jsme se zmínili výše, díky tomu, že SW přístroje „umí“ měřit i transientní skeny (což je závislost intenzity na čase) jsme schopni analytické možnosti přístroje rozšířit o mnoho dalších vstupních jednotek:

Např.:

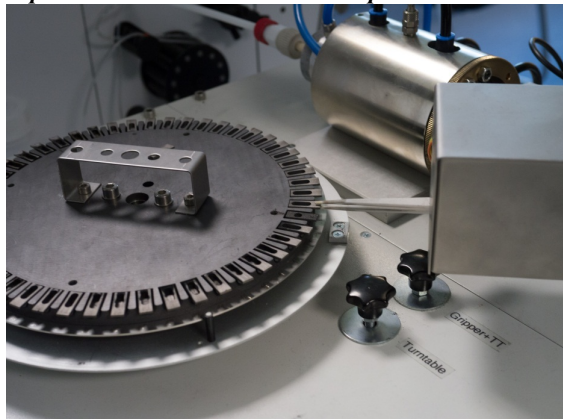
### ETV

I když jsou primárně přístroje ICP určeny k roztokové analýze, umožňují technické parametry a SW přístroje SPECTRO ARCOS III rovněž pohodlnou analýzu prvků i jejich kvantifikaci v pevných vzorcích (půdy, horniny, kovy, organické materiály a.j.) bez nutnosti složité přípravy vzorků, jejich rozpouštění, mineralizace apod.

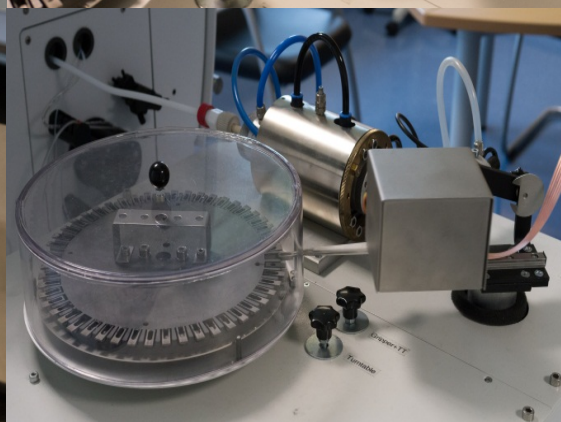
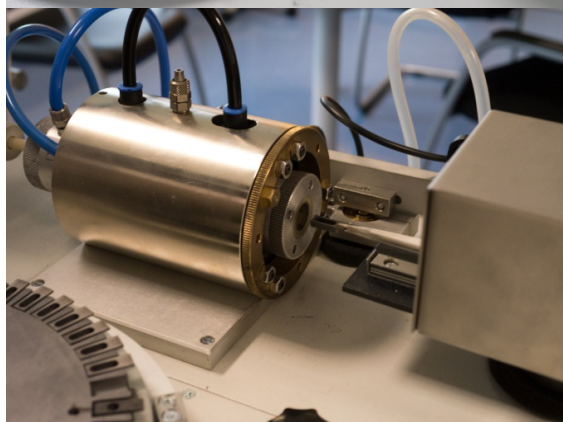
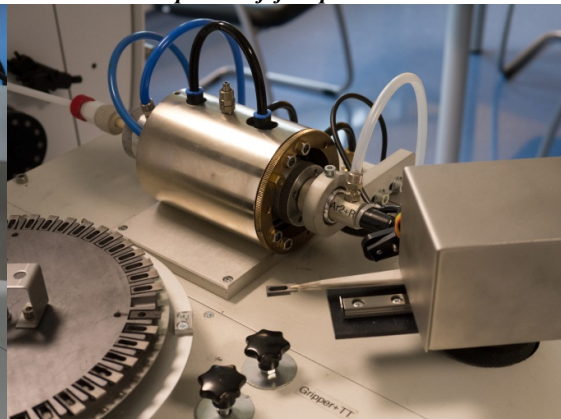
Za tímto účelem nabízíme jako příslušenství přístroj pro elektrotermickou vaporizaci ETV (Electro Thermal Vaporization). Viz. obrázky níže...

