

Griechischer Wein

Bestimmung organischer Säuren
in Weinen zur Sicherstellung ein-
wandfreier Gärung

Neue Artikel-Serie: Der große Frühstückstest Teil 1/3

Auf die Pelle gerückt – Härtetest mit
dem Texture Analyzer EZ-Test-X

Ein Meisterstück an Geschwin- digkeit und Empfindlichkeit

Das neue LCMS-8050 Triple-
Quadrupole



APPLIKATION

Acker oder Feuer? – Schwermetallanalytik von Klärschlämmen 2

Eine saure Herausforderung – Online-TOC-Bestimmung in konzentrierter Salzsäure 6

Änderungen in der US Pharmacopoeia <643> – Auswirkungen auf die TOC-Bestimmung in der pharmazeutischen Industrie 8

Gib mir die Kugel... Proteinsequenzierung mit dem PPSQ-30 10

Auf die Pelle gerückt – Der große Frühstückstest mit dem Texture Analyzer EZ-Test-X 11

Mit Seltenen Erden gegen Falschgeld – Hochauflösende UV-VIS-NIR-Spektren 12

Identifikation unterschiedlicher Kontaminationsquellen – Anwendungen für das IRTracer-100 14

Griechischer Wein – Bestimmung organischer Säuren in Weinen 18

Analyse von Pestizidrückständen – chromatographische Analyse von Bioprodukten 20

Zeitgewinn in der Proteinanalytik – Online-Verdau von Proteinen mit Perfinity iDP 22

PRODUKTE

Ein Meisterstück an Geschwindigkeit und Empfindlichkeit – Das neue LCMS-8050 4

Die beste Analysetechnik für Elemente – Auswahlkriterien 16

Rapid Scan Software und IRTracer-100 24



Acker oder Feuer?

Schwermetallanalytik von Klärschlämmen

Jährlich fallen in Deutschland 3,6 Mio. Tonnen Klärschlamm (Trockensubstanz) an. Aufgrund seines hohen Nährstoffgehalts an Stickstoff und Phosphat wird dieses Abfallprodukt der Kläranlagen besonders für die Landwirtschaft interessant. Doch bevor es als Dünger eingesetzt werden darf, müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein. So darf zum Beispiel der Gehalt an Schwermetallen festgelegte Grenzwerte nicht überschreiten. Sollte

dies dennoch der Fall sein, sind andere Verwendungen denkbar, etwa die Verwertung als Brennstoff und eine anschließende Deponierung. Alle Entsorgungswege für Klärschlamm sowie deren prozentuale Anteile sind in Abbildung 1 zusammengefasst.

Schwermetalle in Klärschlamm schnell und sicher analysiert

Wie lässt sich in möglichst kurzer Zeit der Gehalt von Schwerme-

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Probe 1A	2,0	32	490	31	57	1.100
Probe 1B	2,1	32	490	30	55	1.100
Probe 2A	1,5	13	130	28	<NWG	730
Probe 2B	1,5	13	140	29	<NWG	770
Grenzwert	10	900	800	200	900	2.500

Tabelle 1: Analysenergebnisse von Realproben sowie die zugehörigen Grenzwerte nach AbfKlärV § 4, Abschnitt 12. Alle Angaben beziehen sich auf die Trockensubstanz (TS) der entsprechenden Klärschlamm-Probe (mg/kg TS).

tallen in Klärschlamm bestimmen? Für diesen Zweck eignet sich besonders eine simultane Messtechnik, also die gleichzeitige Bestimmung vieler Analyten mit nur einer Probenmessung. Diese Anforderungen erfüllt etwa das ICPE-9000, ein induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES). Mit dieser Analysetechnik lassen sich je nach Fragestellung über 70 Elemente bestimmen, wobei der gesamte Wellenlängenbereich von 167 bis 800 nm auf einem 2,54 cm² (1 Inch²) großen CCD-Chip detektiert wird.

Innerhalb kürzester Zeit wird so die Konzentration vieler im Klärschlamm enthaltener Elemente ermittelt, darunter auch der P-Gehalt – ein Kriterium, das ICPE-9000 der AAS vorzuziehen. Weitere Aspekte, die richtige Technik für die Elementanalytik zu ermitteln, befinden sich auf Seite 16 dieser Ausgabe.

durchgeführt. Im Wesentlichen bedeutet dies, dass 2 g der getrockneten Probe mit 28 ml Königswasser zwei Stunden bei 150 °C unter Rückfluss gekocht werden. Das entstandene Extrakt wird anschließend filtriert (0,45 µm Membranfilter) und auf ein finales Volumen von 100 ml verdünnt. Die so entstandene Lösung wird nach einer weiteren 1:5-Verdünnung zusammen mit den Kalibrierstandards im Autosampler ASC-6100 platziert und die vollautomatische Messung kann starten.

Eine Besonderheit bei dem ICPE-9000 ist, dass die Messung ohne weiteren Umbau mit radialer und axialer Plasmabetrachtung stattfindet. Speziell hinsichtlich weiterer Elemente wird dieser vollautomatische Wechsel wichtig, da die radiale Plasmabeobachtung weniger empfindlich ist und so zwischen mehreren Proben stark streuende beziehungsweise auch hohe Kon-

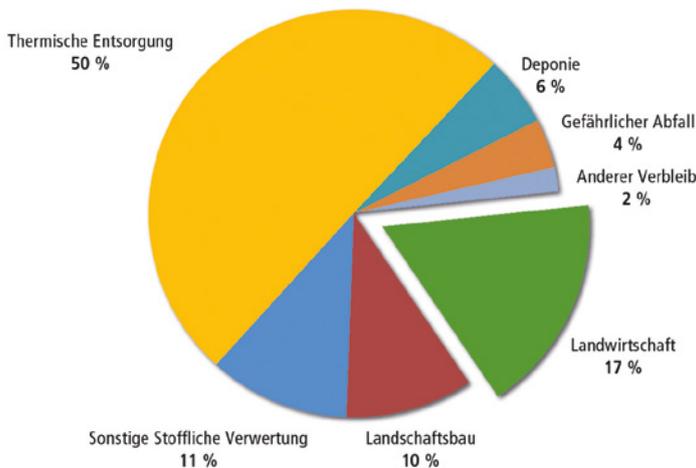


Abbildung 1: Entsorgungswege von Klärschlamm aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen in Deutschland 2010 (Quelle: Statistisches Bundesamt, 08/2013)

Im Rahmen dieser Untersuchung werden die Elemente Blei (Pb), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Nickel (Ni) und Zink (Zn) bestimmt. Für diese Elemente sind Grenzwerte in der Klärschlammverordnung vorgeschrieben (Abf KlärV § 4, Abschnitt 12). Werden sie überschritten, darf der Schlamm nicht mehr als Düngemittel eingesetzt werden und wird alternativ verwendet (vergl. Abbildung 1).

Probenvorbereitung und Messung

Die Probenvorbereitung wurde nach der Norm DIN ISO 11446

zentrationen ohne weitere Probenverdünnung bestimmt werden können. Zusätzlich zu dieser Zeitersparnis ist auch die Verwendung der Mini Torch erheblich, um den Verbrauch von Argon zu minimieren und weitere Betriebskosten einzusparen.

Ergebnisse

Um die Methode zu entwickeln, wurde vor der Messung von Realproben ein zertifiziertes Europäisches Referenzmaterial ERM[®]-CC136a (Klärschlamm) untersucht. Können die zertifizierten Gehalte ermittelt werden, so sind

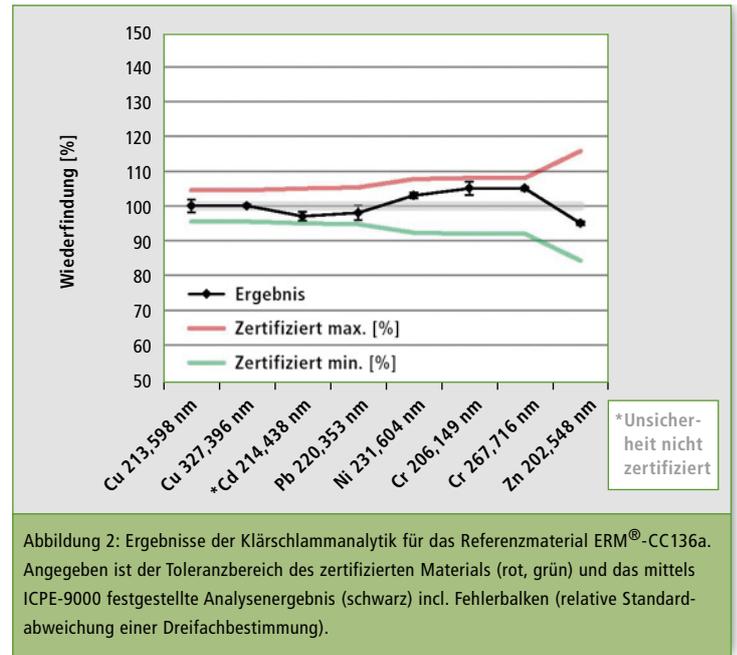


Abbildung 2: Ergebnisse der Klärschlammanalytik für das Referenzmaterial ERM[®]-CC136a. Angegeben ist der Toleranzbereich des zertifizierten Materials (rot, grün) und das mittels ICPE-9000 festgestellte Analysenergebnis (schwarz) incl. Fehlerbalken (relative Standardabweichung einer Dreifachbestimmung).

die Richtigkeit der Methode und die Eignung des ICPE-9000 sichergestellt.

Alle Elemente können mit einer guten Wiederfindung bestimmt werden, siehe Abbildung 2. Selbst unter Berücksichtigung der Ergebnisgenauigkeit (relative Standardabweichung der Analyseergebnisse) wird der zertifizierte Konzentrationsbereich des Referenzmaterials eingehalten. Diese Toleranzen sind im Analysenzertifikat festgehalten und beruhen auf einer zuvor durchgeführten Mehrfachbestimmung des Materials durch mehrere Laboren (Ringversuch). Eine Ergebnisstreuung ist demnach nicht zu verhindern und fällt je nach Analyt unterschiedlich aus.

Weitere Realproben werden nun ebenfalls mittels der entwickelten Methode untersucht (Tabelle 1).

Zusammenfassung

Die guten Wiederfindungen für das zertifizierte Referenzmaterial gemäß Analysenzertifikat sowie die gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zeigen, dass das ICPE-9000 hervorragend für die Analytik von Klärschlämmen eignet. Auch weitere Elemente wurden in der Untersuchung und Methodenentwicklung eingeschlossen und entsprechend des Analysenzertifikats bestimmt (Ca, Co, Fe, K, Mg, Mn, Na, P). Auf-

grund der simultanen Messtechnik lassen sich die Analysen innerhalb kürzester Zeit durchführen.

Alle Resultate in Tabelle 1 sind mit den entsprechenden Grenzwerten konform. Sofern neben den untersuchten Schwermetallen auch alle weiteren Parameter gewissen Spezifikationen entsprechen, wie zum Beispiel die Bestimmung des organischen Anteils durch Glühverlust, kann der Klärschlamm unbedenklich als wertvoller Nährstofflieferant in der Landwirtschaft eingesetzt werden.

Die verwendeten Hintergrunddaten zum Thema Klärschlamm entstammen:

- dem Bericht „Abwasserbehandlung – Klärschlamm – Ergebnisbericht 2010“ des Statistischen Bundesamts, 02.08.2013
- dem Internetauftritt des BMU: www.bmu.de/P608/ und www.bmu.de/N39804/



Ein Meisterstück an Geschwindigkeit

Das neue LCMS-8050 für klinische Forschung, Lebensmittelanalyse und andere Ma



Abbildung 1: Das neue Triple-Quadrupol-Massenspektrometer LCMS-8050

Das jüngste Mitglied der UFMS-Familie (Ultra-Fast Mass Spectrometry) setzt die Weiterentwicklung der firmeneigenen UF-Technologie fort. Das Hochleistungs-Triple-Quadrupol-Massenspektrometer LCMS-8050 besticht durch die weltweit schnellsten Datenerfassungsdaten und die qualitativ höchste Empfindlichkeit, die zeitgleich quantitative und qualitative Analysen ermöglicht.

Höchste Empfindlichkeit

Das LCMS-8050 wurde auf Basis der bahnbrechenden LCMS-8030/8040 entwickelt, um die wachsende Anforderung bei der Quantifizierung im Spurenbereich in der klinischen Forschung, der Lebensmittelanalyse und in anderen Marktsegmenten zu bedienen. Herausragende Empfindlichkeit gepaart mit Hochgeschwindigkeitsanalytik wird durch zwei verbesserte Techniken erreicht: Die neu konstruierte beheizte ESI-Quelle und die weiterentwickelte UFSweeper™-III-Kollisionszelle mit effizienterer Fragmentierung. Um die Desolvatisierung zu steigern, verwendet die neu konzipierte ESI-Quelle ein Heizgas (heating gas) in Verbindung mit einem Zerstäubernebel (nebulizing gas, Abbildungen 2 und 3). Dies

fördert die Ionisierung verschiedenster Verbindungen und erhöht somit den Anwendungsbereich für LC-MS/MS-Systeme.

Dauerhaft höchste Empfindlichkeit

Shimadzu hat die UFSweeper-Technologie stetig verbessert, so wird durch Optimierung des Gasdrucks in der neuen UFSweeper-III-Kollisionszelle, eine 6-fache Steigerung der Empfindlichkeit erzielt – verglichen mit dem UFSweeper II des LCMS-8040. Eine UFSweeper-III-Zelle beschleunigt ohne Dynamikverlust Ionen aus der Kollisionszelle heraus. So wird ein schneller Ausstoß aus der Kollisionszelle für aufeinanderfolgende Experimente erreicht ohne den Verlust von Signalstärke oder das Auftreten von Cross-Talk-Effekten, sogar für Hochgeschwindigkeits-Multikomponenten-Analysen bei einer Dwell Zeit von 0,8 Sekunden. Hochgeschwindigkeits-MRM-Wechsel mit bis zu 555 Kanälen pro Sekunde beschleunigen den Labor-Durchsatz für simultane Multikomponentenanalysen.

Diese technischen Verbesserungen verbunden mit der patentierten Ionenoptik von Shimadzu gewährleisten auf Dauer höchste Emp-

findlichkeit und ermöglichen eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit, sogar im Attogramm-Bereich. Tabelle 1 zeigt die quantitativen Ergebnisse, die mit einem

LCMS-8050 bei der Analyse von Verapamil in Blutplasma in Größenordnungen zwischen 500 pg und 50 pg erhalten wurden.

Weltweit schnellste Umschaltzeit und Scanrate

Ein schneller Polaritätswechsel ist unverzichtbar, sofern positive und negative Ionen gleichzeitig zu messen sind. Mit der weltweit kürzesten Umschaltzeit von nur 5 msec ist das LCMS-8050 im Stande, ausreichend Datenpunkte sogar für sehr schmale, durch UHPLC erhaltene Peaks zu sammeln. Dazu erlaubt die weltweit schnellste Scanrate von 30.000 u/sec echte Hochgeschwindigkeitsanalysen. Quantitative und qualitative Informationen können in einem einzigen Lauf ohne Kompromisse an Empfindlichkeit und Massengenauigkeit generiert werden. Sogar

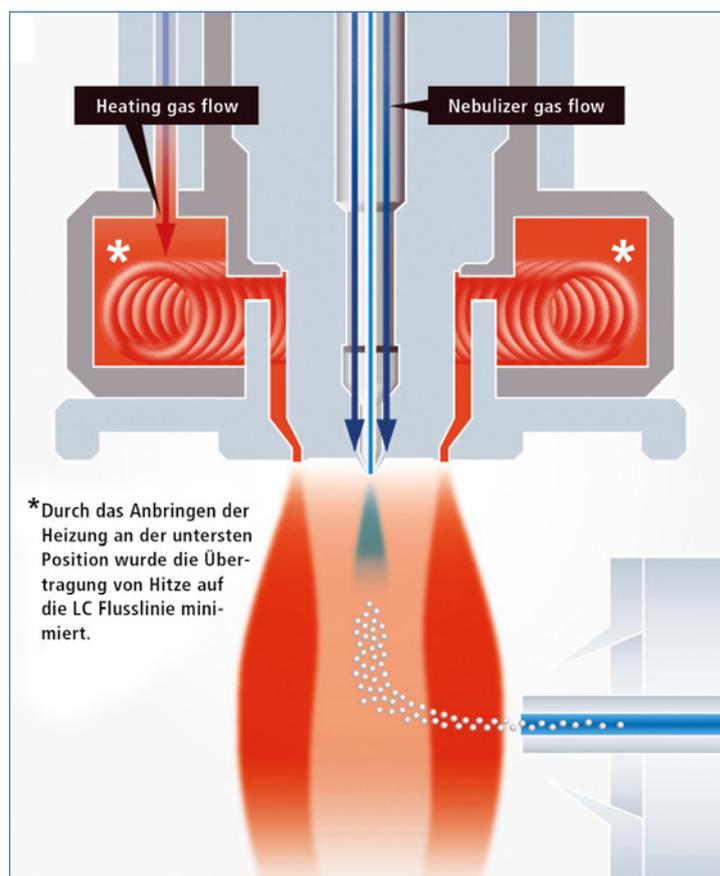


Abbildung 2: Veranschaulichung der neu entwickelten beheizten ESI-Quelle

t und Empfindlichkeit

Marktsegmente

bei maximaler Geschwindigkeit sichert ein Scan-Schritt von 0,1 u eine quantitative Genauigkeit auch dann, wenn MS/MS-Scans und MRM-Messungen zeitgleich durchgeführt werden.

