

Anleitung zur Fehlersuche und Wartung bei der AAS

Tipps, Tricks und Empfehlungen zur Optimierung der Leistung von Atomabsorptionsgeräten und zur Sicherstellung robuster und zuverlässiger SOPs für die Gerätewartung.



Autor

Eric Vanclay,
Produktmarketingleiter
für Spektroskopie-
Verbrauchsmaterialien,
Agilent Technologies,
Australien

Einführung

Dieser Artikel enthält praktische Tipps und Tricks zur Erleichterung der Instandhaltung und Wartung von Geräten für die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und zur Verbesserung der Analysen sowie Empfehlungen zur Unterstützung bei der Fehlersuche und Wartung. Vielleicht sind einige dieser Tipps bereits bekannt. Es werden in diesem Artikel aber auch einige neue Ideen in Bezug auf Wartungstipps oder Richtlinien zur Fehlersuche vorgestellt, mit denen sich die Leistung von Geräten und Anwendungen oder die Benutzerfreundlichkeit verbessern lassen.

Agilent Technologies gab eine unabhängige Umfrage unter Laborleitern aus verschiedenen Marktsegmenten in Auftrag. Das Hauptziel der Umfrage bestand darin herauszufinden, welches die dringlichsten Anliegen der Laborleiter waren. Die Umfrage wurde von Frost & Sullivan anhand eines 30-minütigen Online-Fragebogens in 4 Ländern durchgeführt: Deutschland, UK, den USA und China. Insgesamt wurden 700 Personen befragt, die sich in Erfahrung, Unternehmensgröße, Rolle und Hauptfunktion unterschieden.

Die Herausforderungen, mit denen Labormanager konfrontiert sind, hängen in erster Linie mit der Instandhaltung von Geräten und der zunehmenden Komplexität der Testanforderungen zusammen. Etwas mehr als die Hälfte der Laboratorien verarbeitet 500 bis 1000 Proben pro Woche, und 45 % der Umfrageteilnehmer gaben an, unter dem Druck zu stehen, den Probendurchsatz über die derzeitige Kapazität hinaus zu erhöhen. Die Produktivität wird weitgehend durch die für die Probenvorbereitung benötigte Zeit, die Ausfallzeiten von Geräten aufgrund geplanter Wartungsarbeiten oder ungeplante Ausfallzeiten sowie den Methodentransfer/die Validierung neuer Instrumente begrenzt. Bei der Frage nach den Hauptursachen für ungeplante Ausfallzeiten nannten die Befragten Probleme mit der Probenvorbereitung (78 %), Geräteausfall (64 %) und Bediener-/Technikerfehler (45 %). Interessanterweise ergab die Umfrage, dass 1 von 5 Befragten das Platzangebot im Labor als problematisch erachtete, wobei 75 % der Ansicht waren, dass platzsparende Geräte dazu beitragen können, dieses Problem zu lösen.

Hohlkathodenlampen

Hohlkathoden(HK)-Lampen von Agilent sind kodiert und unkodiert erhältlich. Kodierte Lampen haben zusätzliche Stifte an der Basis, an denen das Gerät erkennen kann, für welches Element die Lampe bestimmt ist. Das bedeutet, dass das Gerät die Lampe lokalisieren und automatisch starten kann, auch wenn sie im Gerät falsch positioniert wurde. Unkodierte Lampen bieten das beste Preis-Leistungsverhältnis und sind mit allen AAS-Systemen von Agilent und mit den meisten AAS-Systemen anderer Hersteller (außer von PerkinElmer und Shimadzu) kompatibel. Für noch mehr Empfindlichkeit und niedrigere Nachweisgrenzen sind von Agilent außerdem verschiedene Lampen mit hoher Intensität und verstärkter Entladung erhältlich, die UltrAA-Lampen. Diese UltrAA-Lampen verwenden den Standardlampenstrom mit einer zusätzlichen Entladungsstrecke in der Lampe, um die Emissionsintensität zu steigern.

Die Boost-Entladung wird von einer sekundären Steuereinheit (entweder in das Gerät eingebaut oder als externes Modul) gesteuert. UltrAA-Lampen von Agilent sind hochintensive Hohlkathodenlampen mit verstärkter Entladung, die herkömmliche Lampen für AAS-Bestimmungen ersetzen können. Sie senken die Nachweisgrenzen der meisten anspruchsvollen Flammen-, Ofen- und Kaltdampf-AAS-Anwendungen und bieten folgende Vorteile:

- Steigerung der Empfindlichkeit um bis zu 30 % im Vergleich zu HK-Standardlampen
- Erweiterter Kalibrierungsbereich ohne Einbußen bei der analytischen Präzision
- Längere Betriebsdauer der Lampen (über 8000 mAh)
- Einfachere Bedienung nach dem Plug-and-Play-Prinzip

Zeeman AAS-Systeme von Agilent sind mit einem integrierten (werkseitig eingebauten) Steuermodul erhältlich. Andere AAS-Systeme von Agilent können entsprechend aufgerüstet werden, sodass Kompatibilität auf breiter Ebene gewährleistet ist. Die Produktreihe der hochintensiven UltrAA-Lampen sind zur Verwendung mit allen AAS-Geräten von Agilent geeignet. Wer auf hervorragende kosteneffektive Leistung auch bei komplexen Applikationen Wert legt, sollte sich daher für hochintensive UltrAA-Lampen entscheiden. Agilent UltrAA-Lampen setzen bei schwierigsten AAS-Anwendungen die Nachweisgrenzen herab.

Agilent verfügt außerdem über ein umfangreiches Angebot an kodierten 50-mm-Lampen, die mit allen PerkinElmer AAS-Systemen kompatibel sind. Sie zeichnen sich durch einen wirtschaftlichen Betrieb aus und bieten eine mit PerkinElmer Lumina-Originallampen vergleichbare Leistung.

Agilent Lampen bieten zahlreiche Vorteile bei der Atomabsorption. Erstens zeichnen sie sich durch optimale Leistungsfähigkeit aus – die Kombination aus proprietärer Zusammensetzung der Kathode mit einem einzigartigen Lampenherstellungsverfahren stellt eine gute Intensität und Empfindlichkeit sowie geringes Rauschen und einen langfristig stabilen Betrieb sicher. Zweitens sind die Lampen durch die proprietäre Zusammensetzung der Kathode und die optimale Gasbefüllung in der Lampe für eine sehr lange Betriebsdauer ausgelegt. Die Betriebsdauer von Lampen von Agilent liegt in der Regel bei über 5000 Milliamperestunden (mAh). Damit verringern sich die Betriebskosten und lampenbedingte Ausfallzeiten. Ein dritter Vorzug ist die bessere Stabilität. Agilent Lampen sind vorkonditioniert und daher nach dem Auspacken sofort einsatzbereit. Dies steigert die Produktivität und kann die Geräteleistung optimieren, weil die Konditionierung der Lampe zu Beginn der Inbetriebnahme entfällt. Agilent Lampen bieten ferner eine bessere spektrale Reinheit. Aufgrund des speziellen Lampenherstellungsverfahrens verfügen sie über einen speziellen schwarzen „Getter“-Fleck (siehe Abbildung 1). Dieser Fleck besteht aus einer dünnen Schicht von aktiviertem Zirkonium und trägt dazu bei, Verunreinigungen, die während des Betriebs möglicherweise in der Lampe vorhanden sind, zu absorbieren. Dadurch wird die spektrale Reinheit während der gesamten Lebensdauer der Lampe verbessert. Schließlich darf auch das Argument Qualität nicht außer Acht gelassen werden – Lampen von Agilent werden in einer ISO-9001-zertifizierten Umgebung und in bewährten Herstellungsschritten von Hand gefertigt. Vor dem Versand wird jede Lampe analytisch getestet, um sicherzustellen, dass sie die strengen Standards von Agilent für Intensität, Rauschen und Stabilität erfüllt. Die Testgeräte werden regelmäßig kalibriert.

