

LabSolutions-Konzept

Systemübergreifende Plattform für HPLC-, UHPLC und GC-Systeme, sowie LCMS- und LCMS/MS-Systeme

Inklusive Teil 2 des großen Frühstückstests

SALD-7500

Neues Familienmitglied zur Messung von Nanopartikeln

Aminosäuren-Identifikation

Schnell und einfach mit der UF-Amino-Station für Hochdurchsatzanalytik

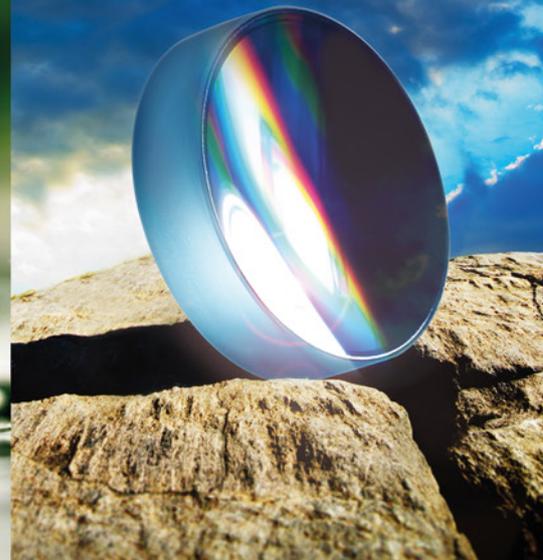
Qualität



Nachhaltigkeit



Innovation



APPLIKATION

Bitumen – die Mischung macht's – FTIR-Spektroskopie ermittelt Qualitätsunterschiede 4

Spurenelemente in petrochemischen Produkten – Das hochpräzise optische Emissionsspektrometer ICPE-9000 mit induktiv gekoppeltem Plasma 9

Farbe präzise messen – Neue Software zur Farbortbestimmung 10

Bestimmung der mikrobiellen Biomasse von Böden – TOC in der Bodenkunde 12

Aminosäuren – schnell und einfach identifiziert – UF-Amino-Station ermöglicht Hochdurchsatzanalytik 14

Der kleine, feine Unterschied – Spurensuche in Polymeren mittels Pyrolyse GCMS 16

Brotzeit – Der große Frühstückstest mit dem Texture Analyzer EZ-Test-X (Teil 2) 19

Auf den Spuren des Klimawandels – Neuartige Plasmatechnologie bietet neue Detektionsmöglichkeiten 20

pH-Effekte der mobilen Phase auf HPLC-Trennungen ionisierbarer Verbindungen 22

Maßgeschneiderte Prozess-TOC-Analyse – Der Online TOC-4200 mit vielen Optionen und Kits 23

PRODUKTE

Wie wird Unsichtbares sichtbar? Weltweit einzigartig: Die neue HyperVision HPV-X Kamera 2

Neues Familienmitglied, erweiterte Möglichkeiten – SALD-7500, das Messgerät für Nanopartikel 5

Neu: LabSolutions DB- und CS-Software 6

Neues Zubehör für UV-VIS-Spektrophotometer TCC-100 8

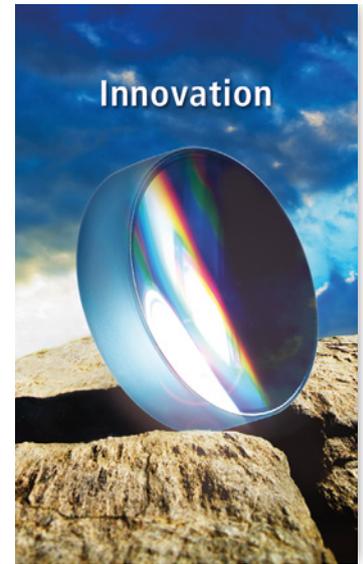
Unser Mehrwert für Sie



... heißt, das Beste. Es zeigt sich in den Details. Und in den Mitarbeitern. Aus beiden wächst Ihr Mehrwert.



... heißt, Technologien zu schaffen, die im Einklang mit unserem Leben, unseren Werten und der Natur stehen. Das sichert unsere Zukunft.



... heißt, Grenzen und Vorstellungen zu überwinden – technische, psychologische, gesellschaftliche. So entsteht Vorsprung.

Produkt- und Servicequalität auf höchstem Niveau, einfache Gerätebedienung, Systemleistung und dessen Gesamtbetriebskosten (TCO) sind die wichtigsten Parameter für beste Ergebnisse zu größter Wirtschaftlichkeit.

Mit diesem Anspruch erweitert Shimadzu stetig die technologi-

schen Grenzen und definiert sie neu. Das belegen die zahlreichen Welterpremierer und Auszeichnungen. Alle Analysatoren werden nach international etablierten Standards gefertigt (z.B. ISO), so dass die Nutzer gemäß GLP, GMP, FDA oder Pharmacopoeia arbeiten können. Für viele Applikationsprobleme bietet Shimadzu interdisziplinäre Lösungen.

Die oben abgebildeten Motive repräsentieren die Ansprüche von Shimadzu auf Messen, Kongressen und Symposien – und bieten Nutzern den Mehrwert in ihrer Arbeit für ihre Kunden.

Wie wird Unsichtbares sichtbar?

Weltweit einzigartig: Die neue HyperVision HPV-X Kamera mit zehn Millionen Bildern pro Sekunde



NEWS – Das Shimadzu Kundenmagazin gibt es auch als WebApp (für iOS und Android) unter: www.shimadzu-webapp.eu oder als App fürs iPhone im AppStore.

Ultraschnelle Aufnahmen mit Videokameras sind heute ein Standardhilfsmittel, um Hochgeschwindigkeitsereignisse zu charakterisieren und zu quantifizieren, damit unsichtbare Phänomene sichtbar gemacht werden.

Die HPV-1 und HPV-2 von Shimadzu ermöglichen Aufnahmen mit bis zu einer Million Einzelbildern pro Sekunde (frames per second = fps), wobei die Auflösung der Kamera mit zunehmender Geschwindigkeit nicht

reduziert werden muss, sondern unabhängig von der Geschwindigkeit erhalten bleibt.

Hochgeschwindigkeitsphänomene aufzunehmen, fragen vornehmlich Wissenschaft, Forschung und Fer-

tigungsindustrien nach. Mögliche Anwendungen sind die Kraftstoffeinspritzung in den Verbrennungsmotor zu visualisieren, die Verteilung von Tintentropfen durch Tintenstrahldrucker sichtbar zu machen, die Untersuchungen von Hydrodynamiken, Zerstörungsprozessen, Schockwellenentwicklung sowie Bearbeitungsprozessen und schnelle chemische Reaktionen.

Ein einfaches Beispiel aus dem wirklichen Leben verdeutlicht die Leistungsfähigkeit von High-Speed-Kameras im Vergleich zu herkömmlichen Videokamerasystemen:

Wenn ein Hochgeschwindigkeitszug einen Bahnhof mit 180 km/h passiert, fehlt dem menschlichen Auge die Zeit, irgendein Detail zu erkennen, weder vom Zug selber noch von irgendetwas innerhalb. Eine konventionelle Videokamera mit einer Aufnahmegeschwindigkeit von 25 Einzelbildern pro Sekunde kann einzelne Passagiere innerhalb des sich bewegenden Zuges nicht aufnehmen. Eine Hochgeschwindigkeits-Videokamera mit einer Aufnahmegeschwindigkeit von 4.500 fps ermöglicht die Sichtbarmachung jedes Details des Zuges und jedes einzelnen Passagiers innerhalb. Es ist sogar

benötigt. Die Schockwellenforschung ist für die Luft und Raumfahrtindustrie wichtig, um die Entstehung und Ausbreitung von Schockwellen an den Flügeln von Flugzeugen zu verstehen. Bei Überschallflügen mit Geschwindigkeiten ab 343 m/s (1.225 km/h) sind Schockwellen ein Gegenstand intensiver Untersuchungen.

CFRP (kohlefaserverstärkte Kunststoffe) haben ebenfalls Beachtung erlangt – als Hochleistungsverbundmaterial mit hoher Zähigkeit und Steifigkeit bei geringem Gewicht. Sie werden zum Beispiel in Automobilbau und Bauwesen eingesetzt. Mit Hochgeschwindigkeits-Videokameras ist es möglich, Materialbrüche aufzunehmen, indem für eine Bilddatenerfassung im Moment des CFRP-Materialbruchs gesorgt wird.

Einzigartig: 10 Millionen fps – in hoher Auflösung

Viele Ereignisse in wissenschaftlichen Anwendungen passieren in einem kurzen Moment, wobei sie keinen Hinweis auf die zeitliche Abfolge hinterlassen. Ultraschnelle Hochgeschwindigkeitskameras erfassen solche Momente und ermöglichen die Sichtbarmachung

Die Signalverarbeitung ist die größte Herausforderung jeder Hochgeschwindigkeitskamera. Die Umsetzung von Licht in eine elektrische Ladung lässt sich auf eine sehr schnelle und effiziente Weise verwirklichen, während die Verarbeitung des Analogsignals (elektrische Ladung) den zeitaufwändigsten Schritt darstellt.

Bei dem Hochgeschwindigkeits-CMOS-Sensor ist die Photodiode direkt mit einem in situ-Speicher verbunden. Da es keine sequenziellen Auslesevorgänge gibt, gibt es auch keine Begrenzung hinsichtlich des Ausgangsverstärkers, womit eine hochauflösende Aufnahme sogar bei ultrahohen Geschwindigkeiten garantiert ist.

Hochgeschwindigkeit trifft auf Hochauflösung

Die neue HPV-X kann 128 Einzelbilder aufnehmen, 20 % mehr als die HPV-2. Die Auflösung beträgt dabei 400 x 250 Pixel. Im HP-Modus (High Performance) ermöglicht die Belegung von zwei Speicherbänken die Aufnahme von 256 aufeinanderfolgenden Einzelbildern und damit Aufnahmen über längere Zeiträume. Der Anwender hat die Wahl,

perVision-Videokameras von Shimadzu.

Die HPV-X nimmt bis zu fünf Millionen Bilder pro Sekunde mit jeweils 100.000 Pixel auf oder bis zu zehn Millionen Bilder mit jeweils 50.000 Pixel.

Auch die HPV-X ist sehr kompakt gebaut und einfach zu bedienen. Die Systemanordnung besteht aus dem HPV-X-Kamerakopf und einem Laptop, beide sind über ein Kabel verbunden. Diese portable Konstruktion macht den Vor-Ort-Aufbau besonders einfach. Die beliebte und bewährte HPV-Software wurde beibehalten. Über ihre intuitiven und leicht zu verstehenden Konfigurationsfenster ist es einfach ultraschnelle Hochgeschwindigkeitsvideos zu aufzuzeichnen.



Abbildung 1: HPV-X-Systemkonfiguration bestehend aus Kamerakopf und Energieversorgungseinheit (Laptop PC als mögliches Zubehör)

möglich, Titel von Büchern zu erkennen, die Leute im Zug gerade lesen.

Viele physikalische Phänomene des wirklichen Lebens laufen schneller ab, als ein vorbeirasender Hochgeschwindigkeitszug. Im Falle einer Explosion zum Beispiel, entsteht eine Schockwelle. Um sie sichtbar zu machen, werden Aufnahmegeschwindigkeiten von 1.000.000 fps oder höher

durch eine Betrachtung in Zeitlupe.

Die HyperVision HPV-X Hochgeschwindigkeits-Videokamera mit dem neuen Hochgeschwindigkeits-CMOS-Bildsensor ermöglicht ultraschnelle, unterbrechungsfreie Aufnahmen mit Geschwindigkeiten bis zu zehn Millionen Einzelbildern pro Sekunde. Dieser CMOS-Sensor ist einzigartig im Vergleich zu anderen High-Speed-Kameras.

entweder der Auflösung oder der Aufnahmedauer den Vorzug zu geben.

Während andere Kamerasysteme die Auflösung herabsetzen, wenn die Aufnahmegeschwindigkeit steigt, behält die HPV-X die gleiche hohe Auflösung auch in diesen Fällen bei. Die Analogdaten werden innerhalb des Sensors gespeichert und erst später verarbeitet – eine Eigenschaft aller Hy-

Bitumen – die Mischung macht's

FTIR-Spektroskopie ermittelt Qualitätsunterschiede



Bitumen wird in vielen Alltagsprodukten verwendet – etwa in Teppichböden oder Dachpappen. Am bekanntesten ist Bitumen durch den Straßenbau; im Asphalt wird es mit anorganischen Zuschlagstoffen vermischt.

