

**Sommer, Sonne, Strand –  
LSF-Bestimmung mithilfe von  
UV-VIS-Spektren**

Der Lichtschutzfaktor (LSF, SPF sun protection factor) wird auch in Zukunft ein stets präsent Thema sein.

**FAMEs im Flugbenzin –  
ein Risiko?**

FAMEs in Dieselmotoren haben einen unbeabsichtigten Nebeneffekt: Potenzielle Kontamination von Flugbenzin!

**»Beste Nebenrolle«**

HS-20: Der neue starke Headspace-Partner für die GC-Analyse, der dem Hauptakteur zuspielt und ihn seine Stärken ausspielen lässt.



# Sommer, Sonne, St

## APPLIKATION

Sommer, Sonne, Strand – LSF-Bestimmung mithilfe von UV-VIS-Spektren	2
Praxistest: Blei in Leiterplatten – RoHS II – Neue Richtlinie	4
Schwermetalle in der Nahrungskette – Untergrundkompensation mit der Hochstrompulstechnik	8
Was ist der Unterschied? Messung der Partikelgröße – volumen- und anzahlbasiert	10
»Beste Nebenrolle« – Die neue Generation der Headspace-Sampler	12
Von den Lippen lesen – FTIR-Spektroskopie von Kosmetika und Arzneimitteln	14
FAMEs im Flugbenzin – ein Risiko?	16
Gerätefehler oder „human factor“? Messungenauigkeiten in der Röntgenfluoreszenzspektroskopie	19
<b>AKTUELLES</b>	
Experimentelles aus der »Mottenkiste«	6
TOC-Analysesystem in der Qualitätskontrolle	11
Globale Struktur – Globales Design	20
<b>PRODUKTE</b>	
Neues Zubehör für UV-Serie – Mikroprobenhalter	18



Der Lichtschutzfaktor (LSF, SPF sun protection factor) wird auch in Zukunft ein stets präsent Thema sein. Durch die weltweite Klimaveränderung werden Temperaturen und Sonneneinstrahlung ansteigen. Die Gefahr, schneller einen Sonnenbrand zu bekommen als in der Vergangenheit, wächst für Mensch und Tier.

Vor 30 Jahren galten Sonnenschutzmittel mit einem LSF 10 als hochwirksam. Heute ist es normal, dass Sonnenschutzmittel speziell für Kinder einen LSF 50 haben. Ein verlässliches Verfahren zu finden, mit dem sich die Herstellung von Sonnenmilch, -lotion oder -creme überwachen lässt, ist schwierig.

### Wofür steht LSF?

Sonnenschutz wird gegen die UV-A- und UV-B-Strahlung des normalen Sonnenlichts benötigt. Per Definition besitzt UV-A einen Wellenlängenbereich von 380 bis ca. 315 nm, und UV-B liegt im Bereich zwischen 315 bis herunter zu 280 nm.

Eine Sonnencreme soll wie ein Sperrfilter arbeiten. LSF 10 heißt einfach, dass behandelte Haut 10 mal länger der Sonne ausgesetzt werden kann als unbehandelte.

Übliche Sonnenschutzmittel enthalten oft TiO<sub>2</sub> (Titandioxid), das den Cremes und Lotionen ihre weiße Farbe gibt. TiO<sub>2</sub> ist ein weißes Pigment und damit ein

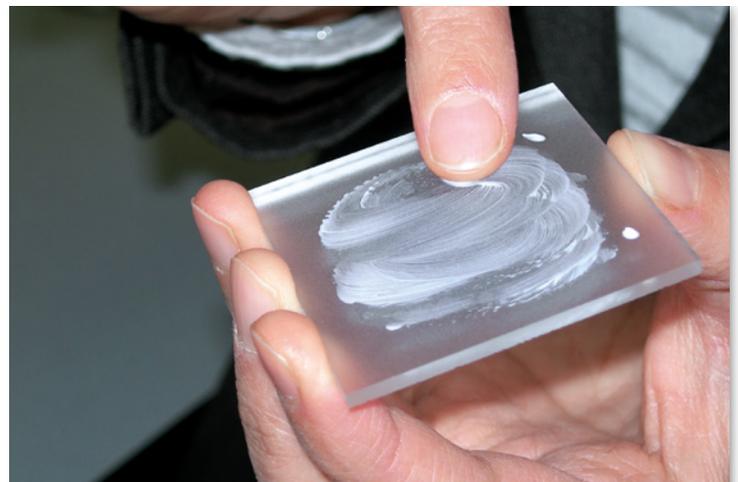


Abbildung 1: Auftragen einer Probe auf die PMMA-Polymerplatte entsprechend den Empfehlungen der COLIPA-Dokumentation

# rand LSF-Bestimmung mithilfe von UV-VIS-Spektren

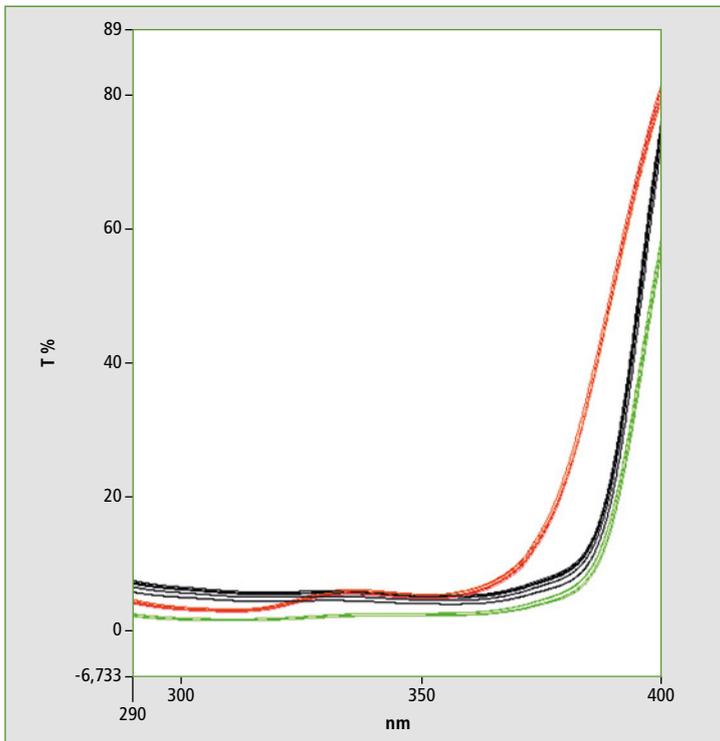


Abbildung 2: Vier UV-VIS-Spektren eines COLIPA-Experiments, wie es mit jeder Probe durchgeführt wurde: Rot entspricht LSF 30, grün 50+ und schwarz war ein COLIPA-Standard (LSF 16); alle Messungen wurden vor der Bestrahlung durchgeführt

idealer Strahlungsreflektor. Das ist aber lediglich ein Aspekt dieser komplexen Gemische.

Besonderes Augenmerk muss auf das Sonnenlicht gelegt werden, das den vom Sonnenschutzmittel gebildeten Film durchdringen kann. Im Prinzip lassen sich die Sonnen-

schutzmittel in einer Kapillarküvette sehr geringer Dicke aufbereiten. Aber die bei solchen Messungen erhaltenen Spektren zeigen unterschiedliche Signalstrukturen, so dass ein Vergleich hinsichtlich des LSF nicht möglich ist. Die COLIPA-Richtlinien legen allgemeine, für alle Hersteller empfo-

lene Regeln für LSF-Produkte fest. Die Richtlinien beschreiben ein Verfahren zur Probenaufbereitung und Nachbildung der Haut sowie Messtechniken und Analysen der Ergebnisse.

### LSF 30 und 50+ im Fokus

Dieses Verfahren erfordert viele Messwiederholungen sowie die Berechnung von Summenparametern aus den Datenpunkten der

ben. In Tabelle 1 werden die wichtigsten Parameter aufgelistet.

### Schlussfolgerung

Ein UV-VIS-Spektralphotometer UV-2600 kombiniert mit der ISR-2600 Ulbricht-Kugel eignet sich bestens für die vorgestellte Anwendung: Dasselbe System kann auch die Farbe der Sonnencreme analysieren wie auch die Verpackungsmaterialien. Die hier unter-

Gegenstand	Anmerkung
Wellenlängenbereich (nm)	290,00 bis 400,00
Gerätetyp	UV-2600 Serie
Messverfahren	Transmission
Spaltbreite (nm)	5,0

Tabelle 1: Messparameter für ein UV-2600 in Kombination mit der ISR-2600 Ulbricht-Kugel

LSF-Charakteristik	Berechnete Werte		
	Deklaration 60	Deklaration 30	Standard
LSF	63,12	30,69	18,86
LSF-Deklaration	60	30	16
LSF UVA-Bereich (320 - 400 nm)	46,77	18,49	19,35
LSF UVB-Bereich (290 - 320 nm)	66,82	34,24	18,79
Unbestrahlt UVA-Mittelwert T %	8,16	18,55	12,23
Unbestrahlt Kurz-UVA-Mittelwert T %	2,23	5,46	4,94
C-Faktor	0,988	0,993	0,944
LSF korrigiert	50	30	16
UVAPFO	30,33	10,93	14,78
Kritische Wellenlänge (Vorbestrahlung)	379 nm	372 nm	380 nm

Tabelle 2: Aus typischen UV-VIS-Spektren von Sonnencremes berechnete LSF-Ergebnisse. Die zugrundeliegenden Formeln werden im COLIPA-Dokument beschrieben.

Spektren. Die Berechnungsergebnisse liefern den LSF und die kritische Wellenlänge. Mess- und Berechnungsergebnisse werden für eine Substanz gezeigt, die die Angabe LSF 50+ trägt. In diesem Beispiel wurden vier Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 2).

Diese Spektren wurden an die Software zur LSF-Berechnung übergeben, und das Ergebnis für die LSF 50+-Probe ist in Abbildung 3 dargestellt.

Diese einfachen Proben wurden nicht mit einer UV-Lampe bestrahlt. Tabelle 2 zeigt eine Auswahl von Werten für alle drei Pro-

suchten Proben sind als LSF 30 und LSF 60 deklariert, was mit älterer Technik schwierig zu messen war, aber mit dem UV-2600-Spektralphotometer einfach ist.

### Literatur

[1] In vitro method for the determination of the UVA protection factor and "critical wavelength" values of sunscreen products, COLIPA Guidelines, March 2011

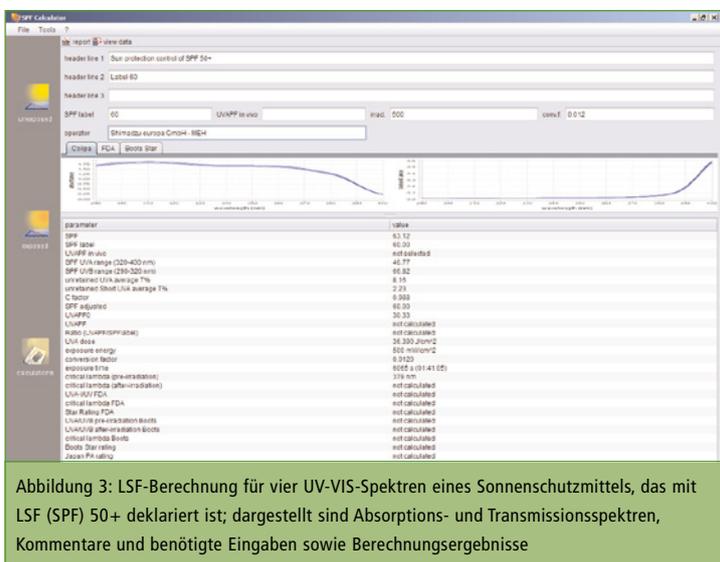


Abbildung 3: LSF-Berechnung für vier UV-VIS-Spektren eines Sonnenschutzmittels, das mit LSF (SPF) 50+ deklariert ist; dargestellt sind Absorptions- und Transmissionspektren, Kommentare und benötigte Eingaben sowie Berechnungsergebnisse

# Praxistest: Blei in Leiterplat

## ICP-OES Spektroskopie – RoHS II – Neue Richtlinie

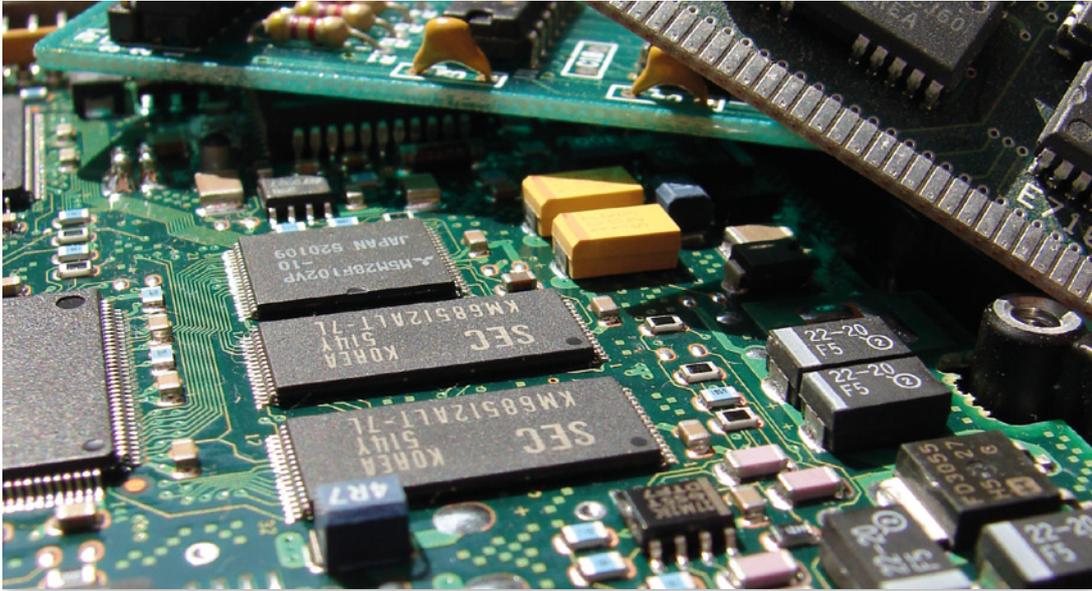


Abbildung 1: Elektrische Leiterplatten – Beispiele für Probenmaterial

Ca. 60 Gewichtsprozent machte Blei bisher als Bestandteil in Lötzinnen aus, welche bei der Herstellung von Leiterplatten für Elektro- und Elektronikgeräten eingesetzt wur-

den. Durch die RoHS-Richtlinie ist die weitere Verwendung dieser Lötzinne jedoch nur noch in Ausnahmefällen möglich und Substitutionsprodukte sind auf dem Vormarsch.