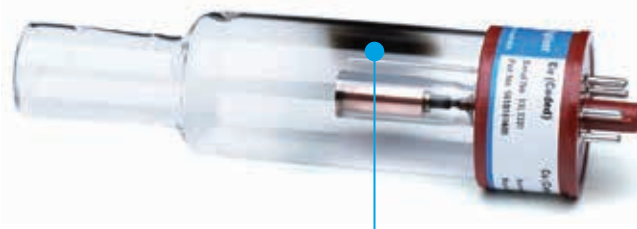


Abbildung 1: Charakteristischer schwarzer „Getter“-Fleck infolge der speziellen Lampenherstellung. Mitunter ergeben sich auch während der Lampenherstellung Ablagerungen von Kathodenmaterial.

Leistung

Die Leistung von HK-Lampen von Agilent zeigt sich in einer vergleichenden Analyse, die unter folgendem Link zu finden ist www.agilent.com/cs/library/competitiveanalysis/public/5991-5023DEE_Hollow_Cathode_Lamps_WhitePaper.pdf. Lampen, die übermäßig lange Stabilisierungszeiten erfordern, oder Lampen, die nie ein stabiles Gleichgewicht erreichen, können ein Problem für Analytiker darstellen. Eine Drift der Lampenintensität nach dem Beginn einer Analyse kann das analytische Signal verändern und zu erheblichen Fehlern führen. Dies ist insbesondere bei Messungen im Spurenbereich kritisch, wo die Drift sogar größer sein kann als die Extinktion der Probe.

Abbildung 2 zeigt die Kurzzeitstabilität von Selen(Se)-Lampen, wobei die Lampe von Agilent (hellblau) im Vergleich zu Lampen von Mitbewerbern dargestellt ist. Diese Stabilitätskurve wird nach einer 10-minütigen Aufwärmzeit gemessen. Während die meisten Lampen ausreichend stabil waren, schien sich die durch die orangefarbene Kurve dargestellte Lampe nicht zu stabilisieren. Außerdem ist die Langzeitstabilität auf der Grundlage der gemessenen Extinktion eines Kalibrierungsstandards bei einer Konzentration von 120 ppm gezeigt. Die durchgezogenen roten Linien zeigen die Grenzen $\pm 5\%$ Variation des erwarteten Ergebnisses an. Die Agilent Lampe (hellblau) wies bei allen Messungen in diesem einstündigen Zeitraum die beste Gesamtstabilität mit einer Genauigkeit von durchschnittlich $< 1\%$ relativer Standardabweichung (RSD) auf. Beim schlechtesten Ergebnis betrug die Präzision $> 3\%$ RSD.

Das Diagramm darunter zeigt die Betriebsdauer der Selen(Se)-Lampen und der Blei(Pb)-Lampen. Die Lampe von Agilent (blau) lieferte die längste Lebensdauer für diese beiden Elemente, d. h. weit über dem 4-fachen Wert des nächstgelegenen Konkurrenten für die Lampe für Selen und rund 20 % länger als der des nächstgelegenen Konkurrenten für die Lampe für Blei.

In Abbildung 3 ist ein Vergleich der Kalibrierungskurven für Blei (Pb) bei 217,0 nm gezeigt. Die Lampe von Agilent zeichnet sich durch gute Empfindlichkeit aus, die mit der Leistung der SGM-Lampe vergleichbar war. Gezeigt ist auch ein Vergleich von Kalibrierungskurven für Cadmium (Cd) bei 228,8 nm. Die Lampe von Agilent liefert die beste Empfindlichkeit und Linearität. Es wurden darüber hinaus die instrumentellen Nachweisgrenzen für diese beiden Elemente verglichen. In jedem Fall bot die Lampe von Agilent die beste (d. h. die niedrigste) Nachweisgrenze und war signifikant besser als die billigeren Lampen der Mitbewerber.

In der Studie wurde auch die Leistung/Lebensdauer der Agilent Lampen im Vergleich zu Arsen(As)-, Cadmium(Cd)-, Gold(Au)-, Kupfer(Cu)- und Natrium(Na)-Lampen anderer wichtiger Mitanbieter untersucht. Die Lampen von Agilent haben die längste Lebensdauer für jedes dieser Elemente, weit über dem 2,5-fachen Wert des nächstgelegenen Konkurrenten für die Lampe für die meisten Elemente und rund 25 % länger als der des nächstgelegenen Konkurrenten für die Lampe für Natrium.

Es gibt verschiedene Irrmeinungen hinsichtlich der Verwendung von Multi-Element-Lampen mit der AAS-Technik. Zum Beispiel glauben viele Benutzer, dass Multi-Element-Lampen eine kürzere Lebensdauer haben und die Analyseleistung beeinträchtigen. Agilent bietet ein umfangreiches Sortiment an Multi-Element-Lampen, die eine ähnliche Leistung bieten wie Produktreihe der Einzel-Element-Lampen und eine zufriedenstellende Lebensdauer haben – der Mythos der kürzeren Lebensdauer ist damit nachweislich widerlegt. Was die Leistung anbelangt, ist die Empfindlichkeit der Multi-Element-Lampe, wenn sie mit dem für Multi-Element-Lampen empfohlenen Strom betrieben wird, vergleichbar mit der einer Einzel-Element-Lampe. Unter Umständen kann sich die Nachweisgrenze leicht verschlechtern, diese Veränderung ist jedoch relativ gering. Bedenken hinsichtlich der mangelhaften Leistung einer Multi-Element-Lampe sind demnach ebenfalls unbegründet.