Die Qualität des Bitumens bestimmt auch seinen Einsatz. Durch Zuschlag von Polymeren kann das Material sehr viskos werden, etwa durch Polypropylen und Styrol-Butadien-Styrol. Die Abmischung mit Polypropylen wird APP Plastomerbitumen und die mit dem Styrol SBS Elastomerbitumen genannt. Sie werden als Abdichtungsmaterial und in Dachpappe verwendet. Ein anderes Polymer ist EVA Ethylen-Vinyl-Copolymer, das zum Beispiel in Polymer-

verpackungen als Geruchsbarriere Einsatz findet.

Qualitätskontrolle mit FTIR

Bitumen ist der Rückstand aus der Vakuumdestillation von Mineralölen. Ein wichtiges analytisches Kriterium ist seine Qualität, um die Mengen an Zuschlagstoffen besser kontrollieren zu können. Für die Analytik kann die zerstörungsfreie Infrarotspektroskopie genutzt werden. Kombiniert mit einem Einfachreflexionszubehör aus der ATR-Familie ist das einfach umzusetzen.

Da Bitumen von Natur aus sehr zähflüssig sein kann, empfiehlt sich eine Diamanteinheit. Der Diamant ist robust gegen die not-

wendigen Reinigungsarbeiten nach einer Messung. Außerdem reicht ein Tropfen Probenmaterial für das 2 mm kleine Messfenster. Der Reinigungsaufwand wird so minimiert. Die Probe wird erwärmt, um sie weicher zu machen, so dass sie besseren Kontakt zum Messfenster hat. Diese Technik macht es möglich, den Produktionsprozess zu steuern.

Nachweis der Zuschlagstoffe

In dieser Applikation werden verschiedene Bitumensorten (Normbitumen) betrachtet; sie sind als 1/10 und 70/100 klassifiziert. Die Werte geben wieder, wie das Bitumen in dem spezifischen Nadeltest abschneidet. Dabei dringt die Nadel in die Oberfläche ein, wobei 70/100 meint, dass eine Eindringung zwischen 70 und 100 Dezimillimeter realisiert wurde. Eine typische Tabelle mit den Werten des Nadeltests und andere Spezifikationen ist im Folgenden wiedergegeben (Tabelle 1).

Der Nachweis der Zuschläge lässt sich sehr einfach mit den Infrarotspektren belegen. Es werden Normbitumen und veränderte Normbitumen miteinander verglichen.

In der Abbildung 1 sind ein Normbitumen mit Zuschlagstoff und ein EVA-Infrarotspektrum wiedergegeben.

Das Mischspektrum zeigt deutliche Änderungen in der Signalstruktur. Auffällig sind hierbei die Signale bei 630 cm^{-1} , die dem EVA zugeordnet werden können. Zum Vergleich ist in der Abbildung 2 das Normbitumen 1/10 wiedergegeben.

Eine weitere Signalgruppe bei 1693 cm^{-1} macht den Unterschied sichtbar: es ist ein Signal aus der Gruppe der Carbonyle ($\text{C}=\text{O}$ Schwingung). Mit Hilfe der Subtraktionspektroskopie ist es möglich, aus dem Mischungsspektrum die Beimischung zu isolieren. In Abbildung 3 ist das Ergebnis für diese Subtraktion und der darauffolgenden Bibliothekssuche zur Identifikation von EVA zu sehen. Die Subtraktion ist hier mit dem Faktor 1 durchgeführt worden und kann auch verfeinert werden.

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie lässt sich außerdem eine Qualitätskontrolle bei unbekanntem Zuschlag durchführen, in dem der Normbitumen mit dem unbekanntem Bitumen verglichen wird.

Das Beispiel ist dem Normbitumen 70/100 zugeordnet. In Abbildung 4 sind der Normbitumen und ein veränderter Normbitumen dargestellt. Der visuelle Vergleich zeigt Abweichungen bei 630 cm^{-1} , die nicht dem EVA zugeordnet werden können.

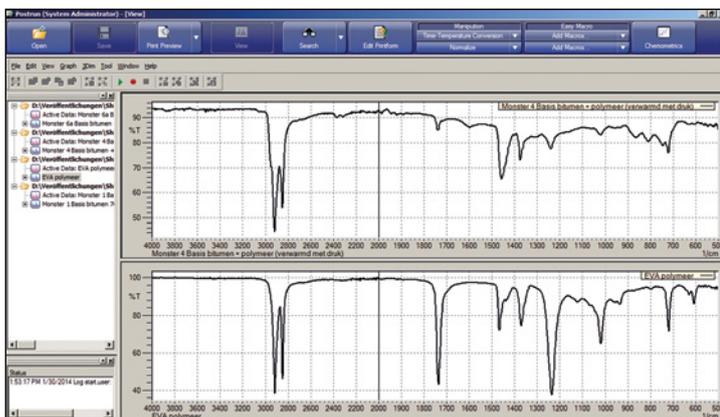


Abbildung 1: Zwei Infrarotspektren von Bitumen mit Zuschlagstoff (oben) und EVA (unten).

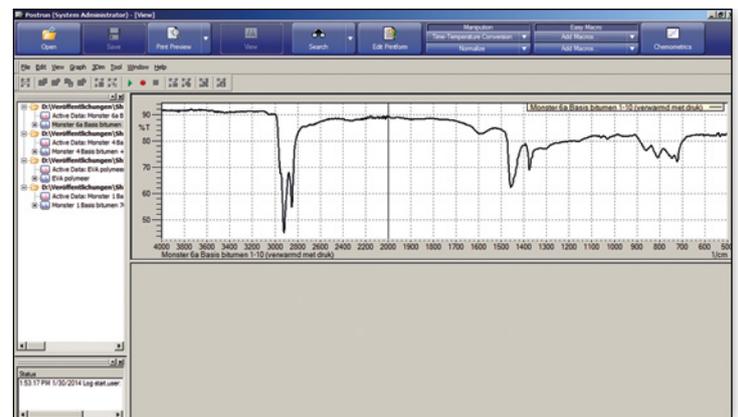


Abbildung 2: Infrarotspektrum von einem Bitumen der Klassifikation 1/10

Neues Familienmitglied, erweiterte Möglichkeiten

SALD-7500, das Messgerät für Nanopartikel



Speziell für die hochempfindliche Messung von Partikeln im Submikro- und Nanometerbereich wurde die 7er-Serie entwickelt. Das erfolgreiche SALD-7101 wird nun vom neuen SALD-7500 abgelöst.

Das SALD-7500 trägt die guten Eigenschaften seines Vorgängers mit in die Zukunft – Fourier-Aufbau, eine Lichtquelle, ein großer Detektor, eine Messtheorie. Es bringt aber auch neue und verbesserte Eigenschaften mit.

Durch zusätzliche Detektorelemente erstreckt sich der Messbereich nun von 7 nm - 800 µm. Die Partikelprobe kann dabei im Konzentrationsbereich von 0,1 ppm - 20 % vermessen werden. Durch überarbeitete, teilweise völlig neue Zubehöre und neuer Software erschließt das SALD-7500 gänzlich neue Anwendungsbereiche.

Hauptanwendungsbereich ist weiterhin die Messung von Nanopartikeln und Nanomaterialien, wie sie etwa in Sonnencremes, Kleidung, Wandfarbe und selbst in Lebensmitteln vorkommen. Die winzigen Helfer desinfizieren oder schützen zum Beispiel den menschlichen Körper vor gefährlicher UV-Strahlung.

Nanopartikel verhelfen Materialien aber auch zu neuen Eigenschaften, deren Auswirkungen (sogenannte Nanorisiken) auf den menschlichen Körper durchaus ungewiss sind. Wie aktuell diese Problematik ist, zeigt sich daran, dass die EU bereits Mitte 2013 eine Kennzeichnungspflicht für Nanopartikel in Kosmetikprodukten ein-

führte, 2014 könnte eine Kennzeichnungspflicht für Lebensmittel folgen. Kennzeichnung, Risikobewertung und die Messung von Nanopartikeln wird in Zukunft an Bedeutung gewinnen.

Zubehör erweitert Anwendungsmöglichkeiten

Neu ist die Möglichkeit mit dem optionalen Zubehör „Aggregation Property Evaluation System for Biopharmaceuticals“ von biopharmazeutischen Produkten nicht durch die Partikelgröße, sondern auch deren Konzentration im Bereich von (100 nm - 10 µm) quantitativ zu bestimmen. Mit einer kontinuierlichen Messfunktion lassen sich zeitlich auftretende Größen- bzw. Masseänderungen (Agglomerationsprozesse) darstellen. Die Messungen können in einem Intervall von 1 Sekunde gespeichert werden. Mechanische Stimulierung beschleunigt den Agglomerationsprozess.

Ein weiterer spannender und neuer Anwendungsbereich sind Nanobubbles. Hier verleihen kleinste langzeitstabile Luftblasen in Wasser dem Lösungsmittel verblüffend neue Eigenschaften. So hat derartig behandeltes Wasser sogar fettlösende Eigenschaften – als sei es mit Tensiden versetzt. Da es aber tensidfrei ist, ist es ein ideales Lösungsmittel zum Reinigen von Halbleitern.

Neu und dennoch gleich voll in die Familie integriert – das SALD-7500 steht für weite Aufgabenfelder bereit.

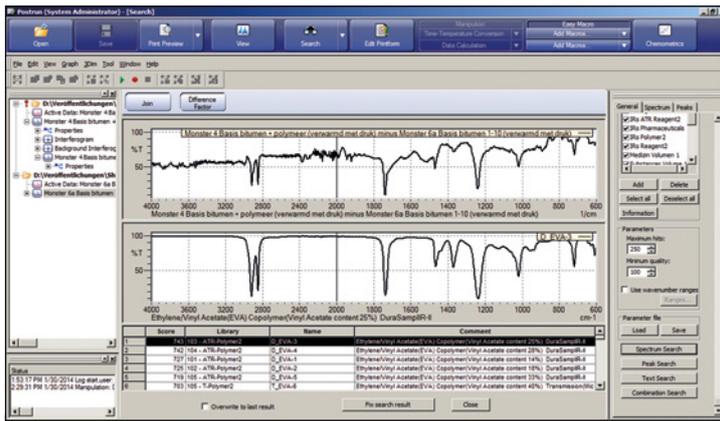


Abbildung 3: Ergebnis der Subtraktion des Normbitumens von dem veränderten Bitumen und das Ergebnis der nachfolgenden Bibliothekssuche zur Identifikation des Materials

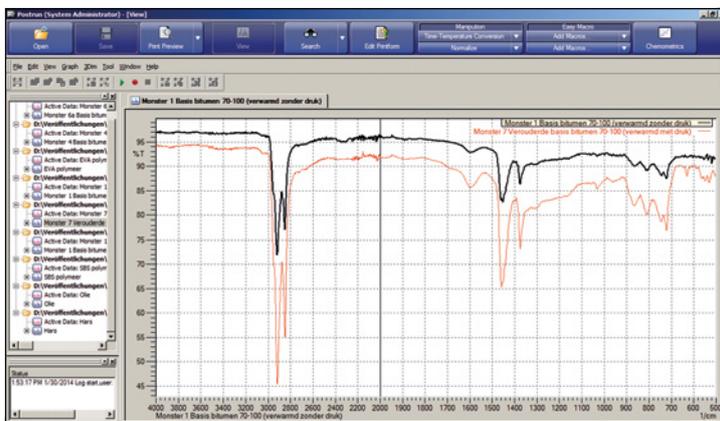


Abbildung 4: Darstellung eines Bitumen 70/100 mit Zuschlag (rote Linie) und Normbitumen (schwarze Linie)

Die Kontaminationsanalysefunktion fand im Vergleich mit den dazugehörigen Bibliotheken eine Verknüpfung zu Polyethylen als Hauptkomponente, das für Bitumen kein Problem darstellt, und Zusätze auf der Basis von Phosphatsalzen. Mit den Schwingungen dieser Salze korrelierte das Signal bei 630 cm⁻¹.

Analyse von verschiedenen Bitumen. Mischungen können analysiert und durch Vergleich der Infrarotspektren eine Qualitätskontrolle etabliert werden. Zum Einsatz sind das IRAffinity-1S und eine Golden Gate Einfachreflexionseinheit gekommen, die mit Diamantfenster ausgerüstet ist.