Aus diesem Anlass wurde überprüft, inwiefern Blei aus Lötzinnen in verschiedenen Leiterplatten (siehe Abbildung 1) aus Elektro- und Elektronikgeräten präsent ist. Für die Untersuchung wurde das ICPE 9000 eingesetzt, ein Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (Abbildung 2).

Mit dem ICPE-9000 können neben Blei auch weitere Elemente mit einer einzigen Messung simultan bestimmt werden, wodurch in kürzester Zeit viele Informationen über eine Probe zur Verfügung stehen. Hierbei wird die Emission der Probenatome im Wellenlängenbereich von 167 nm bis 800 nm innerhalb eines Echelle-Spektrophotometers aufgelöst und anhand eines großen CCD-Chips mit hoher Auflösung detektiert. Da das Spektrometer des ICPE-9000 aufgrund eines anliegenden Vakuums nicht mit Inertgas gespült werden muss und zusätzlich eine Minitorch verwendet wird, können die Betriebskosten deutlich gesenkt werden – der Verbrauch



Abbildung 2: ICPE-9000 simultanes ICP-OES Spektrometer mit geringen Betriebskosten

# ten

von 10 l/min Argon ist ausreichend, um das analytische Plasma stabil zu betreiben.

Vor der Messung ist zunächst eine geeignete Probenvorbereitung nötig, um die heterogenen Platinen in flüssige homogene Proben umzuwandeln. Hierfür wird jede Platine zunächst mit verschiedenen Mühlen zu einem feinen Pulver

der RoHS-Grenzwert für Blei von 0,1 Gewichtsprozent (1 g/kg) in allen Proben überschritten wurde, abgesehen von Platine E.

Der Schluss liegt nahe, dass die hohen Bleigehalte auf mehreren kleinen Kontaminationsquellen beruhen, wie zum Beispiel den Lötverbindungen. Da die Ergebnisse auf die gesamte Platinenmasse samt

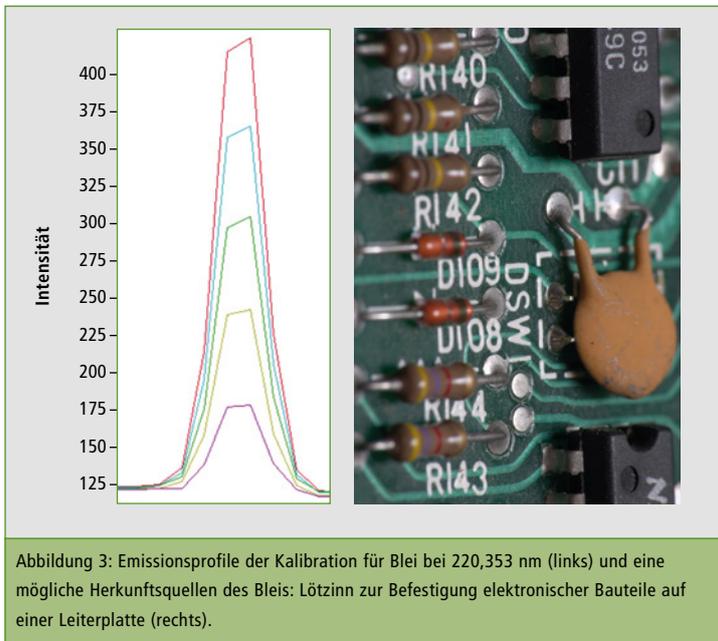


Abbildung 3: Emissionsprofile der Kalibrierung für Blei bei 220,353 nm (links) und eine mögliche Herkunftsquelle des Bleis: Lötzinn zur Befestigung elektronischer Bauteile auf einer Leiterplatte (rechts).

zerkleinert, welches im Anschluss mit Säure unter Zuhilfenahme einer Mikrowelle aufgeschlossen wird.

Die vorbereitete Probe kann nun direkt gemessen werden. Die zur Auswertung genutzten analytischen Emissionslinien wurden hinsichtlich Interferenzeinflüsse ausführlich geprüft, um die Richtigkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Beispielhaft sind Emissionsprofile der Bleikalibrierung in Abbildung 3 gezeigt.

## Ergebnisse

Die Bleibefunde sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es wird deutlich, dass

Kunststoffe bezogen sind, dürften die „unverdünnten“ Kontaminationsquellen eine noch höhere Bleikonzentration aufweisen, was die Verwendung dieser Produkte hinsichtlich RoHS II noch problematischer darstellt. Hier schließt sich der Kreis zur Definition einiger Begrifflichkeiten (vergleiche Infobox), die Bezugsprobe „homogener Werkstoff“: Ein Werkstoff von durchgehend gleichförmiger Zusammensetzung oder ein aus verschiedenen Werkstoffen bestehender Werkstoff, der nicht durch mechanische Vorgänge wie Abschrauben, Schneiden, Zerkleinern, Mahlen und Schleifen in einzelne Werkstoffe zerlegt oder getrennt werden kann [1].

## Stoffverbote bei Elektro- und Elektronikgeräten

RoHS steht für **R**estriction of **H**azardous **S**ubstances und regelt die Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten, und zwar für Blei, Quecksilber, Cadmium, Chrom-VI und zwei speziellen bromhaltigen Flammschutzmitteln.

Trat die erste RoHS-Richtlinie (2002/95/EG) zum 01.06.2006 in Kraft, so gilt seit Januar 2013 ihre Nachfolgerin, die RoHS II-Richtlinie (2011/65/EU)[1]. Trotz Diskussion über Veränderungen von Grenzwerten oder Berücksichtigung weiterer Elemente blieben die ursprünglichen Werte bestehen. So liegt zum Beispiel der Grenzwert für Blei unverändert bei 0,1 Gewichtsprozent. Abweichungen gibt es hingegen im Umfang der berücksichtigten Gerätetypen; so fallen neuerdings auch medizinische Geräte unter die Richtlinie oder Überwachungs- und Kontrollinstrumente.

Zusätzlich sind undeutliche Begrifflichkeiten näher definiert worden, etwa der Kreis der Verpflichteten in der Produktkette im Gegensatz zum „Hersteller“ aus RoHS-I.

Probe	Pb [g/kg]
A	30,3
B	41,1
C	8,47
D	11,9
E	0,616
F	34,9
G	46,4

Tabelle 1: Bleigehalte der elektrischen Leiterplatten

Demnach darf nicht eine einzige Lötstelle die Grenzwerte übertreffen, um den Vertrieb der zugehörigen Elektro- beziehungsweise Elektronikgeräten nach und innerhalb Europas weiterhin aufrecht zu erhalten.

## Quellenangaben

[1] <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:174:008:110:DE:PDF>

Die Pharmazie zählt zwar zu den ältesten akademischen Fächern, ist aber in ihrer heutigen Ausprägung eine relativ junge Wissenschaft. In der Medikamenten- und Wirkstoffentwicklung fokussiert sie, dass bestimmte Inhaltsstoffe erst nach der Medikation ihre Wirkung entfalten sollen und auch nur sie agieren – Nebenwirkungen durch Störsubstanzen und Verunreinigungen sind unerwünscht. Daher ist es wichtig, zur Herstellung von Medikamenten reinste Substanzen und gereinigte Werkzeuge und Materialien einzusetzen.

Um zu gewährleisten, dass Gerätschaften frei von unerwünschten Fremdstoffen sind, wird die Reinigung ihrer Oberflächen mit verschiedenen Verfahren validiert. So kann zum Beispiel das „letzte“ Spülwasser nach einer Reinigungsprozedur auf seine Verunreinigungen hin untersucht werden. Ebenso kann eine Materialoberfläche mit einem Medium abgewischt werden, um dann auf Verunreinigungen untersucht zu werden.

Für solche Untersuchungen werden verschiedenste Parameter eingesetzt. Einer der auskunftreichsten ist der TOC (Total Organic Carbon = gesamter organischer Kohlenstoff). Er gilt als Maß für die organischen Verunreinigungen in seiner Matrix.

#### TOC – der Schmutzfänger

Um zu belegen, dass Gerätschaften frei von der „vorherigen“ Arzneicharge sind, ist der TOC eine hervorragende Größe. Er spiegelt hierbei nicht nur die Anwesenheit von „Arznei“ wieder, sondern zeigt auch andere Verunreinigungen an, wie die durch Reinigungsmittel.

Die TOC-Bestimmung erfolgt durch Oxidation der organischen Verbindungen zu Kohlendioxid. Das Kohlendioxid wird anschließend zu einem NDIR-Detektor geleitet und dort vermessen. Die Oxidation erfolgt auf verschiedene Weise – entweder durch die Reaktion organischer Substanzen unter Anwesenheit von Natriumpersulfat unter UV-Strahlung oder durch die katalytische Verbrennungsoxidation bei 680 °C.

# Experimentelles aus der »Mottenkiste«

## Reinigungsvalidierung, Henry Gesetz und Diffusion im Zusammenhang mit luftgetragener, molekularer Kontamination



Abbildung 1: Versuchsaufbau vor und nach Verschließen des Kompartiments

Gereinigte Oberflächen sind aber nicht „für alle Zeiten“ gereinigt und somit einsetzbar, sondern können durch verschiedene Einflüsse aus der Umgebung wieder verunreinigen, auch das Spülwasser (Reinstwasser). Werden Reinigungsvalidierungen durchgeführt, ist eine Betrachtung dieser Einflüsse von großer Bedeutung.

#### Organische Verbindungen diffundieren in das Wasser

Eine vorausgegangene Studie hatte in einem einfachen Experiment gezeigt, dass der Kohlenstoffgehalt von Wasser (TOC), das in Kontakt mit Luft steht, zeitabhängig ansteigt. Als Schluss wurde gezogen, dass luftgetragene, molekulare organische Verbindungen in das Wasser hineindiffundieren. Relevanz für die Reinigungsvalidierung ist in der Weise gegeben, dass wässrige Spüllösungen nach Luftkontakt den TOC-Grenzwert für gereinigtes Wasser nicht mehr

zwingend erfüllen müssen. Dieser Sachverhalt ist physikalisch erwartungsgemäß und Gegenstand der Gesetze von Fick, Dalton und Henry.

Vereinfacht dargestellt: Mobile Verbindungen diffundieren in Medien und zwischen Medien wie Luft und Wasser bis zu einer gleichmäßigen Verteilung (Fick'sche Gesetze). Im abgeschlossenen System, zum Beispiel in einem Luftkompartiment, ist der Gesamtdruck die Summe der Partialdrücke (Dalton'sches Gesetz). Gibt es eine Wasseroberfläche im Luftkompartiment, diffundieren die gasförmigen, molekularen Verbindungen entsprechend ihrem Partialdruck in das Wasser hinein (Henry'sches Gesetz).

Soweit die Physik mit ihren Modellen zum Beispiel der „idealen Gase.“ Von der Betrachtungsweise her ungewohnt könnte es zunächst sein, dass diese Gesetze für

jede luftgetragene, molekulare organische Verbindung, so auch verdampfte oder sublimierte Organika, gelten. Andererseits aber beinhaltet die vorausgegangene Studie dafür bereits eine erste experimentelle Bestätigung.

#### Versuchsaufbau: Die „Mottenkiste“

Kürzlich wurde ein wiederum überschaubares, weiteres Experiment mit lediglich Kampfer, Wasser und Luft in einem abgeschlossenen Kompartiment durchgeführt: Diese „Mottenkiste“ aus Metall hat die Abmessungen 700 x 360 x 380 mm (L x B x H), das Gesamtvolumen beträgt rund 97 Liter. Mittig in der Kiste wurde 1g Kampfer als Feststoff, Schmelzpunkt 179,75 °C, in einem Becherglas vorgelegt. Symmetrisch dazu und wiederum mittig wurden zwei Bechergläser mit je 50 ml Reinstwasser aufgestellt. Seitlich davon wurden je zwei Edelstahlschalen von je 250 cm<sup>2</sup> trockener Oberfläche angeordnet.