Einfache Wartung

Die neue „Plug and Play“-Konzeption (Abbildung 5) der Ionisationseinheit besitzt einen weiteren großen Vorteil: Das Gehäuse der Ionenquelle ist frei von Kabeln und Schläuchen und erlaubt einen schnellen Austausch sowie eine einfache Wartung. Ein Wechsel der Ionisationsquelle ist einfach: Nur ein einziger Hebel muss gelöst werden und die Quelle lässt

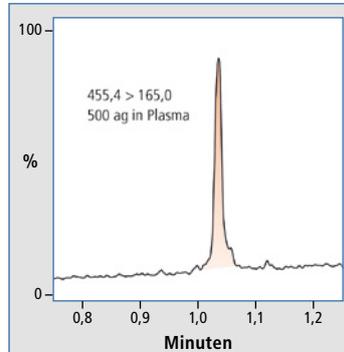


Abbildung 4: MRM-Chromatogramm von Verapamil

(DL) und ESI-Kapillare schnell und einfach. Es ist möglich, eine DL ohne Brechen des Vakuums zu tauschen, woraus eine längere Betriebszeit und Nutzungsdauer resultiert.

Benutzerfreundliche Bedienung

Die LCMS-Software LabSolutions 5.60 sorgt für eine intuitive, benutzerfreundliche Bedienung. Sie integriert nahtlos die LC-Produktlinien (*Nexera* und *prominence*) genauso wie die LCMS-8030, LCMS-8040 und LCMS-8050 Triple-Quad-Systeme. Bereits mit dem LCMS-8030/8040 optimierte MRM-Übergänge lassen sich auf das LCMS-8050 übertragen, da MRM-Parameter wie Q1 und Q3 pre-rod bias und Kollisionsenergie in allen Triple-Quad-Systemen identisch sind. Demzufolge lassen sich die gegenwärtigen Methoden-

pakete zum Beispiel für Rapid Toxicology Screening System, Primary Metabolites oder Lipid Mediators übertragen.

Hilfssoftware zur Interface-Einstellung

Eine neue, wahlweise einsetzbare Hilfssoftware zur Interface-Einstellung dient als Werkzeug zur

tative und qualitative Analysen zulässt. Es verbindet die weltweit besten Geschwindigkeitsparameter mit hoher Empfindlichkeit und garantiert höhere Datenqualität. Das System ist für die wachsenden Anforderungen an die Analytik im Spurenbereich bestens gerüstet – bei der klinischen Analyse, in der Lebensmittelanalyse oder in anderen Marktsegmenten.

Konzentration (ng/ml)	Berechnete Konz. (ng/ml)	% RSD (n = 6)	Genauigkeit % (n = 6)
0,0005	0,000501	2,77	100,2
0,005	0,00496	3,98	99,2
0,05	0,0506	1,21	101,2
0,5	0,493	1,31	98,6
5,0	4,89	1,81	97,8
50,0	51,6	0,65	103,2

Tabelle 1: Quantifizierungsergebnisse für Verapamil

automatischen Optimierung der Ionenquellenparameter. Sie erzeugt automatisch eine Probenliste zur Durchführung der nötigen Analysen, in der die Temperaturparameter und die Gasflussraten im Interface verändert werden. So lassen sich optimale Bedingungen für eine Zielsubstanz ermitteln, die eine höhere Empfindlichkeit ermöglichen. Diese Software kann auch von einem LCMS-8030 und LCMS-8040 genutzt werden.

Zusammenfassung

Das neue LCMS-8050 ist ein Meilenstein in der Triple-Quad-Technologie, da es gleichzeitig quanti-

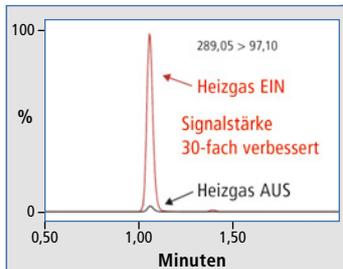


Abbildung 3: Heizgas-Effekt – MRM-Chromatogramm von Testosteron

sich herausnehmen. Um die Corona-Nadel in den APCI- oder DUIS-Quellen zu entfernen, sind keine Werkzeuge erforderlich.

Wie von den anderen Triple-Quad-Systemen von Shimadzu bekannt ist, erfolgt ein Ersatz der Transfer-



Abbildung 5: Ohne Kabel und Schläuche: Die neu konstruierte Ionenquelle erlaubt einen einfachen Ein- und Ausbau

Eine saure Herausforderung

Online-TOC-Bestimmung in konzentrierter Salzsäure



Reinigungs- und Desinfektionsmittel, Pestizide, Arzneimittel oder Kunststoffe wie PVC – sie alle bestehen aus chlorhaltigen Verbindungen und sind aus Industrie und Alltag nicht mehr wegzudenken. Chlor ist eine der wichtigsten Grundchemikalien in der chemischen Industrie.

Zur Herstellung von Chlor haben sich verschiedene Verfahren eta-

bliert, etwa die Chlor-Alkali-Elektrolyse. Das Membranverfahren wird in etwa 2/3 der großtechnisch arbeitenden Betriebe verwendet, da dabei die Endprodukte Chlor, Wasserstoff und Natriumhydroxid (NaOH) fast in der gleichen Reinheit anfallen wie beim Amalgamverfahren – jedoch insgesamt ein deutlich geringerer Energieeinsatz erforderlich ist. Neben den Membranverfahren haben sich auch Salzsäureelektro-

lysen nach dem ODC-Verfahren etabliert.

Da Salzsäure in einigen Prozessen als Nebenprodukt anfällt, besteht eine hohe Verfügbarkeit. Die eingesetzten Membranen reagieren allerdings empfindlich auf bestimmte Verunreinigungen in der Salzsäure, etwa auf organische Verbindungen. Daher ist es wichtig, Salzsäure vor ihrem Einsatz auf organische Verunreinigungen zu analysieren. Auch die Qualitätssicherung für den Verkauf von Salzsäure spielt eine immer größere Rolle.

TOC – Der Summenparameter

Als Maß der Verunreinigung für organische Substanzen gilt der Summenparameter TOC (Total Organic Carbon). Er gibt an, wie viel Kohlenstoff in der Probe aus organischen Verbindungen stammt.

Dazu werden spezielle TOC-Analysatoren eingesetzt. In dem Analysator wird die Probe angesäuert, um die anorganischen Kohlenstoffkomponenten wie Carbonate und Hydrogencarbonate zu zerstören. Das entstehende Kohlendioxid wird anschließend mit Hilfe eines Spülgases entfernt.

Ein Aliquot der nun aufbereiteten Probe wird auf einen 680 °C heißen Katalysator injiziert. Dabei werden die organischen Verbin-

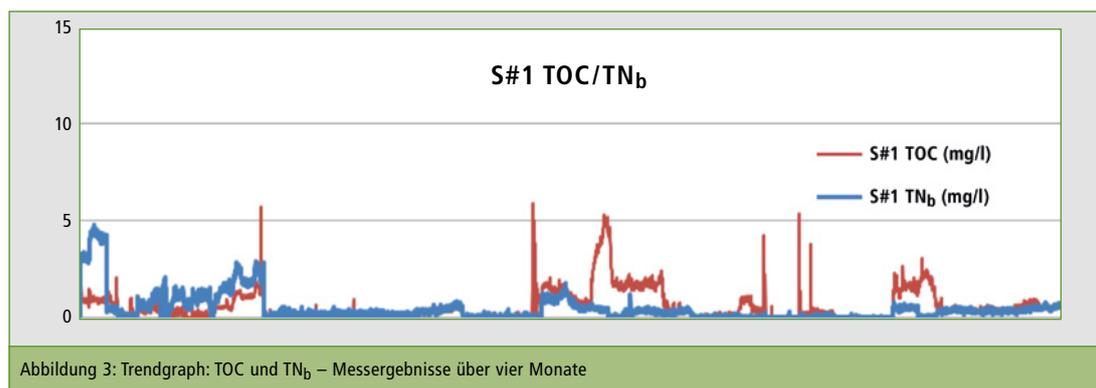


Abbildung 3: Trendgraph: TOC und TN_b – Messergebnisse über vier Monate



Abbildung 1: Hier wird die konzentrierte Salzsäure 1:3 verdünnt



Abbildung 2: TOC-4200 im Schutzschrank

dungen zu CO_2 umgesetzt und mittels NDIR-Detektor erfasst.

Neben der klassischen Laboranalyse kann die Bestimmung des TOC einfach und sicher online realisiert werden. Solche Prozess-Analysatoren arbeiten nah am zu untersuchenden Probenstrom, völlig autark. Sie entnehmen automatisch, je nach Parametrierung, alle paar Minuten eine Probe, bereiten sie vor, analysieren sie und schicken das Ergebnis an eine Leitwarte oder lösen bei einer Messwertüberschreitung ein Ereignis aus.

TOC in konzentrierter Salzsäure

Solche Prozessanalysen gehören in vielen Bereichen, wie etwa der Abwasserüberwachung, zur Routine. Die Online TOC-Überwachung von konzentrierter Salzsäure ist hingegen eine große Herausforderung.

Da die äußerst saure Probe keine Carbonate und Hydrogencarbonate enthält, kann der Probenvorbereitungsschritt (ansäuern und ausgasen) zwar entfallen, dennoch ist die sichere Bestimmung des TOC in konzentrierter Salzsäure

alles andere als trivial. Shimadzu bietet nun erstmals Prozess-Analysatoren an, die den TOC in konzentrierter Salzsäure bestimmen kann.

Simultane TN-Bestimmung

Ein großer Vorteil der katalytischen Verbrennungsoxidation zur Bestimmung des TOC ist die Möglichkeit, den Anteil der Stickstoffverbindungen mit zu erfassen. Bei der Verbrennung werden die Stickstoffverbindungen in Stickstoffmonoxid (NO) umgesetzt. Hinter dem CO_2 -selektiven NDIR-Detektor wird ein Chemilumineszenz-Detektor (CLM) in Reihe geschaltet. Hier wird das ankommende NO mit Ozon zu Stickstoffdioxid (NO_2) oxidiert. Bei dieser Reaktion werden Lichtquanten emittiert, die am CLM-Detektor erfasst werden. Diese Kombination ermöglicht eine simultane Erfassung des TOC und der Stickstoffverbindungen.

Schutz und Sicherheit

Um den Analysator vor aggressiven Salzsäuredämpfen zu schützen, bedarf es verschiedener Gaswäscher. Der TOC-4200 von Shimadzu verfügt gleich über

mehrere solcher Gaswäscher, die das aggressive Chlorgas chemisch binden.

Zudem muss bei dieser Analytik beachtet werden, dass Salzsäure ein Gas ist, welches aus der konzentrierten Lösung ausgaset. Die konzentrierte Salzsäure muss daher verdünnt werden, bevor sie in den Analysator gelangt. Hierfür bedarf es einer Verdünnungsapparatur außerhalb des Analysators, wie die von Shimadzu gebaute (Abbildung 1); sie verdünnt konzentrierte Salzsäure 1:3 mit Reinstwasser.

Ein weiterer Sicherheitsaspekt ist der Arbeitsschutz. Mitarbeiter sollen nicht mit aggressiven Dämpfen in Berührung kommen. Daher muss einen solchen Analysator ein Schutzschrank umgeben, der zudem mit Salzsäuresensoren ausgestattet ist. Wird HCl -Gas (Chlorwasserstoff) detektiert, löst ein Alarm aus. Das schützt Mitarbeiter und Materialien.

Sind diese Aspekte berücksichtigt, hat man ein zuverlässiges System zur Bestimmung der organischen Belastung in einer Salzsäure. Was als Laboranwendung längst zur Routine geworden ist, kann jetzt auch online analysiert werden.

In einer Testphase wurde eine konzentrierte Salzsäure vier Monate lang überwacht. Dazu wurden der TOC sowie der TN_b in einem Bereich von 1 - 10 mg/l kalibriert. Das TOC-4200 verfügt über eine automatische Verdünnungsfunktion, die es ermöglicht eine Mehrpunktkalibration aus einer Standardlösung zu erstellen. Da die Säure nicht weiter angesäuert werden muss, erübrigt sich die Probenvorbereitung (ansäuern und ausgasen). Das Injektionsvolumen beträgt 50 μl .



Änderungen in der US Pharmacopoeia <643>

Was sind die Auswirkungen auf die TOC-Bestimmung in der pharmazeutischen Industrie?

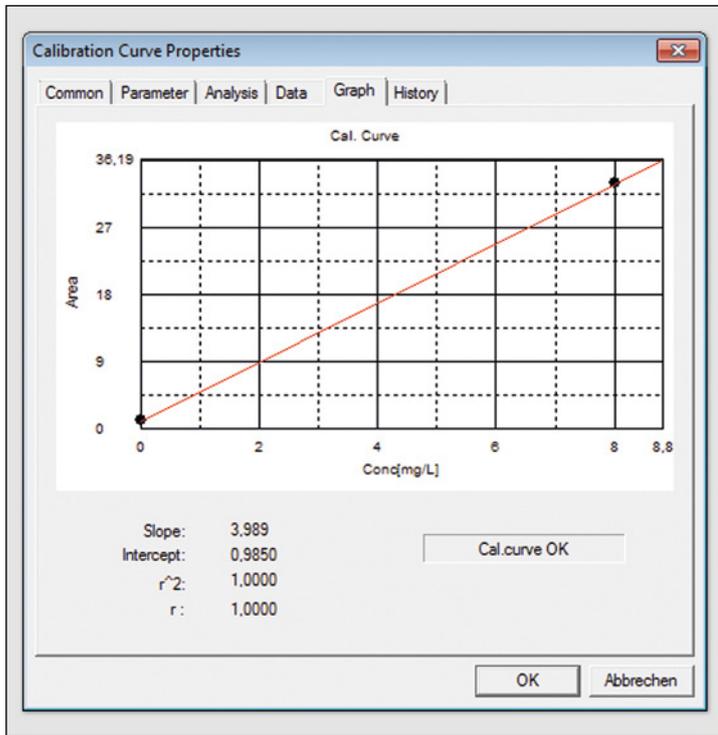


Abbildung 1: Kalibrierkurve mit Sucrose, 8 mg/l

1996 hat die US Pharmacopoeia den TOC-Parameter eingeführt, um Verunreinigungen in Aqua Purificata und Aqua ad injectabilia zu bestimmen. Für andere Wässer in der pharmazeutischen Industrie wurde weiterhin der nass-chemische Kaliumpermanganat-Test eingesetzt. Anscheinend hat sich die TOC-Bestimmung so bewährt, dass sie nun den nass-chemischen Test ablöst.

Dazu wird nun in der aktuellen Version der USP <643> (USP 36-NF 31) zwischen „Bulk Water“ und „Sterile Water“ unterschieden. Das Kapitel „Bulk Water“ umfasst aufgereinigtes Wasser, das sofort weiter als gereinigtes Wasser, Wasser für Injektionszwecke, Wasser für Blutdialyse und als Kondensat vom gereinig-

ten Dampf verwendet wird. Für die TOC-Bestimmung gelten folgende bekannte Bedingungen:

- Nachweisgrenze der verwendeten TOC-Geräte: < 0,05 mg/lC
- Blindwasser zur Herstellung der Standards, r_w: max. 0,1 mg/lC
- Standardlösung (Sucrose), r_s: 0,5 mg/lC
- Systemeignungslösung (Benzochinone), r_{ss}: 0,5 mg/lC
- Erlaubter Wiederfindungsbereich: 85 - 115 %
- Grenze für die Wässer r_u: < (r_s-r_w)

Neu ist das Kapitel „Sterile Water“; es umfasst steriles gereinigtes Wasser, steriles Wasser für Injektionszwecke, steriles Wasser zur Spülung und steriles Wasser zur Inhalation. Steriles Wasser kann in verschiedenen Verpackungsformen gelagert werden.

Für die TOC-Bestimmung gelten aber im Vergleich zum Bulk Water andere Bedingungen:

- Nachweisgrenze der verwendeten TOC-Geräte: < 0,1 mg/lC
- Blindwasser zur Herstellung der Standards, r_w: max. 0,5 mg/lC
- Standardlösung (Sucrose), r_s: 8 mg/lC
- Systemeignungslösung (Benzochinone), r_{ss}: 8 mg/lC
- Erlaubter Wiederfindungsbereich: 85 - 115 %
- Grenze für die Wässer r_u: < (r_s-r_w)

Auswirkung der neuen Bestimmung

Die bisherigen Anforderungen in der USP <643> (bulk water) stimmen mit den Anforderungen in der Europäischen Pharmacopoeia überein (Nachweisgrenze, Konzentrationen der Standardlösung

(Sucrose) und Systemeignungslösung (Benzochinone) und Wiederfindungsbereich). Daher reichte eine Validierung der TOC-Systeme für beide Bestimmungen aus. Die Ansprüche der neuen USP <643> erfordern die Durchführung des Systemeignungstest mit den höheren Konzentrationen. Für die Anwender von Shimadzu TOC-Systemen bedeutet dies nur ein Anlegen einer weiteren Kalibrierkurve (Sucrose, 8 mg/l, siehe Abbildung 1) und Kontrollprobe (Benzochinone, 8 mg/l, siehe Abbildung 2) sowie die bestehende Validierung mit diesen Daten zu erweitern. Weitere Modifikationen an den TOC-Systemen sind nicht notwendig.