Fazit

Die gezeigten Analysebeispiele zeigen deutlich, dass die Infrarotspektroskopie geeignet ist für die

Weitere Informationen zum IRAffinity-1S: www.shimadzu.eu/iraffinity-1s



	Bitumen 70/100	Bitumen 70/100 + Zuschlagstoff	Bitumen 20/300
Nadel (dmm)	95	88	26
Erweichungspunkt (°C)	44,6	46,2	56,8
Nadelpenetration (%)	67	80	69
Zunahme im Erweichungspunkt (°C)	4,2	2,2	4,0
Viskosität bei 135 °C (Pa s)	0,24	0,56	0,87

Tabelle 1: Typischer Einfluss der Zuschläge im Bitumen im Vergleich zu Normbitumen

LabSolutions-Konzept – eine Plattform für alle Geräte

Neu: LabSolutions DB- und CS-Software

LabSolutions ist seit einigen Jahren die Standardsoftware für neue HPLC-, UHPLC- und GC-Systeme, die auf der gleichen Plattform arbeiten, wie die LCMS- und LCMS/MS-Systeme von Shimadzu. Damit ist es möglich, Funktionen und Gerätekontrolle wechselseitig nutzbar zu machen, d.h. für die MS- und MS/MS-Version bestehen seitens der HPLC-Steuerung oder dem Einsatz des Photodiodenarray-Detektors keine Einschränkungen. Das erleichtert zum Beispiel den Ein- und Umstieg in eine neue oder ungewohnte Analysetechnik.

Für die neuen LabSolutions DB- und CS-Softwarepakete stehen die klassische Chromatographie und die Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FTIR) bereit, um aus einer gemeinsamen Benutzeroberfläche in einem Labornetzwerk betrieben zu werden.

Nur eine Software für Systemsteuerung, Datenerfassung, -verarbeitung und -speicherung

Herzstück der neuen LabSolutions DB- (Datenbank Version) und CS- (Client/Server) Softwarepakete ist eine integrierte Datenbank. Folgend den je nach Land unterschiedlich ausgeprägten Kundenwünschen sind Oracle sowie MS-SQL nutzbar.

Für den Benutzer ändert sich auf den ersten Blick wenig, Methodenparameter, Datenbeschreibungen und Re-Analysefunktionen sind am gleichen Platz, und auch die Menüstrukturen bleiben unverändert. An die Abkehr von der gewohnten file-basierten Struktur gewöhnt man sich schnell.

Somit ist es möglich, die Daten aller analytischen Instrumente einheitlich in einer gemeinsamen Datenbank zu speichern und schnell-

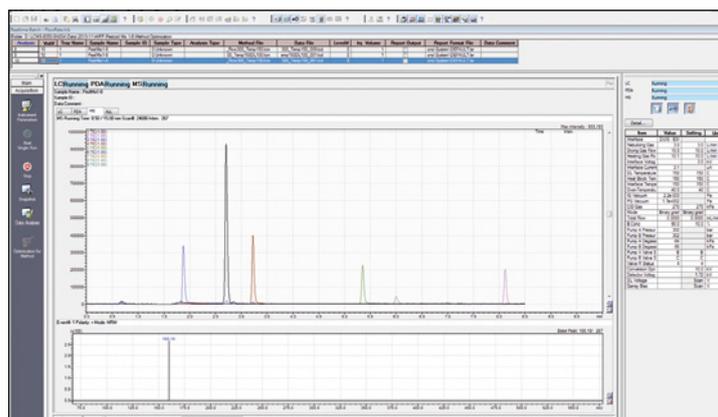


Abbildung 1: Realtime Window LCMS/MS und LC. Ziel ist es, dass schrittweise alle analytischen Instrumente von Shimadzu diese Softwareplattform nutzen. Eine einheitliche Benutzeroberfläche vereinfacht die Laborarbeiten.

er auffindbar in einem gemeinsamen Report zusammenzustellen. Gleichzeitig werden Datenbackup und Wiederherstellung benutzerfreundlicher. Auf der positiven Seite für den Anwender bedeutet das: nur eine einzige Software für die Steuerung verschiedener Instrumente, deren Datenerfassung, -verarbeitung und -speicherung. Sicher sind noch immer abhängig vom genutzten analytischen Gerät einzelne Funktionen unterschiedlich, aber wesentliche Arbeitsabläufe und Routinen lassen sich ohne zusätzlichen Lernaufwand nutzen.

Die neuen LabSolutions-Pakete DB und CS unterstützen alle Funk-

tionen, die die FDA-Richtlinie 21 CFR Part 11 fordert: Benutzerverwaltung und Zugriffskontrolle, klare Nachverfolgung am System der Aktionen an den analytischen Daten und in der Software sowie eine elektronische Unterschrift der Daten. Also Funktionen, die bisher nur über die den CLASS Agent in Kombination mit der jeweiligen Software verfügbar waren.

Bestehende CLASS-Agent-Systeme und deren Datenbanken lassen sich in eine LabSolutions-CS-Datenbank integrieren. Zur Erinnerung: Die Software und deren Funktionen sind nur ein Teil der Compliance, selbst also nicht

compliant – wohl aber den Kunden/Softwarebenutzer unterstützt, der noch immer die Hauptverantwortung trägt, dass ein System 'compliant' ist.

Nach wie vor ist es möglich, die Daten anderer Geräte, wie zum Beispiel Laborwaagen und UV-Spektrophotometer über den CLASS Agent in die Datenbank zu integrieren. Neben der erwähnten Compliance-Problematik ist das vor allem für Report-Erstellung eine komfortable Lösung. Denn es vereinfacht das Zusammenstellen von Berichten, einschließlich des Einfügens weiterer Berechnungen, Grafiken und Resultaten verschiedener Detektoren, etwa mithilfe von Microsoft Excel. Neben dem Agent Report, der direkt die Reports in Excel zusammenstellen hilft und Anpassungen ermöglicht, steht dem fortgeschrittenen Benutzer auch ein Multi-Data-Report als Option zur Verfügung.

Dieser Multi-Data-Report kann alle diese Daten in einem gemeinsamen Report zusammenführen. Auf den ersten Blick eine komplizierte Angelegenheit, doch Zeitaufwand und Beschäftigten mit den Möglichkeiten lohnen sich, denn spezielle Berechnungen sind schnell und nach individuellen Wünschen umsetzbar und lassen

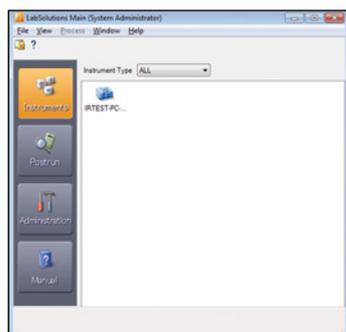


Abbildung 2: Start Bildschirm LabSolutions CS (inkl IRsolution)

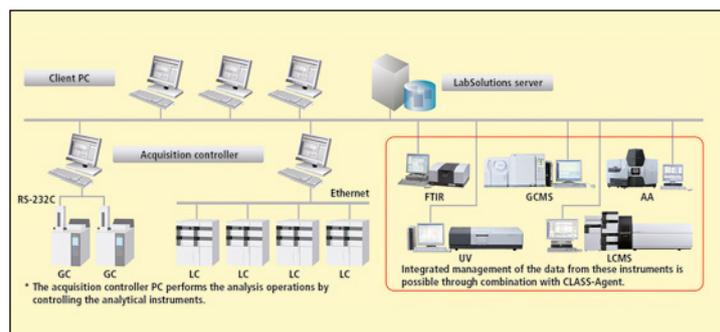


Abbildung 3: Agent Konzept

sich als Templates speichern. Für Einsteiger ist eine Flash-Animation verfügbar, die die einzelnen Schritte erklärt von der Idee des Reportinhalts bis hin zum fertigen Template – mit Zeitfenstern für das Nach- und Mitmachen. Für alle gewohnten Excel-Nutzer: der Agent Report steht weiter zur Verfügung.

Steuerung auch von Geräten anderer Hersteller

Unterscheidungsmerkmal von aktuellen Chromatographie-Daten-systemen ist die Kontrolle von Geräten anderer Hersteller – jeder Anwender steuert seinen Gerätepark von lediglich einer Software-Oberfläche. Dazu ist ein Austausch von sensiblen Daten zwischen Wettbewerbern nötig – was nicht immer so schnell und einfach geht wie alle Parteien das gerne hätten.

Shimadzu und Agilent haben Mitte 2013 vereinbart, die Kontrollcodes für die LC- und die GC-Instrumente auszutauschen. Für die Steuerung der Shimadzu *prominence* und *Nexera* wird die OpenLAB Software von Agilent angewandt; umgekehrt steuert die LabSolutions CS auch LC- und UHPLC-Systeme von Agilent. Möglich wird dies durch die konsequente Umsetzung des von Agilent vor einigen Jahren vorge-stellten Konzepts ICF/RC.Net.

LabSolutions goes iPad

In modernen Netzwerken ist es üblich, Anwendungen über einen Terminal Server allen Benutzern zur Verfügung zu stellen, um damit zu vermeiden, dass Speicher- und ressourcenintensive Programme auf vielen PCs installiert werden müssen und um für die Daten

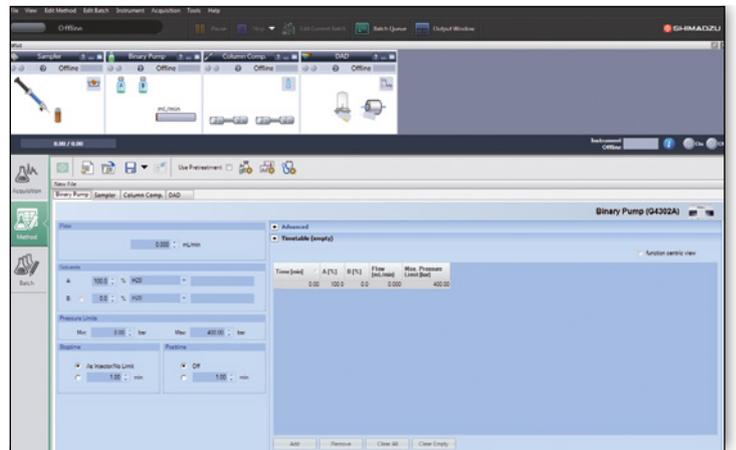
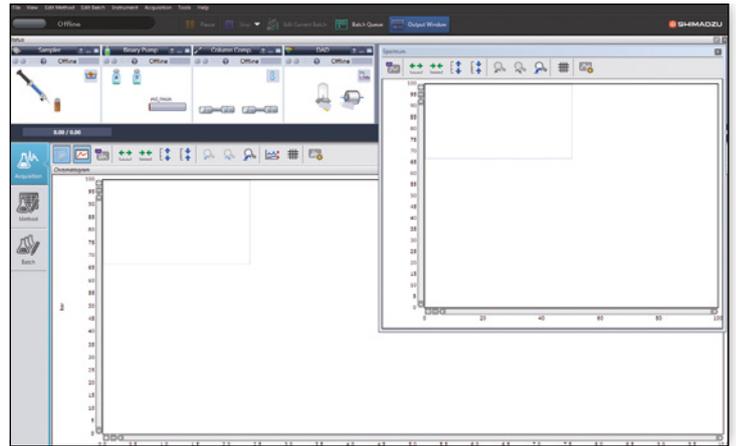


Abbildung 5a und 5b: Screenshots Agilent LC-Kontrolle

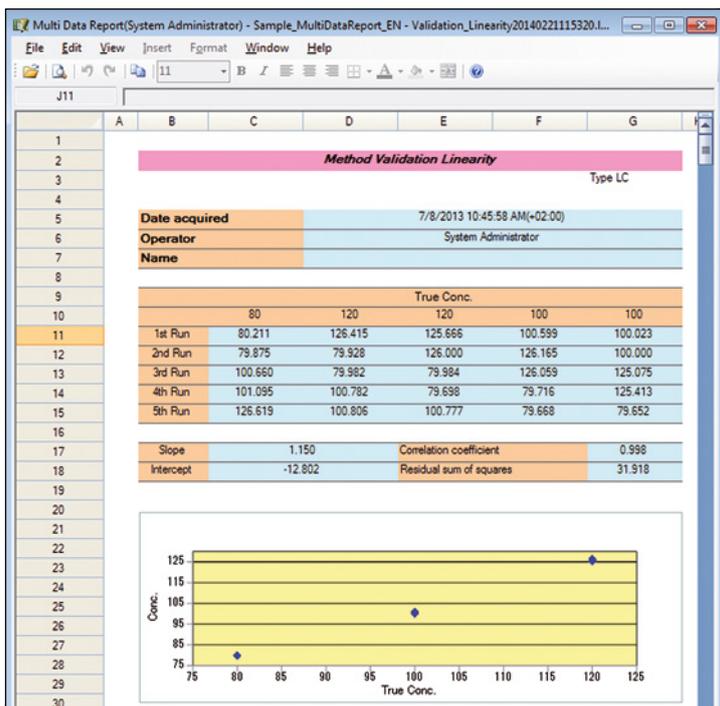
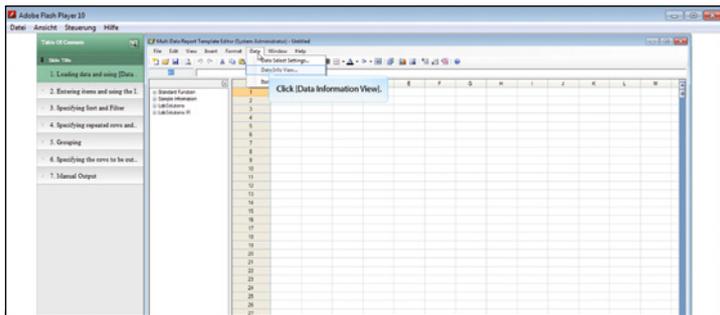


Abbildung 4a und 4b: Multi Data Report und Screenshot Flash

ein hohes Maß an Sicherheit zu gewährleisten. Außerdem bietet diese Methode den Vorteil, dass im regulierten Umfeld nur ein PC validiert werden muss, da sich alle Benutzer an diesem PC (Terminal Server) anmelden, also auf ihrem lokalen Computer nicht mit den Daten und diesem Programm arbeiten. Auf einen Terminal Server installiert, bietet die LabSolutions-CS-Software die Möglichkeit, die Datenaufnahme beziehungsweise die Reanalyse und Datenauswertung zu öffnen.