Die Fragestellungen, nach angemessener Standzeit experimentell zu überprüfen, waren wie folgt:

- Ist Kampfer nach Sublimation und Diffusion in der Luft nachweisbar?
  - Findet Diffusion in das Medium Wasser statt?
  - Werden die Edelstahloberflächen mit Kampfer beaufschlagt?
- Die mit ihrem Deckel geschlossene Kiste wurde 14 Tage bei Raumtemperatur belassen – und damit auch der experimentelle Aufbau im abgeschlossenen Luftkompartiment.

Bei erster Öffnung wurde 1 ml der Innenluft auf eine gasdichte Spritze gezogen und nach Direkt-

injektion gas-chromatographisch auf Kampfer geprüft. Das Wasser aus den beiden Bechergläsern wurde getrennt auf den TOC untersucht und zusätzlich UV-spektral-photometrisch auf Kampfer. Die Oberflächen der Edelstahlschalen wurden für die UV-spektralphotometrische Untersuchung auf Kampfer mit Methanol gespült.

### Ergebnisse:

Die Ergebnisse waren wie folgt:

- Kampfer war als luftgetragene, molekulare, organische Verbindung gas-chromatographisch in dem abgeschlossenen Luftkompartiment nachweisbar;
- Kampfer wurde UV-spektral-photometrisch im Wasser nachgewiesen;
- der gemessene TOC-Gehalt in den beiden Wasserproben wurde übereinstimmend mit 400 ppm und 399 ppm gefunden;
- Kampfer war UV-spurenanalytisch auf den Edelstahloberflächen nicht nachweisbar.

Eine erste Interpretation ist wie folgt:

- Kampfer sublimiert erwartungsgemäß bei Raumtemperatur und wird im Luftkompartiment gleichmäßig verteilt zum luftgetragenen, molekularen organischen Gas (Fick'sches Gesetz);
- Dem Henry'schen Gesetz folgend diffundiert molekularer und damit gasförmiger Kampfer in das Wasser hinein;
- Die luftgetragenen Kampfermoleküle können nicht in das Metallgitter der Edelstahlschalen hindiffundieren und durch Fehlstellen des Gitters „wandern“ wie z.B. Ionen nach dem Henry'schen Gesetz;
- Die Reaktivität der Oberflächen und die weiteren thermodynamischen Randbedingungen des Versuchs führten in diesem Experiment nicht zu einer Resublimation von gasförmigem Kampfer oder Solidifikation von UV-aktiven Abbau- und Reaktionsprodukten auf den Edelstahloberflächen.

### Relevanz für die Reinigungsvalidierung

Soweit die Physik mit erwartungsgemäßen Ergebnissen auch hier. Wie ist jetzt die Relevanz dieses

überschaubaren Experiments für die Reinigungsvalidierung? Hier die Schlussfolgerungen:

1. Feststoffe sublimieren abhängig von ihrem Dampfdruck und werden aus dem Blickwinkel der Reinigungsvalidierung zu luftgetragenen, molekularen Kontaminanten (air-borne molecular contamination, AMC).
2. Diffusion gasförmiger, molekularer Stoffe, darunter auch organischer Kontaminanten, findet grundsätzlich in der Luft und in angrenzenden Medien wie Wasser und Feststoffen statt. Stoffe und Organik werden so zu luftgetragenen, molekularen Kontaminanten, auch wenn sie entfernt gelagert werden.
3. Wird gereinigtes Wasser für Spülungen verwendet, steigt dessen Kohlenstoffgehalt durch Diffusion der luftgetragenen, molekularen, organischen Kontaminanten an. Die Überschreitung des Grenzwerts von 500 µg C/l ist dann nur noch abhängig von der Dauer des Luftkontakts und von der Größe der Wasseroberfläche im Luftkontakt.
4. Wird gereinigtes Wasser für Spülungen verwendet, steigt dessen Leitfähigkeit durch Diffusion von Kohlendioxid an. Die Überschreitung des Grenzwerts von 5,1 µS/cm bei 25 °C durch das Folgeprodukt Kohlensäure ist abhängig von der Dauer des Luftkontakts und der Dimension der Wasseroberfläche im Luftkontakt. Dieser Analogschluss, der an anderer Stelle experimentell bewiesen wurde, sei hier der Vollständigkeit wegen angeführt.
5. Resublimation von gasförmigem Kampfer auf den Edelstahloberflächen wurde im untersuchten Beispiel nach 14 Tagen bei Raumtemperatur nicht gefunden.
6. Der Befund nach 5. schließt nicht aus, dass Folgereaktionen über die reaktiven Oberflächen, Kontaminanten und gasförmiges Wasser („Luftfeuchtigkeit“) eingeleitet werden und so die Bildung von Belägen mit weiterer Solidifikation verursachen.
7. Der Befund nach 5. schließt nicht aus, dass Temperaturunterschiede die Bildung von Belägen („Beaufschlagungen“)

durch Kondensation und Solidifikation bewirken, wobei auch kondensiertes Wasser mit den bewiesenen Phasenübergängen nach dem Henry'schen Gesetz als Medium und „Vehikel“ fungieren könnte.

Die hier genannten Zusammenhänge und Überlegungen können zur Begründung von Erwartungswerten und Akzeptanzkriterien herangezogen werden, und weiterhin auch zur Festlegung der Verwendbarkeitsdauer gereinigter und getrockneter Ausrüstungen zum Beispiel aus Edelstahl. Als Einschränkung ist anzuführen, dass im Herstellungsbetrieb neben der luftgetragenen, molekularen Kontamination immer auch die luftgetragene, partikuläre Kontamination zu berücksichtigen ist. Deren Relevanz ist durch den Massentransport eher noch größer, als die der luftgetragenen, molekularen Kontamination.

### Fazit

Mit dem hier beschriebenen, einfachen Experiment wurden die Phasenübergänge Festphase → Gasphase → Wasserphase am Beispiel von Kampfer erwartungsgemäß belegt.

Relevanz für die Integrität der Formulierungen und der Oberflächen von Ausrüstungen jeweils mit Luftkontakt im Pharmabetrieb ist insofern gegeben, dass mindestens einige Hundert bekannte Pharmaeinsatzstoffe und einige Tausend weitere Organika molekular und luftgetragen potenzielle Kontaminanten der weiteren Produkte sind. Die Folgereaktionen der luftgetragenen Kontaminanten dürften von der Zahl her unüberschaubar sein – in der Luft, mit Luftsauerstoff, mit Wassermolekülen, metallkatalysiert auf Oberflächen und schließlich noch in Kontakt mit Partikeln.

Es ist beruhigend, dass all dies für die Entwicklung der Pharmaproduktion bisher keine entscheidende Einschränkung darstellte. Kontaminanten und durch Folgereaktionen entstandene, weitere Kontaminanten liegen in vielen Fällen unter den Wahrnehmungs- und Nachweismöglichkeiten. In Ausnahmefällen haben jedoch bereits

Kontaminanten, die durch Diffusion in ein Produkt gelangten, Reklamationen organoleptischer Art bewirkt, ohne dass eine direkte analytische Nachweismöglichkeit gegeben war. Und von einer Vorstellung sollte gründlich Abstand genommen werden: Dass Luft und gereinigte Oberflächen „sauber“ im Sinne von „frei von Fremdstoffen“ sind.

### Die Autoren

Dr. Wolfgang Woiwode  
TECHPharm GmbH  
www.techpharm.de

Sascha Hupach  
Shimadzu Deutschland GmbH  
www.shimadzu.de/home

Anmerkung: Die hier beschriebenen Versuche in der „Mottenkiste“ wurden von der *TECHPharm GmbH*, Bruchsal, durchgeführt.

### IMPRESSUM

Shimadzu NEWS, Kundenzeitschrift der Shimadzu Europa GmbH, Duisburg

#### Herausgeber

Shimadzu Europa GmbH  
Albert-Hahn-Str. 6-10 · 47269 Duisburg  
Telefon: (02 03) 76 87-0  
Telefax: (02 03) 76 66 25  
shimadzu@shimadzu.eu  
www.shimadzu.eu

#### Redaktion

Uta Steeger · Telefon: (02 03) 76 87-410  
Ralf Weber, Tobias Ohme

#### Gestaltung und Produktion

m/e brand communication GmbH GWA  
Düsseldorf

#### Auflage

Deutsch: 5.090 · Englisch: 16.390

#### © Copyright

Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, April 2013. Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Redaktion gestattet.

Windows ist Warenzeichen der Microsoft Corporation. ©2013 Apple Inc. Alle Rechte vorbehalten. Apple, das Apple Logo, Mac, Mac OS und Macintosh sind Warenzeichen von Apple.

# Schwermetalle in der Nahrungskette

## Untergrundkompensation mit der Hochstimpulstechnik



**S**chwermetalle wie Cadmium, Chrom und Blei kommen natürlich in der Erdkruste vor und sind normalerweise in unserer Umwelt in höheren oder niedrigeren Konzentrationsbereichen vorhanden. Über Nahrung, Getränke und die Luft gelangen sie in den menschlichen Körper. Einige dieser Schwermetalle, sogenannte Spurenelemente wie Chrom, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink und Zinn, sind für den Organismus in geringen Konzentrationen unverzichtbar, da sie für den Stoffwechsel wichtig sind.

In höherer Konzentration wirken sie dagegen gesundheitsschädlich und giftig. Typische Schwermetallvergiftungen werden durch kontaminiertes Trinkwasser aus Bleirohren, durch industrielle Emissionsquellen kontaminierte Luft oder durch Aufnahme über die Nahrungskette in Form von belastetem Gemüse, Fleisch und Fisch verursacht.

### Cadmium im Trinkwasser

Wasser für den menschlichen Verzehr muss die Europäische Trink-

wasserverordnung erfüllen, in der die maximal zulässige Konzentration unerlässlicher sowie toxischer Elemente klar definiert ist. Normalerweise werden Elemente in Spuren- und Ultra-Spuren-Konzentrationen überwacht – mit Atomabsorptionsspektrometern, etwa dem Shimadzu AA-7000. Dieses vollautomatische System mit Zweistrahl-Optik und doppelter Atomisierungseinheit ist mit einem digital gesteuerten GFA-7000 Graphitrohrföfen und einer ASC-7000-Probenvorbereitungsstation ausgestattet (siehe Abbildung 1).

Das AA-7000-Betriebskonzept ermöglicht den vollautomatischen Wechsel zwischen Flammen- und Graphitrohrföfen-Modus und eine elementspezifische Optimierung der Atomisierungsposition. Das System enthält zwei Techniken zur Untergrundkorrektur, um Schwermetalle in Proben mit komplexen Matrices zu bestimmen, wenn mit der Flammen- und Graphitrohrföfen-Atomisierung gearbeitet wird. Die Deuterium-Untergrundkorrektur erweist sich nützlich, spektrale Interferenzen zu kompensieren, die durch Molekülabsorption und Streulichtstreuung an Partikeln hervorgerufen werden. Zusätzlich ist die Hochstimpulstechnik zur Kompensation von Interferenzen geeignet, die durch überlappende Absorptionslinien und strukturierten Untergrund verursacht werden.

Das gesamte Trink- und Abwasser wird kontinuierlich nach der Europäischen Trinkwasserverordnung und dem Gesetz zur indirekten Einleitung von Abwasser überwacht. Zusätzlich werden Nahrungsmittel durch das Deutsche Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz überwacht, in dem



Abbildung 1: Das vollautomatische Atomabsorptionsspektrometer AA-7000

Untergrundabsorption bestimmt, liefert die Differenz beider Messungen ein genaues und Untergrund kompensiertes Signal des Zielelements. Eine weitere experimentelle Arbeit über die Cadmium-Bestimmung in schwierigen Matrixproben wurde von Waterlot und Douay publiziert [2].

**Zusammenfassung**

Vollautomatische Atomabsorptionsspektrometer wie das AA-7000 sind geeignete Werkzeuge einen weiten Bereich von Anwendungsproblemen in der Umwelt- und Lebensmittelanalyse zu lösen. Da zu erwarten ist, dass die Liste der Umweltschadstoffe und ihre maximalen Belastungswerte zukünftig noch strenger kontrolliert werden, gibt es Bedarf für Systemkonfigurationen mit niedrigsten Nachweisgrenzen und höchster Genauigkeit. Als ein Marktführer in der Spektroskopie bietet Shimadzu komplette Hard- und Software-Lösungen für die exakte Bestimmung von Schadstoffen im Wasser sowie in Lebensmittel- und Bodenproben.

**Quellenangaben**

- [1] <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/980.htm>
- [2] Christophe Waterlot and Francis Douay, Talanta 80 (2009) 716-722

der Nachweis von Schwermetallen wie Blei und Cadmium durch den § 35 LMBG L00.00-19/3 streng kontrolliert ist.

**Nachweis von Cadmium in Nahrungsmitteln und Bodenproben**

Hohe Cadmium-Werte in Böden können durch Pflanzen in die Nahrungskette gelangen – für Nichtraucher die Hauptquelle der Cadmiumexposition [1], so die europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit. Besonders Cerealien, Gemüse, Nüsse und Kartoffeln tragen zu einer ernährungsbedingten Cadmiumexposition bei, ebenso Fleisch und Fleischprodukte aufgrund ihres hohen Konsums. In der Nähe von Industriestandorten, wie Hüttenwerken,

sind hohe Cadmium-Konzentrationen in Gemüse zu erwarten.