Obr. 13 - ETV jako příslušenství k ICP ARCOS

a/ pinzeta odebrává vzorek z autosampleru na 50 vzorků



b/ přenáší jej do pece



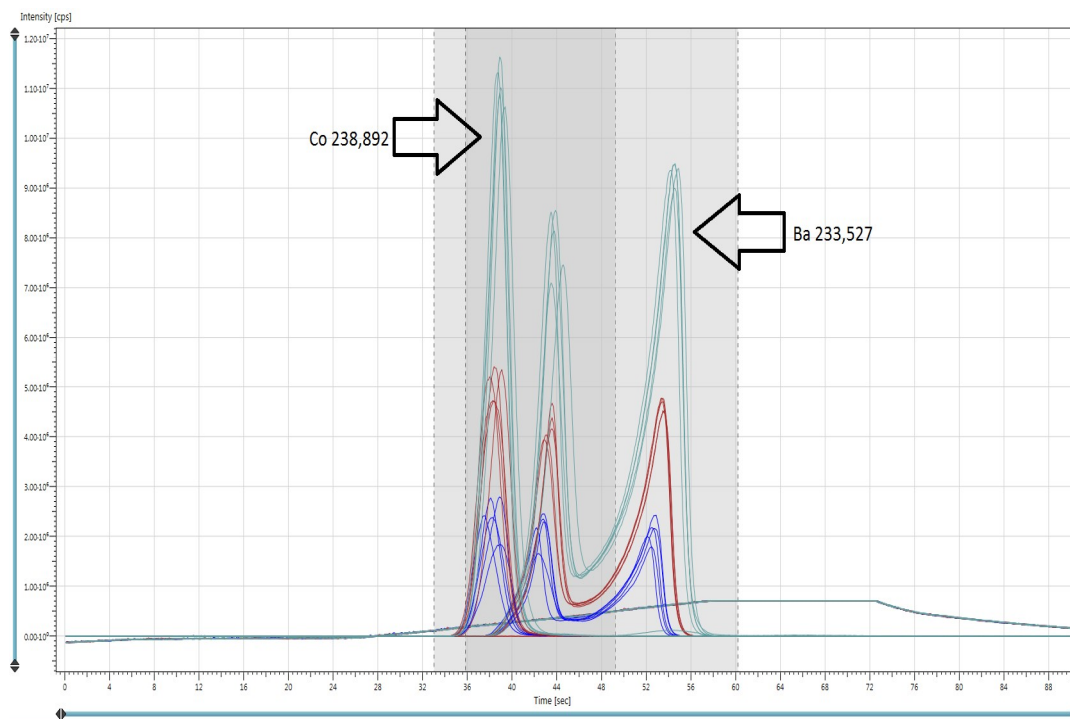
*c/ pec je otevřená a vzorek vkládán do ní*