In einem solchen Netzwerk-Setup ist es auch möglich, über spezielle Applikationen die LabSolutions Software auf einem iPad zu nutzen – eine attraktive Option angesichts oftmals enger Räume im Labor. Diesen Gedanken weitergedacht, sind elektronisches Laborjournal und Arbeitsvorschriften bereits in e-Labnotebook-Anwendungen realisiert und die Anbindung an ein Chromatographie-Datensystem ist sicher auch nur noch eine Frage der Zeit.

Die neuen DB- und CS-Versionen der LabSolutions Software bedienen verschiedenste Anforderungen: eine attraktive Einsteigerversion (LabSolutions LITE), über Standard-Workstation für LC, bis hin einer Datenbank- sowie Netzwerk-Ausführung. Von allen Schritten sind Updates zur höheren Version möglich – ein Nutzer kann also von einer 'einfacheren' Version je nach Budget und Aufgabengebiet zu einer komplexeren Ausbaustufe wechseln.

LabSolutions DIRECT – das Smartphone kann LC

Wer seine HPLC-Systeme fernsteuern und fernüberwachen möchte, kann die aktuelle Lab-Solution Software Version 5.57 und die LC-Produkte browserbasiert über Smartphone im W-LAN steuern.

Neues Zubehör für UV-VIS-Spektrophotometer

TCC-100 – ein thermoelektrisch temperierbarer Zellhalter



Abbildung 1: UV-1800 mit TCC-100

Teil des großen Zubehörsortiments von Shimadzu für die UV-VIS-NIR-Spektrophotometer sind die zahlreichen Zellhalter. Sie sind mit oder ohne Temperatursteuerung erhältlich und erlauben maßgeschneiderte Systemkonfigurationen für alle Anforderungen von Umwelt, Pharma, Nahrungsmittel und Biowissenschafts-Anwendungen.

Ob eine einzelne Standardzelle bei Raumtemperatur benötigt wird oder ein Zellhalter für Hochtemperaturmessungen – die Produktauswahl deckt jedes Analyseproblem ab.

Neu auf dem europäischen Markt ist der TCC-100, ein thermoelektrisch temperierbarer Einzel-

Zellhalter. Der TCC-100 enthält eine Referenz-Zelle mit einem Peltier-Element zur Temperaturkontrolle und benötigt keine externe Kühlwasserversorgung. Die Temperaturspanne reicht von 7 bis 60 °C mit einer Genauigkeit von +/- 0,1 °C.

In Verbindung mit einem Spektrophotometer, etwa einem im Kinetik-Modus arbeitenden UV-1800, lässt sich das System nutzen, um Enzymaktivität zu messen. Solche Tests sind sehr temperaturempfindlich; daher ist eine stabile Temperatur während der Probenmessung unbedingt notwendig. Die ideale Lösung, die Zelltemperatur zu regulieren, ist ein Peltierkontrollierter Zellhalter ohne externen Wasserkreislauf.

Abbildung 1 zeigt ein UV-1800 mit einem CPS-100. Des Weiteren lässt sich der TCC-100 in den Spektrophotometern der UVmini-1240-Baureihe einsetzen sowie in UV-2600/UV-2700 und UV-3600.

Spurenelemente in petrochemischen Produkten

Das hochpräzise optische Emissionsspektrometer ICPE-9000 mit induktiv gekoppeltem Plasma

Um elementare Schadstoffbelastungen in petrochemischen Anwendungen zu bewerten, ist es notwendig, organische Proben auf direktem Wege ohne Verdünnung zu messen, da die Konzentrationen bereits sehr gering sein können. Für eine schnelle Multielementanalytik erweist sich das ICPE-9000 von Shimadzu als ideal.

Um höchste Empfindlichkeit bei der Messung organischer Lösungsmittel zu erreichen, empfiehlt sich das Ar/O₂-Mixed-Gas-Supply-Kit. Dieses Kit verwendet einen speziellen 4-Wege-Torch (Abbildung 1). Ein Zusatzgas (Ar + O₂) wird dem Trägergasstrom zuge-

mischt, was zu einer hohen Oxidationskraft führt. Durch Verminderung des Untergrundrauschens des organischen Lösungsmittels, das nun leichter abgetrennt wird, ist eine Messung von Konzentrationen im Spurenbereich möglich.

Das Oxidationszubehör kann bei vielen unterschiedlichen Typen organischer Lösungsmittel hilfreich sein, etwa Kerosin, Xylol, Methylisobutylketon (MIBK), Isopropylalkohol (IPA) oder Ethylalkohol.

Um einige typische Bestimmungsgrenzen (limits of quantification = LOQ) aufzuzeigen, wurden unterschiedliche Elemente in Toluol analysiert (Abbildung 2).

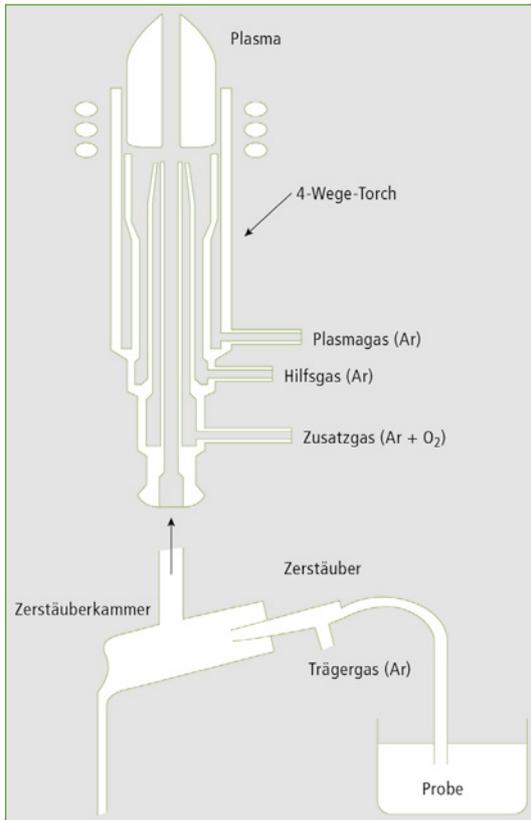


Abbildung 1: Probenaufgabe und Torch

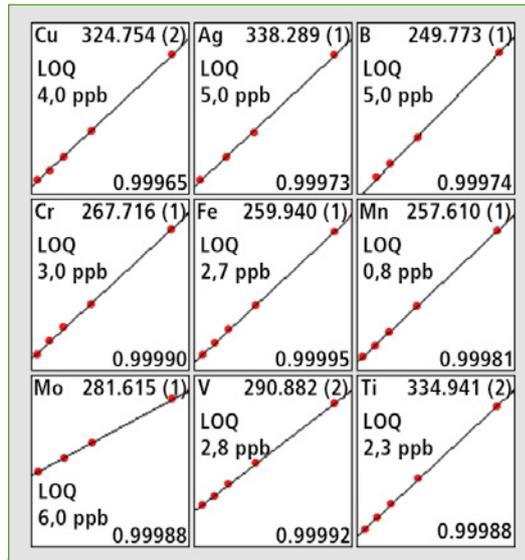


Abbildung 2: Kalibration und Bestimmungsgrenzen (LOQ) einiger Elemente in Toluol

In diesem Falle betrug die Nachweisgrenze (limit of detection = LOD) ungefähr ein Drittel der LOQ.

In einem Anwendungsbericht wird das Augenmerk auf die Nachweisstarke von Zinn (Sn) in Toluol gelegt.

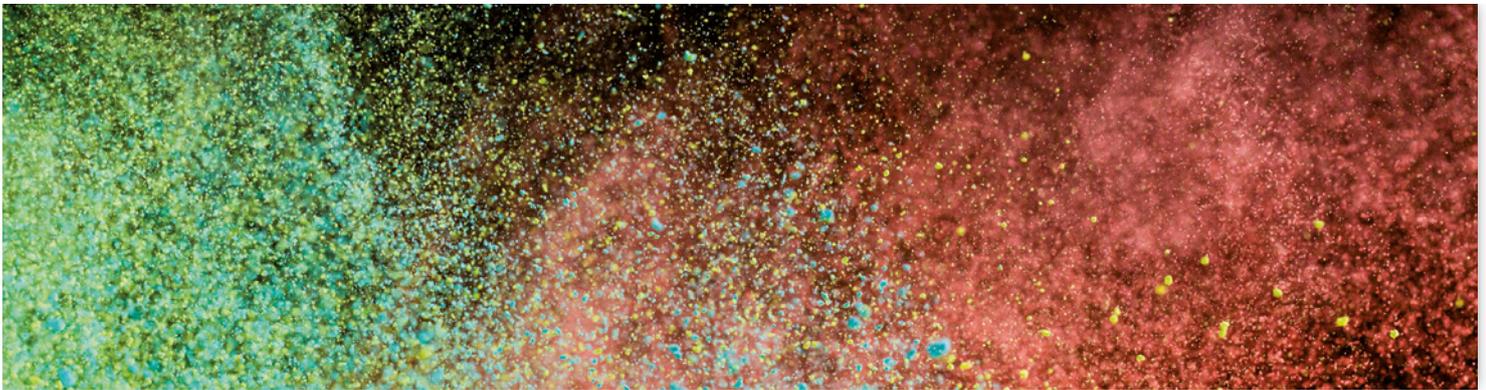
Einfach den QR-Code scannen:

Application Note "Determination of Trace Elements in Toluene using ICPE-9000 and Oxygen Kit"



Farbe präzise messen

Neue Software zur Farbbortbestimmung im industriellen Umfeld mit direkter Ansteuerung von Shimadzu UV-VIS-Spektrophotometern



Die Farbe kann von entscheidender Bedeutung für den Markterfolg eines Produkts sein. Vor allem beim Einsatz natürlicher oder recycelter Rohstoffe mit schwankender chemischer Zusammensetzung kann die Farbe stark variieren – etwa bei der Herstellung von Verpackungsglas. Die ständige und objektive Kontrolle der Farbwirkung ist daher eine wesentliche Voraussetzung für eine konstante und reproduzierbare Qualität.

Messung der Farbe

Bei der Farbe handelt es sich nicht um eine physikalische Eigenschaft von Stoffen, sondern um einen

Sinnesindruck, der stark von den Umgebungsbedingungen (insbesondere der Beleuchtung) und dem Beobachter (also dem Menschen) abhängig ist. Farbe entsteht sozusagen im Auge des Betrachters. Zur objektiven Bestimmung von Farbkennwerten wurde in den 1930er Jahren die spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges für die drei Grundfarben Rot, Grün und Blau (entsprechend viele Typen von Sinneszellen gibt es in der Netzhaut) durch empirische Versuche bestimmt und von der internationalen Beleuchtungskommission CIE in normierter Form veröffentlicht. Diese sogenannten Spektralwertkurven sind bis heute die Grund-

lage der Farbbestimmung gemäß ISO 11664 und anderen Normen.

Zur Berechnung von Farbkennwerten wird mit einem geeigneten Spektralphotometer (zum Beispiel Shimadzu UV-1800) ein Transmissions- oder Reflexionsspektrum (je nach Anwendung) im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums (380 bis 780 nm) aufgenommen. Dieses Spektrum wird dann mit dem Emissionsspektrum einer genormten Lichtquelle (D65 für Tageslicht oder A für Glühlampenlicht) gewichtet, um den Einfluss der Beleuchtung zu berücksichtigen. Anschließend wird das Spektrum nacheinander mit den drei CIE-Spektralwert-

kurven verrechnet, um den Rotanteil (X), Grünanteil (Y) und Blauanteil (Z) des Spektrums zu bestimmen. Mit diesen drei Werten lässt sich jede Farbe eindeutig charakterisieren.