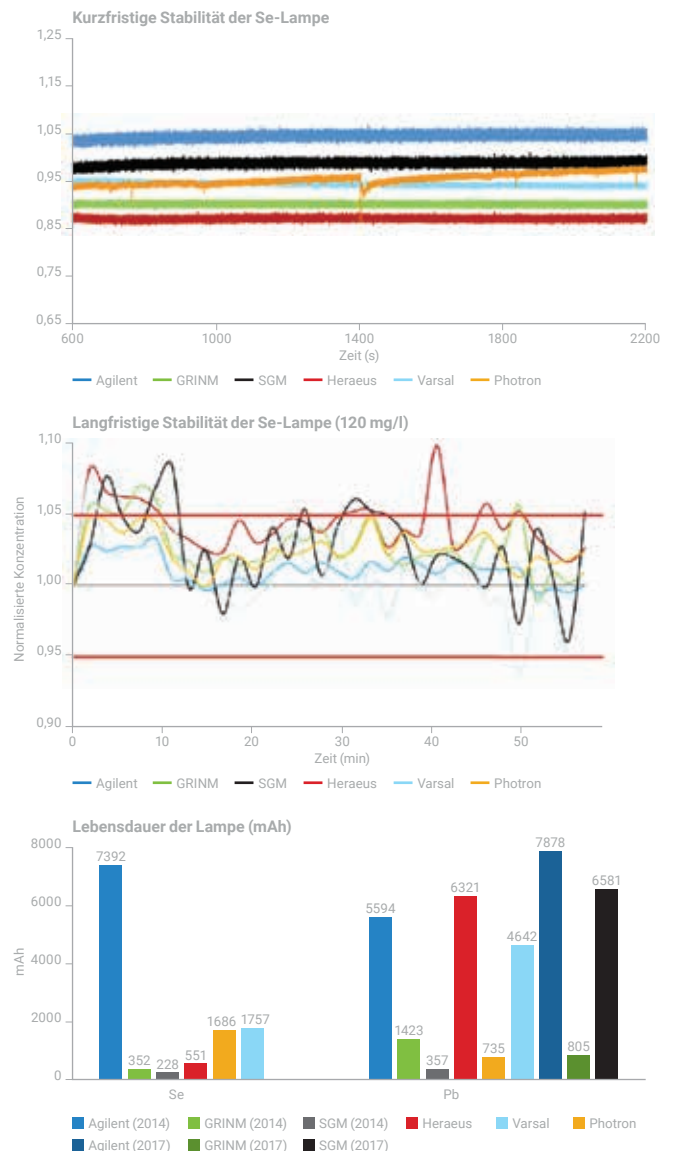


Abbildung 2.

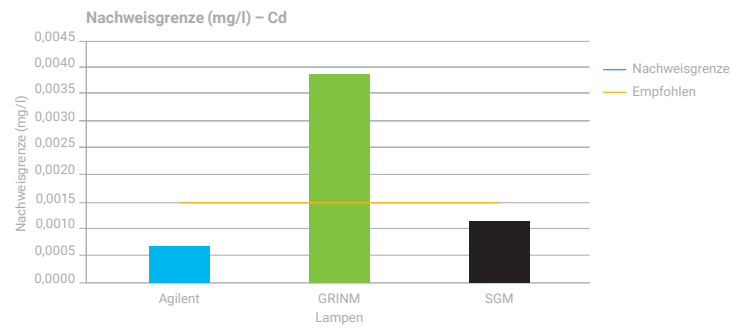
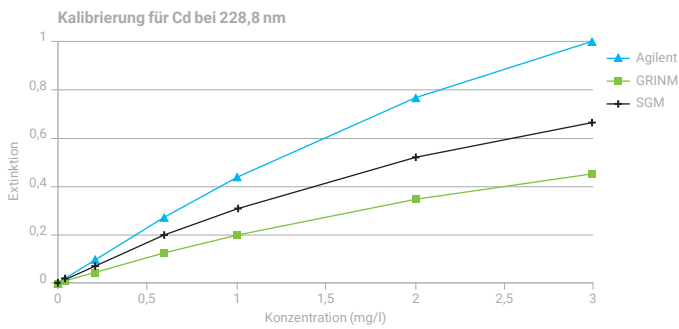
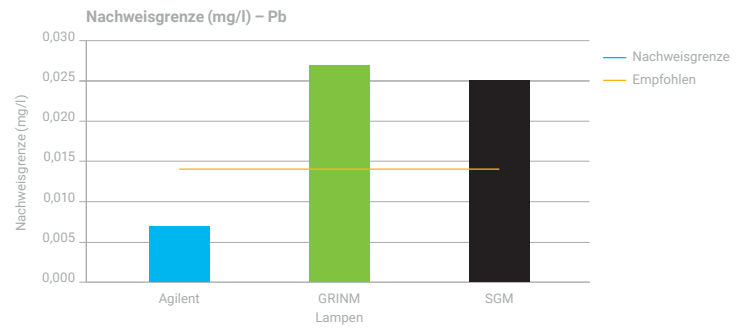
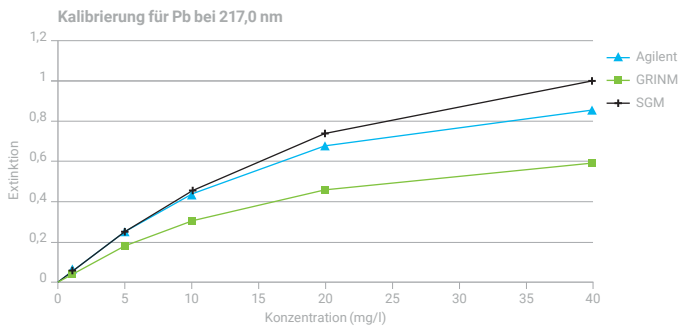


Abbildung 3.

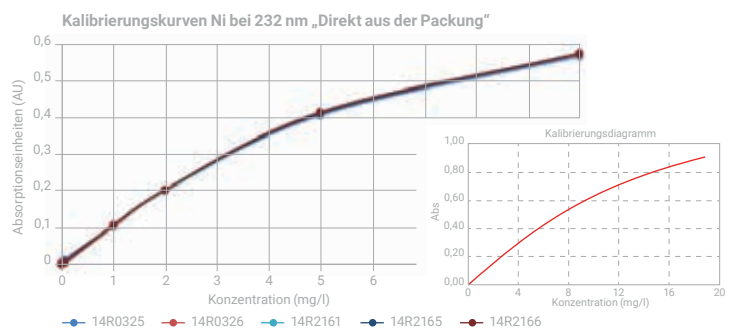
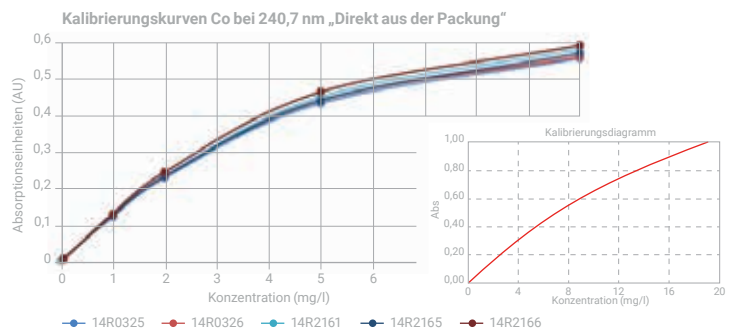
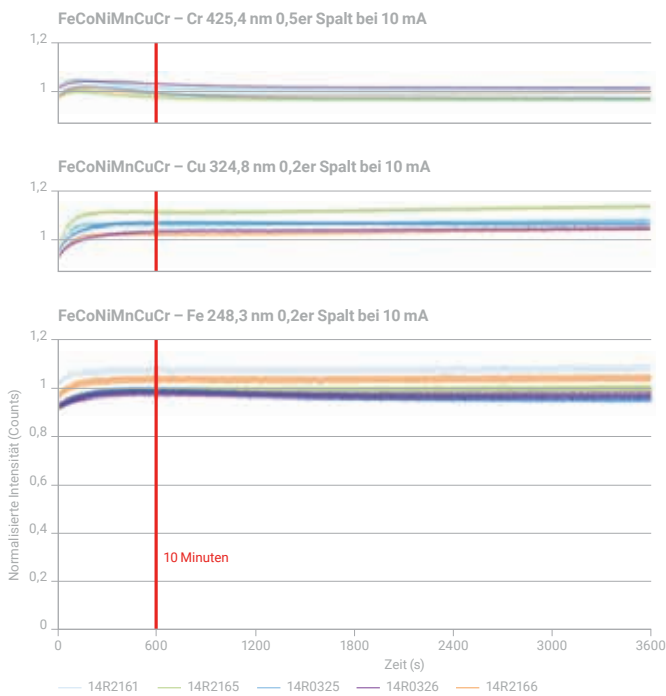


Abbildung 4.