TOC-Bestimmung im Reinstwasser

In der TOC-Analytik haben sich zwei Oxidationstechniken durchgesetzt: die katalytische Verbrennung und die nass-chemische Oxidation. Die katalytische Verbrennung setzt die Kohlenstoffverbindungen mit Hilfe hoher Temperatur und einem Katalysator in CO₂ um; anschließend wird es mit einem NDIR-Detektor detektiert. Die nass-chemische Oxidation nutzt die Kombination von UV-Radiation und Persulfat zur Oxidation. Beide Methoden eignen sich zur TOC-Bestimmung in Reinstwasser.

Shimadzu TOC-System

Shimadzu bietet zwei Systeme, die sich für die TOC-Bestimmung in Reinstwasser hervorragend empfehlen: Nutzt der TOC-V_{WP/WS} die nass-chemische Oxidation, so arbeitet der TOC-L_{CPH} mit der katalytischen Oxidationsmethode bei 680 °C. Sie unterstützen mit ihrem großen Messbereich von

0,5 µg/l bis 30.000 mg/l jede Anwendung – vom Reinstwasser bis hin zu höher belasteten Wässern (zum Beispiel in Reinigungsvalidierung bis hin zum Abwasser).

TOC-L Serie – katalytische Oxidation bei 680 °C

Das ISP-Modul (Integrated Sample Pretreatment) für die TOC-L Serie reduziert den Arbeitsaufwand erheblich, da es Verdünnen, Ansäuern und Ausgasen übernimmt. Der Messbereich ist durch die automatische Verdünnung von 4 µg/l bis 30.000 mg/l erweitert.

Zusätzlich lässt sich nur die Verbrennungstechnik mit dem Modul TNM-L koppeln, so dass bei nur einer Injektion gleichzeitig der gesamtgebundene Stickstoff erfasst wird (simultane TOC/TN_b-Bestimmung). Hierbei wird auf die EN-konforme Bestimmung über Chemilumineszenz-Detektion zurückgegriffen. Die katalytische Verbrennung erfolgt hier bei 720 °C. Die simultane TOC/TN_b-Bestimmung ist besonders für die Reinigungsvalidierung interessant, da hier potenziell eine differenzierte Betrachtung zwischen Reinigungssubstanz und Produkt möglich ist.

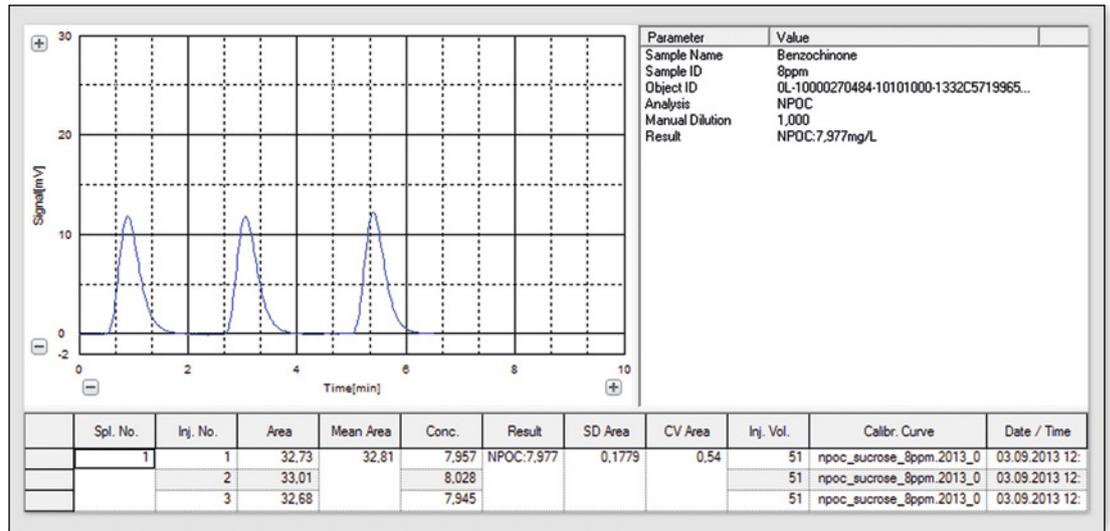


Abbildung 2: Peakgraphik von Benzochinone, 8 mg/l

TOC-V Serie – nass-chemische Oxidation

Die zentrale Technik der TOC-V Serie ist die kraftvolle Oxidation durch die Verbindung von Natriumpersulfat und der UV-Oxidation bei 80 °C. Da zur Bestimmung eine Persulfatlösung genutzt wird, ist es wichtig, dass sie keine Verunreinigungen enthält, die den eigentlichen Messwert verfälschen könnten. Der TOC-V_{WP} besitzt hierfür eine automatische Reagen-

zientvorbereitung, die eventuelle Verunreinigungen der Persulfatlösung beseitigt. Damit ist sichergestellt, dass der ermittelte TOC-Wert wirklich aus der Messprobe kommt – und nicht aus der verwendeten Reagenzienlösung.

Zusammen mit dem großen Injektionsvolumen (bis zu 20,4 ml) und dem hoch empfindlichen NDIR-Detektor führt dies zu einer extrem niedrigen Detektionsgrenze und hervorragenden Reproduzierbarkeiten im unteren ppb-Bereich. Aus diesem Grund bietet sich der TOC-V_{WP/WS} besonders zur TOC-Bestimmung im Ultra-Spurenbereich an.

Schlussfolgerung

Beide Gerätetypen mit ihren unterschiedlichen Oxidationsmethoden eignen sich für die TOC-Bestimmung nach der neuen amerikanischen Pharmacopoeia (USP <643>) und der Europäischen Pharmacopoeia (EP 2.2.44). Der Vorteil der Verbrennungsmethode liegt in dem hohen Oxidationspotenzial, besonders wenn sich Partikel in der Probe befinden. Außerdem können simultane TOC/TN_b-Messungen durchgeführt werden, wobei sich der Informationsgehalt erhöht. Der Vorteil der nass-chemischen Oxidation liegt in dem sehr hohen Injektionsvolumen, das den empfindlicheren Messbereich und die hohe Genauigkeit im unteren ppb-Bereich bewirkt.



TOC-LC5H

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: 6.270 · Englisch: 15.920

© Copyright
Shimadzu Europa GmbH, Duisburg,
Januar 2014. Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Redaktion gestattet.

Windows ist Warenzeichen der Microsoft Corporation. ©2014 Apple Inc. Alle Rechte vorbehalten. Apple, das Apple Logo, Mac, Mac OS und Macintosh sind Warenzeichen von Apple.

Gib mir die Kugel...

Proteinsequenzierung mit dem PPSQ-30



Abbildung 1: Hauptanwender des PPSQ-30: Robert Cordfunke (li.) und Huybert van de Stadt (beide vom LUMC Leiden), die das neue Design der Reaktionskammer für die Bead-Analyse entwickelt haben.

Die Proteinsequenzierung mit der PPSQ-30 Serie ist eine einfache und robuste Methode, die auf dem Edman-Abbau basiert. Dabei werden jeweils die N-terminalen Aminosäuren von immobilisierten Proteinen oder Peptiden abgespalten, derivatisiert und chromatographisch an Hand ihrer Retentionszeit eindeutig identifiziert.

Die Edman-Reaktion startet in der Reaktionskammer mit der Kopplung von Phenylisothiocyanat (PITC) unter basischen Bedingungen an die N-terminale Aminosäure, die dann unter sauren Bedingungen durch eine Umlagerungsreaktion vom Restpeptid abgespalten und in die Konversionsflasche überführt wird. Dort wird sie zur Phenylthiohydantoin-Aminosäure (PTH-AS) derivatisiert und zur Detektion auf eine reversed-phase-Säule injiziert. Die chromatographische Trennung erfolgt isokratisch und die PTH-AS können an Hand ihrer spezifischen Retentionszeiten im Abgleich mit einem PTH-AS-Standard identifiziert werden.

Während der Konversion in der Konversionsflasche beginnt der nächste Zyklus im Reaktor mit der Kopplung der folgenden N-termi-

nal Aminosäure. Auf diese Weise wird die genaue Abfolge der Aminosäuren, also die Sequenz des Peptids oder Proteins, schrittweise bestimmt. Auch isobare Aminosäuren wie Leucin und Isoleucin können auf Grund der unterschiedlichen Eigenschaften, die sie trotz gleicher Masse aufweisen, chromatographisch eindeutig voneinander getrennt und identifiziert werden.

Üblicherweise werden entweder Proben verwendet, die bereits auf einer Membran immobilisiert sind (wie z.B. durch einen Western Blot) oder aber flüssige Proben, die extra für die Analyse auf einer Membran immobilisiert werden.

Peptid-Bibliotheken mit »mix-and-split« Verfahren

Die Arbeitsgruppe von Jan Wouter Drijfhout von der Universitätsklinik Leiden (LUMC) in den Niederlanden verwendet den PPSQ-30 allerdings zur Analyse etwas ausgefallener Proben. Die Forscher dort stellen mit dem „mix-and-split“ Verfahren Peptid-Bibliotheken her. Dabei entstehen Millionen verschiedener Peptide mit einer zufälligen Aminosäuresequenz, die an kleine Kügelchen, sogenannte Beads, gebunden sind. Die Beads haben eine Größe von etwa 100 µm

und sind mit etwa 50 bis 100 pmol Peptid beladen. An jedem Bead der Bibliothek wird dabei ein anderes Peptid gebunden, sodass insgesamt eine Peptid-Bibliothek hoher Diversität und Komplexität entsteht.

Diese Bibliothek kann dann verwendet werden, um nach neuen Wirkstoffen zu screenen. Tausende der peptid-haltigen Beads werden zeitgleich mit dem Zielmolekül in Lösung inkubiert – wie z.B. einem Antikörper. Die Interaktion mit dem Antikörper lässt sich z.B. durch eine Farbreaktion visualisieren, so dass interessante Peptide schnell und zuverlässig aus einer riesigen Menge an Ausgangssubstanzen herausgefiltert werden können. Die Sequenz dieser Peptide ist zu diesem Zeitpunkt noch unbekannt und wird durch die Sequenzierung direkt vom Bead bestimmt.

Peptid-Bibliotheken und Antibiotika

Eine weitere Anwendung der Peptid-Bibliotheken ist der Test auf antibiotische Wirkung. Die Beads werden so



Abbildung 2: Der Proteinsequenzierer PPSQ-30 besteht aus der Reaktionseinheit und der HPLC-Einheit. Beides wird über eine spezielle Software gemeinsam gesteuert und kontrolliert.

synthetisiert, dass ein Teil des Peptids durch UV-Bestrahlung freigesetzt werden kann. Die Beads werden zu einer Bakterienkultur gegeben und Peptide mit antibiotischer Wirkung werden durch die Entstehung eines Gebietes abgestorbener Bakterien rund um das Bead identifiziert – ein sogenannter Hof. Auch hier ist die Sequenz der Peptide noch unbekannt und wird durch Edman-Sequenzierung bestimmt.

Da die Peptide durch das „mix-and-split“-Verfahren zufällig syn-

thetisiert werden, ist ihre Sequenz zu diesem Zeitpunkt noch unbekannt und muss im nächsten Schritt herausgefunden werden. Um die Peptidsequenz direkt von dem Bead zu bestimmen, wurde der Reaktor des PPSQ-30 eigens umgebaut. So ist es möglich, ein einzelnes Bead im Reaktor zu immobilisieren und das daran gebundene Peptid zu sequenzieren.

Komfortable Auswertung

Die Auswertung der Daten wird durch die Datenanalyse-Software unterstützt. Einfache Handhabung vereinfacht die Auswertung – wie die Nachbearbeitung der Chromatogramme, Erstellung individueller Berichte sowie die automatische Kalkulation und Bestimmung der Aminosäuresequenz. Ein eigenes Fenster der Software ermöglicht die Steuerung und Kontrolle der Hardware, wobei Reaktionseinheit und HPLC-Einheit miteinander vereint sind.

Der Proteinsequenzierer PPSQ-30 weist folgende besondere Merkmale auf:

- stabile Basislinie und reproduzierbare Retentionszeiten dank der isokratischen Trennung
- hohe Empfindlichkeit
- einfache Handhabung von Software und Gerät
- durch schnelle und einfache Inbetriebnahme auch für geringen Probendurchsatz geeignet
- reduzierte Kosten durch niedrigen Lösungsmittelverbrauch, da das Laufmittel recycelt werden kann.

Auf die Pelle gerückt

Der große Frühstückstest mit dem Texture Analyzer EZ-Test-X



Abbildung 1: Texture Analyzer EZ-Test LX mit modifiziertem Kompressionsaufsatz

Nahrungsmittel als Grundbedarf des menschlichen Lebens unterliegen ständigen Kontrollen, und die Shimadzu-News berichten regelmäßig über neue Analysemöglichkeiten.

Neben Geschmack und der Überprüfung der Inhaltsstoffe, stellt sich stets die Frage nach den physikalischen Eigenschaften unserer Nahrung: Wie schnell altert unser Brot? Wie knackig ist unsere Wurst? Welche Unterschiede weisen Eierschalen aus verschiedener Haltung aus ..? Diesen Fragen gehen die Shimadzu-News in dieser und den folgenden Ausgaben nach – anhand eines gewöhnlichen, kontinentalen Frühstücks.

Ei ist Teil eines reichhaltigen, guten Frühstücks – egal ob gekocht,

gebraten oder als Omelett. Im Schnitt verzehrt der deutsche Bundesbürger 217 Eier pro Jahr. Diesem hohen Verbrauch gegenüber steht eine hohe Produktionsrate, die nur über eine hohe Populationshaltung in der Tierhaltung zu ermöglichen ist. Spätestens seit dem Verbot der Käfighaltung findet ein Umdenkprozess in der Eierproduktion statt, und die Anzahl der Produktionsbetriebe mit biologisch erzeugten oder Eiern aus Freilandhaltung nimmt zu. Welchen Einfluss hat die Haltung auf das Erzeugnis selbst?

Ein Index der natürlichen Haltung könnte die Eierschale darstellen, da anzunehmen ist, dass aufgrund einer artgerechten Haltung ein zwar langsames Eiwachstum stattfindet, dafür aber die Schale

mehr Kalzium binden kann und somit eine höhere Festigkeit aufweisen könnte.

Harter Kern, harte Schale?

Aus diesem Grund wurde die Steifigkeit von Eiern aus unterschiedlichen Haltungsarten verglichen – sie stammten aus einem willkürlichen Supermarkt und wurden einem Drucktest mit dem Texturanalysator EZ-Test-X unterzogen. Zum Einsatz kamen Eier aus Bodenhaltung, aus Freilandhaltung, aus biologischer Haltung sowie aus Freilandhaltung mit spezieller Körnerfütterung. Alle Eier wurden in die Maschine eingespannt und mit gleichbleibender Traversenbewegung bis zum Bruch getestet. Um etwaige natürliche Unebenheiten zu nivellieren, wurden die Unterseite der Auflagefläche sowie die Unterseite der Druckplatte mit einer ca. 40 mm starken Schaumstoffplatte versehen.

Alle Testmessungen wurden zeitnah jeweils an den rohen als auch den 10 Minuten hartgekochten Eiern durchgeführt.

Art der Haltung und Festigkeit der Schale

Tabelle 1 zeigt uneinheitliche Werte. Während die Werte für Eier aus

Bodenhaltung und aus Freilandhaltung kaum Unterschiede zwischen gekochten und ungekochten zeigen, findet man bei den Bio-Eiern und der Aufzucht mit speziellem Körnerfutter eine signifikante Zunahme. Auch der Festigkeitsverlauf zwischen den einzelnen Haltungsarten zeigte sich nicht den Erwartungen entsprechend. Während im gekochten Zustand die Eier mit zunehmender ökologischer Haltung härtere Schalen aufweisen, zeigte sich dies im rohen Zustand nicht. Überraschender Weise wiesen insbesondere die Bio-Eier deutlich geringere Werte auf als die Eier aus der Freilandhaltung.

Demzufolge lässt sich nicht sagen, dass die Art der Haltung wesentlichen Einfluss auf die Schale hat. Allerdings muss man hier hinzufügen, dass die Bio-Eier die geringsten Messwertschwankungen und die einheitlichsten Bruchbilder zeigten.

Fortsetzung folgt ...*

*Wer nicht auf den nächsten Frühstückstest warten möchte, kann den gesamten Text vorab auf www.shimadzu.de/fruehstueckstest laden.