In der Praxis werden jedoch meist nicht direkt die Normfarbwerte X, Y und Z verwendet, sondern es hat sich das CIELAB-System durchgesetzt, bei dem der Farbeindruck durch die drei Werte L^* (Helligkeit), a^* (Rot-Grün-Verhältnis) und b^* (Blau-Gelb-Verhältnis) angegeben wird. Diese Werte werden jedoch direkt aus den Normfarbwerten X, Y und Z berechnet, so dass der Informationsgehalt gleich ist. Alternativ

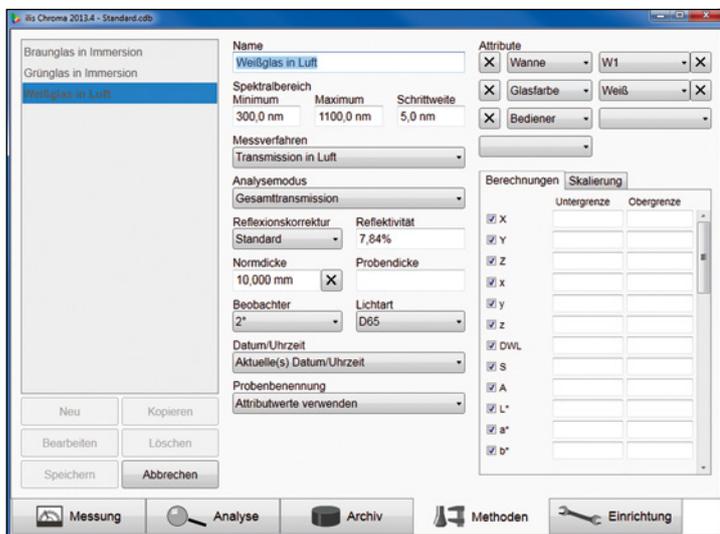


Abbildung 1: Alle für die Messung notwendigen Messparameter sind in Methoden zusammengefasst

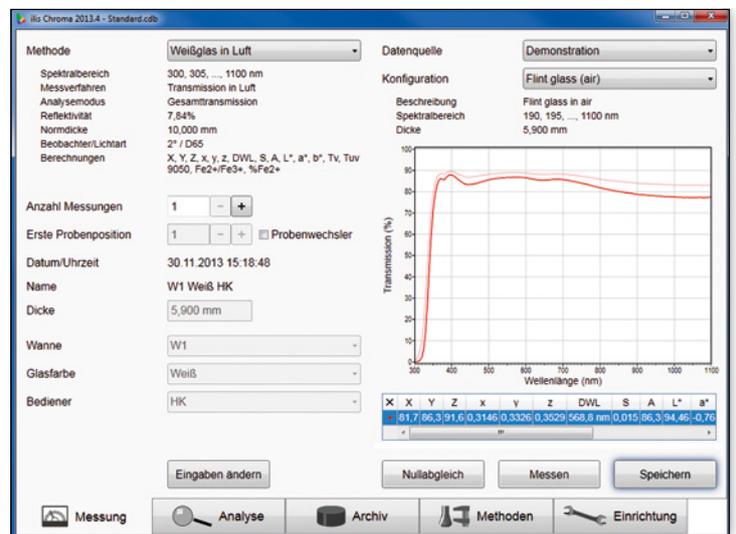


Abbildung 2: Während der Messung wird das korrigierte Spektrum zusätzlich zu den Rohdaten angezeigt

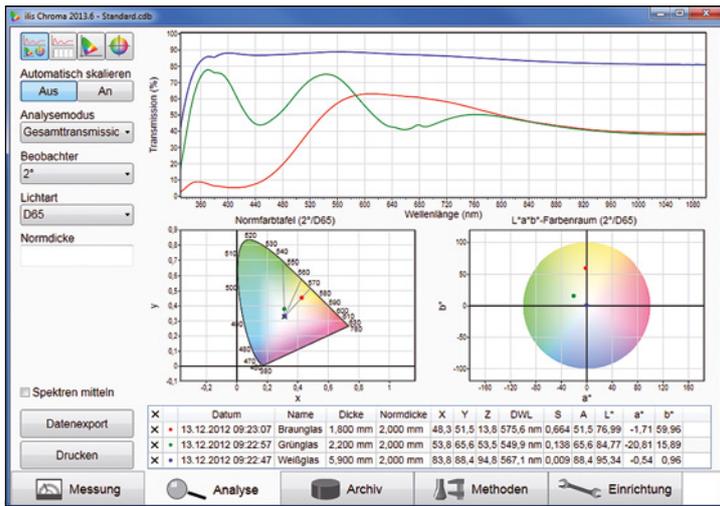


Abbildung 3: Im Analysemodus werden alle Ergebnisse übersichtlich in Zahlenform und grafisch dargestellt

wird in vielen Branchen noch das CIExy-System eingesetzt, bei dem der Farbeindruck durch drei Werte DWL (dominierende Wellenlänge), S (Sättigung) und A (Helligkeit) ausgedrückt wird. Aber auch diese Werte basieren auf den Normfarbwerten X, Y und Z.

Industrielle Praxis

Bei industriellen Produktionsprozessen wird die Farbe meist stichprobenartig anhand von repräsentativen Proben bestimmt. Oft wird die Farbmessung in einem Betriebslabor bestimmt, immer häufiger rückt die Farbbestimmung aber näher an die Produktion, um bei Farbabweichungen schneller reagieren zu können. Personal, das speziell für diese Aufgabe ausgebildet ist, steht dort meist nicht zur

Verfügung, wodurch die Anforderungen an die Software stark steigen. Insbesondere muss die Software leicht und schnell zu bedienen sein und Fehlbedienungen so gut wie möglich ausschließen. Um Trends schnell erkennen zu können und bei Bedarf sofort eingreifen zu können, ist eine statistische Auswertung in Form von Qualitätsregelkarten unumgänglich. Dazu sollten die Daten automatisch an ein Betriebsdatenerfassungssystem weitergeleitet werden können. Idealerweise verfügt schon die Software selbst über eine integrierte Datenbank und entsprechende Auswertemöglichkeiten.

Farbmessung mit Chroma

Die Software Chroma wurde entwickelt, um den oben genannten

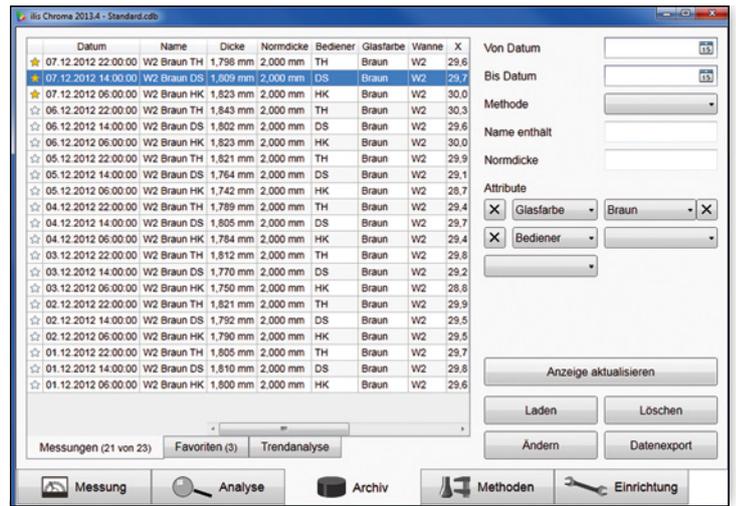


Abbildung 4: Alle Messergebnisse werden in einer integrierten Datenbank archiviert

Anforderungen in der Routineanalytik gerecht zu werden. Hauptmerkmal der Software ist eine klar strukturierte Bedienoberfläche, die sich an den Arbeitsabläufen und Benutzerrollen orientiert. Alle für die Messung notwendigen Messparameter sind in sogenannten Methoden zusammengefasst (Abbildung 1). Vor der Messung müssen nur noch die fehlenden Probenparameter ergänzt werden – bei Transmissionsmessungen zum Beispiel die Probendicke. In der Methode definierte Transformationen, etwa die Umrechnung auf eine feste Bezugsdicke, werden schon während der Messung berücksichtigt und das korrigierte Spektrum zusätzlich zum Rohspektrum angezeigt (Abbildung 2).

Nach dem Speichern gelangt der Benutzer automatisch in den Analysemodus, in dem alle Ergebnisse in Zahlenform und grafisch dargestellt sind (Abbildung 3). Hier besteht die Möglichkeit, die Ergebnisse zu drucken oder zur Weiterverarbeitung in andere Programme zu exportieren. Des Weiteren können im Analysemodus bestimmte Parameter nachträglich geändert werden, natürlich ohne Auswirkung auf die bereits in der Datenbank gespeicherten Ergebnisse.

Alle Messergebnisse werden in Chroma in einer integrierten Datenbank archiviert und können jederzeit wieder geladen und ausgewertet werden. Zur Organisation der Messungen besteht die Möglichkeit, beliebige Attribute

zu definieren, nach denen im Archiv gefiltert werden kann (Abbildung 4). Alternativ zur Darstellung in Tabellenform können die Daten auch grafisch in Form von Trenddiagrammen angezeigt werden (Abbildung 5). Auf diese Weise können Trends in der Entwicklung bestimmter Farbwerte leicht erkannt und geeignete Maßnahmen getroffen werden.

Zusammenfassung

Mit dem Softwarepaket Chroma und einem Shimadzu UV/VIS Spektralphotometer können die spektralen Eigenschaften von Gläsern und anderen Materialien genau bestimmt und daraus die Farbwerte berechnet und grafisch dargestellt werden. Chroma verbindet Messung und Auswertung mit einer leistungsfähigen Datenbank, in der alle Ergebnisse strukturiert abgelegt werden. Chroma erfüllt die Anforderungen an Routineanalytik und Qualitätskontrolle und genügt höchsten Ansprüchen aus Forschung und Entwicklung durch flexible Auswertungsmöglichkeiten und Statistikfunktionen. Dabei ist Chroma immer intuitiv, einfach und sicher zu bedienen.

Autor:
Henning Katte, ilis GmbH Erlangen

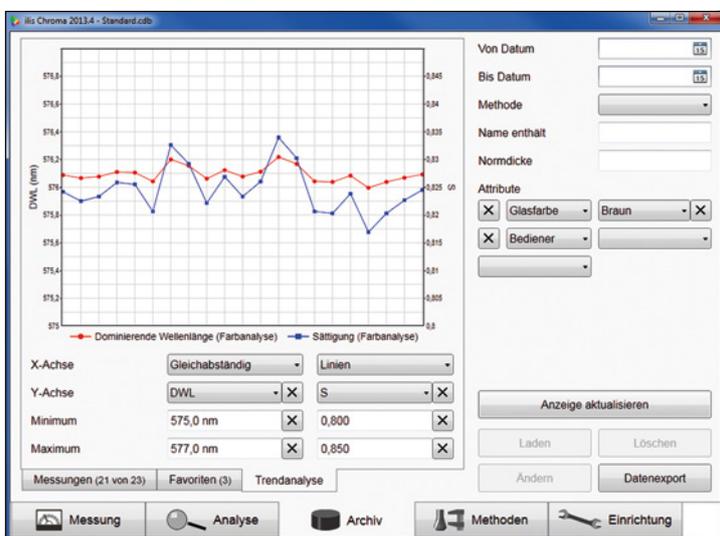


Abbildung 5: Die Trendansicht zeigt die zeitliche Entwicklung ausgewählter Farbwerte

Bestimmung der mikrobiell

TOC in der Bodenkunde



mindestens 24 Stunden mit Chloroform begast. Das zerstört die Zellwände und tötet die Mikroorganismen ab. Nach dem Begasen wird das an dem Boden anhaftende Chloroform entfernt.

Zuerst Bestimmung des DOC

Jeweils eine Teilmenge der begasten und einer nichtbegasten Bodenprobe wird anschließend mit einer 0,5 M (mol/l) Kaliumsulfatlösung versetzt und geschüttelt. Nach der Filtration der Eluate wird der DOC (Dissolved Organic Carbon = gelöster organischer Kohlenstoff) der Extrakte bestimmt. Da erfahrungsgemäß nicht alle Zellen zerstört und extrahiert werden, arbeitet man zusätzlich mit einem empirisch ermittelten Korrekturfaktor. (Eine exakte Beschreibung der Fumigations-Extraktionsmethode findet man in der EN ISO 14240-2:2011.)

Die DOC-Analysen der Kaliumsulfat-Extrakte werden an einem TOC-Analysator durchgeführt. Dabei wird das Extrakt mit einer Säure vermengt, um den anorganischen Kohlenstoffanteil zu entfernen. Carbonate und Hydrogencarbonate werden dabei zu CO₂ umgesetzt. Das Kohlendioxid wird mit Hilfe eines Spülgases aus der Probe getrieben. Jetzt wird ein

Fruchtbare Böden enthalten eine Vielzahl an Mikroorganismen. Sie sind verantwortlich für den Abbau organischer Substanzen und sichern den Nährstoffkreislauf. Um Böden hinsichtlich ihrer Abbaufähigkeit und ihrer Fruchtbarkeit beurteilen zu können, wird ihre mikrobielle Biomasse ermittelt. Dabei handelt es sich um den organischen Kohlenstoffanteil der in den Kleinstlebewesen gebunden ist.