Um Nahrungsmittel- und Bodenproben zu analysieren, startet das analytische Verfahren mit einem Probenaufschluss, indem ein Mikrowellen-Aufschlusssystem eingesetzt wird – typischerweise mit einer Proben Einwaage von etwa 250 mg in einer Mischung aus 1,5 ml Salpetersäure (70 %) und 4,5 ml Schwefelsäure (70 %). Die Probenlösungen werden in einen 10 ml Kolben überführt und volumetrisch genau aufgefüllt. Die quantitative Cadmium-Bestimmung erfolgt über eine vollautomatische Sequenz, die im AA-7000 programmiert ist – mit einer Eichkurve aus einer Standard-Stammlösung mit matrixangepasster Säurekonzentration,

die mit der ASC-7000-Proben-vorbereitungsstation mit automatischer Verdünnungsfunktion hergestellt wird.

Tabelle 1 enthält die Geräteparameter für den Einsatz der konventionellen Hohlkathodenlampen und die empfohlenen Stromstärken für den Niedrig- und den Hochstrom-Messmodus mit der Hochstrompulstechnik. Sie wurde aufgrund der komplexen Matrix ausgewählt. Die Hochstrompulstechnik kann spektrale Interferenzen bezüglich der Cadmium-Absorptionslinie kompensieren, die durch hohe Eisenkonzentrationen verursacht werden. Sogar Arsen-Interferenzen lassen sich so kompensieren.

Um die Hochstrompulstechnik zur Untergrundkompensation anzuwenden, wird der Cadmium-Hohlkathodenlampenstrom auf zweierlei Weise moduliert. Im Niedrigstrom-Modus bei 10 mA werden die Absorption des Elementes und das Untergrundsignal gemessen, wohingegen im Hochstrom-Modus bei 100 mA nur das Untergrundsignal detektiert wird. Da der Hochstrom-Modus nur die

Element	Cd	Cd
Wellenlänge [nm]	228,8	228,8
Spaltbreite [nm]	0,7	0,7
Zerstäuber	Graphitrohrföfen	Graphitrohrföfen
Lampenstrom D <sub>2</sub> BGC* [mA]	--	8
Lampenstrom SR BGC* [mA]	10/100	--
Atomisierungstemperatur [°C]	2100	2100

Tabelle 1: Geräteparameter zur Cadmiumbestimmung mit unterschiedlichen Techniken der Untergrundkompensation

# Was ist der Unterschied?

## Messung der Partikelgröße – volumen- und anzahlbasiert

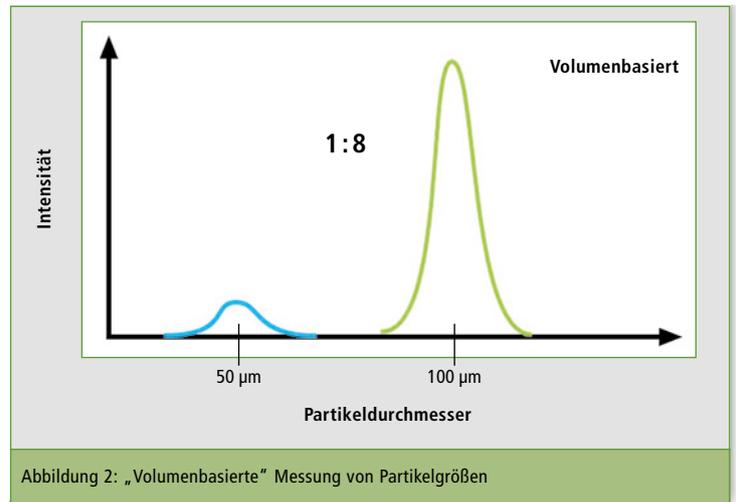
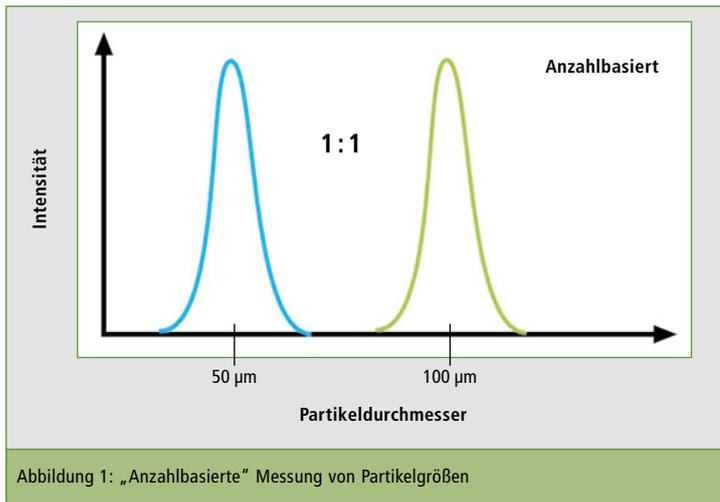


Abbildung 1: „Anzahlbasierte“ Messung von Partikelgrößen

Abbildung 2: „Volumenbasierte“ Messung von Partikelgrößen

Shimadzu bietet eine breite Geräteauswahl, um Partikelgrößen zu bestimmen. Die Instrumente nutzen dabei die etablierte Laserbeugungstechnik und decken dabei einen Messbereich von 0,5 nm bis 3.000 µm ab.

Zudem bietet Shimadzu exklusiv die eigens patentierte Induced-Grating-Methode an.

Zahlreiche Zubehöre erlauben Messungen hochkonzentrierter, trockener oder auch kleinstvolumiger Proben. Kommt es nach erfolgreicher Messung schließlich zur Auswertung der Messergebnisse fallen oft die Begriffe „volumenbasierte“ und „anzahlbasierte“ Partikelgrößenverteilung.

### Was ist der Unterschied zwischen anzahlbasiertem und volumenbasiertem Ergebnis?

Betrachtet man die Partikelgrößenverteilungen, verändern „anzahlbasiert“ und „volumenbasiert“ die y-Achsenkalibrierung. Wenn nicht ausdrücklich erwähnt, ist die Skalierung meist „volumenbasiert“ da dies die üblichere Darstellungsweise von Partikelgrößenverteilungen ist. Neben weiteren Darstellungsweisen ist die anzahlbasierte Darstellung ebenfalls häufig anzutreffen.

Folgendes Beispiel soll den Unterschied deutlich machen: Angenommen eine Probenlösung enthält Partikel mit einem durchschnittlichen Radius von 50 µm und 100 µm. Das Verhältnis dieser Partikel sei 1:1.

Bei einem „anzahlbasierten“ Ergebnis findet man nun zwei Peaks: einer liegt bei 50 µm und der zweite bei 100 µm. Das Verhältnis dieser Peaks beträgt 1:1.

Wechselt man zur volumenbasierten Darstellungsweise, verändert sich das Peakverhältnis auf 1:8. Der Peak bei 100 µm ist nun achtmal größer als derjenige bei 50 µm.

### Die Erklärung

Wenn man die anzahlbasierten Ergebnisse betrachtet, wird die Anzahl der Partikel berücksichtigt. Bei einer 1:1-Mischung sind die Intensitäten selbsterklärend.

Bei den volumenbasierten Ergebnissen wird das Partikelvolumen berücksichtigt. Die Software setzt voraus, dass alle Partikel Kugeln seien und berechnet ihr Volumen mit der Formel

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Bei Partikeln mit Radien von 50 µm und 100 µm (1:1-Mischung) ergeben sich folgende Gleichungen:

$$V = \frac{4}{3} \pi (50 \mu\text{m})^3 = 523598 \mu\text{m}^3$$

$$V = \frac{4}{3} \pi (100 \mu\text{m})^3 = 4188790 \mu\text{m}^3$$

Dividiert man 4188790 durch 523598 ergibt sich 8. Daher beträgt das Peak-Verhältnis bei 50 µm und 100 µm im Beispiel 1:8.

Daher kann bei der Analyse einer unbekannt Probe mit größeren und kleineren Partikeln und einer volumenbasierten Darstellung der Messergebnisse ein Peak bei kleineren Partikelgrößen schwer erkennbar sein. Umgekehrt betrachtet, ist es viel einfacher die kleinsten Partikel der Probenlösung zu finden, wenn die Darstellung anzahlbasiert erfolgt.

Wir schicken Ihnen weitere Informationen gerne zu. Bitte notieren Sie hierfür die entsprechende Kennziffer auf der Antwortkarte oder bestellen Sie über die News App bzw. News WebApp. **Info 409**



# TOC-Analysesystem in der Qualitätskontrolle

Ein Erfahrungsbericht aus der pharmazeutischen Industrie

Die Schweizer Tillotts Pharma AG in Rheinfelden hat ein TOC-L-Analysesystem für ihre Qualitätskontrolle eingerichtet. Das Unternehmen produziert und vermarktet Pharmazeutika, medizinische Geräte und Diagnostika bevorzugt für gastroenterologische Behandlungen und Anwendungen. In ihrem „Tillotts Newsletter, issue 6“ beschreiben sie Anwendungen und ihre Erfahrungen mit dem TOC-Analysesystem.

Im Juli 2011 wurde ein neues TOC-Analysesystem installiert und zur Qualitätskontrolle eingerichtet. Dieses Gerät wird zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffgehaltes (Total Organic Carbon = TOC) in flüssigen, festen und gasförmigen Proben eingesetzt. Es lässt sich für viele Anwendungsgebiete nutzen, etwa zu Reinigungsvalidierungen, um die Wirksamkeit von Reinigungsverfahren zu prüfen oder zur Reinheitsanalyse verschiedener Wasserqualitäten, zum Beispiel Abwasser, Trinkwasser und Wasser für den pharmazeutischen Einsatz.

Der TOC-Gehalt ist ein sehr wichtiger Summenparameter und in zahlreichen Monographien aller Arzneimittelbücher enthalten. Die TOC-Analyse stellt eine unspezifische Methode zur Bestimmung aller organischen Verbindungen dar, die sich zu Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) oxidieren lassen. Letzteres wird quantitativ und sehr genau durch IR-Absorption bestimmt. Der Vorteil besteht darin, dass alle Substanzen in einem einzigen Arbeitsablauf gemessen werden und dass sogar unbekannte Komponenten wie Verunreinigungen erfasst werden. Im Gegensatz dazu detektieren und quantifizieren andere Methoden wie Chromatographie (HPLC) oder Spektroskopie (UV, IR) eine einzige spezifische Verbindung wie den Wirkstoff (zum Bei-



Abbildung 1: TOC-L

spiel Mebeverinhydrochlorid) oder ein Reinigungsmittel.

Es gibt zwei unterschiedliche Wege der Aufbereitungstechnik: Die nass-chemische Oxidation und die katalytische Verbrennung. Die kommerziell verfügbaren TOC-Analysegeräte besitzen alle sehr große Messbereiche über mehrere Dekaden, beispielsweise von 4 µg/l bis zu 30.000 mg/l im Falle des aktuellen TOC-L<sub>CPH</sub>-Modells von Shimadzu. Dies wird gegebenenfalls durch Verdünnung der Probenlösung erreicht. Die Kalibrierung des Analyseverfahrens erfolgt mit Hilfe einer Standardlösung, die einen zertifizierten organischen Kohlenstoffgehalt von 1.000 mg/l besitzt. Selbstverständlich wird ein SST (Systemeignungstest) mit zwei unabhängigen Kontrollen (Benzoquinon, Saccharose) durchgeführt, um die einwandfreie Funktion des Gesamtsystems zu nachzuweisen.

## Zusammenfassende Beschreibung des TOC-Analysesystems zur QC

**Modell:** Shimadzu TOC-L<sub>CPH</sub> (siehe Abbildung 1)

**Typ:** Verbrennungsanalysator

**Software:** kompatibel mit 21 CFR Part 11 (FDA) – Die alternative Verwendung eines normalen oder empfindlichen Katalysators ermöglicht Analysen bis zu einer unteren Nachweisgrenze im ppm- bis ppb-Bereich\*

**Autosampler ASI-L:** für einen effektiven und effizienten Arbeitsablauf

**Automatische Probenansäuerung/ ausblasung**  
**Automatische Verdünnungsfunktion:** falls der TOC-Gehalt für eine direkte Messung zu hoch ist

\*ppm = Teile auf eine Million (10<sup>-6</sup>), ppb = Teile auf eine Milliarde (10<sup>-9</sup>)

## Fazit

Das neue TOC-L<sub>CPH</sub>-Analysesystem von Shimadzu wurde installiert und ohne Probleme eingerichtet. Es wurde seitdem bei Reinigungsvalidierungen eingesetzt (wobei in drei Arbeitsabläufen die Wirksamkeit der allgemeinen Reinigungsprozedur gezeigt wird) und bei der Prüfung einzelner Reinigungsprozeduren, zum Beispiel nach Sonderanfertigung von Kapseln für eine klinische Studie, bei der nur eine Charge Placebo und wirksames Medikament (Verum) hergestellt wurden. Hierbei ist das Reinigungsergebnis am folgenden Tag verfügbar und ermöglicht so eine schnelle Entscheidung, ob eine zweite Reinigung notwendig ist oder nicht. So lassen sich längere Ausfallzeiten in der Produktion vermeiden. Es handelt sich um ein sehr sinnvolles Gerät, das sich zudem durch seine Robustheit auszeichnet; nach einigen anfänglichen Versuchen sind wir nun mit seinem Routineeinsatz vertraut. Es besitzt einen großen Messbereich, und Analysen lassen sich sehr schnell mit großer Präzision durchführen. Der Umgang mit dem TOC-System (Gerät und Software) erweist sich als einfach, so dass ein effektiver und effizienter Arbeitsablauf möglich ist.