Eier aus ...	Roh (in N)	10 Min. gekocht (in N)
Bodenhaltung, Güteklasse A	142,74	135,39
Freilandhaltung, Güteklasse A	181,27	172,26
Freilandhaltung mit Körnerfütterung, Güteklasse A	162,79	193,30
Bio-Eier, Güteklasse A	109,41	161,39

Tabelle 1: Testmessung an rohen und gekochten Eiern



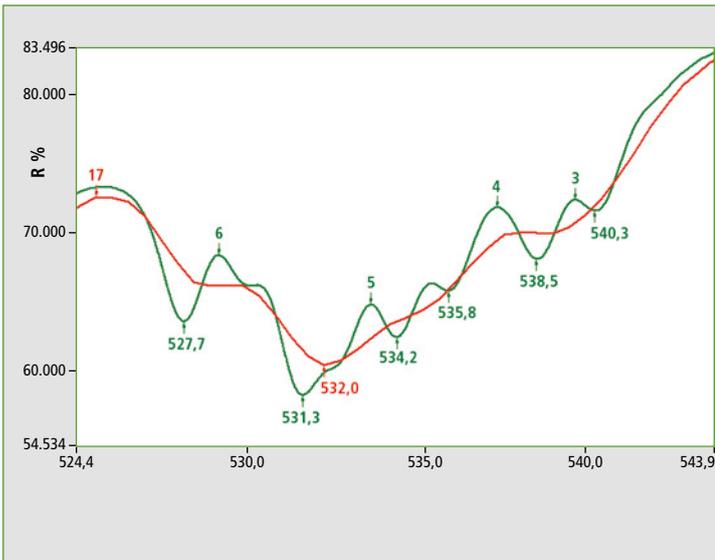


Abbildung 2: UV-VIS-Spektren von Neodymvanadat (NdVO₄)-Pulver unter Bedingungen von 1 nm (grün) und 5 nm (rot). Der Nachweis und die Einzigartigkeit derartiger Materialien ist von Interesse. Eine Zielanwendung besteht darin zu verhindern, dass gedruckte Grafiken auf Zahlungsmittel gefälscht werden.

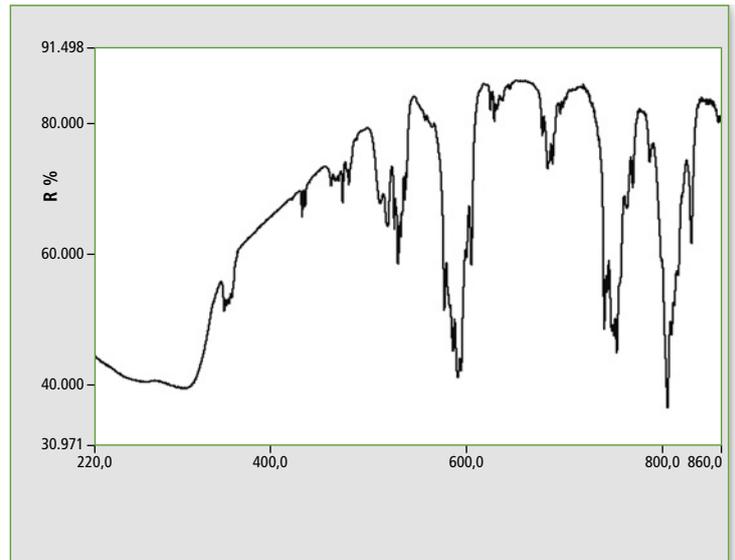


Abbildung 3: UV-VIS-Reflexionsspektrum von Neodymvanadat, 1 nm Spaltbreite, ISR-3100 mit drei Detektoren, Bereich 220 bis 860 nm

Mit Seltenen Erden gegen Falschgeld

Hochauflösende UV-VIS-NIR-Spektren über diffuse Reflexion von Pulverproben, gemessen mit einer Integrationskugel

Elemente der Seltenen Erden sind überall gegenwärtig, doch selten in signifikanten Mengen an einem Punkt konzentriert (daher der Name); ihre Extraktion ist zeitraubend und teuer. Seltene Erden umfassen 17 Metalle, die im Wesentlichen zur Gruppe der Lanthanoiden gehören. Sie kommen in verschiedenen Industriezweigen zum Einsatz, etwa in der Herstellung von Leuchtmitteln, Magneten, Gläsern, Katalysatoren, Poliermitteln und in der Metallurgie. Ein kurzer Abriss ist in einem Artikel des BGR in 2009 [1] wiedergegeben. Das Tortendiagramm zeigt, in welchen Industrien Seltene Erden eingesetzt werden; in vielen Anwendungen färben sie Produkte spezifisch ein, um sie einzigartig zu machen.

Abbildung 1 schließt keine Nischenmärkte und -anwendungen ein, etwa das Einfärben von Papier – wie Banknoten. Papiergeld wird sehr oft gefälscht. Farben, die ein-

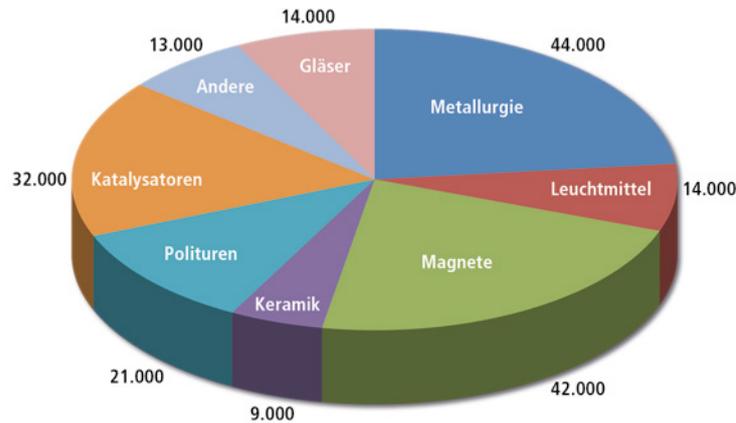


Abbildung 1: Verwendung von Seltenen Erden (in t SEO [Seltene Erdoxide]) nach Einsatzbereich in 2012 (Gesamtverbrauch 189.000 t geschätzt) [1], nach Kingsnorth (2007)

zigartig und schwer herzustellen sind, können helfen, zum Beispiel auf der Basis von Salzen Seltener Erden. Ihre Strukturen erzeugen eine einmalige Farbgebung. Geringe Änderungen in der Kristallstruktur modifizieren das Erscheinungsbild. Dieser Anwendungsbericht zeigt den Effekt verschie-

dener Neodym- und Samarium-Salze anhand der UV-VIS-Spektroskopie.

Der Fingerabdruck Seltener Erden

Die Salze dieser Elementgruppe erzeugen UV-VIS-Spektren, die

den sogenannten „Fingerabdrücken“ der Spektren im mittleren Infrarotbereich ähneln. Normalerweise erzeugt das UV-Spektrum von Flüssigkeiten breite Signale von geringer Auflösung. Eine hohe Auflösung in einem UV-VIS-Spektrum ist bei Spektren in der Gasphase zu erwarten wie der Benzol-Gasphase oder bei den wohlbekannteren Quecksilber-, Deuterium- oder den iodidbasierten Halogenlampen. Im vorliegenden Falle wurde ein pulverförmiger Feststoff mit BaSO₄ (Bariumsulfat) verdünnt und hinter ein Quarzfenster gepresst. Sogar unter dieser Bedingung erzeugen die Salze ein Spektrum als Fingerabdruck im UV-VIS-Bereich. Die Signale geben nicht nur Farben, sondern auch Energieübergänge von den Salzstrukturen wieder. Die gezeigten Übergänge sind für Gitter- oder Kristallstrukturen charakteristisch. Sie sind wahrscheinlich so einmalig, dass ein spezifischer Nachweis möglich ist.

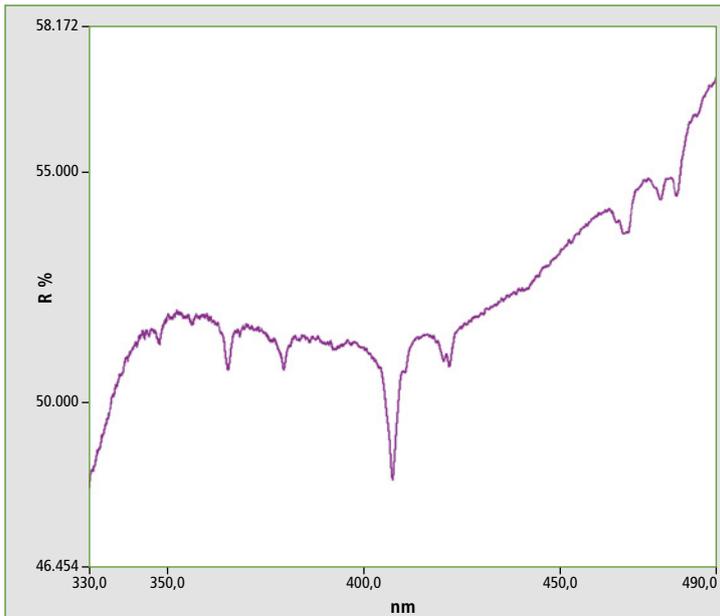


Abbildung 4: UV-VIS-Spektrum von Samariumvanadat (SmVO₄) – gemessen unter den Bedingungen der diffusen Reflexion

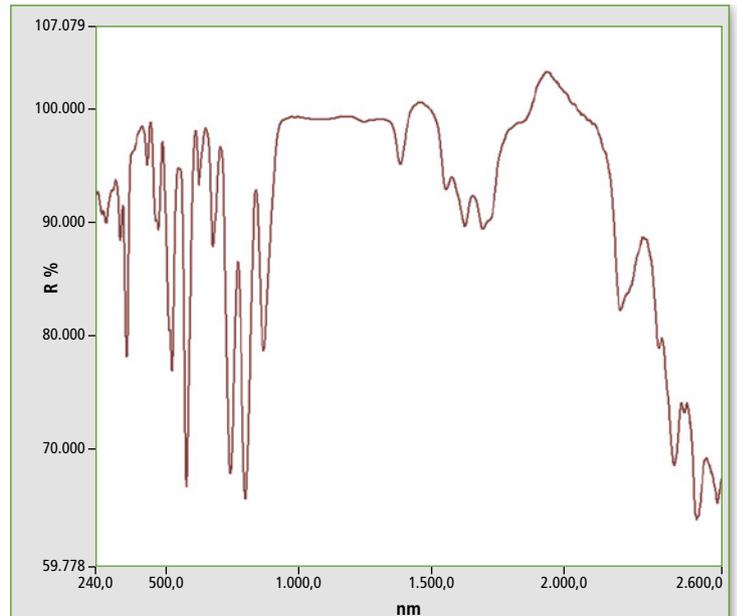


Abbildung 5: UV-VIS-NIR-Spektrum von Neodymophosphat (NdPO₄), 5-nm-Messung im Bereich von 240 bis 2.600 nm

Auf Grund der rauen Oberfläche des Pulvers wurde für die Analyse die Integrationskugel ISR-3100 verwendet. Sie sammelt das diffus reflektierte Licht der Pulveroberfläche. Mit der Größe der Kugel von 60 mm lässt sich die diffuse Reflexion messen. Zu diesem Zweck wird die Probe in die Null-Grad-Stellung in der Kugel positioniert. Unter dieser Bedingung wird der gerichtete Reflexionsanteil aus der Messung herausgenommen und nur die diffuse Reflexion erfasst.

Im vorliegenden Fall hängt es von der UV-Aktivität des Materials ab, ob möglicherweise ein auf 1 nm aufgelöstes Spektrum erhalten wird. Die Betrachtung des 520- bis 550-nm-Bereichs zeigt Substrukturen in hoher Auflösung.

Abbildung 2 enthält zwei Spektren in unterschiedlichen Auflösungen. Die rote und grüne Linie entspricht dem 5-nm- beziehungsweise 1-nm-Spektrum. Im Falle einer Signalgruppe lässt sich die Auflösung darstellen.

Ein Neodym-Salz generiert ein Spektrum bestehend aus vielen Signalgruppen. Als Beispiel sind Neodymophosphat- und für die Lanthanoidengruppe Samariumvanadat-Spektren dargestellt.

Homogene Probe in kurzer Zeit

Die Probenvorbereitung wurde in kurzer Zeit durchgeführt. Die Salze wurden im Volumenprozent-Verhältnis von 1:10 mit BaSO₄ verdünnt. Die Pulvermischung

wurde in einen Probenhalter mit einem Quarzfenster überführt. Mit Hilfe von manuellem Druck auf die Probenmischung wurde der Halter verschlossen, um damit eine homogene Schicht mit gleichmäßiger Probenverteilung über das Quarzfenster zu erzeugen. Ziel war die Herstellung einer homogenen Oberfläche von der Probe. Der Halter wurde in die Probenhalterung der Integrationskugel gegeben. Als Referenz wurde ein mit BaSO₄ gefüllter Halter verwendet. Die ISR-3100 Integrationskugel (mit drei Detektoren) war mit PM-, InGaAs- und PbS-Detektoren zur Abdeckung des gesamten UV-VIS-NIR-Bereichs ausgestattet.

Fazit

Die Vorteile von Salzen Seltener Erden bestehen in der Einzigartigkeit des Kristallgitters, das ein Spektrum im sichtbaren Bereich abhängig von der Gitterstruktur erzeugt. Hauptsächlich werden Ladungsübergänge gemessen. Die Farbe des Materials hängt von all diesen Eigenschaften ab, die diese einzigartig machen. Der Nachweis lässt sich mit Hilfe der UV-VIS-NIR-Spektroskopie durchführen.

Literatur

- [1] Seltene Erden; Maren Liedtke, Harald Elsner; http://www.bgr.bund.de/DE/Gemeinsames/Produkte/Downloads/Commodity_Top_News/Rohstoffwirtschaft/31_erden.pdf?__blob=publicationFile&v=2

Danksagung

An Prof. Dr. Robert Glaum (anorganische Chemie der Universität Bonn) für die Überlassung der Neodym- und Samariumsalze und die Anregungen zu diesem Thema.

Eigenschaften der Messgrößen	
Wellenlängenbereich (nm)	220 bis 2.600
Scan-Geschwindigkeit	Mittel
Datenintervall	0,01
Geräteeigenschaften	
Gerätetyp	UV-3600 Serie
Messmodus	Reflexion
Spaltbreite	1,0 nm
Lichtquellenwechsel - Wellenlänge	310,00 nm
Detektoreinheit	Extern (3 Detektoren)
Detektorwechsel - Wellenlänge	870 nm – 1.650 nm
Gitterwechsel - Wellenlänge	720 nm

Tabelle 1: Messparameter für das UV-3600



Identifikation unterschiedlicher Kontaminationsquellen

Anwendungen für das IRTracer-100 und die »Contaminant Analysis« Software



IRTracer-100

Die klassischen Analyseverfahren der Infrarotspektroskopie waren die KBr-Press-technik (Kaliumbromid) zur Identifikation fester Materialien und die Küvettenmeßtechnik für die flüssigen Proben. Heute werden vermehrt auch Reflexions-Messverfahren eingesetzt.

Anwender benötigen eine neue Sicht auf die Spektren, da die Messergebnisse nicht nur die umgebende Atmosphäre enthalten können, sondern auch zusätzliche Signale vom Zubehör, z.B. ein Diamantprofil. Letztendlich kann das Spektrum durch zusätzliche Absorption oder Reflexion verunreinigt sein.

Eine andere Klasse von Kontaminationen können Partikel in Mate-

rialien sein, die als Verunreinigungen die Nutzungsqualität (uneben, beschädigt etc.) einschränken. Kontaminationen aufgrund organischer und anorganischer Verbindungen können in verschiedenen Medien gegenwärtig sein, z.B. im Leitungswasser. In diesem Anwendungsbericht werden Techniken vorgestellt, die den Nachweis von Kontaminationen unterstützen.

»Contaminant Analysis« Software für komplexe Herausforderungen

Das neue IRTracer-100-System in Verbindung mit seiner neuen LabSolutions IR-Softwareplattform ermöglicht eine vollständige Applikationsanalyse, z.B. eine Kontaminationsanalyse. In diesen Fällen kommt es oft vor, dass die

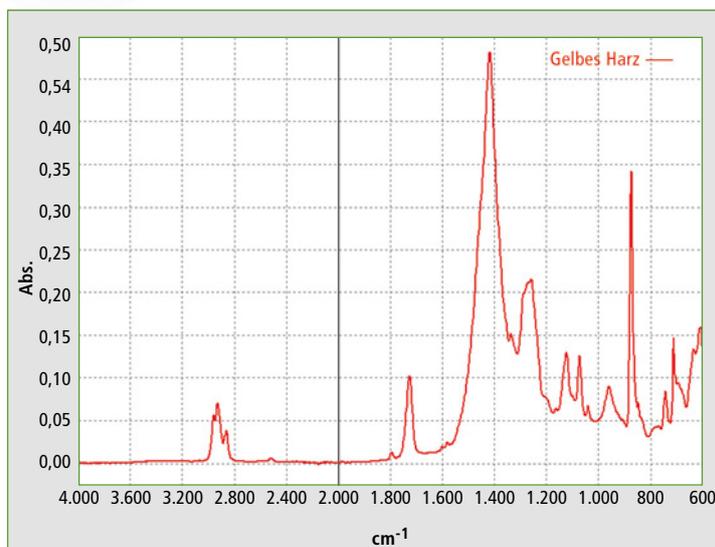


Abbildung 1: ATR-Spektrum von PVC-Harz, das mit Hilfe einer Diamant-Reflexionseinheit gemessen wurde

Verunreinigung aus einer Mischung diverser Substanzen besteht. Ein konventionelles Suchergebnis erfasst lediglich die Hauptkomponenten und erfordert weitere Expertise zur Identifikation der übrigen unbekanntem Verbindungen. Die „Contaminant Analysis“ Software führt eine derart komplexe Identifikation aus.