Das Fumigations-Extraktionsverfahren ist eine gängige Methode zur Bestimmung der mikrobiellen Biomasse in Böden. Sie wird darin als Differenz der extrahierbaren organischen Kohlenstoffverbindungen vor und nach dem Abtöten der Mikroorganismen beschrieben.

Bei dem Fumigations-Extraktionsverfahren wird eine Teilprobe des Bodens in einer geeigneten Apparatur (zum Beispiel Exsikkator) über einen längeren Zeitraum von

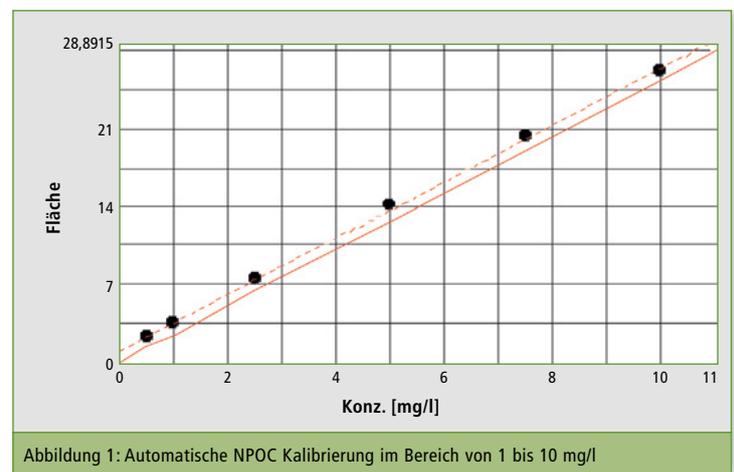


Abbildung 1: Automatische NPOC Kalibrierung im Bereich von 1 bis 10 mg/l

en Biomasse von Böden

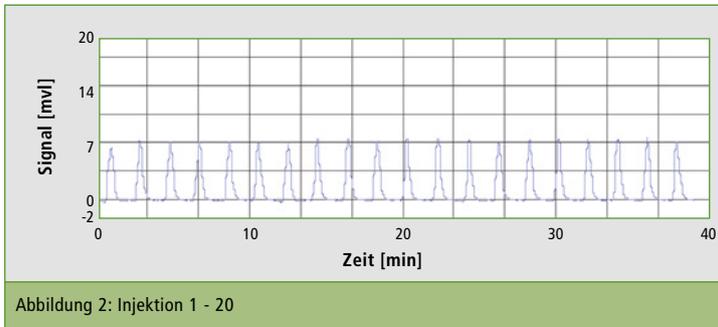


Abbildung 2: Injektion 1 - 20

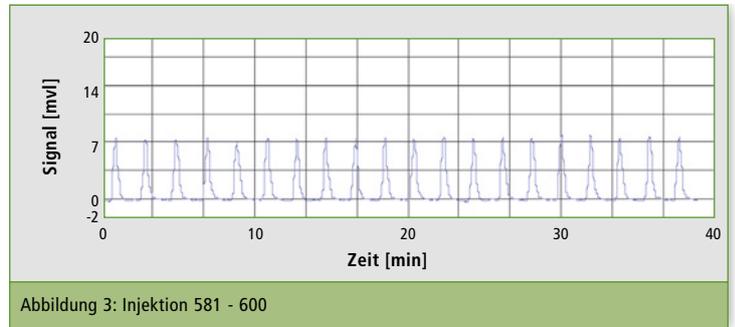


Abbildung 3: Injektion 581 - 600

Aliquot des vorbehandelten Extraktes auf einen heißen Platin-katalysator injiziert. Hierbei werden die organischen Substanzen zu CO₂ oxidiert. Ein Trägergas transportiert das Kohlendioxid zu einem NDIR- Detektor, der die Mengen an CO₂ erfasst.

Kit für hohe Salzgehalte

Für viele TOC-Analysatoren bereiten die hohen Salzgehalte der Extrakte allerdings Probleme. Allein die Extraktionslösung hat einen Salzgehalt von etwa 87 g/l. Katalysatoren und die Verbrennungsrohre setzen sich durch die hohe Salzfracht zu und verstopfen. Ist die Verbrennungstemperatur zu hoch, entstehen Salzschmelzen, die die aktiven Stellen des Katalysators blockieren.

Der TOC-L von Shimadzu arbeitet daher mit der katalytischen Verbrennungsmethode bei 680 °C und liegt damit unterhalb der Schmelzpunkte der meisten Salze. Zudem steht für solche Messaufgaben ein spezielles Kit für salzhaltige Proben zur Verfügung. Es besteht aus einem Verbrennungsrohr bestimmter Geometrie und einer speziellen Katalysatormischung. Der spezielle Katalysator kann bis zu 12-mal mehr Salz aufnehmen als ein herkömmlicher Katalysator.

Langzeittest mit 600 Injektionen

Ein Langzeittest soll zeigen, dass eine Applikation, wie die Analyse von Bodenextrakten einer 0,5 M Kaliumsulfat-Lösung problemlos

mit dem Kit für salzhaltige Proben durchgeführt werden kann. Dazu wurde eine 0,5 M K₂SO₄-Lösung (entspricht 87 g/l) 600 mal auf das Kit für salzhaltige Proben injiziert.

Methodenparameter

NPOC-Vorbereitung: automatisch durch das ISP-Modul des TOC-L Analysators

Säurezugabe: 2 %

Ausgasen: 6 Minuten

Injektionsvolumen: 50 µl

Kalibrierung: 6 Punkte mittels automatischer Verdünnungsfunktion aus einer Stammlösung im Bereich von 0,5 mg/l bis 10 mg/l.

Ergebnis

Selbst nach 600 Injektionen sehen die Peaks genauso aus wie am Anfang der Injektionsreihe. Die Ergebnisse bleiben über den gesamten Zeitraum stabil. Man sieht: Der TOC-L in Kombination mit dem Kit für salzhaltige Proben eignet sich hervorragend für TOC-Bestimmung von salzhaltigen Proben, wie die Bodenextrakte aus einer 0,5 M Kaliumsulfatlösung.

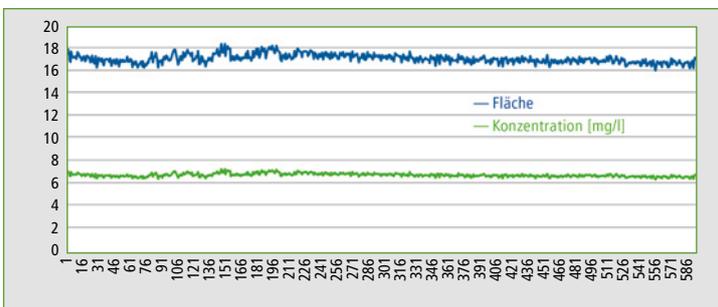


Abbildung 4: Verlauf (Fläche und Konzentration) der 600 Injektionen

	Fläche	NPOC-Konzentration [mg/l]
Mittelwert	17,01	6,66
Standardabweichung	0,392	0,153
Standardabweichung in %	2,3	2,3

Tabelle 1: Standardisierte Auswertung der 600 Injektionen

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: 6.050 · Englisch: 15.920

© Copyright

Shimadzu Europa GmbH, Duisburg,
März 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.

Aminosäuren – schnell und einfach identifiziert

UF-Amino-Station ermöglicht Hochdurchsatzanalytik

Aminosäuren (AS) haben für den Menschen eine (über-) lebenswichtige Bedeutung. Sie sind Grundlage eines jeden Stoffwechsels im Körper, da sie als Transportmittel oder Speichermedium dienen. Aminosäuren sind Bestandteile von eiweißhaltigen Lebensmitteln und werden auch in der Kosmetik als Hautpflegemittel und Shampoos zugesetzt.

Proteinogene Aminosäuren sind die Bausteine der Proteine von Lebewesen. Diese 20 L-Aminosäuren werden durch je drei Nukleobasen in der DNA codiert. Hier von werden 12 AS vom menschlichen Organismus beziehungsweise durch im menschlichen Verdauungstrakt lebende Mikroorganismen synthetisiert. Die restlichen acht AS sind für den Menschen essenziell, das heißt er muss sie über die Nahrung, mit tierischen Proteinen oder einer geeigneten Kombination aus pflanzlichen Proteinen aufnehmen.

Für Menschen sind Valin, Methionin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Tryptophan, Threonin und Lysin essenzielle Aminosäuren; semi-essenzielle hingegen müssen nur in bestimmten Situationen mit der Nahrung aufgenommen werden, zum Beispiel während des

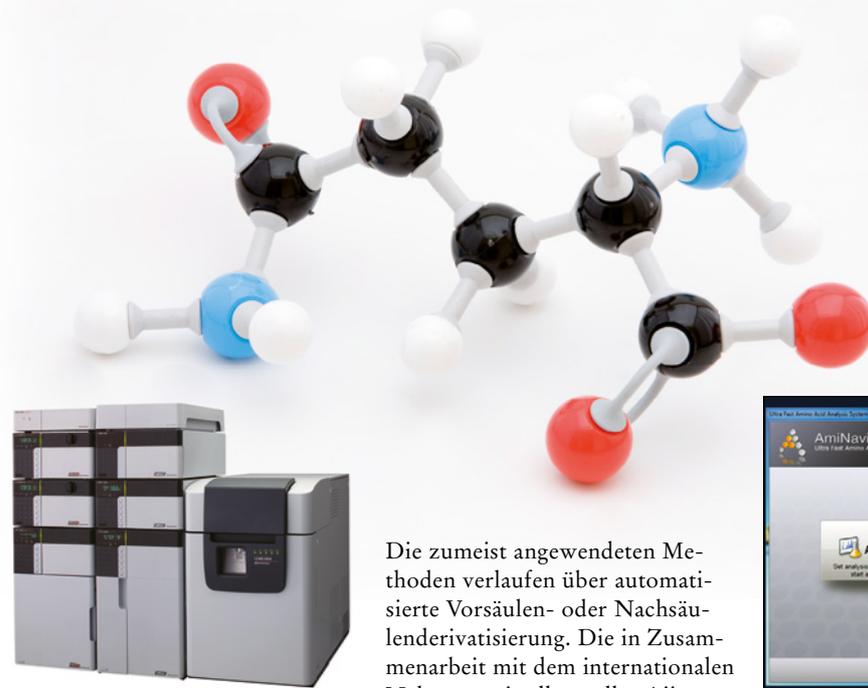


Abbildung 1: UF-Amino-Station

Wachstums oder bei schweren Verletzungen. Die übrigen Aminosäuren werden entweder direkt synthetisiert oder aus anderen durch Modifikation gewonnen und werden somit als nicht-essenziell bezeichnet.

Die Analyse von Aminosäuren

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Aminosäuren zu analysieren.

Die zumeist angewendeten Methoden verlaufen über automatisierte Vorsäulen- oder Nachsäulenderivatisierung. Die in Zusammenarbeit mit dem internationalen Nahrungsmittelhersteller Ajinomoto entwickelte UF-Amino Station verläuft über eine automatisierte Vorsäulenderivatisierung, welche mit einem speziellen Reaktionsreagenz durchgeführt wird.

Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau der UF-Amino Station. Alle nötigen Reagenzien wie Aminosäurestandards, interner Standard, Reaktionsreagenzien und Eluenten sind kommerziell von Wako Chemicals GmbH, Neuss, erhältlich. Nach dem Mischen aller Reagenzien wird das Produktgemisch zur Vervollständigung der Derivatisierung für kurze Zeit bei 60 °C in der Reaction Unit belassen. Die erhaltene APDS-Aminosäure wird mittels einer in einem Schaltventil verbauten Injektionsschleife in Richtung der analytischen Säule (Shim-pack UF-Amino 2,0 µm, 2,1 x 100 mm) injiziert und anschließend mit dem LCMS-2020 Singlequadrupol Massenspektrometer detektiert.