In Abbildung 4 wird für einige Elemente die Leistung einer Multi-Element-Lampe für Co/Cu/Cr/Fe/Mn/Ni verglichen. Wie die Kurven links zeigen, ist die kurzfristige Stabilität für jedes Element nach einer anfänglichen Aufwärmphase sehr gut. Rechts ist das erwartete Kalibrierungsdiagramm für die aufgelisteten Elemente aus der Anleitung für die Flammen-AAS dargestellt. Das größere Kalibrierungsdiagramm zeigt die Empfindlichkeit, die für diese Elemente mit der Multi-Element-Lampe erzielt wird. Die gemessene Empfindlichkeit entspricht der laut Anleitung erwarteten Leistung. Damit bestätigt sich erneut, dass bei der Verwendung einer Multi-Element-Lampe, die unter den empfohlenen Bedingungen für diesen Lampentyp betrieben wird, keine Leistungseinbußen auftreten.

Tipps und Empfehlungen für die Praxis

Wie bereits erwähnt, erfordern Multi-Element-Lampen häufig andere Betriebsbedingungen als eine Einzel-Element-Lampe. Der Lampenstrom, die empfohlene Spaltbreite und sogar die empfohlenen Wellenlängen können bei Verwendung einer Multi-Element-Lampe unterschiedlich sein. Bei Verwendung unter den empfohlenen Bedingungen ist die Leistung der Multi-Element-Lampe jedoch äquivalent.

Was sollte bei der Arbeit mit einer HK-Lampe noch beachtet werden? Betrachten wir zunächst die allgemeine Instandhaltung und den Betrieb der Lampe. Die Lampe ist zerbrechlich und muss daher behutsam behandelt werden. Darüber hinaus ist darauf zu achten, dass auf das Fenster am Ende der Lampe, d. h. dort, wo das Licht in das optische System des Geräts gelangt, keine Fingerabdrücke gelangen, da Öl und Fett von der Haut die Übertragung des Lichts in das Optiksistem und dadurch auch die Leistung beeinträchtigen. Dies ist besonders kritisch für Elemente mit Emissionswellenlängen im UV-Bereich oder für Elemente mit relativ geringer Intensität, wie etwa bei Lampen für As, Se und Ni.

Grundsätzlich ist es ratsam, die Lampe zu Beginn der Analyse etwa 10 Minuten aufwärmen zu lassen, um das Ausgangssignal zu stabilisieren, und, wie bereits erwähnt, mit den empfohlenen Betriebsbedingungen zu arbeiten – bei den Lampen von Agilent sind diese praktischerweise auf dem Etikett an der Lampenbasis angegeben (einschließlich der empfohlenen Stromstärke, Wellenlänge und Spektralbandbreite). Außerdem empfiehlt es sich bei der Arbeit mit der Lampe, die Leistung zu beobachten, insbesondere den prozentualen Verstärkungswert, der während der Optimierung angezeigt wird. Dieser Wert sollte mit den typischen „Verstärkungswerten“ verglichen werden, die auf der Agilent Website angegeben sind (www.agilent.com/en/support/icp-ms/kb005762). Eine erhebliche Änderung des Verstärkungswerts für die Lampe kann darauf hinweisen, dass die Lampe das Ende ihrer Lebensdauer erreicht hat. Bei einem Graphitofensystem sollte die Lampe justiert werden, ohne dass sich der Arbeitskopf des Ofens im Lichtweg befindet. Adjustieren Sie also zuerst die Lampe, bringen Sie dann den Arbeitskopf in Position und stellen Sie ihn so ein, dass durch den Arbeitskopf des Graphitofensystems die maximale Lichtmenge gelangt.

Eine andere Art von Quellenlampe, die in Betracht gezogen werden sollte, ist die Deuterium-Lampe, die zur Hintergrundkorrektur im AAS-System verwendet wird. In den meisten AAS-Geräten wird die Deuteriumlampe insbesondere im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 400 nm verwendet. Wir verwenden sie nicht bei über 400 nm, da die Lampe dann kein brauchbares Ausgangssignal liefert. Hintergrund tritt überwiegend zwischen 200 und 400 nm auf. Das Agilent Hintergrundkorrektursystem ist sehr effektiv und korrigiert Hintergrundsignale von bis zu 2,5 Absorptionseinheiten in kurzer Zeit, d. h. in weniger als 2 ms, zwischen den Messungen. Dies kann den Korrekturfehler minimieren, der bei Anwendung der Hintergrundkorrektur auftritt.

Andere häufig gestellte Fragen zur Deuteriumlampe:

- Bleibt die Lampe immer eingeschaltet? Die Antwort darauf lautet „Nein“, weil die Lampe nur bei der Initialisierung des Geräts ein- und danach ausgeschaltet wird, es sei denn, die aktuell angewendete Methode sieht eine Hintergrundkorrektur vor.
- Welche Lebensdauer hat die Lampe? Es ist schwierig, einen bestimmten Wert anzugeben, da es viele Variablen gibt. Normalerweise beträgt die Lebensdauer mehr als 1000 Betriebsstunden. Bei den meisten Benutzern, die häufig mit Hintergrundkorrektur arbeiten, muss die Lampe in der Regel einmal pro Jahr ausgetauscht werden.

Hier sind noch einige weitere Tipps zur Optimierung der Leistung eines AAS-Systems.

Verhinderung von Blockaden am Zerstäuber

Um Verstopfung am Zerstäuber zu verhindern, ist es sehr wichtig, den Zerstäuber zwischen Proben und insbesondere einige Minuten lang vor dem Löschen der Flamme am Ende der Analyse zu spülen. Dadurch können Probenrückstände aus dem Zerstäuber entfernt und Blockaden verhindert werden. Auch die Probenvorbereitung spielt hier eine entscheidende Rolle - etwaige große Partikel müssen aus der Probe entfernt werden, entweder durch Filtration oder Zentrifugation der Proben. Im Falle von Zentrifugation muss bei der Arbeit mit einem automatischen Probengeber (aber auch bei der manuellen Probenaufnahme) darauf geachtet werden, dass die Probe oberhalb des Sediments im Probengefäß entnommen wird. Beim Abwischen der Probenkapillaren zwischen den Proben sollten fusselfreie Tücher verwendet werden, andernfalls können sich Fasern ablagern und den Zerstäuber verstopfen. Ist ein Zerstäuber verstopft, sollte er am besten vollständig zerlegt und die Einzelteile in Laborspülmittel in einem Ultraschallbad beschallt werden. Nach dem Abspülen kann der Zerstäuber dann wieder zusammengesetzt werden. Es ist auch möglich, die Blockade sofort mit einem Reinigungsdraht zu entfernen, dies ist jedoch nur eine kurzfristige Lösung. Grundsätzlich empfiehlt es sich aber, immer „präventiv“ zu denken und die Probenvorbereitung und das Spülen des Probenzuführungssystems sorgfältig durchzuführen.