Das LabSolutions IR-Programm bietet zwei Hauptanwendungsmodi an: den Transmission- und ATR-Modus (Attenuated Total Transmission). 533 Spektren (von typischen Verunreinigungen) sind in den spezifischen Bibliotheken

als Weichmacher beziehungsweise Füllstoff eingesetzt.

Verunreinigungen im Leitungswasser

Ein anderer Ansatz bei der Identifikation unbekannter Materialien besteht in einer Analyse anorganischer und organischer Verunreinigungen im Leitungswasser. Sie können aus verschiedenen Quellen stammen, wie Materialien des Leitungswassersystems, Mineralien und Mikroorganismen. Die Hauptkontaminationsquellen umfassen Gummi- und Metallkomponenten, die von Abbauprozessen des Was-

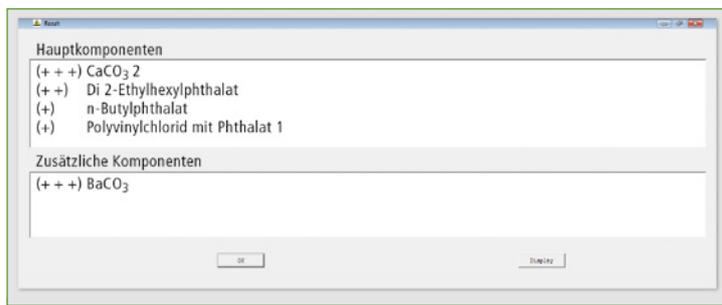


Abbildung 2: Analyseergebnisse unter Verwendung der „Contaminant Analysis Software“ – Auflistung mit Bewertung

enthalten, die für eine differenzierte Suche eingesetzt werden. Der Suchalgorithmus wurde verbessert, um auch die genaue Re-Identifizierung von anorganischem Material zu gewährleisten. Als ein Beispiel wurde ein Harz ausgewählt.

Unterschiedliche Infrarotspektren im Vinylchlorid-Harz

Harzen werden verschiedenste Typen von Zusatzstoffen zugefügt, um ihre Materialeigenschaften zu verbessern. Jeder besitzt sein eigenes Infrarotspektrum, das das Spektrum des Hauptmaterials überlagert.

Im folgenden Beitrag werden die Ergebnisse eines Vinylchlorid-Harzes vorgestellt. Die Probe wurde mit einer diamant-basierten Einfach-Reflexionseinheit, der DuraSamplIR, vorbereitet und mit Hilfe der Software „Contaminant Analysis“ unter Verwendung der ATR-Messtechnik analysiert. Das Analyseergebnis weist auf Phthalsäureester im PVC sowie auf Calciumcarbonat hin (Abbildungen 2 und 3). Diese Zusätze werden in PVC-Produkten für gewöhnlich

serversorgungssystemen herrühren. Das Analyseprogramm für Leitungswasser enthält zwei Datenbanken zur FTIR- und EDX-Analyse. Sobald ein Anwendung gestartet wird, ermittelt das System das IR-Spektrum und gibt Zusatzinformationen, die auf einer EDX-Analyse diverser Materialien beruhen.

Ein Analysebeispiel ist rechts dargestellt (Abbildung 4).

Zusammenfassung

Mit geeigneten Informationsquellen wie Bibliotheken oder Datenbanken, ist die Analyse von Verunreinigungen einfach. Mischungen wie beispielsweise Polymere sind leicht zu identifizieren. Die Software lässt sich für die Kontaminationsanalyse in Umwelt-, Petrochemie- und Nahrungsmittelbereichen einsetzen.

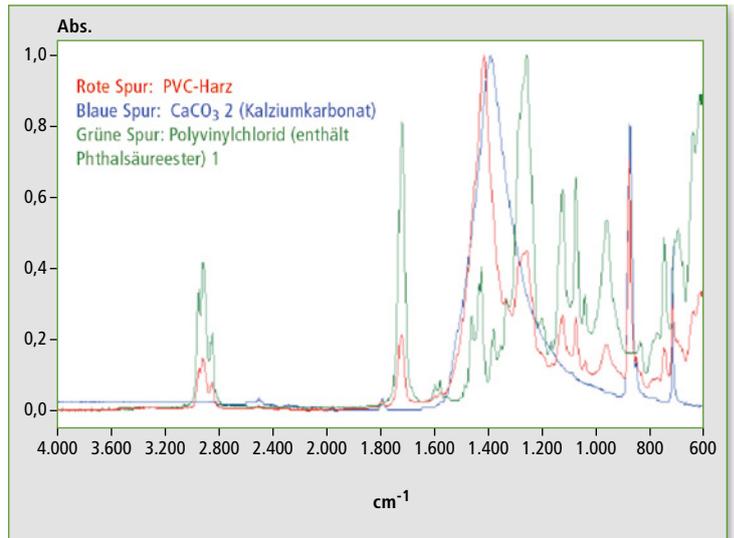


Abbildung 3: Spektren-Ausgabefenster für den unmittelbaren Vergleich mit den Suchergebnissen aus der Bibliothek

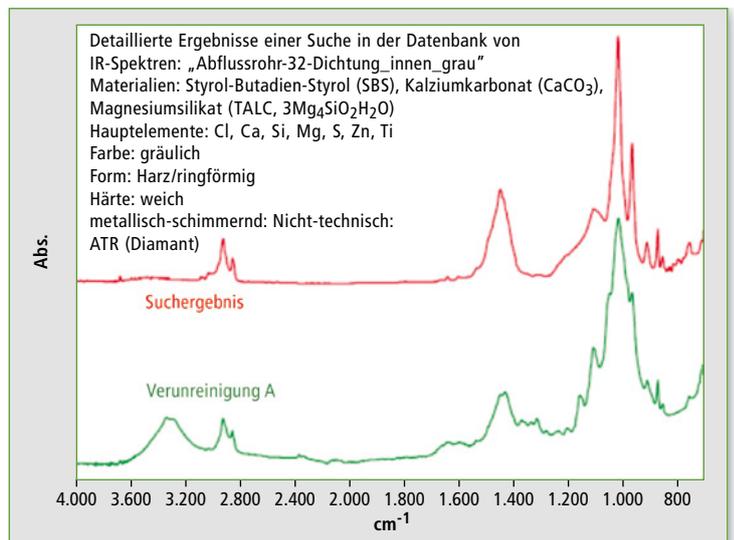


Abbildung 4: Die Kombination mit der EDX-Datenbank erlaubt eine Beurteilung der Verunreinigungsfarbe oder anderer Charakteristika

Die beste Analysetechnik für Elemente

Auswahlkriterien

Die Techniken der Atomabsorptionsspektroskopie dienen in erster Linie der Bestimmung der Element-Zusammensetzung von Proben aus verschiedensten Industrien, etwa der Umwelt, Geochemie, Metallurgie, Arzneimittel, Nahrungsmittel oder Landwirtschaft. Die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv-gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und die Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF) zählen zu den beliebtesten Techniken für Routineanwendungen – qualitative wie quantitative.

Welche dieser Methoden ist die geeignetste zur Lösung eines speziellen Analyseproblems? Aufgrund der technikbedingten spezifischen Stärken und Vorteile, aber auch Grenzen und Nachteile ist eine optimale Lösung für ein spezifisches Problem nicht immer eindeutig erkennbar. Bei der Auswahl der richtigen Methode gilt es, verschiedene wichtige Kriterien zu berücksichtigen, wie Nachweisgrenzen, analytischer Arbeitsbereich, Probendurchsatz, Interferenzen, einfache Handhabung und das verfügbare Investitionsvolumen. In diesem Beitrag sind die wichtigsten Techniken und Informationen zusammengefasst, die bei der Auswahl der besten Lösung für ein spezifisches analytisches Problem helfen.

Atomabsorptionsspektroskopie

Die AAS quantifiziert die Konzentrationen von Elementen in der Gasphase, indem ein Atom im Grundzustand Lichtenergie einer definierten Wellenlänge absorbiert und in einen angeregten Zustand angehoben wird. Der Anteil der absorbierten Lichtenergie auf dieser Wellenlänge wird größer, wenn die Anzahl der Atome eines ausgewählten Elements im Lichtweg ansteigt. Das Verhältnis zwischen der absorbierten Lichtmenge und einer



Abbildung 1: Das vollautomatische Atomabsorptionsspektrometer AA-7000

in Standardlösungen vorhandenen Elementkonzentration lässt sich nutzen, um unbekannte Probenkonzentrationen zu bestimmen, indem die von ihnen absorbierte Lichtmenge gemessen wird.

Die quantitative Analyse von Elementen wird zumeist mit einem Atomabsorptionsspektrometer durchgeführt, etwa dem AA-7000 von Shimadzu. Es besteht aus einer primären Lichtquelle für das zu bestimmende Element, einer Atomisierungseinheit, einem Monochromator zur Einstellung der spezifischen Wellenlänge, einem Photomultiplier-Detektor zur Messung des Lichts und einer Elektronik zur Datenverarbeitung sowie zur Ergebnisdokumentation. Als Lichtquelle dient eine Hohlkathodenlampe, deren Kathode das Element enthält, das bestimmt werden soll. Als Atomisierungseinheit wird entweder ein Brennerkopf zur Flammenatomisierung oder ein Graphitrohrfurnen zur elektrothermischen Atomisierung verwendet.

Ein typisches Flammensystem beinhaltet einen Brennerkopf aus Titan mit einer Luft-/Acetylen- oder einer Lachgas-Acetylen-Flamme. Mit einem gegenüber wässrigen und organischen Lösungsmitteln inerten Probenezufuhrsystem, bestehend aus einem Zerstäuber mit einer Pt/Ir-Kapillare und einer Mischkammer, wird die Probe als Aerosol in die Flamme eingebracht. Der Brennerkopf ist so ausgerichtet, dass der Lichtstrahl

die Flamme durchläuft, wobei das Licht absorbiert wird. Leider ist der Probeneintrag unter Verwendung eines Zerstäubers und einer Sprühkammer nicht sehr effektiv, so dass nur ein kleiner Probenanteil tatsächlich in die Flamme eingebracht wird, was die Empfindlichkeit dieser Systeme einschränkt.

Um die Empfindlichkeit von Atomabsorptionsspektrometern zu verbessern, wird eine weitere Atomisierungseinheit verwendet. Sie besteht aus einem hochempfindlichen Graphitrohrfurnen wie dem GFA-7000. Hier wird die Probe direkt in das Graphitrohr eingebracht, bevor sie in einem programmierten Ablauf erhitzt wird, um Lösungsmittel und Matrixkomponenten zu entfernen und das interessierende Element zu atomisieren. Die gesamte Menge des Analyten wird atomisiert bei einer verlängerten Verweildauer der Atome im Rohr, was eine höhere Empfindlichkeit und signifikant verbesserte Nachweisgrenzen im Vergleich zur Flammenatomisierung zur Folge hat.

Das wichtigste Unterscheidungsmerkmal zwischen der elektrothermischen und der Flammen-Atomi-

isierung stellt die Analysendauer dar, die bei einem Graphitrohrfurnensystem sehr viel länger ist. Andererseits macht die verbesserte Empfindlichkeit des Graphitrohrfurnens, die typischerweise 100- bis 1.000-mal besser als die Flamme ist, diesen zu einer idealen Lösung für die Analyse extrem geringer Konzentrationen. Abbildung 1 zeigt ein AA-7000, das aus einem vollautomatischen Zweistrahl-Dual-Atomisierungssystem besteht in Kombination mit dem digital kontrollierten Graphitrohrfurnen GFA-7000 und der Probenvorbereitungstation ASC-7000.

Das AA-7000 in der Dual-Atomisierungsversion enthält sowohl eine Flammen- als auch eine Graphitrohrfurneneinheit, wodurch ein vollautomatischer Wechsel von der Flamme auf den Graphitrohrfurnen sowie eine elementspezifische Optimierung der Atomisierungsposition ermöglicht wird. Das System bietet zwei Verfahren zur Untergrundkorrektur für die Elementkonzentrationsbestimmung von Proben mit komplexen Matrices: Die Deuterium-Untergrundkorrektur erlaubt die Kompensation von spektralen Störungen durch Molekülabsorption und Strah-

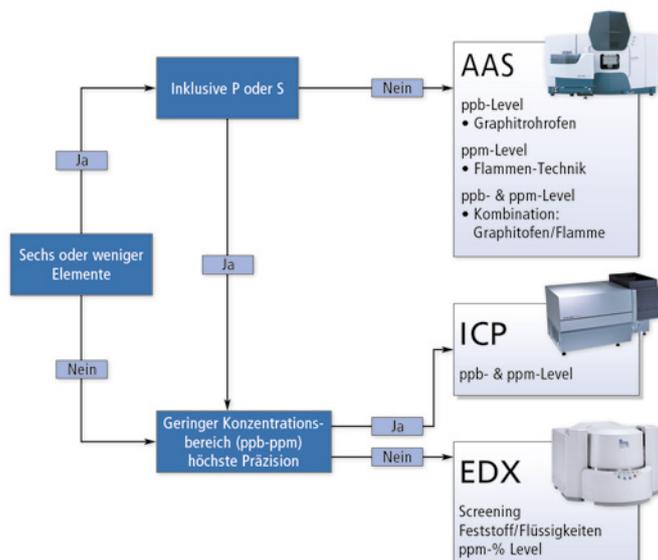


Abbildung 2: Anleitung zur Wahl der geeigneten Technik

Technik	Stärken	Grenzen	Anwendungen	System
Flammen-AAS – Flammen Atomabsorptionsspektroskopie	sehr leichte Handhabung	geringe Empfindlichkeit sequenzielle Analyse Einsatz von brennbarem Gas	Ideal für Labors, die viele Proben auf bis zu 6 Elemente analysieren Bestimmung von Konzentra- tionen im ppm-Bereich	AA-7000F
	weitreichend anerkannt			
	Referenzmethode in vielen Bereichen			
	breiter Anwendungsbereich preisgünstig			
GFAAS – Graphitrohrfen- Atomabsorptionsspektroskopie	niedrige Nachweisgrenzen	begrenzter analytischer Arbeitsbereich	Ideal für Labors, die viele Proben auf bis zu 6 Elemente analysieren	AA-7000G + GFA-7000
	breiter Anwendungsbereich			
	automatischer Betrieb	begrenzter Probendurchsatz verglichen mit Flammen-AAS oder ICP-OES	niedrige Nachweisgrenzen typische Konzentrationen im ppb-Bereich	
ICP-OES – Optische Emissions- Spektroskopie mit induktiv- gekoppeltem Plasma	hohe Analysegeschwindigkeit	höhere Anfangsinvestitionen	Ideal für Labors, die Multi- Elementanalysen bei einer großen Zahl von Proben im ppm- bis ppb-Bereich durch- führen	ICPE-9000
	simultane Multi-Elementanalyse			
	höchster Probendurchsatz			
	breitester Analysebereich			
	gute Dokumentation			
	breiter Anwendungsbereich			
	automatischer Betrieb qualitative und quantitative Analyse			
ED-XRF – Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektros- kopie	leichte Handhabung	geringere Genauigkeit in niedrigen Konzentrations- bereichen	Ideal für Labors, die schnelle Analysen im oberen ppm- bis %-Bereich ohne Probenauf- bereitung durchführen	EDX-720P/800P
	zerstörungsfreie Analyse			
	schnelles Screening			
	keine besonderen Probenauf- bereitungen			

Tabelle 1: Überblick über Stärken und Grenzen

lungsstreuung an Partikeln. Zusätzlich erweist sich die Hochstrompulsstechnik zur Kompensation solcher Störungen als zweckmäßig, die durch sich überlagernde Absorptionslinien und einen strukturierten Untergrund verursacht werden.

Optische Emissions-Spektroskopie mit induktiv-gekoppeltem Plasma

Die optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) besteht in einer Messung des Lichts, das von allen in einer Probe vorhandenen Elementen emittiert wird, nachdem sie in eine Plasma Fackel eingebracht wurden. Diese gemessenen Intensitäten werden dann mit den Intensitäten von Standardproben bekannter Konzentration verglichen, um die Elementkonzentrationen in den unbekanntenen Proben zu erhalten. Ein Argon-Plasma wird durch ein elektromagnetisches Feld und ionisiertes Argon-Gas erzeugt. Der Vorteil des Plasmas verglichen mit anderen Energiequellen besteht in der hohen Temperatur von 10.000 °K, so dass in einer Probe die vollständige Atomisierung der Elemente bei Minimierung der Interferenzen erreicht wird.

Das ICPE-9000 verwendet eine vertikal positionierte Minitorch mit reduziertem Argon-Verbrauch. Dieser Aufbau gestattet es, das aus der Torch emittierte Licht aus zwei Richtungen zu beobachten: In der typischen ICP-OES-Anordnung wird das durch das Plasma gehende Licht axial von oben betrachtet, wodurch sich die größte Empfindlichkeit ergibt. Bei der radialen Ansicht von der Seite ist die Empfindlichkeit um den Faktor 5 bis 10 vermindert. Die effektivste Arbeitsweise erlaubt es, das Plasma in einer einzigen Analyse aus beiden Richtungen zu beobachten. Dieser sogenannte Dual-View-Modus liefert die besten Möglichkeiten der Detektion und den weitesten Arbeitsbereich.