„Nicht zuletzt wählten wir Shimadzu, um einen Partner mit großer Erfahrung und einem exzellenten Service zu haben – nicht nur im Falle der TOC-Analyse, sondern auch bei anderen Analysemethoden (IR, UV). Einen Partner, der uns in technischen Fragen ebenso unterstützt wie bei Methoden und Qualifizierung. Wir besitzen einen vor-Ort-Servicevertrag genauso wie für andere Analysegeräte.“

# »Beste Nebenrolle«

## HS-20 – Die neue Generation der Headspace-Sampler



Abbildung 1: HS-20 Headspace-Sampler mit GC-2010 Plus

**O**b Tony Awards, Goya- oder Molière-Preis, polnischer oder deutscher Filmpreis, Academy Awards, Golden Globe Award oder César – sie alle zeichnen auch die „beste Nebenrolle“ aus, die den Hauptakteuren zuspield und sie ihre Stärken auspielen lassen. Wobei nicht nur menschliche Darsteller in Nebenrollen brillieren, sondern auch Roboter wie R2D2 oder Autos („Herbie“).

Was für Theater und Film gilt, ist in der Technik genauso: in der Instrumentellen Analytik etwa entfalten die Hauptsysteme umso mehr ihre Stärken, je hochwertiger die Peripheriesysteme zuliefern. Ein neuer Akteur auf der Analytikbühne ist der HS-20 Headspace-Autosampler, der die GC-Analyse unterstützt (Abb. 1).

Bei der Headspace-Analytik werden Proben typischerweise in 10 bis 20 ml fassenden, gasdichten Probenfläschchen erwärmt. Abhängig von der Beschaffenheit der Probe (Matrix) gelangen leicht flüchtige Substanzen in die Gasphase. Injiziert man daraus ein definiertes Volumen in einen Gas-Chromatographen, so erlauben die

Ergebnisse Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der eigentlichen Probe.

Die Headspacetechnik (HS) ist besonders für Proben beliebt, welche nicht ohne vorherige Aufbereitung mittels Gas-Chromatographie gemessen werden können. Beispiele sind organische Spuren auf Festkörpern (zum Beispiel Brandbeschleuniger auf Bausubstanz) oder geruchsintensive Substanzen in Kunststoffen, Restlösemittel in Medikamenten, aber auch im Trinkwasser.

### Große Probevolumen für die Spurenanalyse

Der große Vorteil der HS liegt im verfügbaren Probevolumen von mehreren Millilitern. Können bei normaler Flüssiginjektion nur wenige Mikroliter einer Probe verdampft werden, so steht bei einer HS-Analyse viel mehr Probe zur Verfügung. Gelingt es durch Erwärmen flüchtige Substanzen aus dem Probevolumen nahezu quantitativ in die Gasphase zu bringen, so injiziert man mittels HS deutlich mehr Substanzmenge als bei Flüssiginjektion der gleichen Probe möglich wäre.

Auf diese Weise können Nachweisgrenzen durch Headspace-Analytik erheblich gesenkt werden. Das Konzentrationsgleichgewicht einer Komponente zwischen Flüssig- oder Fest- und Gasphase wird dabei im Wesentlichen von der Inkubationstem-

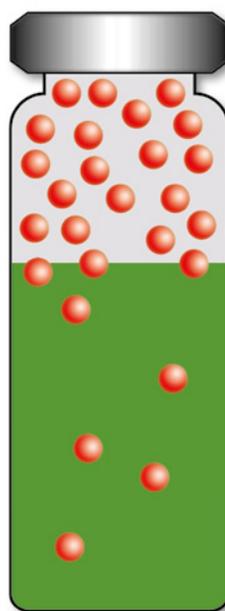


Abbildung 2: Phasengleichgewichte im Headspace Vial

peratur und der jeweiligen Matrix beeinflusst, also der chemischen Zusammensetzung der Flüssig- oder Festphase, (Abbildung 2).

### Automatisierung inklusive

Ein weiterer Vorteil der HS gegenüber der alternativen Extraktion der Probe, liegt in der vollständigen Automatisierung – wobei moderne HS-Sampler sehr aufwändige und detailliert steuerbare Probenvorbereitungen erlauben. Da die gasförmige Probe mit verschiedensten Oberflächen im Probennahmesystem des Samplers in Berührung kommt, ist eine gute Deaktivierung essenziell, um den hohen Ansprüchen in der Spurenanalytik zu genügen.

Der HS-20 Headspace-Sampler setzt hierfür neue Maßstäbe. Entworfen als „Transfer line-HS-System“ ergänzt er dabei den spritzenbasierten HS-Autosampler AOC-5000 Plus. Während dieser die flexible Wahl der Injektionstechnik lässt (Flüssig, Headspace, Solid Phase Microextraction [SPME] und In-Tube Extraktion [ITEX]), ist der HS-20 fest mit dem GC über eine Transferleitung verbunden, was bessere Präzision und mehr Möglichkeiten in der Headspace-Analytik bietet.

Ein großer Inkubatorofen erlaubt gleichzeitig die Vorbereitung von bis zu 12 Proben; er wird bestückt von einem 90 Proben fassenden Probenteller (Abbildung 3). Dabei können 10 und 20 ml HS-Probenfläschchen, Schraub- und Crimpflaschen in beliebiger Folge verwendet werden. Für die schnelle Einstellung des Gleichgewichts zur Gasphase werden Proben während der Inkubation geschüttelt. Die Inkubationstemperatur des Ofens kann dafür bis 300 °C gewählt und mittels Umluftsystem (vergleichbar einem GC-Ofen) sehr konstant gehalten werden. Eine Inkubationszeit von bis zu 1.000 Minuten ist dabei möglich.

### Hervorragende Wiederfindungsraten und Reproduzierbarkeit

Die inerte, zum Anschluss an die Shimadzu GC-2010 Serie optimierte, Transferleitung ermöglicht, hochmolekulare sowie oberflächenaktive Substanzen mit überr-



Abbildung 3: Umluftgeheizter Inkubatorofen und Probenhalter des HS-20

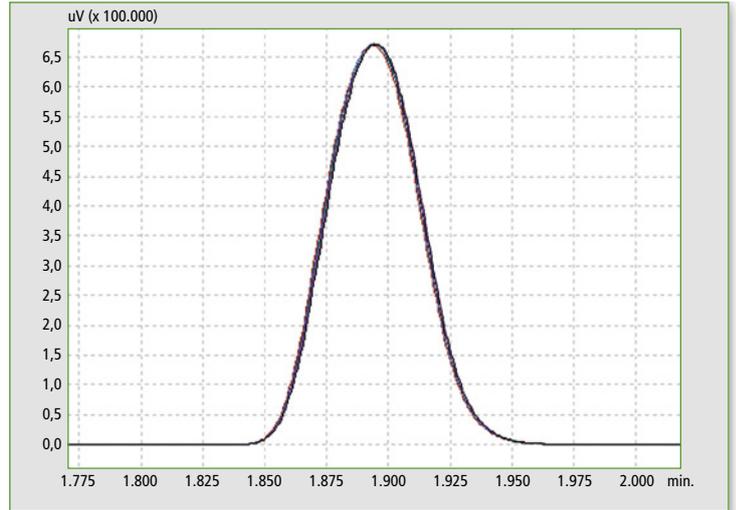


Abbildung 4: HS-20 Reproduzierbarkeit für Methanol in Wasser

genden Wiederfindungsraten und Reproduzierbarkeit an den GC zu übertragen (Abbildung 4 und 5). Alle mit der Probe in Kontakt kommenden Leitungen im HS-20 können auf bis zu 300 °C erhitzt werden – die für den GC-2010 optimierte Transferline sogar bis 350 °C. Dies erlaubt für den üblichen Test mit n-Alkanen für C24 eine 100%ige Wiederfindungsrate.

Aber auch darüber hinaus setzt der HS-20 neue Maßstäbe, wie sich an den Wiederfindungsraten für n-C32 von über 50 % zeigt. Ein weiterer Beweis für die Inertheit des HS-20 sind die sehr geringen Verschleppungsraten (Carry over) für oberflächenaktive Substanzen, wie zum Beispiel ein „Carry over“ kleiner 0,0001 % für 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMI) und für Essigsäure.

Zur Erfassung von Matrixeffekten oder Quantifizierung von flüchtigen Komponenten in Feststoffen (zum Beispiel Kunststoffen) bietet der HS-20 eine „Multiple Headspace Extraction“ (MHE) Funktion. Bis zu zehn Headspace Extrahierungen pro Vial sind möglich. Aus der Abnahme der Peakflächen von Extraktion zu Extraktion können flüchtige Komponenten quantifiziert werden. Wichtig ist dabei eine konstante Druckbeaufschlagung der Vials. Vor jeder Messung wird das Probenfläschchen mittels Inertgas auf einen vorgegebenen Druck gesetzt, was für korrekte Ergebnisse bei der MHE unabdingbar ist – bei der normalen HS Analytik ein Faktor für gute Reproduzierbarkeit. Beim HS-20 werden zur Druckbeaufschlagung die bewährten elektronischen Pneumatiken des GC-2010 verwendet.

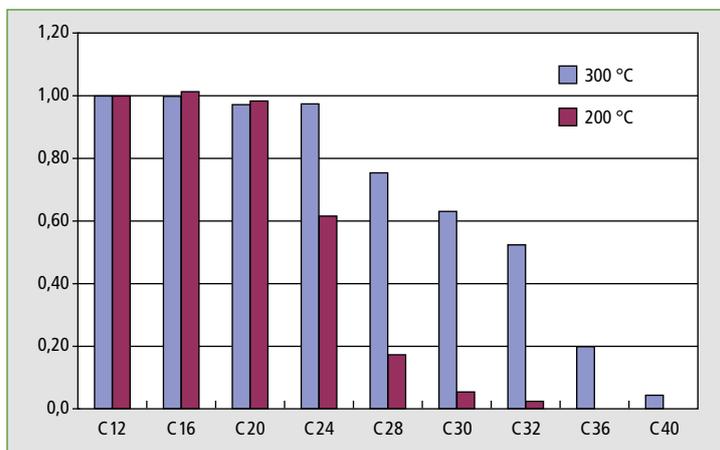


Abbildung 5: HS-20 Wiederfindungsraten in Abhängigkeit von der Inkubatortemperatur

### Casting – optimale Besetzungsliste

Der HS-20 ist in verschiedenen Ausführungen erhältlich. Neben dem Standard-Modell gibt es auch eine „HS-20 Trap“ Ausführung. Sie erlaubt zum Nachweis geringster Spuren mehrere Extraktionen aus einem Probenfläschchen auf einer mit Adsorbent (zum Beispiel Tenax TA) gefüllten Kühlfalle (Trap) anzureichern. Die Trap wird mittels Peltier Element bis zu -30 °C gekühlt, erlaubt somit mehrere Extrakte von einem Probenfläschchen einzufrieren und dann durch schnelles Hochheizen gewaschen zu transferieren. Durch mehrfaches Extrahieren kann die zu analysierende Substanzmenge erheblich vergrößert werden, was insbesondere in der Spurenanalytik ganz neue Möglichkeiten eröffnet.

richtig verschlossen war (Abbildung 6). In Verbindung mit Shimadzu GC- und GCMS-Systemen beginnt das HS-20 Trap System darüber hinaus eine neue Ära in der Headspace-Spurenanalytik.

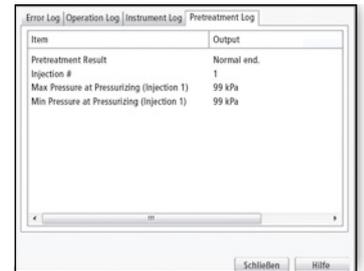


Abbildung 6: Ergebnisse der internen HS-20 Diagnostik. Der Vergleich „Max Pressure“ unmittelbar nach der Druckbeaufschlagung zu „Min Pressure“ nach einer einstellbaren Wartezeit für die Gleichgewichtseinstellung zeigt keine Differenz; somit war das Vial dicht.

### Software führt Regie

Der HS-20 ist sehr einfach über die mitgelieferte Software kontrollierbar. Alternativ können Treiber in GC-Softwarepakete integriert werden (zum Beispiel LabSolution). Zusammen mit der GC-Methode werden dann alle Parameter der Autosampler-Methode im Chromatogramm-Datenfile gespeichert und lassen sich jederzeit einsehen. Gleichzeitig sind auch Ergebnisse der internen Diagnostik des Samplers abrufbar, wie die Überprüfung, ob ein Vial den Druck nach der Druckbeaufschlagung gehalten hat oder nicht



# Von den Lippen lesen

## FTIR-Spektroskopie von Kosmetika und Arzneimitteln

Einige Kosmetika und Parfums als Puder, Flüssigkeiten, Cremes und Emulsionen überschneiden sich mit ihren Anwendungsgebieten durchaus mit medizinischen Substanzen. Die Infrarot-Spektroskopie als ein Analysewerkzeug hilft, zwischen Kosmetika und Körperpflegemitteln sowie Arzneimittelwirkstoffen zu unterscheiden.

Ein bestimmter Teil des menschlichen Körpers benötigt besondere Pflege – die Lippen. Sie sind sehr empfindlich gegenüber Umwelteinflüssen wie beispielsweise Sonneneinstrahlung, Nahrungsmitteln oder Viren, etwa Herpes. Sie alle greifen die Lippen an und können schmerzhaft sein. Dieser Beitrag beschäftigt sich mit Lippenpflegemitteln, die als Creme oder Balsam erhältlich sind.