Auch das Tuning des Atomisierungssystems kann dabei helfen, Verstopfungen am Zerstäuber zu reduzieren. Für die meisten Anwendungen sollten die Mischpaddel dazu in der Zerstäuber­kammer angebracht sein. Um die beste Kombination aus Empfindlichkeit und Genauigkeit zu erhalten, kann die Position der Prallperle optimiert werden. Es empfehlen sich Narrow-Bore-Kapillarschläuche. Durch die Entfernung der Mischpaddel steigt die Empfindlichkeit. Außerdem kann der Abstand der Prallperle zum Zerstäuber erhöht werden. Eine Wide-Bore-Leitung erhöht deutlich die Aufnahme­rate und verbessert damit die Empfindlichkeit. Einerseits wird zwar das Rauschniveau geringfügig ansteigen, andererseits verstärkt sich aber auch das Signal erheblich. Insgesamt erreicht man damit also ein besseres Signal-Rauschen-Verhältnis. Bei schwierigeren Proben mit hoher Salzfracht sollte zunächst darauf geachtet werden, dass die Mischpaddel eingebaut sind. Dann wird die Perle so justiert, dass die beste Empfindlichkeit erreicht wird. Dann wird die Prallperlen-Justiereinheit aus der Position der optimalen Empfindlichkeit um mindestens eine halbe Umdrehung im Uhrzeigersinn näher an den Zerstäuber gedreht. Das bedeutet, dass die Empfindlichkeit geringfügig nachlässt, vielleicht um etwa 10 %, aber näher am Zerstäuber ist das Risiko, dass das Probenzuführungssystem verstopft, geringer. Langfristig heißt das wiederum bessere Leistung und Stabilität.

Auch die Verfahren am Ende des Tages, d. h. nach Abschluss der Analysen, erfordern nähere Betrachtung, da auch diese großen Einfluss auf die Leistung des Geräts haben. Zum Herunterfahren wird folgende Vorgehensweise empfohlen:

- Spüllösung für einige Minuten aspirieren, bevor die Flamme ausgeschaltet wird (um den Zerstäuber zu spülen und alle Probenrückstände zu entfernen).
- Flamme löschen und den Brenner abkühlen lassen.
- Den Brenner entnehmen und mindestens 500 ml Wasser durch die Zerstäuber­kammer spülen (um etwaige Säurerückstände aus der Flüssigkeitsfalle zu entfernen).
- Abfallgefäß entleeren.
- Die Gaszufuhr zum Gerät abschalten.
- Die Software schließen.
- Das Gerät ausschalten.

Durch Einhaltung dieser Vorgehensweise wird das gesamte Probenzuführungssystem durchgespült und alle Säurerückstände werden entfernt. Damit wird die Wahrscheinlichkeit von Blockaden und von Schäden an den Geräten reduziert.

Wartung des Probenzuführungssystems

Hier sind einige Empfehlungen zur Reinigung des Atomisierungssystems. Für die meisten Benutzer stellt wahrscheinlich der Brenner das größte Problem dar. Zum Reinigen des Brenners empfehlen wir eine Politur, insbesondere im Inneren des Brennerslots. Dazu eignet sich Metallpolitur, die beispielsweise auch zum Polieren von Messing verwendet wird. Wir verwenden ein Material namens „Brasso“, alternativ ist aber auch jede andere für die Reinigung von Messing empfohlene flüssige Metallpolitur geeignet. Die Metallpolitur kann mithilfe des Brennerreinigungsstreifen in den Brennerslot eingebracht werden (Abbildung 5, oben). Dann wird der Brennerslot innen auf beiden Seiten mit der Karte poliert. Je sorgfältiger poliert wird, desto besser ist nachher die Leistung. Ein sauberer und gut polierter Brenner sorgt für eine deutlich bessere Leistung und wirkt Blockaden entgegen.



Abbildung 5.

Die Reinigung der Zerstäuberkammer ist unkompliziert – einfach zerlegen und in Laborspülmittel waschen. Wichtig ist auch, den Zustand der Komponenten im Inneren, insbesondere der Glasprallperle, zu beobachten. In Abbildung 5 (unten) ist eine Perle nach häufiger Verwendung gezeigt, die starken Lochfraß aufweist. Wenn auf der Oberfläche der Perle viele Einkerbungen oder Absplitterungen zu sehen sind, ist dies für die Aufspaltung des Probenflusses von Nachteil. Eine Perle, die so aussieht, sollte umgehend ausgetauscht werden. Die Prallperle ist kritisch, da sie es ermöglicht, die Leistung des Geräts zu steuern. Mit der externen Prallperlen-Justiereinheit kann die Position der Perle reguliert werden. Die Justierung der Perlenposition wiederum ermöglicht das Abgleichen des Geräts auf die gewünschte Empfindlichkeit. Durch die Erhöhung des Abstands der Perle vom Zerstäuber wird das Signal stärker. Das Extinktionssignal sollte erst einen Höchstwert erreichen und dann im Zuge der weiteren Erhöhung des Abstands der Perle wieder schwächer werden. Die Positionierung der Perle ist entscheidend, um eine gute Leistung zu erzielen.

Genauere Standards

Da alle Probenmessungen im Verhältnis zur Anfangskalibrierung durchgeführt werden, hängt die Genauigkeit der Analyse von der Genauigkeit der Kalibrierungsstandards ab. Die verwendeten Kalibrierungsstandards müssen frei von Verunreinigungen sein, vor allem sollten sie aber nach strengsten und robustesten Verfahren zertifiziert sein und entsprechende Nachweise vorliegen. Laut Definition ist eine „zertifizierte Referenzmaterialprobe“ (CRM) ein mit einem Zertifikat versehenes Referenzmaterial, bei dem einer oder mehrere Konzentrationswerte durch ein Verfahren zertifiziert wurden, durch welches die Rückverfolgbarkeit auf einen genauen Standard oder eine genaue Einheit nachgewiesen wurde, und bei dem für jeden zertifizierten Wert eine Unsicherheit auf einem angegebenen Konfidenzniveau vorliegt.

Durch die Verwendung von CRM für die Erstellung von Kalibrierungsstandards wird die Genauigkeit verbessert, die Rückverfolgbarkeit nachgewiesen und die Quantifizierung der Unsicherheitsmessung ermöglicht. Der andere Grund, warum Kunden mit CRM arbeiten möchten, sind gesetzliche Vorgaben. Nationale Aufsichtsbehörden wie die National Association of Testing Authority, Australien (NATA) und der United Kingdom Accreditation Service (UKAS) verlangen von ISO Guide 34-zertifizierten Laboratorien die Verwendung von CRM (sofern verfügbar und geeignet) zur Funktionsprüfung/Validierung ihrer Methoden.