Die Vakuumoptik des ICPE-9000 besteht aus einem Spektrometer mit einem Beugungsgitter und einem Prisma zur Trennung der einzelnen Wellenlängen und zur Fokussierung auf der Oberfläche eines großen CCD-Detektors (charge-coupled device). Dieser Aufbau erlaubt eine echte simultane Multi-Elementanalyse und höchsten Probendurchsatz. Zusätzlich zu den quantitativen Messungen gegen Kalibrationskurven aus Standardproben ermöglicht das System auch qualitative Analysen.

Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF)

XRF ermöglicht eine Analyse der Elementzusammensetzung von Proben aus einem breiten Anwendungsfeld. Diese Technik liefert zerstörungsfreie und schnelle Messungen von Flüssig- und Festproben und ist bestens geeignet zur Analyse im Elementbereich von Natrium bzw. Kohlenstoff bis Uran. Die Mehrzahl der metallischen Elemente ist damit abgedeckt.

In einem energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer wie dem EDX-720P/800P werden durch die von der Röntgenröhre emittierten Röntgenstrahlen zunächst Elektronen aus inneren Elektronenschalen der Probe herausgeschlagen. Wenn Außenelektronen die durch die herausgeschleuderten Elektronen entstandenen Fehlstellen auffüllen, wird Energie in Form von Röntgenstrahlung abgegeben und detektiert. Die Signalstärke jedes Elementes ist proportional zur Konzentration in der Probe. Energiedispersive XRF-Spektrometer wie das EDX-720P/800P sind vielseitig für die quantitative Analyse einsetzbar. Durch Verwendung der Fundamental-Parameter-Methode

können Analysen ohne Verwendung von Standardproben durchgeführt werden. Die Verwendung von Standardproben kann die Genauigkeit der Messergebnisse noch weiter erhöhen. Die Spektrometer ermöglichen zudem das simultane Screening im Element-Bereich von Natrium bzw. Kohlenstoff bis Uran.

Shimadzu ist einer der weltweit führenden Hersteller von analytischen Geräten und setzt seit über 40 Jahren Meilensteine in der Atomabsorptionsspektroskopie. Mit einer hochmodernen Produktlinie, die von der Flammen-Atomabsorption und Hochleistungs-Graphitrohrfen-Atomabsorption bis hin zu simultanen ICP-OES- und Röntgenfluoreszenzsystemen reicht, bietet Shimadzu die umfassende Hard- und Softwarelösung zur Konzentrationsbestimmung von Elementen in jedem beliebigen Probentyp an.

Griechischer Wein

Bestimmung organischer Säuren in Weinen

Organische Säuren tragen beträchtlich bei zu Komposition, Stabilität und organoleptischen Eigenschaften von Weinen, insbesondere Weißweinen. Ihre konservierenden Funktionen erhöhen die mikrobielle Haltbarkeit. Daher sind trockene Weißweine, die nicht einer malolaktischen Gärung unterlagen, hinsichtlich einer Kaliumhydrogentartrat- und Calciumtartrat-Fällung stabiler. Rotweine erweisen sich aufgrund der Phenolgehalte auch bei niedrigeren Säuregraden als stabil.

Da die Zusammensetzung der organischen Säuren den Geschmack und die Farbe des Weins unmittelbar beeinflusst, muss sie sorgfältig überwacht werden, um eine einwandfreie Gärung zu garantieren und ein Verderben zu verhindern (Tabelle 1).

Die Union der landwirtschaftlichen Kooperative von Peza in Griechenland, liegt in der Präfektur Heraklion auf Kreta. Ihre Leitprodukte sind Wein und Olivenöl. Durch die Akquisition hochwertiger Ausgangsmaterialien von ortsansässigen Produzenten stellt die Union eine exzellente Qualität der Traditionsprodukte sicher. Die Rotweine haben seit 1971 den P.D.O. Peza-Status (Protected

Organische Säure	Interessant für Wein
Essig	Kontrolle, um Verderb zu vermeiden
Zitronen	Überwachung für Ausfuhrbeschränkungen
Fumar	Zusatz zur Verhinderung einer malolaktischen Gärung und Säuregradeinstellung
Äpfel	Bestimmung zur Beurteilung des malolaktischen Gärvorganges
Wein	Konzentration dient zur Entsäuerung und kommt zur Anwendung beim Kälte-Stabilitätstest

Tabelle 1: Organische Säuren im Wein

Designation of Origin Peza), und die Weißweine besitzen dieses Siegel seit 1982.

In Zusammenarbeit mit dem Unternehmen N. Asteriadis hat die Peza Union Kreta in ihrem Qualitätskontroll-Labor eine grüne, schnelle HPLC-Technik zur Bestimmung von organischen Säuren in Weinen entwickelt. Sie basiert auf der Forschung der Universität von Kalabrien [1]. Diese Methode verwendet keine schädlichen organischen Lösungsmittel. Zudem werden keine Puffersysteme eingesetzt, was den Bedarf an Zusatzzeit für die Reinigung des HPLC-Systems eliminiert.

Experimentelles

Die Analysen wurden mit einem Shimadzu *prominence* HPLC-System, ausgestattet mit einem

PDA-Detektor (SPD-M20A), durchgeführt. Die chromatographische Trennung erfolgte auf einer Phenomenex Synergi Hydro-RP-Säule, 250 mm x 4,6 mm, 4 µm (Tabelle 2). Die genauen analytischen Bedingungen sind nachfolgend aufgeführt:

Analysebedingungen

Analysemodus: Isokratisch
 Mobile Phase: Ameisensäure 0,1 % in Wasser
 Flussrate der mobilen Phase: 0,5 ml/min
 Säule: Phenomenex Synergi Hydro-RP, 250 mm x 4,6 mm, 4 µm
 Säulentemperatur: 35 °C
 Detektor: PDA SPD-M20A
 Detektionswellenlänge: 210 nm
 Gesamte Laufzeit: 20 min
 Injektionsvolumen: 20 µl

Säulenwahl

Es galt eine Säule auszuwählen, die unter 100 % wässrigen Bedingungen arbeitsfähig war, ohne dass ein Phosphatpuffer zugegeben werden musste. Der Einsatz von Wasser als mobile Phase macht die anfängliche Äquilibration schneller und verkürzt die Gesamtzeit einer Alltagsanalyse, da keine zusätzliche Zeit für die Säuberung des Systems von unerwünschten Salzen erforderlich ist. Zudem wurde eine mit dem LCMS-Detektor kompatible Phase und eine ESI-Sonde ausgetestet, da diese Instrumentierung zur Zukunftsplanung der Union gehört. Ameisensäure wurde wegen ihrer zweckdienlichen Eigenschaften ausgewählt. Zwei unterschiedliche Konzentrationen (0,1 und 0,5 % Ameisensäure) wurden getestet und die beste Trennung bei 0,1 % erhalten. Dies stimmt mit einer vorangegangenen Arbeit überein, die von Gamoh et al [2] durchgeführt worden ist.

Polare Analyte werden nicht immer zurückgehalten und oft nicht mit zufriedenstellender Kapazität auf konventionellen C18-Säulen getrennt. Die Synergi Hydro-RP ist eine C18-gebundene Phase, endcapped mit einer polaren Gruppe, um eine extreme Retention von hydrophoben wie auch polaren Verbindungen unter 100 % wässrigen Bedingungen zu gewährleisten. Ein großer Oberflächenbereich (475 m²/g) an 4 µm Silica kombiniert mit einer dichten gebundenen Phase, erlaubt eine solide Wechselwirkung zwischen dem Probenanalyten und der gebunde-

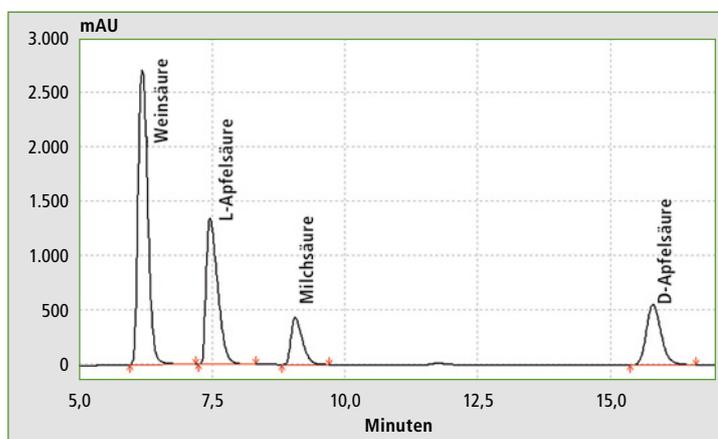


Abbildung 1: Chromatogramm einer Mischung der Standardlösung aus D-Äpfelsäure 5 g/l, L-Äpfelsäure 5 g/l, Milchsäure 5 g/l und Weinsäure 10 g/l

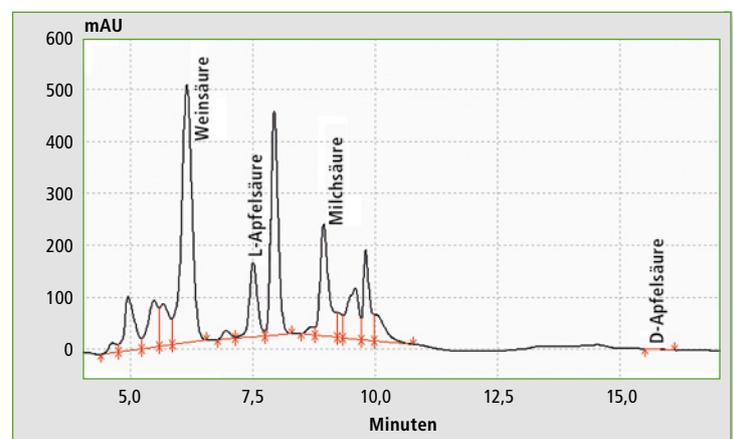


Abbildung 3: Typisches Chromatogramm einer Weinprobe

nen Phase. Das Ergebnis besteht in einer sehr aufnahmefähigen C18-Phase, die für die Trennung organischer Säuren gut geeignet ist.

Wenn man eine 100 % wässrige mobile Phase auf einer C18-Säule laufen lässt, kann dies zu einer verbesserten Retention polarer Verbindungen führen. Allerdings werden konventionelle C18-Phasen wenig durch primär wässrige mobile Phasen benetzt. Dies bewirkt ein Absetzen der C18-Liganden auf der Silica-Oberfläche mit der Konsequenz, dass über die Zeit die Retention vollständig verloren geht. Organische Säuren sind oftmals schwer zu trennen, da ihre Polarität eine Wechselwirkung mit konventionellen C18-Liganden verhindert, aber es wurde beobachtet, dass dieses mit Hilfe einer Synergi Hydro-RP unter 100 % wässrigen Bedingungen erreicht wird.

Arbeitsablauf

Standardlösungen von D-Äpfel-, L-Äpfel-, Milch- und Weinsäure wurden in ultrareinem Wasser hergestellt. Die Standardkonzentrationen für D-Äpfel-, L-Äpfel- und Milchsäure betragen 0,5, 1, 2

und 5 g/l bzw. für Weinsäure 1, 2, 4 und 10 g/l. In Abbildung 1 ist ein Chromatogramm einer Mischung der Standardlösung aus D-Äpfelsäure 5 g/l, L-Äpfelsäure 5 g/l, Milchsäure 5 g/l und Weinsäure 10 g/l dargestellt.

Die Erzeugung einer Eichkurve und die Quantifizierung wurden mit Hilfe der LC-Solution-Software automatisch durchgeführt.

Die Korrelationskoeffizienten und QC-Parameter sind für alle organischen Säuren in Tabelle 3 aufgelistet. Die Korrelationskoeffizienten erwiesen sich für alle Eichkurven als ausgezeichnet, wie Abbildung 2 zeigt.

Weinproben wurden mit ultrareinem Wasser 1:10 verdünnt und vor der Analyse gefiltert – eingesetzte Porengröße 0,45 µm. Auf Grund der Verdünnung wurde ein Verdünnungsfaktor von 10 zur Quantifizierung eingesetzt. In Abbildung 3 ist ein typisches Chromatogramm der Weinprobe wiedergegeben.

Quantitative Ergebnisse und QC-Parameter sind für die meisten typischen Weinprodukte in Tabelle 4 dargestellt.

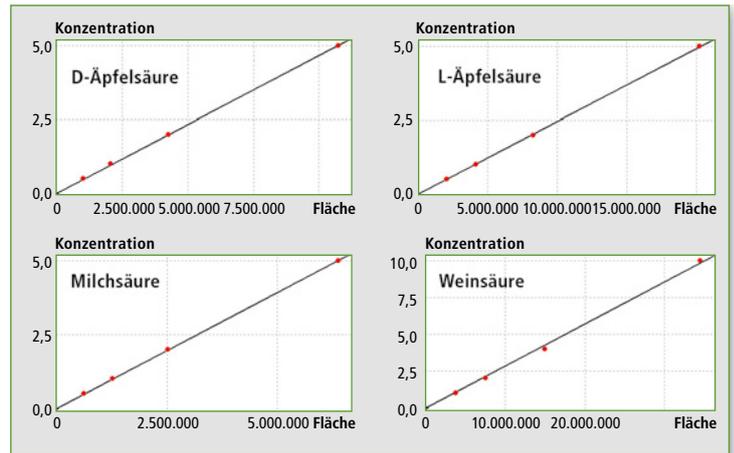


Abbildung 2: Eichkurven für D-Äpfel-, L-Äpfel-, Milch- und Weinsäure

Fazit

Die oben beschriebene Technik wurde entwickelt und erfolgreich in das Labor für Qualitätskontrolle der Union integriert. Sie hat sich als schnell und zuverlässig herausgestellt, wobei keine organischen Lösungsmittel benötigt werden und nur ein Minimum an Zeit zur Äquilibration und Reinigung. Die Linearität der Eichkurven war für alle organischen Säuren im Bereich der Messungen ausgezeichnet, womit eine solide Basis für die Bestimmung von

organischen Säuren im Wein zur Verfügung steht. Der Einsatz einer Phenomenex Synergi Hydro-RP-Säule mit einer Partikelgröße von 4 µm stellte sich als exzellente Wahl für diesen Analysetyp heraus. Obwohl diese Technik für einen UV-Nachweis entwickelt wurde, ist sie auch für LC/MS-Systeme geeignet. Durch Verwendung eines derartigen Systems in der Zukunft erwartet die Union, noch bessere LODs (Nachweisgrenzen) und LOQs (Quantifizierungsgrenzen) zu erreichen.

Säulenpackmaterial	Partikelgröße (µm)	Porengröße (Å)	Porenvolumen (ml/g)	Oberflächen ausdehnung (m²/g)	Kohlenstoffgehalt (%)	Geschätzter Umfang gebundener Phase (µmol/m²)	Endcapping
Synergi Hydro-RP	4	80	1,05	475	19	2,45	hydrophil

Tabelle 2: Technische Spezifikationen der Säule

Organische Säure	Steigung (a)	R²	Auflösung	k'	Theoretische Böden	LOD (g/l)	LOQ (g/l)
D-Äpfel-	4,6697 x 10 ⁻⁷	0,99997	15,8	2,410	16500	0,05	0,14
L-Äpfel-	2,4624 x 10 ⁻⁷	0,99991	4,0	0,621	7000	0,08	0,23
Milch-	7,8443 x 10 ⁻⁷	0,99999	4,5	0,964	10000	0,03	0,09
Wein-	2,8536 x 10 ⁻⁷	0,999	—	0,333	6300	0,55	1,68

Tabelle 3: Steigungen der Eichkurve ([Organische Säule] = a * Fläche), Korrelationskoeffizienten und QC-Parameter für organische Säuren. Nachweisgrenze und Quantifizierung werden durch Multiplizieren der Reststandardabweichung der Eichkurven (Sy/x) mit 3,3 bzw. 10 berechnet.