### Spezialpflege für Lippen

In der trockenen Raumluft während der kalten Jahreszeit tendieren Lippen zum Austrocknen und benötigen spezielle Pflege. Der gleiche Effekt wird winters wie

sommers durch Sonnenlicht verursacht. Unter solchen Bedingungen ist Wasser in einer Lippencreme schädlich. Stattdessen wird ein fettiges Produkt als Lippenchutz benötigt, um einen Sonnenbrand zu verhindern. Besonders in schneebedeckten Bergregionen ist der Verbrennungseffekt gefährlich, und Lippen verlangen nach Pflegemitteln mit einem höheren Fettanteil in Verbindung mit UV-Filtern.

Medizinische Cremes sind eine eigenständige Produktklasse. Ihre Rolle besteht darin, enthaltene Arzneimittel in die Lippen zu transportieren, um das Ausbrechen von Krankheiten wie Herpes (herpes labialis) zu stoppen oder ihnen vorzubeugen.

Um die einfachen Unterschiede zwischen medizinisch- und kosmetisch-wirksamen Bestandteilen aufzuzeigen, wurden einige Lippencremes mit einem FTIR-Spektrometer analytisch vermessen, das mit einer ATR (Attenuated Total Reflectance) Zubehör-Einheit ausgestattet war. Kleine Mengen Balsam oder Creme wur-

den auf das Messfenster (zwei mm im Durchmesser) der Einfachreflexion-ATR-Einheit aufgetra-

gen. Das eingesetzte Zubehör war mit einem Diamantfenster ausgerüstet.

### Eingesetzte FTIR-Techniken

Als ein leistungsfähiges Werkzeug eignet sich die FTIR-Spektroskopie für eine Vielzahl von Probenarten; ihre Mehrzahl lässt sich mit einem ATR-Zubehör im Gerät untersuchen. Verglichen mit anderen Techniken entfällt durch ATR ein Großteil der für die Probenhandhabung benötigten Zeit. In den meisten Fällen kann die Probe einfach auf den ATR-Kristall aufgegeben und die Detektion ohne weitere Vorbereitungsarbeit gestartet werden. Die mit dem Diamant ausgestattete ATR-Version ist in diesem Zusammenhang sinnvoll, da der hohe pH-Wert mancher Cremes den konventionellen ZnSe-Kristall angreift, der normalerweise als ATR-Zubehör dient.

Die Proben wurden unmittelbar auf das Messfenster gegeben. Zur Datenerfassung wurde die voreingestellte Auflösung mit den Wellenzahlbereichen 4.000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ , Happ-Genzel-Apodisation und 4  $\text{cm}^{-1}$  Auflösung mit einer Akkumulation von 40 Scans zur Mittelwertbildung (Multiplex-Vorteil der FTIR-Technik) ausgewählt.

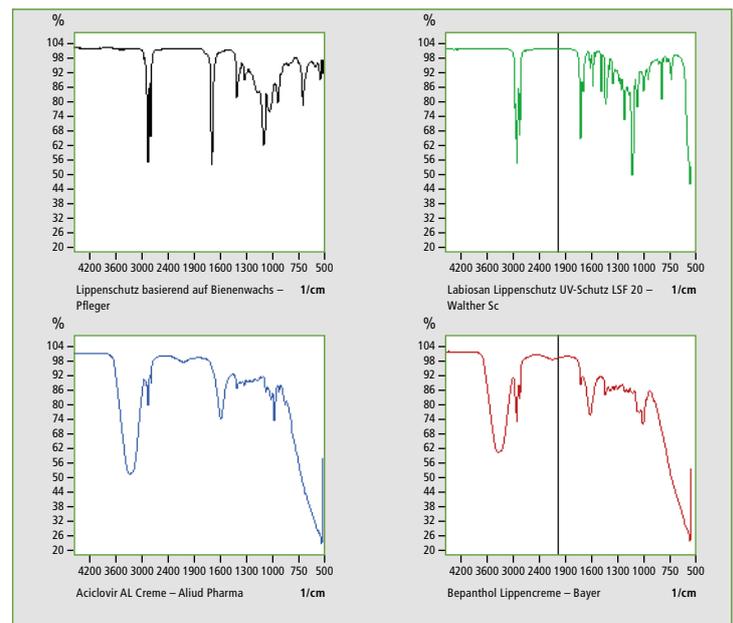


Abbildung 1: Vier verschiedene Infrarot-Reflexionsspektren diverser Lippenbalsame und -cremes: schwarz steht für einen Lippenbalsam, grün für eine Lippencreme mit UV-Schutz, blau für ein Medikament gegen Herpes während das rote Spektrum zu einer pharmazeutischen Lippencreme gehört, die Dexpanthenol und Ceramide enthält.

ATR ist leistungsfähig bei ausgezeichnetem Durchsatz – kombiniert mit dem FTIR-Spektrophotometer von Shimadzu mit außerordentlich hohem Lichtdurchsatz und sehr hohem Signal-Rausch-Verhältnis. Wenn man eine Flüssigkeits- oder Pulverprobe dem Zubehör zuführt, muss das Material lediglich auf dem kleinen Messfenster verteilt werden.

**Spektren von Balsams und Cremes**

Laut aufgedruckter Herstellerangabe besteht ein Lippenbalsam aus einer Mixtur von Detergenzien vermischt mit Bienenwachs. Eine Datenbankrecherche verknüpft das Spektrum mit Fett, Ölen und Wachsen. Sie zeigt ein typisches Fettsäuresignal bei 1.740  $\text{cm}^{-1}$ .

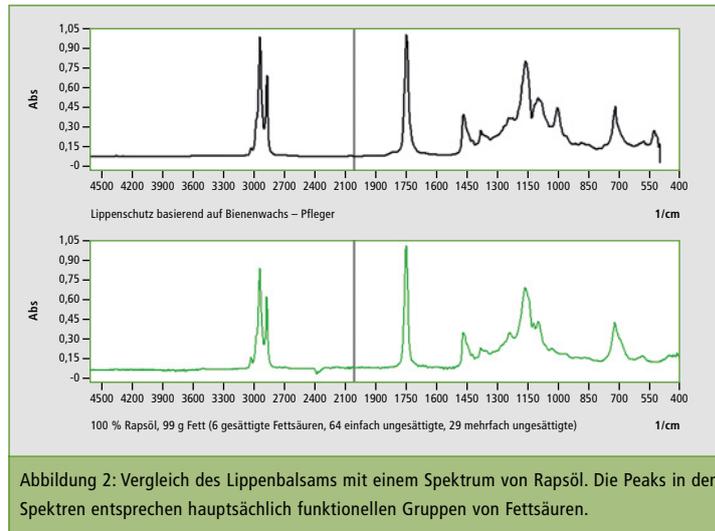


Abbildung 2: Vergleich des Lippenbalsams mit einem Spektrum von Rapsöl. Die Peaks in den Spektren entsprechen hauptsächlich funktionellen Gruppen von Fettsäuren.

sätzliche Signale die Inhaltsstoffe, die der wasserbasierten Creme beigemischt wurden. Nicht alle dieser Signale zeigen typische Fett-

Nahe dem breiten Signal für Wasser weist ein scharfes Signal im Bereich von Fettsäuren bei 1.740  $\text{cm}^{-1}$  auf den Unterschied hin. Dieses Signal ist von den Spektren für den Balsam und die Creme mit UV-Schutz her bekannt. Es steht für Fettsäuren. Zusätzlich enthält es Bepanthol Dexpanthenol und Ceramide.

Dexpanthenol ist das Provitamin B5, charakterisiert durch eine Amid-Struktur. Die Creme enthält ebenfalls Vaseline und Wachs.

**Fazit**

FTIR ist eine äußerst vielseitige Technik mit hoher Empfindlichkeit und Spezifität, wobei wenig Zeit und Mühe notwendig sind, sie durchzuführen. Der Arbeitsablauf von der Messung bis zum Datenbankabgleich nimmt nur wenige Mausklicks in Anspruch. Die Proben lassen sich innerhalb weniger Sekunden messen, indem einfach Feststoffe oder Flüssigkeiten auf dem Kristall der Einfachreflexion-ATR verteilt werden. Einige Proben lassen sich mit größerer Empfindlichkeit messen, wenn man ein Mehrfachreflexion-ATR zum Einsatz bringt.

Der Infrarot-Vergleich zeigt Spektren für vier Produkte die sich auf die Inhaltsstoffe der Cremes und Balsame beziehen. Die Spektren werden von Wasser und Fett – oder Wachs-ähnlichen Materialien dominiert. Wenn der Gehalt eines pharmazeutischen Inhaltsstoffs 1 % übersteigt, ist ein Nachweis möglich.

**Geräte:**

- FTIR: IRAffinity-1
- Zubehör: DuraSAMPLIR, Diamant-basierte Einzelreflexionseinheit
- Strukturanalyse: IRAnalyze Version 1.3
- Bibliothek: Sadtler, Shimadzu

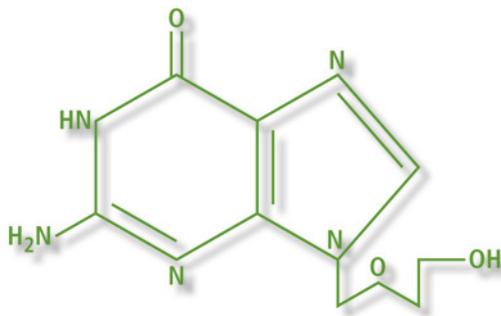


Abbildung 3: Die chemische Struktur von Aciclovir mit der chemischen Bezeichnung 2-Amino-9-(2-hydroxyethoxymethyl)-3H-purin-6-on

Der Lippenstift mit UV-Schutz und der Balsam werden im Hauptspektrum auf Fett, Öle und Wachs reduziert. Das Spektrum des Balsams enthält mehr Infrarot-Information, die auf anorganischem Material, höchstwahrscheinlich  $\text{TiO}_2$  oder einige andere Salze, beruhen, da die Creme weiß ist. Ein Weißmacher muss entweder für den menschlichen Organismus verdaubar oder unbedenklich sein, um den Körper ohne Komplikationen zu passieren.

Das dritte Spektrum entspricht dem typischen Profil eines wasserbasierten Spektrums. Starke und breite Signale im Bereich von –OH-Strukturen sind sichtbar (ein starkes bei 3.300, ein starkes bei 1.600 und ein breites schwächeres Signal um 2.100  $\text{cm}^{-1}$ ). Im Fingerprint-Bereich zeigen einige zu-

Signaturen, da das 1.740  $\text{cm}^{-1}$ -Signal für Fettsäuren fehlt. In diesem Falle stellen Paraffin und Vaseline anstelle von Fettsäuren die Basis der Creme dar. Die unterschiedlichen Alkohole in dieser Creme zeigen die entsprechenden Signale bei etwa 1.044 und 1.082  $\text{cm}^{-1}$ . Der pharmazeutisch wirksame Bestandteil Aciclovir ist zu 5 % (Gewichtsprozent) in der Creme enthalten.

Das Signal bei 1.380  $\text{cm}^{-1}$  könnte die Schwingung der funktionellen –(C-N)-Gruppe sein. Andere Referenzsignale von Amin-Strukturen überschneiden sich mit Signalen von Wasser und sind deshalb nicht unmittelbar sichtbar.

Das vierte Spektrum zeigt, dass die Basis des Arzneimittels Bepanthol nicht allein Wasser ist.