Agilent CRM werden in einer mit ISO 9001, nach ISO Guide 34 zertifizierten Einrichtung hergestellt und in einem ISO/IEC 17025-Prüflabor zertifiziert. Agilent Standards verwenden Elemente und Verbindungen mit der höchstmöglichen Reinheit (normalerweise über 99,999 %) sowie hochreine Säuren und Lösungsmittel. Die Ausgangsmaterialien werden unter Verwendung eines Agilent ICP-MS auf Spurenverunreinigungen untersucht und analysiert. Metalle werden mit Säure vorgereinigt und mit Reinstwasser gespült. Salze werden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Lösungen werden in einem Ultra-Reinraumbereich gravimetrisch hergestellt. Säureaufschlüsse werden in vorgereinigten Behältern aus hochdichtem Polyethylen (HDPE) oder PTFE durchgeführt, um eine Kontamination durch

das Reaktionsgefäß zu vermeiden. Waagen und Messkolben werden nach NIST-Verfahren kalibriert. Erdölstandards werden in vorgereinigten HDPE- oder Glasreaktoren gemischt.

Agilent CRM für die Spektroskopie sind unter Anwendung des vom NIST entwickelten Hochleistungsspektroskopie-Protokolls sowie mit klassischen nasschemischen Methoden (Titrimetrie oder Gravimetrie) zertifiziert. Sowohl die zertifizierte Konzentration als auch Unsicherheitswerte sind auf die NIST-Serie von Spektrometriestandards SRM 3100 rückführbar, um höchste Genauigkeit und vollständige Rückverfolgbarkeit zu gewährleisten. Die Standards werden in vorgereinigten HDPE-Flaschen abgefüllt, bevor sie in mehrfach versiegelten Beuteln mit Originalitätsverschlüssen versandt werden. Die Flaschen werden einer Säureauslaugung unterzogen und vor dem Gebrauch dreimal mit deionisiertem Wasser gespült. Wie im Rahmen der Anforderungen für die Akkreditierung nach Guide 34 durchgeführte Studien zur Langzeitstabilität ergaben, weisen die Standards eine lange Haltbarkeit von bis zu 18 bis 24 Monaten auf.

Allen Agilent Standards liegt ein umfassendes CoA (Analysezertifikat) bei. Spurenverunreinigungen werden mit einem Agilent ICP-MS analysiert und sind auf dem CoA für ICP-OES/ICP-MS-Standards angegeben.

Agilent bietet seit Neuestem auch eine vollständige Reihe von Spektroskopie-CRM für AAS-, MP-AES-, ICP-OES- und ICP-MS-Anwendungen an, die gemäß ISO 17025 und ISO Guide 34 hergestellt werden. Darüber hinaus hält Agilent ein komplettes Sortiment an Biodiesel- und metallorganischen Einzel- und Multi-Element-Standards, Basisöl und Reinlösemittel zur Erstellung von Arbeitsstandards für die Analyse von Schmiermitteladditiven, Abriebmetallen und Erdölprodukten bereit. Bei den metallorganischen Standards und den Biodiesel-Standards von Agilent kommen spezielle Methoden zur Synthese metallorganischer Materialien zur Anwendung, welche bei der Herstellung dieser Einzel- und Multi-Element-CRM in organischen Matrices, die ebenfalls nach ISO Guide 34 zertifiziert sind, für die erforderliche Reinheit und Stabilität sorgen. Mit CRM von Agilent können Sie sich auf Qualität, Reinheit und Einheitlichkeit verlassen.

Hier sind einige Fragen, die bei der Zubereitung von Kalibrierstandards berücksichtigt werden sollten. Konzentrieren wir uns dabei auf die wichtigsten Kriterien. Einerseits sind diese gut bekannt. Andererseits werden sie oft übergangen und die korrekten Verfahren werden oft nicht befolgt:

- Ist das Haltbarkeitsdatum des Standards noch nicht überschritten?
- Sind die verwendeten Pipetten optimal kalibriert und wird mit Glasgeräten des Reinheitsgrads A gearbeitet?
- Wird die Genauigkeit der Pipetten regelmäßig überprüft?
- Wird deionisiertes Wasser verwendet, um Kontamination zu minimieren?
- Werden Serienverdünnungen verwendet, um Fehler infolge hoher Verdünnungen zu vermeiden?
- Wie werden die Proben gelagert? Standards sollten angesäuert werden, um sicherzustellen, dass sie die beste Stabilität haben. Kunststoffgefäße (PFA oder FEP) sorgen für eine bessere Stabilität.

Werden die Standards regelmäßig erneuert? Insbesondere bei der Arbeit im Spurenbereich ist es wichtig, dass Standards für jeden Analysenlauf mit dem Gerät frisch zubereitet werden, unter Umständen täglich oder einmal pro Woche, je nach Probenaufkommen.

Verringerung von Kontamination

Die Möglichkeit einer Kontamination ist stets in Betracht zu ziehen, da die Kontamination von allem herrühren kann, was die Probe berührt, sei es während der Lagerung, während des Aufschlusses oder sogar während der Analyse. Die Reinheit der Reagenzien ist ein weiterer Punkt. Es sollten immer die qualitativ besten Reagenzien verwendet werden (ausschlaggebend ist hier das CoA). Die Reinheit kann je nach Batch unterschiedlich ausfallen. Wie hoch ist der Gehalt potenzieller Verunreinigungen in einer Probe? Durch Überprüfung des CoA lässt sich feststellen, ob bestimmte Elemente in höherer Konzentration vorhanden sind und bei der geplanten Applikation zu einem Problem führen könnten. Reagenzien sollten sofort nach Gebrauch wieder verschlossen werden.

Eine weitere häufige Ursache für Kontamination ist das Reagenzwasser. Wenn nicht mit deionisiertem Wasser gearbeitet oder das Wassersystem nicht ordnungsgemäß gewartet wird, können Probleme auftreten. Auch durch farbige Pipettenspitzen können Kontaminationen entstehen, insbesondere durch Elemente wie Kupfer, Eisen, Zink und Cadmium. Daher empfiehlt es sich, vorzugsweise mit ungefärbten Spitzen zu arbeiten.

Verbesserung der Genauigkeit

Es lohnt sich, ein Auge auf die Probenaufschlussverfahren zu werfen, wenn die Genauigkeit verbessert werden soll. Es sollte immer der für die jeweilige Anwendung am besten geeignete Aufschluss verwendet werden, auch dann, wenn mit einem Block- oder etwa mit einem Mikrowellenaufschlussystem gearbeitet wird.

Wurde überprüft, ob während des Aufschlusses ein Analytverlust stattfindet? Wurde überprüft, ob während der Vorbereitung Kontaminationen stattfinden? Um dies festzustellen, wird ein CRM dem Vorbereitungs- und Analyseprozess unterzogen. Damit lässt sich hervorragend feststellen, ob das System einwandfrei arbeitet.

Eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung auf Kontamination besteht darin, jeder Probencharge, die Sie vorbereiten, eine Reagenzleerprobe, d. h. Reagenzwasser, zuzufügen und diese ebenfalls dem Probenvorbereitungsprozess zu unterziehen. Wenn diese als Probe gemessen wird und die Konzentration erhöht ist, kann dies auf eine Kontamination hindeuten. Die Verwendung einer Reagenzleerprobe empfiehlt sich bei jeder Analyse. Möglicherweise kann darauf verzichtet werden, den Aufschlussprozess bei jeder Analyse zu überprüfen. Es empfiehlt sich jedoch, diese Überprüfung regelmäßig durchzuführen, insbesondere, wenn eine neue Methode konfiguriert wird.