*d/ po evaporaci je vzorek vložen zpět do autosampleru*

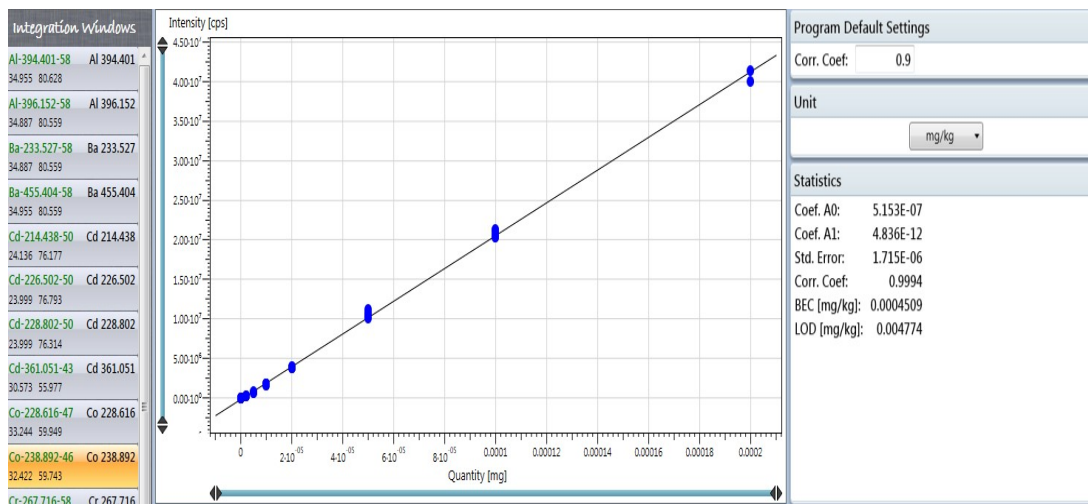
Podmínkou je, aby přístroj ICP OES umožňoval plnohodnotné měření a zpracování tranzientního signálu, což ARCOS umožňuje!

Jedná se o měření závislosti intenzity signálu jednotlivých čar na čase. V průběhu času se signál nemění rovnoměrně, ale v určitých okamžicích se na záznamu objevují maxima podle toho, jak rychle se daný prvek uvolní z pevného vzorku a po vypaření vstoupí ve formě aerosolu do plasmatu. Výsledkem pak je záznam v tomto případě např. intenzit čar barya a kobaltu (viz obr.14). Na základě měření standardů, pak může být vytvořen kalibrační model pro stanovení obsahů prvků ve vzorcích (příklad na obr. 15), přičemž množství analytu odpovídá integrované ploše pod záznamem příslušné intenzity.

**Obr. 14 – Záznam tranzientních skanů čar Ba 233,527 nm a Co 238,892 nm v SW ICP při měření kalibračních vzorků pomocí ETV**



**Obr. 15 - Příklad kalibrační závislosti pro Co 238,892 nm**



Je vidět, že kalibrace mají korelační koeficient lepší než 0,999. Takto může být změřen libovolný počet prvků a čar, přitom měření trvá jen několik minut, s minimální přípravou vzorků (homogenizace, navážení/napipetování, popř. vysušení)!

Plochá křivka, která je vidět ve spodní části obr. 14, je záznam průběhu teploty v peci v závislosti na čase synchronizovaný se záznamem intenzit analytů. Teplotní režim pece se dá automaticky nastavovat podle charakteru vzorků tak, aby se dosáhlo optimálního vylučování analytů při současném vyloučení nebo minimalizaci vlivů matrice.

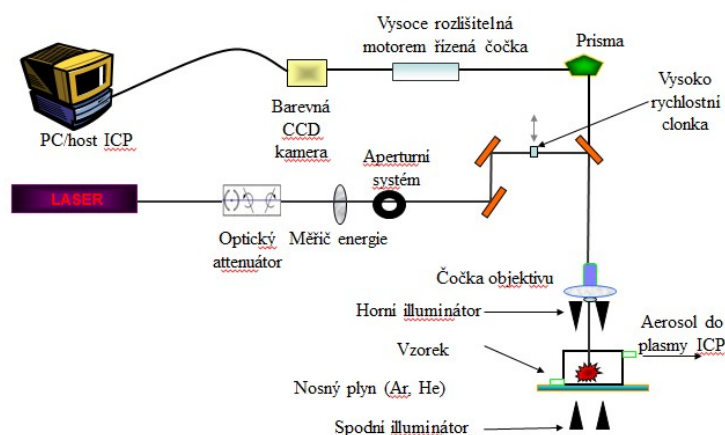
## Kapalinový chromatograf

Dalším možným doplňkem je připojení kapalinového chromatografu k přístroji ICP ARCOS III. Touto sestavou je potom možné měřit speciace, např.  $\text{Cr}^{+3}$  a  $\text{Cr}^{+6}$  nebo jakékoliv speciace jiných prvků.