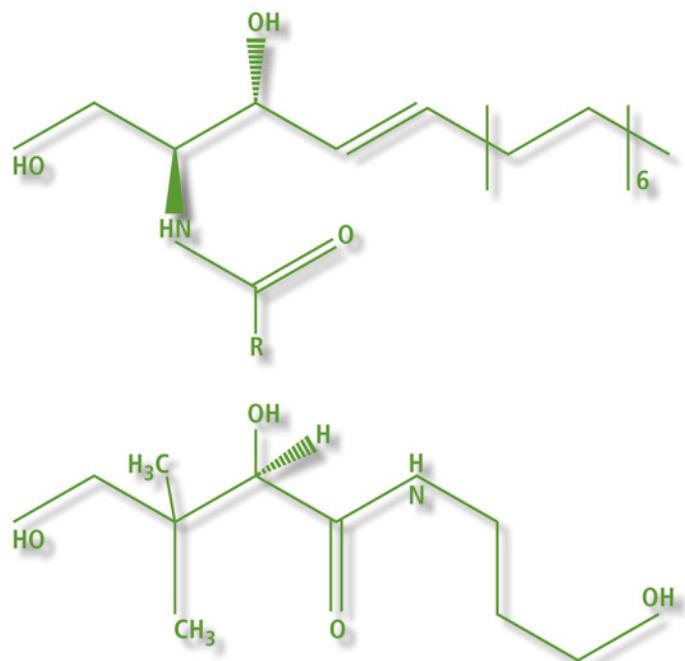
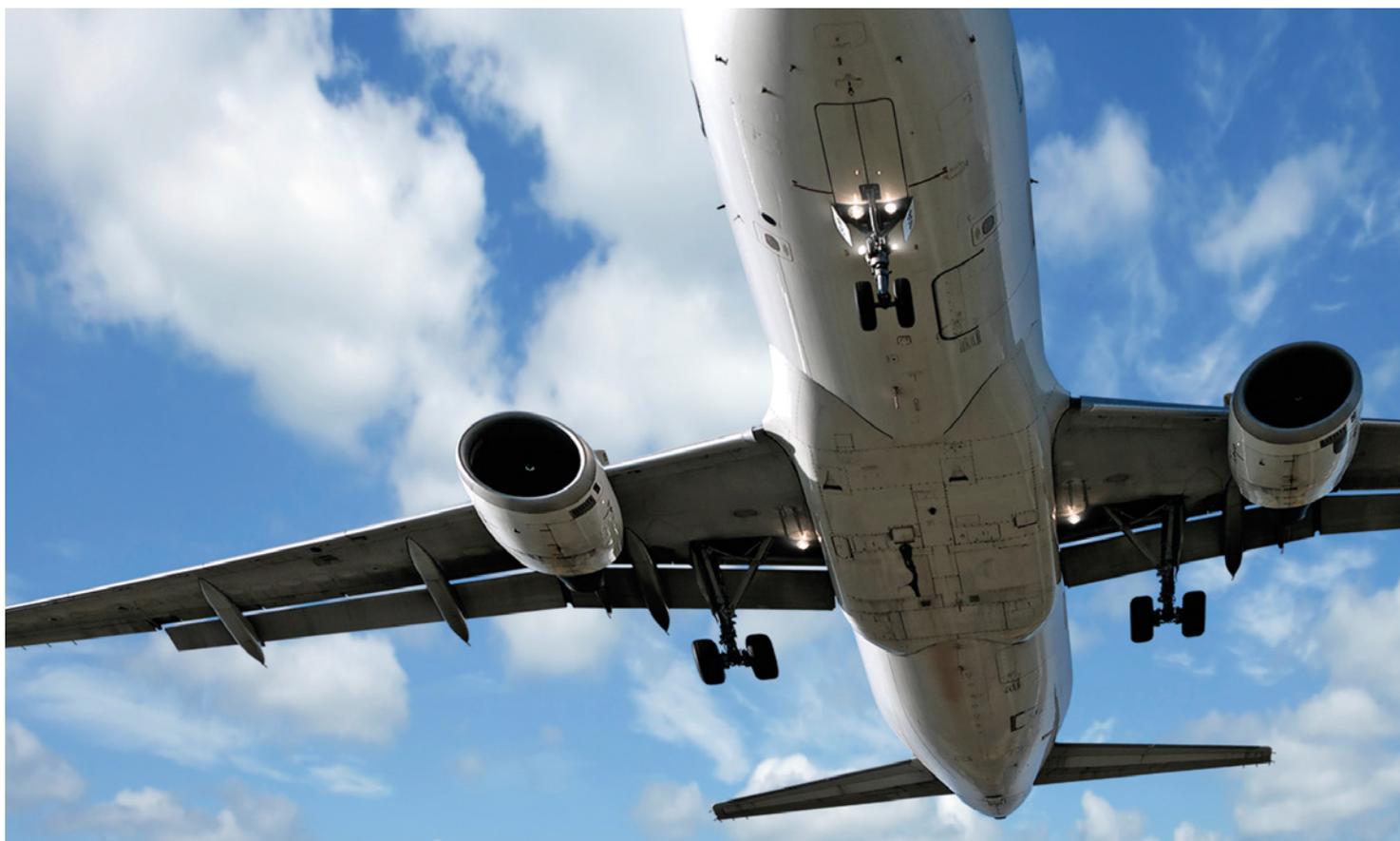


Abbildung 4: Struktur von Ceramid (oben) und Dexpanthenol (unten); oben ist die typische Struktur von einem Ceramid dargestellt, wobei R für eine Fettsäure steht



# FAMEs im Flugbenzin – ein Risiko?

## GC/MS-Analyse von Fettsäure-Methylestern

**Dimitris Georgantas\***,  
**Athanasios Lintas\*\***,  
**Konstantinos Kraniotis\*\***,  
**Panagiotis Kotsokolos\*\***,  
**Manos Barmpounis\***

\*Applications Department of N.Asteriadis S.A., 31 Dervenion Str. & Poseidonos Str. 14451 Metamorfossi Athen, Griechenland  
E-Mail: mb@asteriadis.gr  
\*\*Motor Oil (Hellas) Corinth Refineries S.A.

Die gegenwärtigen und zunehmenden internationalen staatlichen Forderungen, Fettsäure-Methylestern (FAME) zu Dieselmotoren hinzuzugeben, hatten einen unbeabsichtigten Nebeneffekt: Sie führten zu einer potenziellen FAME-Kontamination von Flugbenzin, weil Rohrleitungen oder Tanks bei der Kraftstoffversorgung und -verteilung

für verschiedene Treibstoffsorten verwendet werden. FAMEs können sich an der Oberfläche von Pipelines ablagern und kontaminieren so den nachfolgenden Treibstoff, darunter auch Düsenkraftstoffe (AVTUR). Das hat Folgen für den gesamten Wirtschaftszweig.

Bei der Einführung von FAME-Anteilen in Dieselmotoren wirken sich zwei Hauptprobleme auf Flugbenzin aus:

1. FAMEs sind aktiv und tendieren dazu, sich an Metall- oder Glasoberflächen zu binden. Dies erzeugt neue Risiken der

Kreuzkontamination, sofern Versorgungswege sowohl für Flugbenzin als auch für Biodiesel verwendet werden.

2. FAMEs sind keine reinen Kohlenwasserstoff-Kraftstoffkomponenten. Aber die Flugbenzinspezifikation legt eindeutig fest,

Nominal std Konzen. (mg/Kg)	Volumen WSS (µl)	Volumen Dodecan (µl)	Volumen interner Standard (µl)
100	1000	0	10
80	800	200	10
60	600	400	10
40	400	600	10
20	200	800	10
10	100	900	10
8	80	920	10
6	60	940	10
4	40	960	10
2	20	980	10
0	0	1000	10

Tabelle 1: Volumetrische Verdünnungen zur Herstellung von Standards im Bereich 0 - 100 mg/kg aus dem 100 mg/kg Arbeitsstandard

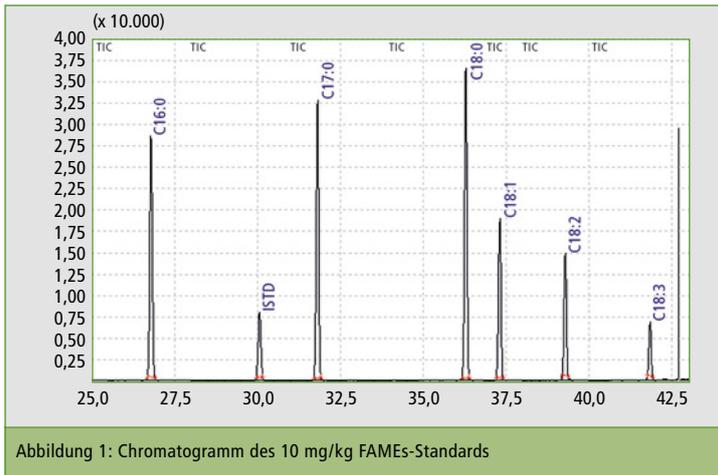


Abbildung 1: Chromatogramm des 10 mg/kg FAMES-Standards

dass nur Kohlenwasserstoff-Komponenten oder zugelassene Additive erlaubt sind.

Die internationalen Flugbenzin-Richtlinien (zum Beispiel DEF STAN 91-91) begrenzen den FAME-Gehalt auf weniger als 5 mg/kg (mg/kg w/w). Ein Gehalt von mehr als 5 mg/kg sorgt dafür, dass der entsprechende Kraftstoff nicht der Spezifikation entspricht.

Derzeitige Techniken zum Nachweis des FAME-Gehalts von Flugbenzin verwenden einen polaren GC-Säulentyp für die Trennung und massenspektrometrische (MS) Detektion. Eine Testprobe von AVTUR wird zusammen mit einem internen Standard durch das GC-MS geschickt, um die polare FAME von der nicht-polaren Kohlenwasserstoffmatrix des Düsentreibstoffs und eventuellen mineralischen Dieselkontaminationen zu trennen. Auf Grund der in manchen Proben vorhandenen natürlichen Hintergrundkonzentration höherwertiger Naphtha-Bestandteile ist eine vollständige Trennung nicht möglich weshalb das Massenspektrometer im selected ion monitoring (SIM) Betrieb benutzt wird. Die bei der SIM-Technik verwendeten Ionen sind Indikatoren für FAMES und nicht für die Hintergrund-Kohlenwasserstoffmatrix des Treibstoffs. Daher lassen sich FAMES vom Kohlenwasserstoff im Flugbenzin unterscheiden.

**Experiment**

Die Analyse wurde mit einem Shimadzu GCMS-QP2010 SE mit

einem Split/Splitlosen-Injektor durchgeführt. Eine splitlose Injektion von jeweils 1,0 µl brachte Standards und Proben mit Hilfe eines AOC-20i-Autosamplers auf, und die chromatografische Trennung wurde auf einer 60 m x 0,25 mm Øi x 0,50 µm HP-INNOWAX-Säule durchgeführt.

Hier die genaueren Geräteeinstellungen:

**Gerätevoraussetzungen**

**GC-Ofentemperaturprogramme**  
Starttemperatur: 150 °C gehalten für 5 min.

Heizrte: von 12 °C pro min bis 200 °C und gehalten für 17 min.  
Heizrte: von 3 °C pro min bis 252 °C und gehalten für 6,5 min.  
Gesamte Laufzeit: 50 min.

**Probeninjektor**

Splitloser Injektor: Temperatur 260 °C.  
Probenvolumen: 1 µl.

**MS-Bedingungen**

Temperatur der Ionenquelle: 200 °C  
Interface-Temperatur: 255 °C  
Detektorspannung: 0,83 kV

**SIM-Massenspuren:**

Siehe Tabelle 3

**Verfahrensweise**

Der experimentelle Ablauf entsprach IP 585/10. Eine Standard-Stammlösung von 1.000 mg/kg FAMES ebenso wie eine von 1.000 mg/kg eines internen Standards (C17:0 d33) wurden in Dodecan angesetzt. Ein 100 mg/kg Arbeits-

standard von FAMES wurde dann ebenso wie alle Standards angefertigt, die sich aus ihm gemäß Tabelle 1 ableiten.

Zwei Kalibrierkurven für jeden Fettsäure-Methylester wurden verwendet, die die Arbeitsbereiche 0 bis 10 mg/kg (mit Hilfe von 0, 2, 4, 6, 8, 10 mg/kg Standards) und 0 bis 100 mg/kg (mit Hilfe von 0, 20, 40, 60, 80, 100 mg/kg Standards) abdecken. Der untere Arbeitsbereich sollte für alle FAMES zur Anwendung kommen, die in einer beliebigen Probe mit weniger als 10 mg/kg vorhanden sind. Der 0 bis 100 mg/kg Eichbereich wird für alle FAME-Arten eingesetzt, die in einer beliebigen Probe mit mehr als 10 mg/kg nachweisbar sind. In Abbildung 1 wird ein

Da ein fest vorgegebenes Probenvolumen injiziert wurde, wich die Probendichte vom Dodecan ab. Deshalb wurde auf die Konzentrationswerte ein Faktor zur Dichtekorrektur angewandt, der sich aus der Standardgleichung gemäß folgender Gleichung ergibt:

$$\text{Gesamt-FAME, mg/kg} = (\text{gemessenes FAME, mg/kg}) \times (\text{Dodecandichte}) / (\text{Probendichte})$$

Die Quantifizierung sowie die Einberechnung des Dichte-Korrekturfaktors wurden automatisch durch die GCMS-Solution-Software ausgeführt.

Obleich die Methode eine Nachweisgrenze von 0,5 mg/kg für

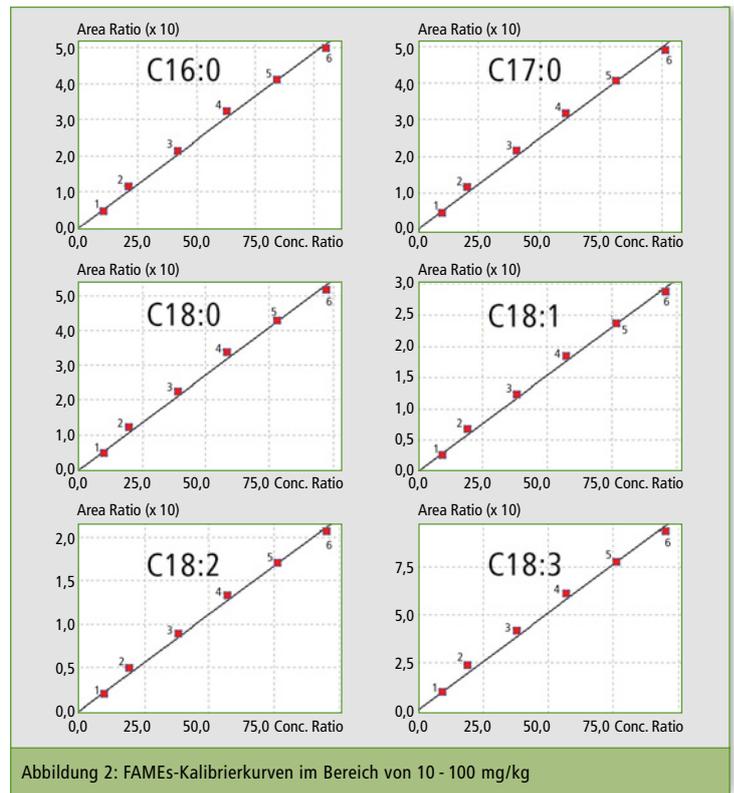


Abbildung 2: FAMES-Kalibrierkurven im Bereich von 10 - 100 mg/kg

Chromatogramm eines 10 mg/kg Standards der FAMES gezeigt.