Analytische Empfindlichkeit

Als einen der letzten Punkte empfiehlt es sich, die erhaltene analytische Empfindlichkeit zu überprüfen, wenn die Leistung der vorhandenen Geräte verbessert werden soll. Viele Anwender haben Probleme mit der Ausrichtung des Brenners. Die Brennerposition muss vertikal, horizontal und rotationsbezogen optimiert werden, idealerweise mithilfe von Brennerausrichtungs- und -reinigungstreifen. Dazu werden diese Streifen auf dem Brenner positioniert, und dann wird der Zielbereich verwendet um sicherzustellen, dass der Brenner korrekt zum Licht der HK-Lampe ausgerichtet ist.

Auf diese Weise kann sehr schnell visuell überprüft werden, ob der Lichtstrahl parallel zum Brennerslot verläuft. Es ist auch ratsam, die Ansaugrate des Zerstäubers zu überprüfen. Sie sollte im Idealfall im Bereich von 5 ml/min liegen. Falls erforderlich, kann der Zerstäuber justiert oder gereinigt werden, wenn eine partielle Blockade vorliegt und die Probenaufnahmerate zu gering ist. Nachdem diese vorläufigen Anpassungen vorgenommen wurden, sollte ein Standard aspiriert und das System dann im Hinblick auf beste Empfindlichkeit optimiert werden. Hierbei geht es vor allem um Dinge wie die Position der Prallperle, bei der mithilfe der Justiereinheit sichergestellt werden kann, dass optimale Empfindlichkeit und Genauigkeit erhalten werden.

Betrachten wir als Nächstes die Flammenchemie. Die Stöchiometrie der Flamme ist besonders kritisch für Elemente, bei denen die Distickstoffmonoxid-/Acetylen-Flamme verwendet wird, aber auch für Elemente, bei denen die Luft-Acetylen-Flamme zum Einsatz kommt. Durch die Anpassung der Gasflüsse lassen sich die Empfindlichkeit verändern und die Leistung optimieren.

Bei Verwendung der Distickstoffmonoxid/Acetylen-Flamme kommt der Einstellung des Acetylenflusses erheblich mehr Bedeutung zu. Abbildung 6 zeigt ein Beispiel für Optimierungsbedingungen für den Distickstoffmonoxid/Acetylen-Brenner. Normalerweise wird mit diesem Brennertyp gearbeitet, weil Refraktärmetalle gemessen werden sollen. Für diese Elemente muss der Flamme zusätzliches Acetylen zugeführt werden, um eine gute Atomisierung zu erreichen und ein gutes Signal erhalten zu können. Normalerweise muss bei Messungen mit der Distickstoffmonoxid-Flamme der Flamme zusätzliches Acetylen zugeführt werden. Die Angaben zu den Analysebedingungen in der Anleitung enthalten häufig Verweise auf die Feder bzw. die Höhe des Konus in der Flamme. Damit ist die Höhe des farbigen Bereichs in Abbildung 6 gemeint. Um eine fette Flamme zu erhalten, muss der Acetylenfluss auf acht Liter pro Minute erhöht werden.

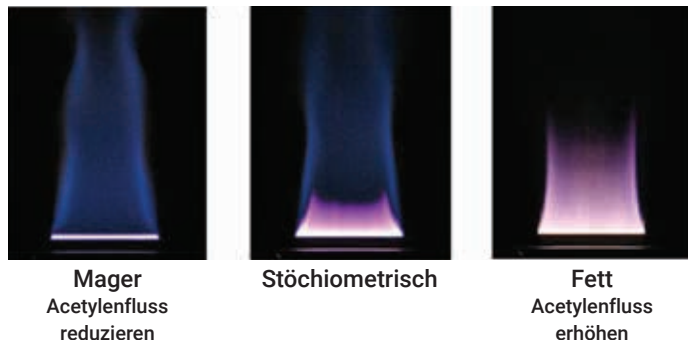


Abbildung 6.

Empfohlener Wartungsplan

Es folgen einige Richtlinien, um die Wartung zu erleichtern. Dabei handelt es sich um empfohlene Wartungspläne für die Flammen-AAS. Zu beachten ist, dass es sich dabei lediglich um empfohlene Bedingungen handelt. Die Zeitvorgaben können je nach Anwendung und Arbeitspensum variieren, und sollten daher den individuellen Bedingungen entsprechend angepasst werden.

Am wichtigsten sind die Überprüfungen, die bei jedem Gerätebetrieb durchgeführt werden müssen. Zu Beginn des Analysenlaufs muss sich genügend Gas in den Gasflaschen befinden. Im Besonderen gilt dies für Acetylen, um sicherzustellen, dass keine Verschleppung von Aceton in das Gaskompartiment des Geräts stattfindet. Auch das Abgassystem muss auf einwandfreie Funktion kontrolliert werden. Schließlich sollten die Ansaugrate des Zerstäubers überprüft und der Brenner inspiziert werden, um sich davon zu überzeugen, dass er sauber und bereit für die Analyse ist. Nach diesen Vorbereitungsmaßnahmen sollte alles soweit bereit sein, um die Analyse starten zu können.

Am Ende der Analyse sollte das empfohlene Verfahren zum Herunterfahren befolgt werden, um das Probenzuführungssystem zu spülen, danach wird der Abfallbehälter geleert. Empfehlenswert ist auch, die Außenflächen des Atomabsorptionssystems, insbesondere im Probenfach zu reinigen, um eventuelle Säurerückstände zu entfernen, die sich auf diesen Oberflächen abgelagert haben.

Wöchentlich oder vielleicht auch nur nach Bedarf müssen sowohl der Brenner als auch das Flammenatomisierungssystem gereinigt werden. Dabei müssen auch die Bauteile inspiziert werden, insbesondere die Prallperle und der Zustand aller O-Ringe, um sicherzustellen, dass sie in gutem Zustand sind. Sind die O-Ringe geknickt, beschädigt oder offensichtlich überdehnt, sollten sie umgehend ausgetauscht werden, da ihre Dichtfähigkeit sonst beeinträchtigt ist. Auch die optischen Fenster am Gerät sollten regelmäßig kontrolliert und bei Bedarf sauber gemacht werden.

Wenn diese Verfahren befolgt werden, sollte es möglich sein, mit den vorhandenen Geräten eine gute und übereinstimmende Leistung zu erzielen.

Wichtige Verbrauchsmaterialien für die AAS

Hier sind einige allgemeine Richtlinien zu gängigem Zubehör und Verbrauchsmaterialien, die vorrätig sein sollten, um einen ungehinderten Gerätebetrieb sicherzustellen. Alle Geräte benötigen HK-Lampen sowie die zur Kalibrierung verwendeten Standards (CRMs). Bei der Flammen-AAS handelt es sich hauptsächlich um Ersatzteile für das Probenzuführungssystem, beispielsweise Prallperlen, Brennerreinigungsstreifen, Zerstäuberkomponenten, Kapillarschläuche usw., die stets zur Hand sein sollten. So kann der Zerstäuber bei Vorliegen einer Blockade oder eines Bruchs rasch zerlegt, die Komponente ausgetauscht und die Analyse fortgesetzt werden.