Eigens entwickelte Software

Die speziell für die UF-Amino Station entwickelte AmiNavi™-Software unterstützt die Anwen-



Abbildung 3: AmiNavi™ Software

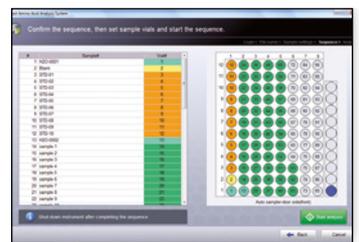


Abbildung 4: Analysis – farbliche Abbildung der einzelnen Proben Positionen des Batches

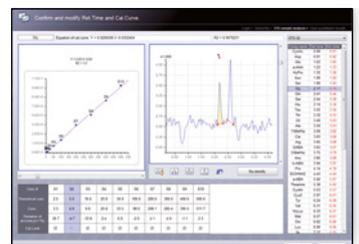


Abbildung 5: Processing – Kalibrierkurven der einzelnen Substanzen

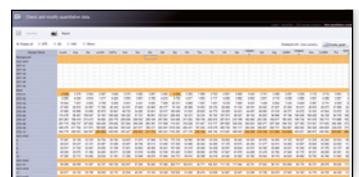


Abbildung 6: Übersichtstabelle der Konzentrationen

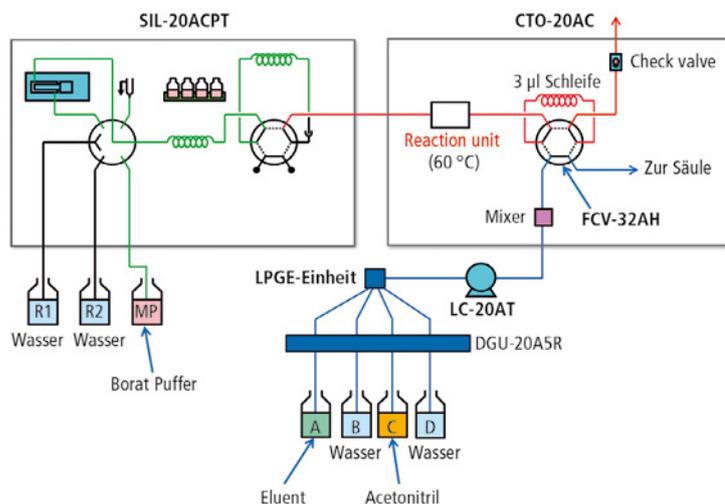


Abbildung 2: Flussdiagramm für die Derivatisierung und Injektion

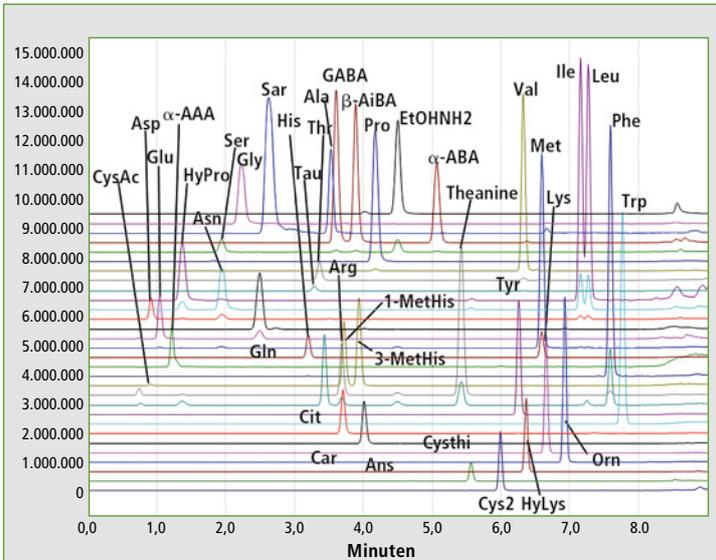


Abbildung 7: 38 Aminosäuren

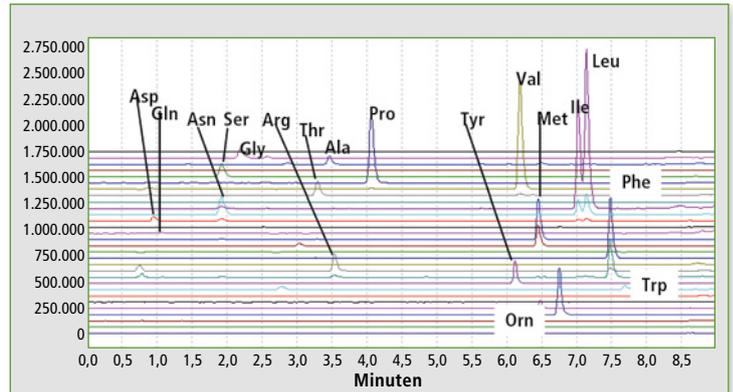


Abbildung 8: Aminosäuren in Nährboden

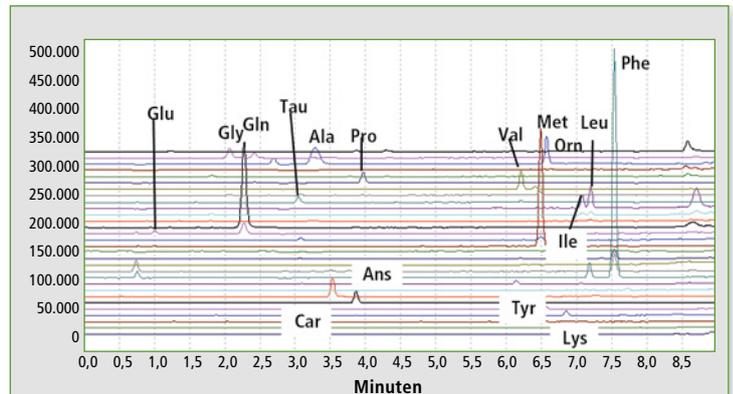


Abbildung 9: Aminosäuren in Fleisch

der beim Erstellen der kompletten Analyse und Auswertung der Proben. So wird nach der Eingabe der Probenbezeichnungen automatisch der Batch mit der gewünschten Anzahl von Standards, Leerinjektionen und den Proben erstellt. Dieses wird dann durch farbliches Hinterlegen der Positionen der einzelnen Substanzen in einer Deep-Well-Plate illustriert, so dass das Befüllen dieser deutlich vereinfacht wird.

Das Erstellen der Kalibrierkurve erfolgt nach der voreingestellten Methode automatisch und kann nach Bedarf sehr einfach über manuelles Nachintegrieren verän-

dert oder angepasst werden. Eine Übersichtstabelle zeigt die Konzentrationen der einzelnen Aminosäuren und kann so als Report ausgegeben werden.

Die Untersuchung eines 38 Aminosäuren enthaltenen Standard-Gemischs zeigt nach der Analyse mit der UF-Amino Station eine gute Trennung der einzelnen Substanzen und gute Sensitivitäten zur Identifikation und Quantifizierung – sehr einfach mit der AmiNavi™-Software auszuwerten. Abbildung 7 zeigt die zugehörigen Chromatogramme, dargestellt mit der LabSolutions Software.

Als Beispiel, für eine von zahlreichen Anwendungen, zeigt Abbildung 8 die enthaltenen Aminosäuren in Nährboden. Hierbei kann eine ständige Kontrolle des Gehalts der Aminosäuren untersucht werden. Ein Beispiel für die enthaltenen Aminosäuren in Fleisch zeigt Abbildung 9; es kann als Qualitätskontrolle in der Lebensmittel-Industrie eingesetzt werden.

[1] Paula Yurkanis Bruice: Organic Chemistry, Pearson Education Inc., 2004, 4. Auflage, S. 960-962

Aminosäure	Dreibuchstaben-code	Bemerkung	Ø in Proteinen*
Alanin	Ala	nicht-essenziell	9,0 %
Arginin	Arg	semi-essenziell	4,7 %
Asparagin	Asn	nicht-essenziell	4,4 %
Asparaginsäure	Asp	nicht-essenziell	5,5 %
Cystein	Cys	nicht-essenziell*	2,8 %
Glutamin	Gln	nicht-essenziell	3,9 %
Glutaminsäure	Glu	nicht-essenziell	6,2 %
Glycin	Gly	nicht-essenziell	7,5 %
Histidin	His	semi-essenziell	2,1 %
Isoleucin	Ile	essenziell	4,6 %
Leucin	Leu	essenziell	7,5 %
Lysin	Lys	essenziell	7,0 %
Methionin	Met	essenziell	1,7 %
Phenylalanin	Phe	essenziell	3,5 %
Prolin	Pro	nicht-essenziell	4,6 %
Serin	Ser	nicht-essenziell	7,1 %
Threonin	Thr	essenziell	6,0 %
Tryptophan	Trp	essenziell	1,1 %
Tyrosin	Tyr	nicht-essenziell*	3,5 %
Valin	Val	essenziell	6,9 %

Tabelle 1: 20 Standardamino-säuren – *Für Kinder und Schwangere essenziell

Hochdurchsatzanalytik

Die vollautomatische Derivatisierung durch die UF-Amino-Station und die einfach zu benutzende AmiNavi™-Software für das Starten und Auswerten der Probensequenzen, ermöglicht eine Hochdurchsatzanalytik von Aminosäuren. Durch die schnelle Chromatographie und die automatisch durchgeführten, überlappenden Derivatisierungen kann im Vergleich zu anderen Analysemethoden mehr Zeit pro Analyse eingespart werden, wie Abbildung 10 veranschaulicht.

UF-Amino Station



RP-LC mit Vorsäulen-Derivatisierung



Ionenaustausch-LC mit Nachsäulen-Derivatisierung



Abbildung 10: Zeitlicher Vergleich der verschiedenen Analysemethoden von Aminosäuren

Der kleine, feine Unterschied

Spurensuche in Polymeren mittels Pyrolyse-GCMS



Abbildung 1: Pyrolyse-GCMS

Sie sind allgegenwärtig, werden zu Müllsäcken aus Polyethylen, Fahrradhelmen aus Polypropylen oder hochspeziellen Werkstoffen für Medizintechnik, Sport, Bau oder Forschung verarbeitet – die künstlichen Polymere oder Kunststoffe. Anfangs dienten sie nur als Ersatz für wertvolle oder seltene Werkstoffe. Doch sie besitzen auch ungewöhnliche Eigenschaften, die andere Materialien nicht bieten. So können die Kunststoffe auf die Erfordernisse des jeweiligen Anwendungsbereichs abgestimmt werden, um bestimmte chemische, mechanische oder elektrische Eigenschaften zu erzielen. Das geschieht über die Wahl der Ausgangsmaterialien, das Herstellungsverfahren und die Zugabe von Additiven – letztere als chemische Wirkstoffe verändern schon in geringer Konzentration die Eigenschaften eines Produkts, etwa Antioxidantien, Stabilisatoren oder Flammschutzmittel.

Charakterisierung von Polymeren durch Pyrolyse

Die Erwartungen an die Materialeigenschaften der Kunststoffe sind hoch – sie sollen je nach Einsatzgebiet witterungs-, form- und temperaturstabil sein, inert gegen Lösungsmittel und Feuer. Deshalb ist die Überprüfung der gewünschten

Eigenschaften während der Materialentwicklung bzw. die Kontrolle nach der Produktion von großem Interesse.

Es gibt physikalische und chemische Prüfverfahren, die helfen, die Merkmale von Polymeren zu charakterisieren. Um die chemische Zusammensetzung eines Kunststoffes oder die Art der eingesetzten Additive zu bestimmen, werden spezielle, progressive Analyseverfahren eingesetzt. Eine hervorragende Methode zur Analyse

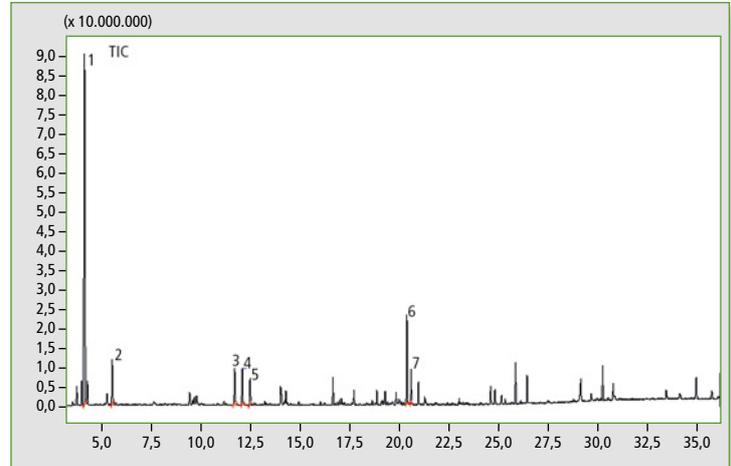


Abbildung 2: Pyrogramm der Elastomerprobe A, Butyl-Kautschuk [Ergebnis der Bibliothekssuche einiger signifikanter Peaks: 1) Isobuten; 2) Isopren, 3) 1,3-Pentadien, 2,4-Dimethyl-; 4) 2,4,4-Trimethyl-1-Penten; 5) 2,4,4-Trimethyl-2-Penten; 6) Hept-2-en, 2,4,4,6-Tetramethyl-; 7) l-Limonen]

und Charakterisierung von Polymeren ist die Pyrolyse-GCMS (gekoppelte Gas-Chromatographie-Massen-Spektrometrie). Mit Hilfe dieser Technik, die ohne aufwendige Probenvorbereitung auskommt, können minimale Unterschiede zwischen zwei Proben aufgespürt werden, wie Verunreinigungen oder schwankende Konzentrationen der Ausgangsmaterialien und Zusätze.