Wein	[D-Äpfelsäure] (g/l)	[L-Äpfelsäure] (g/l)	[Milchsäure] (g/l)	[Weinsäure] (g/l)
Retsina	0,53	4,85	13,35	21,52
TTV	0,08	4,03	20,88	21,15
3-150	2,85	7,67	8,34	56,64
QC-Parameter				
Mittlere Auflösung	7	1,6	1,0	0,9
Gemittelter k'	2,5	0,7	1,0	0,35

Tabelle 4: Quantitative Ergebnisse und QC-Parameter von einigen Weinproben

Referenzen

- [1] RT-OR5-ALTRO-CHIM/2, Rapporto Tecnico: Verifica Delle Metodiche Analitiche E Loro Applicazione A Vini Calabresi DOC, Progetto: LOGICA, Laboratorio Tecnologico Della Logistica In Calabria, Laboratorio Di Cosenza, R&D.LOG, Italy
- [2] K. Gamoh, H. Saitoh, H.Wada, Rapid Commun. Mass Spectrom. 17 (2003) 685-689
- [3] A. Rodríguez-Bernaldo de Quirós, M.A. Lage-Yusty, J. López-Hernández, Talanta 78 (2009) 643-646

Emmanouil G. Barbounis*, Konstantinos Tampouris*, Kleantith Garefalaki,**

Georgios Koumantakis**

* Entwicklungsabteilung N. Asteriadis S.A

** Union der landwirtschaftlichen Kooperative von Peza, Kreta

Ein neuer Ansatz zur Analyse von Pestizidrückständen

Wissenschaftlich- und ökonomisch-orientierte chromatographische Analyse von Bioprodukten

Bioprodukte unterscheiden sich von konventionellen Produkten, indem sie bei Produktion und Verarbeitung die Regeln der ökologischen Landwirtschaft einhalten. Diese Gesetze verbieten unter anderen den Einsatz von Pestiziden. Die Vorschrift EC No 889/2008 legt fest: Ein quantifizierbarer Rückstand eines Pestizids in einem Bioprodukt (positives Analyseergebnis) führt zu einem „begründeten Verdacht.“

Unterschiedliche Aufsichtsbehörden teilen nicht die gleiche Auffassung hinsichtlich einer maximalen zulässigen Menge in mg/kg von Pestizidrückständen, weil das „quantifizierbare Vorhandensein“ (was wahrscheinlich mit der Quantifizierungsgrenze [LOQ] korreliert) sich auch für die Pestizide unterscheidet. Da der LOQ für die meisten Pestizide derzeit bei etwa 0,010 mg/kg liegt, ziehen ihn die Aufsichtsbehörden als Bewertungsfaktor in Betracht, ob ein Produkt Bio entspricht oder nicht. Eine der größten Vereinigungen

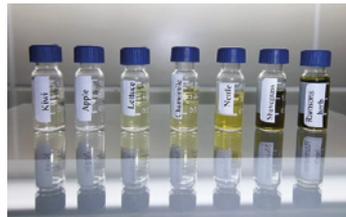


Abbildung 1: Probenvials mit verschiedenen Obst- und Gemüse-Matrizen

von Bio-Verarbeitern – der Bundesverband Naturkost Naturwaren (BNN) e.V. in Deutschland – hat die folgenden Richtlinien für die Entscheidungsfindung bei landwirtschaftlichen Erzeugnissen erlassen: „...Der Orientierungswert für jede Substanz (Wirkstoff) beträgt 0,010 mg/kg und gilt für das unverarbeitete Originalprodukt ... Nicht mehr als insgesamt zwei Pestizide dürfen vorhanden sein ...“

Pflanzenarten mit sehr komplexen chemischen Zusammensetzungen

Einige Pflanzenarten haben komplexe chemische Zusammensetzungen,

woraus sich sehr problematische Matrizes in QuEChERS-Probenaufbereitungen für die chromatographische Analyse des Pestizidrückstands ergeben. Folglich kann eine erhebliche Über-/Unterschätzung der Menge an Pestizidrückständen bei der GC- und HPLC-Analyse auftreten, sofern keine angemessenen matrixangepassten Eichkurven eingesetzt werden.

Dies zeigt ein Bericht, herausgegeben von dem European Union Reference Laboratory for Pesticide Residues: Pestizidanalyse in Tees und Kamille mit Hilfe der Flüssig- und Gas-Chromatographie-Tandem-Massenspektroskopie. Validierungsdaten von 86 Pestiziden – ermittelt mit der Multirückstandsmethode von LC-MS/MS und GC-MS/MS in grünem, rotem, schwarzem und Kamillentee – haben ergeben, dass die GC-Detektorsignale für diese Pestizide bis zu neun Mal höher in der Matrix waren, als im reinen Lösungsmittel. Dagegen waren die LC-Signale in der Matrix bis zu

vier Mal kleiner als im reinen Lösungsmittel.

Die Multirückstandsmethoden, die für Pestizidrückstandsanalysen in Nahrungsmitteln genutzt werden, wurden konzipiert, um nach einer größtmöglichen Zahl an Pestiziden zu fahnden bei gleichzeitiger Berücksichtigung von Wirtschaftlichkeitsaspekten. Zudem wird der Einsatz von angemessenen Eichkurven in Matrix in der gängigen Laborpraxis nicht oft angetroffen, weil dies die Kosten erhöht, wenn geeignete Leerwertproben für jede Messung angeschafft werden müssen. Trotzdem schreibt das Dokument No. SANCO/12495/2011 grundsätzlich die Zuhilfenahme von präzisen Eichkurven in Matrix für schwierige Matrizes vor.

Möglichkeit der ungenauen Quantifizierung

Alles, was bisher erwähnt wurde, kann zu einer ungenauen Quantifizierung von Pestizidrückständen führen, sofern Multirückstands-

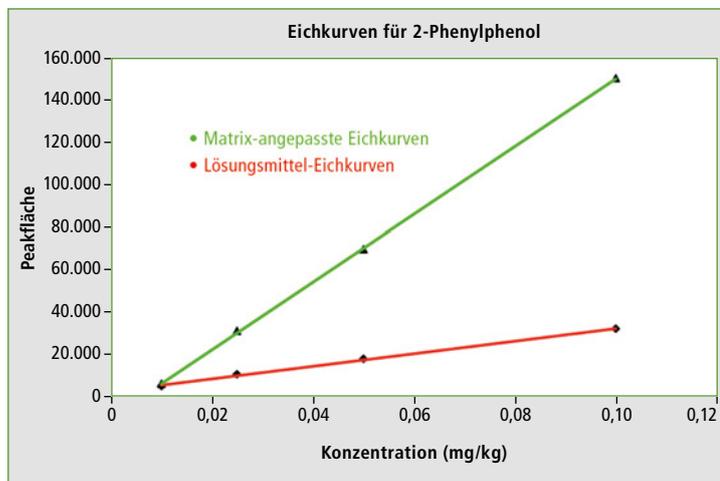


Abbildung 2: Beziehung zwischen Matrix-angepasster und Lösungsmittel-Kalibrierung für 2-Phenylphenol

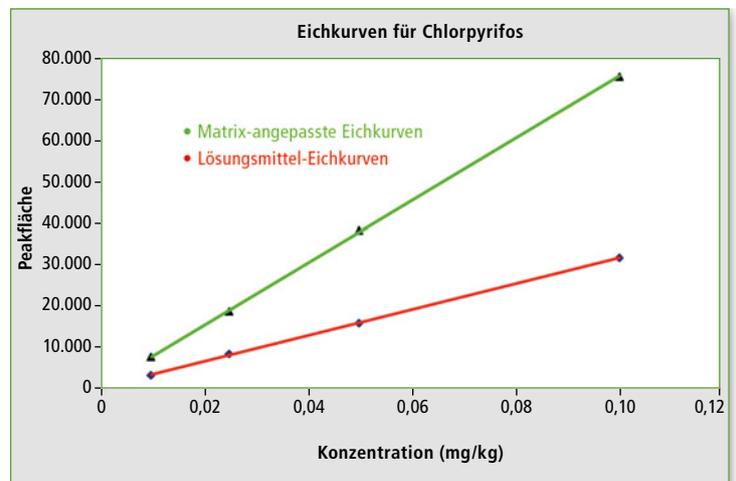


Abbildung 3: Beziehung zwischen Matrix-angepasster und Lösungsmittel-Kalibrierung für Chlorpyrifos

methoden und keine matrix-angepassten oder gar nur Eichkurven in Lösungsmittel für schwierige Matrices herangezogen werden. Bio-Zertifizierungsbehörden können den Warenverkauf stoppen und anspruchsvolle Überprüfungen anordnen bei einer geringen Überschreitung der maximalen Rückstandsgrenze (MRL, 0,011 mg/kg anstelle der erlaubten 0,010 mg/kg).

(in diesem Falle ist eine weitere Analyse unnötig)

3. Neuberechnung der gefundenen Rückstandsmengen, unter Berücksichtigung der Faktoren die Unterschiede zeigen, zwischen den erhaltenen Ergebnissen mit Matrixkalibration sowie jenen aus reinem Lösungsmittel (diese Faktoren lassen sich in betriebs-internen Untersuchungen er-

Eine neue Methode für die Praxis: Analyse eines Gänseblümchens

Um den Vorschlag zu veranschaulichen, wurde ein Gänseblümchen analysiert – *Bellis Perennis*. Diese Analyse erfolgte mit einem Shimadzu GCMS-TQ8030 mit dem Optic 4-Injektor. Mit der Multirückstandsmethode wurden 124 Pestizide bestimmt (inklusive

gen, wurde das Verfahren der Standardaddition für diese beiden Pestizide danach durchgeführt. Der Gänseblümchen-Probenextrakt wurde in drei identische Teile aufgeteilt, wonach ansteigende Volumina von Pestizid-Standardlösungen den drei Teilen der unbekannt Probe hinzugefügt wurden. Daraus ergaben sich drei unterschiedliche Konzentrationen – 0,010; 0,025 bzw. 0,050 mg/kg.

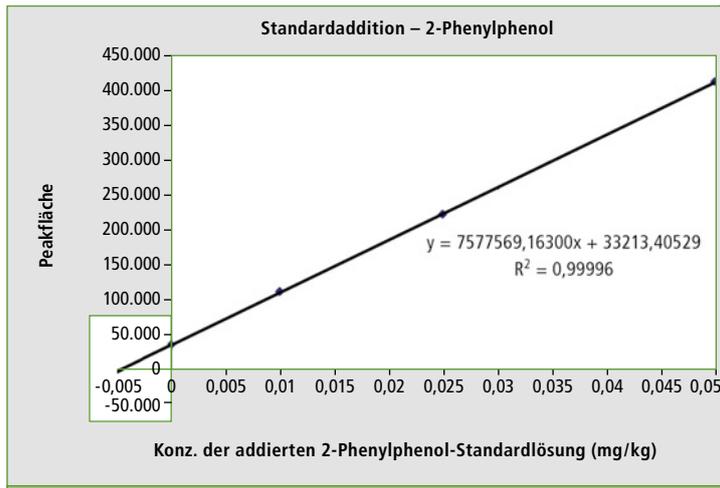


Abbildung 4: Ergebnisse für 2-Phenylphenol nach der Methode der Standardaddition

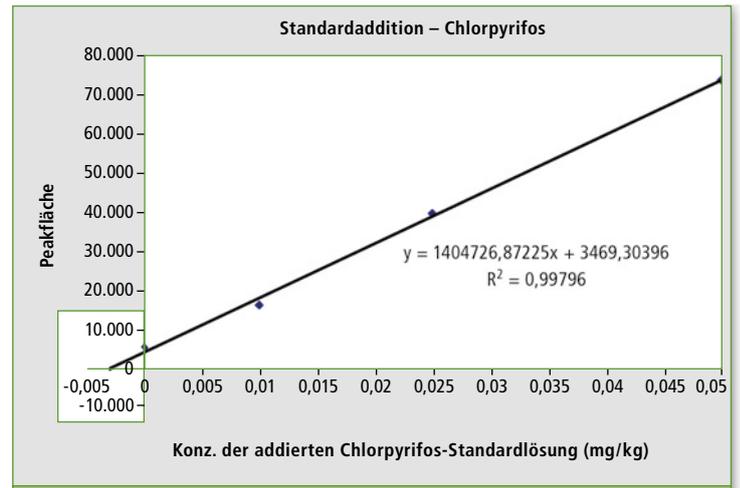


Abbildung 5: Ergebnisse für Chlorpyrifos nach der Methode der Standardaddition

Ein neuer Ansatz in vier Schritten

Man muss in Betracht ziehen, dass Heilkräuter und Tees meistens durch „wildes Sammeln“ in Gegenden erworben werden, wo keine Pestizide zum Einsatz kommen. Dennoch können Rückstände in hohen Mengen über Luft, Wasser oder ungünstige atmosphärische Bedingungen in die Pflanzen gelangen. Diese Fälle erfordern Methoden, die genauer sind als die Multirückstandsmethoden zur quantitativen Bestimmung von Pestizidrückständen.

Hier ein neuer Ansatz in vier Schritten – wissenschaftlich fundiert und ökonomisch orientiert:

1. Einsatz von Multirückstandsmethoden zur Analyse der BioWare und gegebenenfalls die Identifikation der Pestizidrückstände
2. Grobe Abschätzung, ob die analysierte Probe „zu schlecht“ ist oder die gemessenen Mengen der Pestizidrückstände, die eindeutig unter den MRLs liegen

mitteln oder in der Literatur finden).

4. Falls die Neuberechneten Werte für ein oder zwei Pestizide Mengen um 0,010 mg/kg (BNN-Richtlinien) ergeben, ist das Verfahren der Standardaddition für die genaueste Bestimmung der gefundenen Pestizidmenge zu wählen.

Um den dritten Schritt des Ansatzes durchzuführen, wurden im Labor Eichkurven in Matrix für schwierige Matrices erstellt, insbesondere für Kräutertees.

Als Leerwertmatrix diente ein Mischung aus 13 Leerwert-Kräutern, -Früchten, -Blüten und -Wurzeln. Die Leerwerte wurden zudem durch externe Laboratorien bestätigt. Das Verhältnis der berechneten Konzentrationen mit der Eichkurve in Matrix und mit der Lösungsmittel-Eichkurve wurde für verschiedene Konzentrationen der Pestizid-Standardlösungen erhalten – bei 0,010; 0,025; 0,050 und 0,100 mg/kg. Es wurde als „Matrixeffekt“ (ME) bezeichnet.

der Isomere). Die Probe wurde gemäß der Europäischen Variante der QuEChERS-Probenaufbereitungsmethode vorbereitet.

Schritt 1

Die Multirückstandsanalyse der untersuchten Probe zeigte einen positiven Nachweis von zwei Pestiziden in Konzentrationen über 0,010 mg/kg durch Berechnung über die Lösungsmittel-Eichung – genau 2-Phenylphenol mit 0,011 mg/kg und Chlorpyrifos mit 0,012 mg/kg.

Schritt 2

Das Wegfallen einer weiteren Analyse scheidet aus.

Schritt 3

Hier die erzielten ME-Faktoren für die identifizierten Pestizide bei 0,010 mg/kg: 2-Phenylphenol 1,22 und Chlorpyrifos 2,39. Beide Konzentrationen würden somit unter 0,010 mg/kg liegen, nachdem die Ergebnisse durch die ME-Faktoren dividiert werden.

Schritt 4

Um diese Ergebnisse zu bestäti-

Nachdem die Analyse der vorbereiteten Lösungen beendet und die Berechnungen erfolgt waren, bestätigten die Ergebnisse (wie den Grafiken 2 und 3 entnommen werden kann), dass die wahren Mengen der gefundenen Pestizidrückstände in der Gänseblümchen-Probe kleiner waren als die maximal erlaubte Menge von 0,010 mg/kg. Die korrigierten Werte betrugen 0,0044 mg/kg für 2-Phenylphenol und 0,0025 mg/kg für Chlorpyrifos.

Der vorgeschlagene Ansatz zeigt, dass ein Produkt, welches sich nicht als „Bio“ verkaufen ließe, wenn analysiert mit der Multirückstandsmethode und externer Kalibrierung (auf Basis des positiven Nachweises von zwei Pestiziden in Mengen > 0,010 mg/kg), die Kriterien der Bio-Verordnung letzten Endes erfüllt. Die Analysekosten waren etwas höher, aber die Ergebnisse viel genauer.

Erheblicher Zeitgewinn in der Proteinanalytik

Online-Verdau von Proteinen mit Perfinity iDP



Abbildung 1: Perfinity iDP System

Proteinanalytik ist komplex und kompliziert. Die meisten der zu charakterisierenden Proteine sind relativ große Moleküle, die sich ohne eine Vorbehandlung nicht so einfach analysieren lassen. Eine Spaltung in kleinere Bruchstücke ist eine gängige Verfahrensweise; neben den chemisch und damit relativ drastischen Methoden sind enzymatische Reaktionen in biochemischen Laboratorien weit verbreitet, bewährt und liefern reproduzierbare Resultate. Einziges Problem dabei: meist sind die enzymatischen Verfahren zeitaufwändig, da sie eine Inkubation des Proteins mit dem speziellen Enzym erfordern. Sie kann durchaus

24 Stunden oder länger dauern, um das Protein selektiv zu spalten ohne es dabei zu denaturieren.

Vielfach wird der tryptische Verdau eingesetzt. Namensgebend hierfür ist Trypsin, eine Endopeptidase, die Proteine an bestimmten Stellen spaltet.

Die Funktion von Endopeptidasen

Endopeptidasen sind wichtige Substanzen bei der chemisch-analytischen Proteinsequenzierung. Die gespaltenen (denaturierten) Eiweiße werden leicht hydrolysiert und binden Wassermoleküle an sich. Trypsin spaltet selektiv nach Darmregion Peptidbindungen, nach den basischen Aminosäuren Lysin, Arginin und auch nach modifiziertem Cystein.