Die Korrelationskoeffizienten aller mathematisch angeglichenen Kalibrierkurven erwiesen sich als ausgezeichnet, wie in Tabelle 2 und Abbildung 2 zu erkennen ist. Die gesamte FAME-Konzentration wird berechnet, indem die Konzentrationen der sechs spezifizierten FAMES der festgelegten Eichbereiche summiert werden.



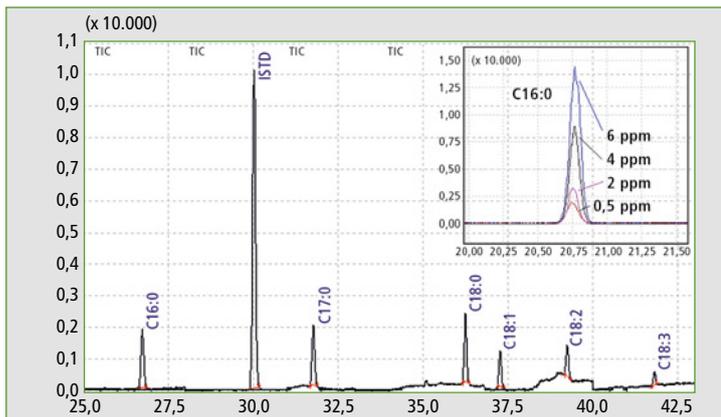


Abbildung 3: Chromatogramm eines mit 0,5 mg/kg dotierten Flugbenzins und das überlagerte Chromatogramm von 0,5 - 6 mg/kg C16:0

jede Substanz (Signal-Rausch-Verhältnis 10:1) erfordert, erreicht das Gerät viel größere Empfindlichkeiten (S/R-Verhältnis 50 bis 200:1 abhängig von der Substanz) – und das mit Hilfe einer geringen Detektorspannung (0,83 kV), wie in Abbildung 3 ersichtlich.

Schlussfolgerungen

Ein Shimadzu GCMS-QP2010 SE erwies sich als ausgezeichnete Plattform zum Nachweis von FAMES in Turbinenkraftstoff

gemäß der IP 585-Testmethode. Die Technik zeigt eine ausgezeichnete Linearität bei hohen wie niedrigen Konzentrationsniveaus sowie eine hohe Empfindlichkeit, sogar mit einer geringen Detektorspannung. Alle methodischen Parameter, die Kalibrierung der internen Standards und der Faktor zur Dichtekorrektur wurden erfolgreich in die GCMSSolution Software integriert, was eine automatische Quantifizierung der Proben erlaubt. Letztendlich wurde diese Technik erfolgreich bei der Motor

FAME	R <sup>2</sup> (0 - 10 mg/Kg)	R <sup>2</sup> (0 - 100 mg/Kg)
C16:0	0,993	0,997
C17:0	0,995	0,996
C18:0	0,997	0,996
C18:1	0,997	0,997
C18:2	0,998	0,997
C18:3	0,998	0,995

Tabelle 2: Korrelationskoeffizienten der Kalibrierkurve

Nachzuweisende FAMES	Zu erzeugende SIM-Ionen für die Quantifizierung
C16:0	227, 239, 270, 271
C17:0 (d33) <b>Interner Standard</b>	317
C17:0	241, 253, 284
C18:0	255, 267, 298
C18:1	264, 265, 296
C18:2	262, 263, 264, 294, 295
C18:3	236, 263, 292, 293

Tabelle 3: SIM-Massenspuren

Oil (Hellas) Corinth Refineries S.A. eingeführt, eine der größten Mineralölgesellschaften in Griechenland und nach Kenntnisstand das einzige Labor in Griechenland, das diese Technik einsetzt.

- Turbine Fuel – GC-MS With Selective Ion Monitoring/Scan Detection Method, The Energy Institute, London, UK
- [2] JIG (Joint Inspection Group), Bulletin No 21, November 2008, www.jigonline.com
- [3] Ministry of Defence, Defence Standard 91-91, Issue 6, April 2008, UK Defence Standardization

Referenzen

- [1] IP 585:2010, Determination Of Fatty Acid Methyl Esters (Fame), Derived From Bio-Diesel Fuel, In Aviation

PRODUKTE

# Neues Zubehör für UV-Serie

Neue Mikroprobenhalter erweitern das umfangreiche Zubehör für die Spektrophotometerserie UV-2600/-2700. Diese Reihe aus der UV-VIS-NIR Spektroskopie zieht ihre hohe Leistungsfähigkeit aus den patentierten „LO-RAY-LIGH®“-Beugungsgittern.

tig in dieser Geräteklasse Messungen für den Nahinfrarot-Bereich bis 1400 nm erlaubt. Für diese neue Integrationskugel sowie für die gesamte Modellpalette von Shimadzu gibt es eine Erweiterung für die Messung kleiner Proben. Bisher mussten kleine Proben als Teil der Probenvor-

bereitung in Bariumsulfat (BaSO<sub>4</sub>) eingebettet werden – das ist mit den neuen Mikroprobenhaltern nicht notwendig. Sie werden im Paket geliefert mit drei Haltern für unterschiedliche Probengrößen.

Messung kleinerer Proben. Die Halter werden an den entsprechenden Messpositionen der Integrationskugel angebracht und gestatten damit Messungen in Transmission und Reflexion.

Mikroprobenhalter für die Integrationskugeln

Mit der Vorstellung des UV-2600 wurde die Integrationskugel ISR-2600Plus eingeführt, die einzigartig

Probenhalter	Probengröße
Große Proben	Ø 10 - Ø 14 · □ 10 - □ 14 mm
Mittlere Proben	Ø 6 - Ø 14 · □ 6 - □ 12,5 mm
Kleine Proben	Ø 3 - Ø 9 · □ 4 - □ 8 mm

Tabelle 1: Dimensionen der Mikroprobenhalter für Shimadzu Integrationskugeln



Abbildung 1: Mikroprobenhalter für Proben von 10-14 mm im Durchmesser oder in Rechteckform; das Lichtbündel zur Messung in Transmission ist maximal 5 mm im Durchmesser

# Gerätefehler oder „human factor“?

## Messungengenauigkeiten in der Röntgenfluoreszenzspektroskopie



Abbildung 1: Shimadzus Röntgenfluoreszenzgerät EDX-800P (Messbereich C-U)

In der Elementanalytik unterscheiden sich die Methoden ICP, AAS und EDX durch den Aufwand der Probenvorbereitung, die geringstmögliche nachweisbare Konzentration, die Anzahl gleichzeitig messbarer Elemente und der generellen Messbarkeit eines Elements. Haben ICP und AAS die bessere Nachweisgrenze, so kann EDX in der Regel auf eine Probenvorbereitung verzichten. Kohlenstoff bis Uran beziehungsweise Natrium bis Uran lassen sich in festen sowie flüssigen Proben vermessen. Das Detektionslimit reicht element- und probenabhängig bis in den einstelligen „ppm-Bereich.“

Nach der Wahl der richtigen Methode für eine analytische Fragestellung ist es wichtig, die Genauigkeit von Messergebnissen einordnen zu können. Manchmal werden dabei nicht optimale Messergebnisse oder zu hohe Standardabweichungen pauschal der verwendeten Messmethode respektive dem verwendeten Messgerät zur Last gelegt.

Der Gesamtfehler einer Messung setzt sich jedoch aus zahlreichen Einzelfehlern zusammen. Der

erste Fehler entsteht häufig schon bei der Probengewinnung.

Hier ist es wichtig eine möglichst repräsentative Probe zu gewinnen. Des Weiteren sollte selbige homogen sein und alle Elemente der Probe müssen natürlich für die Messmethode zugänglich sein. Nun kann es immer noch sein, dass durch Interaktion der Probenbestandteile untereinander oder mit der Messmethode die Probe selbst das Messergebnis verändert. Und auch Fehler durch die Einwaage oder eine nicht richtig erstellte Kalibration verfälschen das Endergebnis.

Häufig ist der Gerätefehler der kleinste Faktor im Gesamtfehler eines Messresultates. Im vorliegenden Fall wurde eine Kalium-Mangan-Mischung fein zermahlen, zu einer Tablette gepresst und diese 20 mal auf einem EDX-800P gemessen. Die Probe wurde im Probenraum nicht bewegt, um einen Fehlereintrag durch eventuelle Inhomogenität in der Probe auszuschließen.

Es konnte eine Standardabweichung der Messergebnisse von 0,2 % erreicht werden. Dies spie-

gelt die Messungengenauigkeit des Gerätes im vorliegenden Fall wieder.

Betrachtet man den Gesamtfehler bei einer EDX-Messung sind auch 5- bis 10-fach höhere Standardabweichungen durchaus realistisch.

Es ist für den Experimentator eine wiederkehrende Herausforderung durch geeignete Probengewinnung und Vorbereitung den Fehler bestmöglich zu reduzieren.

Eine Herausforderung bei der Shimadzu zur Seite steht.

Messung	K (ppm)	Mn (ppm)
1	37,2	62,8
2	36,9	63,1
3	37,1	62,9
4	36,9	63,1
5	36,9	63,1
6	37,0	63,0
7	36,9	63,1
8	37,0	63,0
9	36,8	63,2
10	37,1	62,9
11	36,7	63,3
12	37,0	63,0
13	36,8	63,2
14	36,8	63,2
15	36,8	63,2
16	36,7	63,3
17	37,2	62,8
18	36,6	63,4
19	36,8	63,2
20	36,8	63,2
<b>Durchschnitt</b>	<b>36,9</b>	<b>63,1</b>
<b>Standardabweichung</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>

Table 1: Messergebnisse K/Mn-Mischungen

# Globale Struktur – Globales Design



Abbildung 1: Neue Webseite im globalen Design

»Excellence in Science« ist das Versprechen von Shimadzu an die Kunden weltweit. Mit seiner stark vernetzten Struktur auch über Kontinente hinweg, bedient Shimadzu die Anforderungen von international tätigen Unter-

nehmen – ob aus Mittelstand oder Großindustrie.

Um in Zeiten globaler Geschäftsbeziehungen und Märkte die Interessenten mit einer konsistenten Wiedererkennung zu errei-



Abbildung 2: Die erste Ausgabe der Shimadzu News im neuen Design

chen, hat Shimadzu ein neues globales Design aller Kommunikationsmittel entwickelt – Anzeigen, Broschüren, Mailings. Auch die Webseite und die Shimadzu-News nutzen dieses Design

## Shimadzu Europa Webseite

Der neue Webauftritt wurde in Europa für die europäischen Business Units »Analytik« und »Medizintechnik« umgesetzt – weiß, zurückhaltend, klare Strukturen und große Bildanteile. Dieses Design prägt den neuen Auf-

großen Aufmacher einlädt, mehr über aktuelle Themen rund um die Analytik zu lesen. Auch der Aufbau der Innenseiten wurde, ähnlich wie das Web-Design, reduziert und hinsichtlich Lesefreundlichkeit und Lesbarkeit optimiert. In jährlich drei Ausgaben bietet sie weiterhin neue Applikationen, Neues aus der Produktvielfalt von Shimadzu und interessante Entwicklungen aus der Analytik und Materialprüftechnik und ist natürlich auch als iOS-App und WebApp erhältlich.

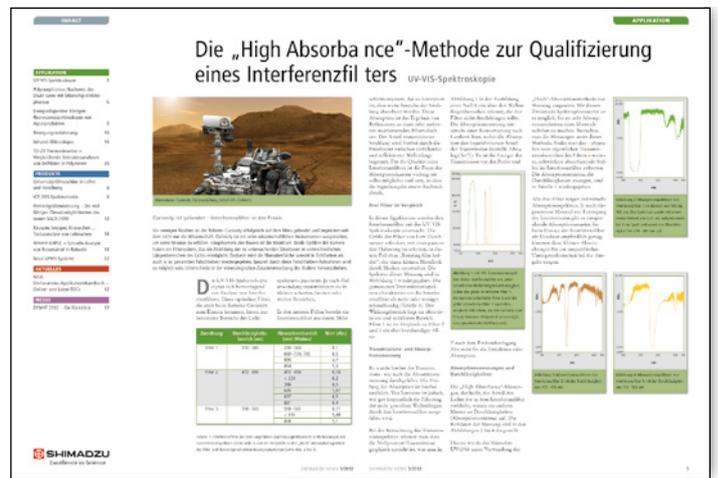


Abbildung 3: Klar und gut strukturiert – das neue Design im Innenteil der News

tritt. Auf diese Weise wird die Marke Shimadzu und ihre Produkte konsistent erlebbar. Die Webseiten der einzelnen europäischen Niederlassungen folgen in Kürze.

## Shimadzu News

Auch die bewährten Printmedien sind Kinder ihrer Zeit. So hat sich die Shimadzu-News seit ihrer ersten Ausgabe 1994 inhaltlich und äußerlich regelmäßig der jeweiligen Zeit angepasst. Anlass für ein aktuelles Facelift ist nun die Einführung des weltweiten, neuen Designs.

Die erste Ausgabe im neuen Look erschien bereits Ende 2012. Eine der deutlichsten Anpassungen ist die Gestaltung der Titelseite, die die Leser mit einem



Shimadzu News  
iOS-App



Shimadzu News  
WebApp