Wenngleich dieser Artikel nicht speziell auf andere AAS-Techniken eingegangen ist, gibt es auch dafür bestimmte wichtige Verbrauchsmaterialien, die zur Hand sein sollten. Für Systeme zur Graphitrohrföfen-AAS sollten Graphitrohre, Probenfläschchen, Dispensierkapillaren und Spritzen für den automatischen Probengeber sowie Matrixmodifizier vorrätig sein. Für AAS-Systeme mit Kaltdampftechnik werden Quarzatomisierungszellen, Schläuche für peristaltische Pumpen und Verbindungsschläuche benötigt.

Agilent bietet ein großes Angebot an Kits mit Verbrauchsmaterialien, in denen alle benötigten Verbrauchsmaterialien unter einer Bestellnummer zusammengefasst sind. Solche Kits gibt es für die Flammen-AAS (Abbildung 7) und für die Graphitrohrföfen-AAS sowie für einige andere Techniken oder einige der sonstigen Zubehörteile, die Sie möglicherweise einsetzen. Jedes dieser Kits enthält alle Komponenten, die erforderlich sind, um den Routinebetrieb des Geräts in der Regel für ein Jahr zu unterstützen.

Komponenten im Betriebsverbrauchsmaterialien-Kit

1 Venturi-Zerstäuber, PEEK

1 Zerstäuber-Kapillaren-Kit

1 Zerstäuberblock, fluoriert

1 Packung mit 5 Glasprallperlen

1 Packung mit Kapillaren für Proben mit hoher Salzfracht, 3 m

1 O-Ring-Kit für Mark 7, für wässrige Proben

1 Packung mit 5 Mischpaddeln, fluoriert

1 Packung mit 100 Reinigungs- und Ausrichtungskarten für den Brenner



Abbildung 7.

Mit diesen Kits kann jeweils ganz bequem sichergestellt werden, dass die benötigten Ersatzteile im Bedarfsfall jederzeit griffbereit sind. Diese Kits mit Verbrauchsmaterialien können im jährlichen Turnus bestellt werden, damit das ganze Jahr lang eine optimale Geräteleistung gesichert ist.

Flammen-AAS	MP-AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-QQQ
				
Zu den Agilent Serien 55 und 200 gehören ein System zur schnellen sequenziellen Flammen-AAS und ein hochleistungsfähiger Ofen.	Das Agilent 4210 MP-AES arbeitet mit Luft und bietet so niedrigste Gesamtbetriebskosten und verbesserte Sicherheit.	Das Agilent 5110 ICP-OES ist das produktivste ICP-OES der Welt und das einzige mit synchronem vertikalem Dual View.	Die Agilent 7800 und 7900 ICP-MS-Systeme sind robuste, empfindliche, präzise und anwendungsfreundliche Quadrupol-ICP-MS	Das Agilent 8900 ICP-QQQ mit MS/MS-Modus ermöglicht eine einzigartige Kontrolle der Störungsbeseitigung im Reaktionsmodus
Führender Anbieter von Innovationen in der Elementspektroskopie				

Abbildung 8:

Abbildung 8 enthält einen Überblick über das Agilent Portfolio für die Elementspektroskopie. Agilent verfügt über ein umfassendes Sortiment an Geräten, angefangen bei Systemen für die Flammen-AAS bis hin zu High-End-ICP-QQQ ICP-MS mit MS/MS-Funktion, um eine herausragende Kontrolle der Störungsbeseitigung im Reaktionsmodus zu ermöglichen. Egal, welche Technik jeweils angewandt und welche Art von Analysen durchgeführt wird – Agilent verfügt über die Produkte, die Sie für die individuelle Anwendung benötigen.

Zusammenfassung

Dieser Artikel enthält einige Tipps und Anleitungen, mit denen sich die bestmögliche Leistung und qualitativ hochwertige Daten mit den vorhandenen Geräten erzielen lassen. Die meisten Herausforderungen in der Praxis hängen mit den Bedingungen und der Konfiguration des Probenzuführungssystems zusammen. Das Hauptaugenmerk sollte daher auf der Konfiguration, dem Zustand und der Wartung des Probenzuführungssystems (Brenner, Zerstäuberkammer und Zerstäuber) liegen. Durch korrekte Wartung dieser Komponenten lässt sich die Leistung optimieren.

Ablagerungen an irgendeiner Stelle im Probenzuführungssystem können die Geschwindigkeit, mit der die Probe der Flamme zugeführt wird, verlangsamen, was zu einer Signaldrift beiträgt und möglicherweise eine Kontamination verursacht. Durch die richtige Wartung in diesem Bereich können die Ergebnisse und die Datenqualität verbessert und potenzielle Probleme umgangen werden. Das Festlegen von Routinewartungsverfahren hilft Analytikern, Probleme leicht zu erkennen und zu beheben.

Diese Tipps und Richtlinien geben Hilfestellung dabei, die vorhandenen Geräte instand zu halten und die beste Leistung und Produktivität der Geräte zu erzielen.

Ressourcen

Zum Schluss gibt es noch einen Überblick über zusätzliche Ressourcen als Hilfestellung. Seit Neuestem gibt es den „AA Resource Hub“ von Agilent, eine informative Seite für alle Anwender von Geräten zur Atomabsorption (www.agilent.com/de-de/promotions/aa-resources).

Ein zentrales Element des „AA Resource Hub“ sind die Videos zur Wartung und Fehlersuche bei der Flammen-Atomabsorption, Graphitrohrofen-Atomabsorption und bei HK-Lampen.

Nachstehend sind weitere Ressourcen zur Unterstützung von Anwendern der Atomabsorption gelistet:

[Häufig gestellte Fragen zu Lampen](#)

[Zubehör und Verbrauchsmaterialien für die Atomabsorption](#)

[Application Notes](#)

[Katalog zu Spektroskopiezubehör und Verbrauchsmaterialien \(deutsch\)](#)

[Standards/CRM](#)

[Verbrauchsmaterialien für Geräte von PerkinElmer](#)

[Webinare zur Elementspektroskopie](#)

[AAS-Kurzanleitung](#)

Über den Autor

Eric Vanclay ist Produkt Marketing Manager für Spektroskopiezubehör und Verbrauchsmaterialien für Agilent Technologies in Melbourne, Australien. 1985 schloss er sein Studium an der Monash University in Melbourne, Australien, mit einem Bachelor of Science mit Chemie als Hauptfach ab. 1988 kam Eric Vanclay zu Varian und übernahm verschiedene Aufgaben, darunter Produktspezialist für Atomabsorption, Produktmanager für Atomabsorption, Exportmarketingmanager, Außendienst-/Anwendungsspezialist für Europa (Elementspektroskopie), ICP-OES-Produktmanager und MP-AES-Produktmanager. Nach der Übernahme von Varian durch Agilent Technologies wurde er Produktmarketingleiter für Spektroskopie-Verbrauchsmaterialien mit Zuständigkeit für den Vertriebssupport, den Kundensupport, die Produktentwicklung und das Marketing für Spektroskopie-Verbrauchsmaterialien. Er verfügt über mehr als 30 Jahre Erfahrung mit allen Verfahren der Elementspektroskopie.



www.agilent.com/chem

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Gedruckt in den USA, 11. April 2019
5994-0858DEE