## Laserová ablace (LA)

Jinou alternativou je použití laserové ablace v kombinaci s přístroji ICP-spektrometrem ARCOS. Tato metoda umožňuje pomocí laseru odpařovat částičky vzorků, pomocí nosného plynu vnášet aerosol do plazmy a vzorek analyzovat z pevné fáze. Zároveň je možné provádět mapování povrchu.

**Obr. 16 - Princip laserové ablace**

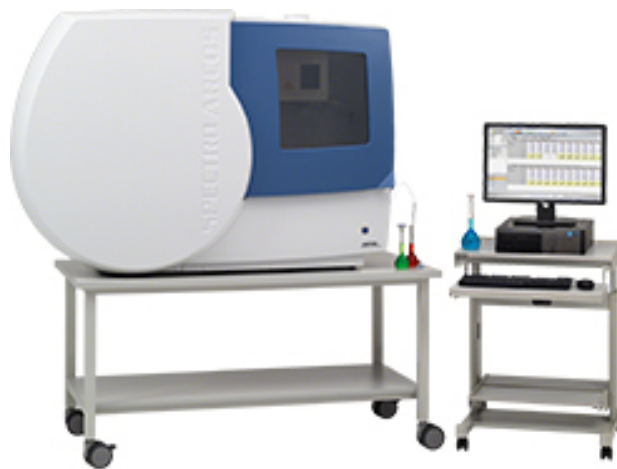




## Shrnutí výhod představeného řešení přístroje ICP OES:

1. Není nutné dodatečné výkonné vodní chlazení generátoru spektrometru. Přístroj je chlazen vzduchem.
2. Možnost volby všech emisních čar v rozsahu 130-770 nm. Přitom optické rozlišení je v hlavní oblasti (do 340 nm) konstantní <8 pm, pixelové <3 pm.
3. Čáry oblasti 130-160 nm vhodné vhodné pro měření složitých matic a halogenů (Cl, Br, I)
4. Velká rychlost přístroje, čímž je dána úspora provozních médií (argonu, měřených vzorků, atd.)
5. Záznam celého spektra a možnost dodatečného zpracování dalších prvků bez nutnosti opětovného měření vzorků. Možnost opětovné rekalkulace výsledků.
6. SW-simultánní práce s přístrojem. Jeden pracovník může měřit u přístroje, další vyhodnocovat, resp. vytvářet nové metody na jiném počítači (např. ve své kanceláři).
7. Možnost on-line servisních zásahů ze vzdáleného servisního střediska.
8. Bezúdržbová optika, uzavřená a naplněná Ar, není nutný kontinuální proplach ani vakuování optiky, což přináší podstatné snížení provozních nákladů.
9. Přístroj využívá volně běžící VF generátor 27 MHz, což umožňuje volně přeladování frekvence při měnění se maticí. Plasma je robustní, stabilní, přístroj velmi dobře startuje, výkon je nastavitelný softwarově.
10. Stabilizování přístroje po zapnutí plasmy je cca. 5 min.

Obr. 16 - Pohled na přístroj tak jak je dodáván tzn. včetně výpočetního systému a standardního vnášecího systému.



### Dodává se v těchto verzích:

1. S radiálním pohledem **SOP** do plasmy, rozsah 160–770 nm
2. S axiálním pohledem **EOP** do plasmy, rozsah 160–770 nm
3. S dvojitým radiálním pohledem **DSOI** do plasmy 160–770 nm
4. S oběma pohledy do plasmy, plně radiálním i plně axiálním tzv. **MultiView**, rozsah 160–770 nm.
5. Možnost rozšíření optického rozsahu od 130 nm