Gleichartige Reaktionen laufen im menschlichen Darm während des Eiweißverdaus ab, sind also in Art und Weise bekannt sowie in der Funktionsweise klar – nur ist es erfahrungsgemäß viel schwerer, derartige Prozesse für unbekannte Eiweiße exakt vorherzusagen oder zu beschreiben und dann im Reagenzglas durchzuführen. Nicht zu reden von Reproduzierbarkeiten oder gar

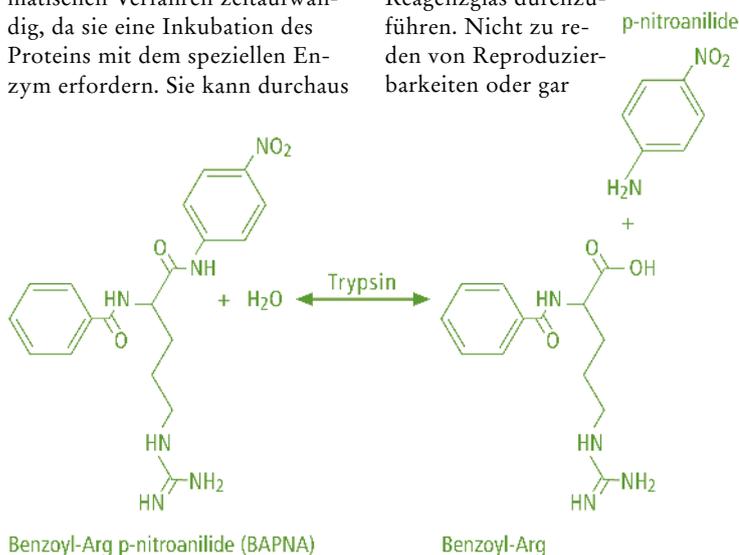


Abbildung 2: Reaktionsgleichung (Aktivitätstest Trypsin durch BAPNA)

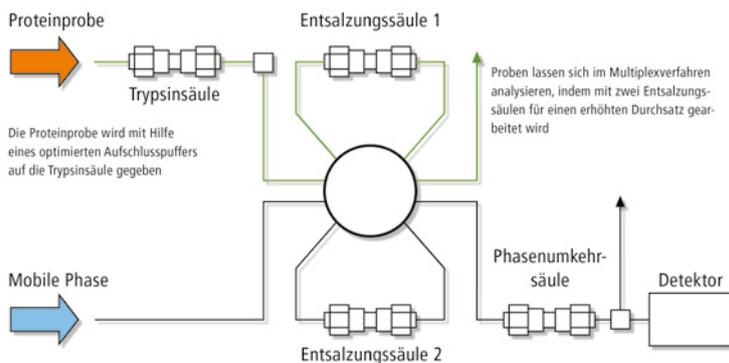


Abbildung 3: Flussschema Perfinity iDP

statistischen Daten zu solchen Reaktionen.

Spezielle Säule für den tryptischen online-Verdau von Proteinen

Versuche den enzymatischen Verdau zu beschleunigen oder entlang einer stationären Phase durchzuführen, sind nicht neu, doch Dank inzwischen fortgeschrittener Entwicklung an stationären Phasen für die HPLC ist es nunmehr möglich eine spezielle Säule für den tryptischen online-Verdau von Proteinen zu produzieren.

Von der Idee der Trypsin-immobilisierten Säule bis zu dem hier zu beschreibenden Perfinity iDP™ System (Perfinity iDP – integrated Digestion Platform) war und ist es noch immer, ein langer Weg: so sind die Verdauzeiten auf der Säule zu optimieren, teilweise von Protein zu Protein. Fragen in diesem Zusammenhang sind u. a.: Wie lange sollte, muss oder darf das Protein auf der Säule verweilen, um vollständig verdaut zu sein? Was ist eine optimale Verdauzeit und welche Konzentrationen sind handhabbar? Wie viele Verdauzyklen sind mit einer Säule durch-

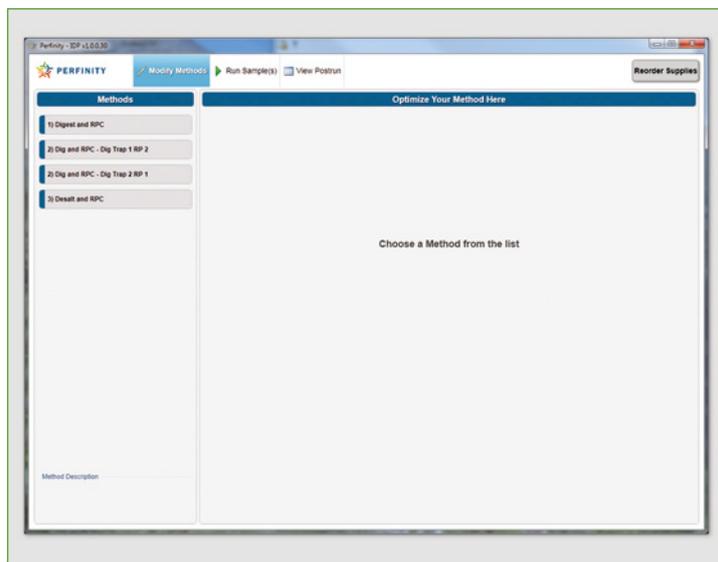


Abbildung 4: Startbildschirm Perfinity iDP Software

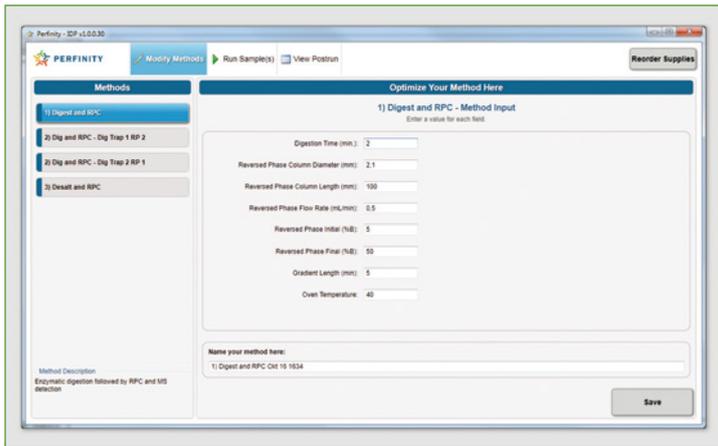


Abbildung 5: Methodendetails Standardmethode

fürbar? Wie testet man die Methode und wie sähe eine Qualitätskontrolle aus?

Hardware, Software, Applikationskit

Es soll jetzt nicht versucht werden, all diese Fragen hier ad hoc zu beantworten, aber – mit dem Perfinity iDP System ist eine Kombination aus HPLC-Hardware, Säulen, Puffergemisch und bedienerfreundlicher Softwareoberfläche verfügbar, die einen wichtigen Teil der Proteinanalytik erleichtert: die Probenvorbereitung für MS/MS-Analyse oder auch nur als eine Qualitätskontrolle für die biotechnologische Produktion von Proteinen.

Bestandteil des Systems ist neben der erwähnten Hardware ein Applikationskit. Es enthält die Trypsinsäule und die entsprechenden Puffergemische als Set für je einen Liter fertige Pufferlösung. Auch die Software und eine Reihe von Methoden zählen dazu, die einen Start mit dem System erleichtern, da dann ‚nur noch‘ die Proben in den Autoinjektor gestellt werden müssen, um mit dem System zu arbeiten.

Nachweis der Enzymaktivität von Trypsin

Als Test der Funktionsfähigkeit dient der BAPNA-Test. Dabei wird die Enzymaktivität des Trypsins durch N-Benzoyl-D,L-Arginin-p-Nitroanilin (BAPNA) nachgewiesen. BAPNA wird durch Trypsin am Arginin gespalten und es entsteht p-Nitroanilin. Die Konzentration von p-Nitroanilin kann bei einer Wellenlänge von 405 nm spektroskopisch nachgewiesen werden.

Doch kurz einen Schritt zurück zur Flusslinie des Systems: Das zuvor gereinigte Protein wird vom Autoinjektor über ein Schaltventil auf die Trypsin-Säule geladen und dort mit geringem Fluss zum Verdau „geparkt“, um dann in einem nächsten Schritt mit höherem Fluss und anderem Laufmittel über ein weiteres Ventil und einen nachgeschalteten Entsalzungsschritt auf die eigentliche Trennsäule übertragen zu werden. Die Trennung erfolgt dann in einem für die LCMS/MS geeigneten Acetonitril/Puffergemisch. Neben dem zum System gehörenden UV-Detektor kann problemlos ein MS angeschlossen werden – sicher der Detektor der Wahl, wenn möglichst viele der Peptide detektiert und identifiziert werden sollen.

Einfache Benutzeroberfläche für LabSolutions

Da die meisten Proteinanalytiker die Steuerung und die Befindlichkeiten einer HPLC-Anlage nur begrenzt interessieren, sind einfache Benutzeroberfläche und Verzicht auf alle nicht notwendige Parameter eine unbedingte Voraussetzung, um das System in der Routine einzusetzen.

Der Startbildschirm der Perfinity iDP Software wird diesen Punkten gerecht: Bei der Software handelt es sich um eine speziell angepasste Benutzeroberfläche für die LabSolutions LC Workstation Software.

Allen HPLC-Interessenten sei gesagt, dass selbstverständlich alle Einstellungen auch in der LabSolutions Software selbst

gemacht werden können. Allerdings ist der Einstieg mit fertigen Methoden gerade für den Neueinsteiger in dieses analytische Arbeitsgebiet eine nicht zu unterschätzende Erleichterung.

Neben dem Hauptmenü kann man einzelne Methodenparameter anpassen und die so erzeugten Methoden speichern. In der Combo Box stehen diese dann wie die Standardmethoden zur Verfügung. Gerade die Anpassung der Verdauzeiten kann u. U. interessante Ergebnisse liefern, um den wahren Wert des Systems für die Proteinanalytik abschätzen zu können.

Verdauprodukte, die dann mit einem hochempfindlichen MS/MS detektierbar werden. Auf der anderen Seite, gerade bei den ersten Versuchen mit dem System war (und ist sicher auch anderswo) die eingeschränkte Komplexität auch von Vorteil.

Der Einsatz von Trypsin und einem tryptischem Verdau ist nur ein möglicher Ansatz in der Proteinanalytik, um dieses komplexe Feld etwas zu vereinfachen. In der Praxis kommen natürlich diverse Enzyme für die Proteinspaltung zum Einsatz ...

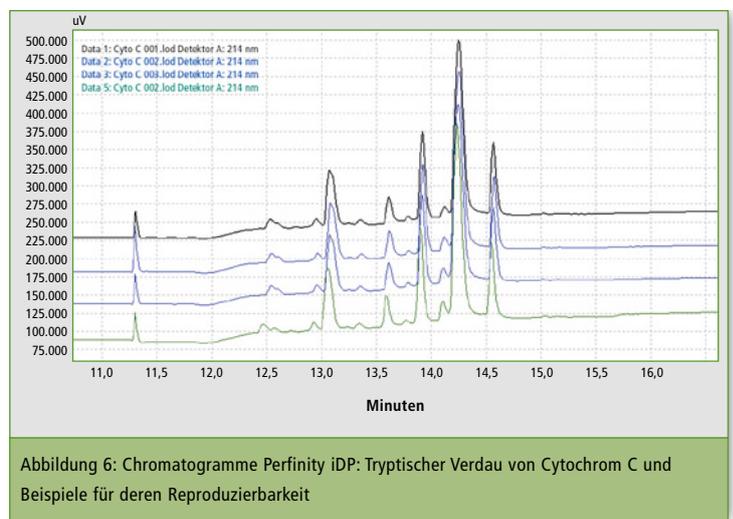


Abbildung 6: Chromatogramme Perfinity iDP: Tryptischer Verdau von Cytochrom C und Beispiele für deren Reproduzierbarkeit

Schnelle Resultate

Mit der Standardmethode lassen sich für diverse Proteine schnell Resultate erzielen. In den folgenden Chromatogrammen ist der tryptische Verdau von Cytochrom C. Neben dem erheblichen Zeitgewinn (acht Minuten Verdauzeit ‚on column‘ gegenüber 20 Stunden bei 37 Grad im klassischen Ansatz) ist die Reproduzierbarkeit der Methode bemerkenswert. Es mag bezweifelt werden, ob erfahrene Proteinanalytiker derartige Ergebnisse im manuellen Ansatz erhalten können und wie oft dieses gelingt.

Die erwähnte Reproduzierbarkeit bezieht sich gleichermaßen auf Ergebnisse an verschiedenen nicht aufeinanderfolgender Tage für die gleiche Probe, was den Wert der Methode verdeutlicht. Was der UV-Detektor allerdings nicht zeigt, sind die vielen kleineren

Danksagung

Shimadzu Europa dankt ausdrücklich den Kollegen von Shimadzu Scientific Instrument (Maryland, USA) und Perfinity Biosystems (Purdue Universität, USA) für die Entwicklung des Systems.

Perfinity iDP™ ist ein eingetragener Name von Perfinity Biosystems.

Rapid Scan Software und IRTracer-100

Mit der neuen LabSolutions IR Software ist das neue IRTracer-100 FTIR-System vielseitig einsetzbar. Durch die Kombination von hoher Geschwindigkeit, Empfindlichkeit und Auflösung mit verbesserten Erweiterungsmöglichkeiten und einer benutzerfreundlichen Soft-

ware mit einer weiteren Software – der „Rapid Scan“ – spielt das IRTracer-100 seine Vorteile bei der schnellen Kinetik aus. Bis zu 20 Spektren werden pro Sekunde aufgezeichnet – und nach Signalhöhe, Fläche, dem Verhältnis zweier Signale nach Höhe und Fläche, sowie mit dem TAC (Total Absorbance Curve) ausgewertet. Diese Werte sind Grundvoraussetzungen, um die Kinetiken zu analysieren.



IRTracer-100

ware gewinnt das IRTracer-100 schnell und einfach Daten hoher Qualität für Proben aus Produktbereichen wie Arzneimittel, Nahrungsmittel, Chemikalien und Elektronik.

Die Auflösung, die Anzahl der Messungen und die Spiegelgeschwindigkeit sind Messparameter, die die Schnelligkeit beeinflussen. So führt eine Auflösung von 16 cm^{-1} Spiegelgeschwindigkeit von 40 mm/s zu einer Aufnahmezeit von $0,05 \text{ Sekunden}$ für ein Spektrum.

Die Auflösung, die Anzahl der Messungen und die Spiegelgeschwindigkeit sind Messparameter, die die Schnelligkeit beeinflussen.

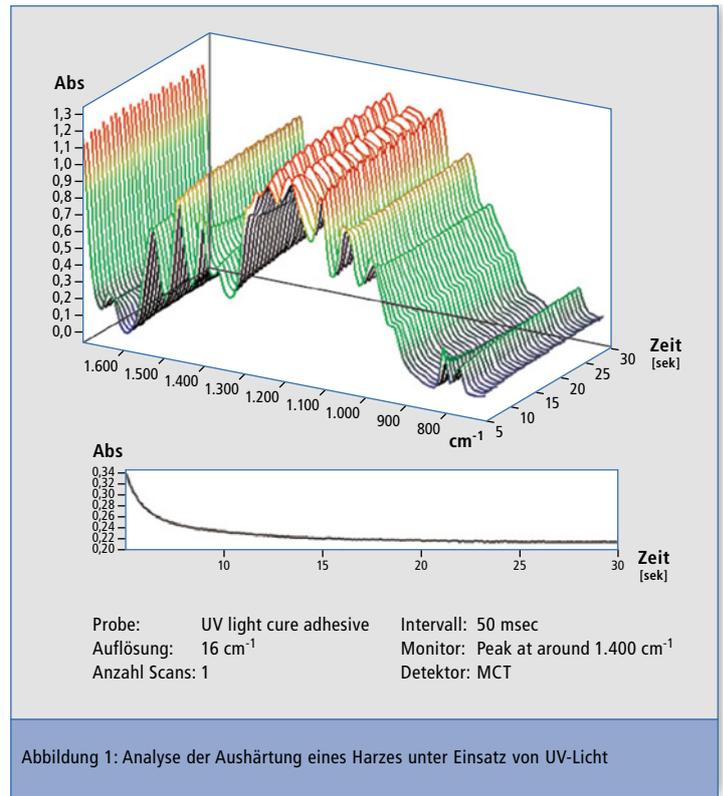


Abbildung 1: Analyse der Aushärtung eines Harzes unter Einsatz von UV-Licht

„Rapid Scan“ eignet sich für fernes Infrarot (FIR), mittleres (MIR) und nahes (NIR). Im NIR beeinflussen die Datenpunkte des Messbereichs die Geschwindigkeit der Messung.

In Abbildung 1 ist eine schnelle Kinetik abgebildet über die Veränderung eines Harzes unter UV-Licht. Die Spektren sind im 50-

ms-Takt aufgenommen. Darunter die dazugehörige Signalanalyse bei 1.400 cm^{-1} und der Verlauf der Absorption über die Zeit – hier 30 Sekunden. Die „Rapid Scan“ Software empfiehlt sich somit für die Analyse von schnellen Kinetiken in einem Zeitraum von unter einer Sekunde.

Shimadzu live

HTC-13 & HTSP-3	JEC Composites	Nordic Proteomics Conference (NPC)	ESAS & CSSC	analytica 2014
29.01. - 31.01.2014 Brügge, Belgien htc-conference.org	11.03. - 13.03.2014 Paris, Frankreich jeccomposites.com	11.03. - 13.03.2014 Turku, Finnland nordicproteomics2014.org	16.03. - 21.03.2014 Prag, Tschechische Republik esas-cssc2014.spektroskopie.cz	01.04. - 04.04.2014 München, Deutschland analytica.de

Wenn Sie die Shimadzu News regelmäßig erhalten wollen, senden Sie uns einfach Ihre Post-Adresse an folgende E-Mail: shimadzu-news@shimadzu.eu

Registrieren Sie sich für unseren Newsletter: www.shimadzu.eu/newsletter



@ShimadzuEurope