Bei der Pyrolyse-GCMS werden ca. 200 µg des Probenmaterials direkt in einem vorgeheizten Ofen zersetzt – üblicherweise bei Temperaturen zwischen 400 und 800 °C. Die entstandenen Pyrolyseprodukte werden auf einer GC-Kapillarsäule chromatographisch getrennt und anschließend mit einem Massenspektrometer detektiert. Durch die Art der Probenaufgabe und die chromatographische Trennung können nicht nur sehr kleine Mengen analysiert, sondern auch wertvolle, detaillierte Zusatzinformationen erhalten werden – im Vergleich zu anderen Methoden der Polymeranalytik wie FTIR, TGA oder HPLC.

Wahl des Detektors

Sowohl mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) wie auch einem Massenspektrometer als Detektor werden zunächst charakteristische Chromatogramme, beziehungsweise „Pyrogramme“ erhalten. Wie ein Fingerabdruck identifizieren sie durch Vergleich ein Polymer eindeutig – deshalb nennt man sie auch „Fingerprints.“ Zur Identifizierung eines einzelnen Peaks kann bei Nutzung eines FID nur die Retentionszeit heran-

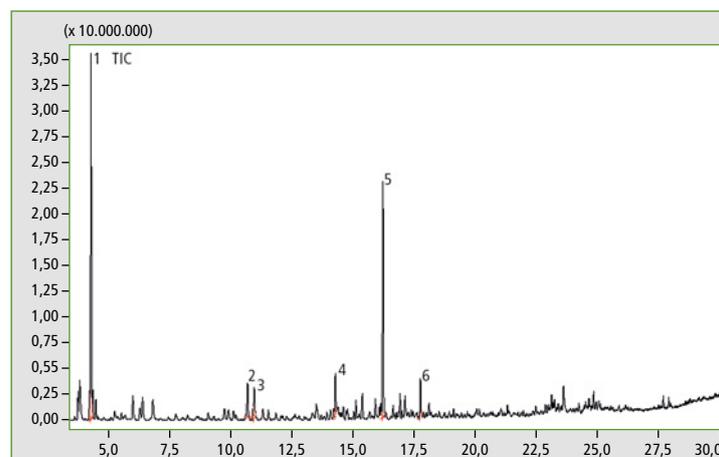


Abbildung 3: Pyrogramm der Elastomerprobe D, Butadiene-Kautschuk [Ergebnis der Bibliothekssuche einiger signifikanter Peaks: 1) Cyclobuten; 2) Benzen; 3) 1,3-Cyclohexadien; 4) Benzen, Methyl-; 5) Cyclohexen, 4-Ethenyl-; 6) Styren]

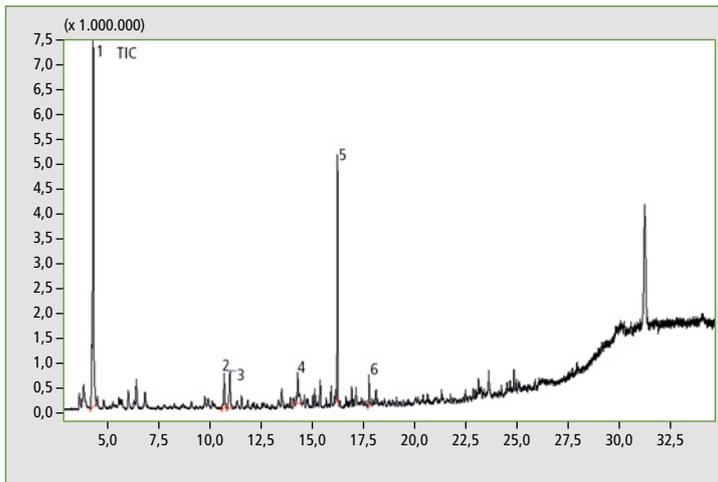


Abbildung 4: Pyrogramm der Elastomerprobe C, Butadien-Kautschuk mit Spuren der Probe A verunreinigt [Ergebnisse der Bibliothekssuche einiger signifikanter Peaks: 1) Cyclobuten; 2) Benzen; 3) 1,3-Cyclohexadien; 4) Benzen, Methyl-; 5) Cyclohexen, 4-Ethyl-; 6) Styren]

gezogen werden. Wird ein Massenspektrometer als Detektor genutzt, erhält man zusätzlich ein Massenspektrum zu jedem Peak, das Informationen über die Struktur einer Substanz liefert. Durch den Vergleich der Massenspektren mit speziellen Bibliotheken können einzelne Komponenten eindeutig identifiziert werden. Mit Hilfe charakteristischer Massenspektren lassen sich auch in sehr komplexen Pyrogrammen Substanzen geringer Konzentration aufspüren und quantifizieren.

Spurenanalytik in Kautschukproben

Das folgende Beispiel zeigt die Leistungsfähigkeit eines Pyrolyse-GCMS-Systems (Abbildung 1) beim Aufspüren selbst minimaler Konzentrationen einer Verbindung in einer Polymerprobe. In Abbildung 2 ist das Pyrogramm einer Elastomerprobe A dargestellt. Es handelt sich dabei um einen Butyl-Kautschuk (Copolymerisat aus 95 - 99% Isobuten und 1 - 5 % Isopren). Elastomerprobe D ist ein reiner Butadien-Kautschuk (siehe Abbildung 3), wie er oftmals in der Kautschukindustrie verarbeitet wird. Auch Probe C ist ein Butadiene-Kautschuk, wie sich anhand des nahezu identischen Fingerprints schnell erkennen lässt (Abbildung 4). Aber dieses Elastomer ist ein Blend aus Butadien-, und Butyl-Kautschuk (s. Probe A). Die Konzentration des Butyl-Kautschuks liegt bei 0,5 - 3 %, also

im Spurenbereich. Lässt sich diese minimale Konzentration von Butyl-Kautschuk im Pyrogramm der Probe C aufspüren? Dazu werden die Pyrogramme der drei Proben direkt miteinander verglichen. Bei einer intensiven Betrachtung einzelner vergrößerter Abschnitte lassen sich in Probe C Peaks finden, die sich eindeutig als Pyrolyseprodukte eines Butyl-Kautschuks herausstellen.

Um die Zuordnung klarer darzustellen, wird aus dem TIC (Total Ion Current) eine bestimmte Massenspur (hier: m/z 112) herausgerechnet und der entsprechende Ausschnitt der Pyrogramme vergrößert. Bei den Retentionszeiten 12,17 und 12,56 Minuten finden sich zwei Peaks, die sich nur in Probe A (schwarze Massenspur) und in Probe C (rote Massenspur), nicht aber in Probe D (blaue Massenspur) nachweisen lassen (Abbildung 5).

Der Vergleich der Massenspektren in Abbildung 5a und 5b zeigt, dass es sich eindeutig um die gleiche Substanz handelt. Auf diese Art und Weise lassen sich noch weitere Peaks finden, die das Vorhandensein von Spuren des Butyl-Kautschuks im Butadiene-Kautschuk bestätigen (Abbildung 6 und 6a).

Reproduzierbarkeit der Daten

Eine wichtige Voraussetzung für diese effiziente Spurenanalyse ist

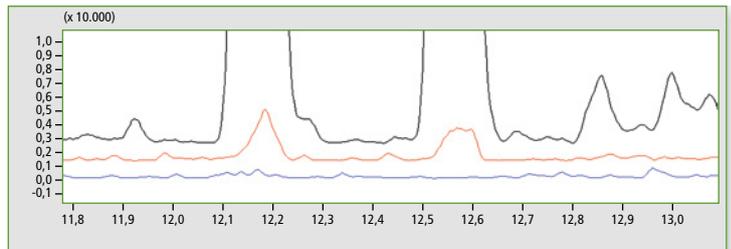


Abbildung 5: Ausschnitt des Vergleichs der Massenspur m/z 112 von 11,8 bis 13 Minuten der Probe A (schwarz), Probe C (rot) und Probe D (blau)

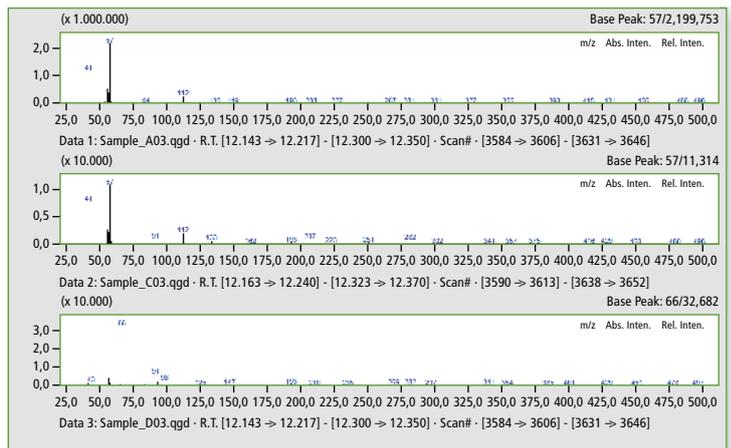


Abbildung 5a: Vergleich der Massenspektren der Peaks bei 12,17 Minuten

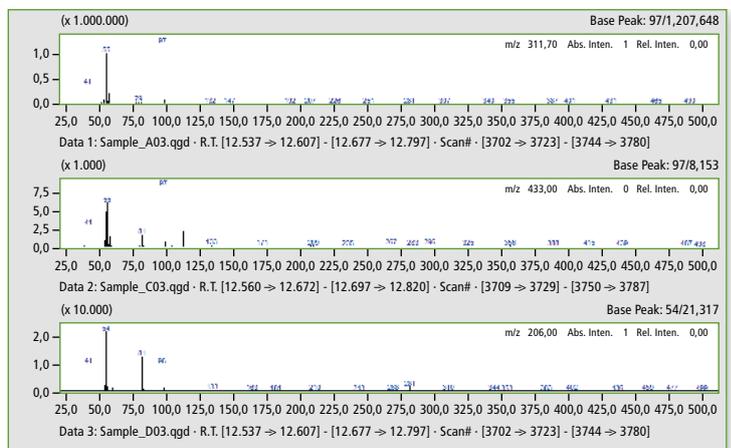
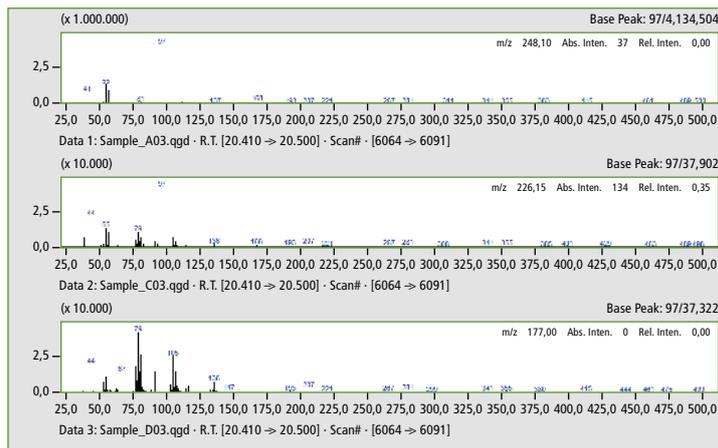
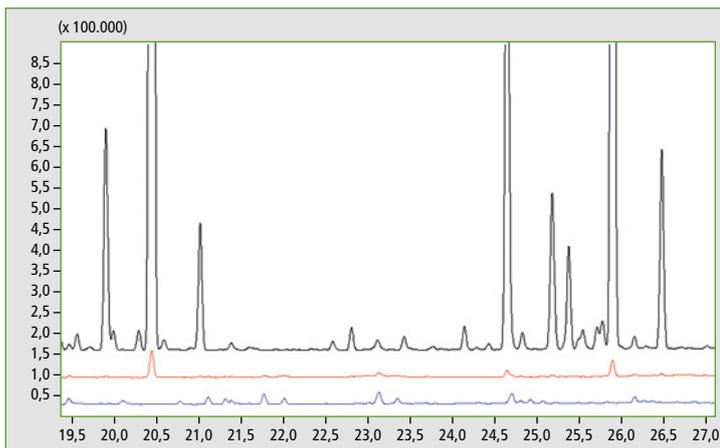


Abbildung 5b: Vergleich der Massenspektren der Peaks bei 12,56 Minuten

die Reproduzierbarkeit der Daten. Diese hängt bei der Pyrolyse unter anderem stark von der Aufheizzeit der Probe ab.

Charakteristisch für einen Ofenpyrolysator ist der vorgeheizte, exakt temperierte Ofen, in den die Probe fällt (free fall) und in einem Bruchteil von Millisekunden erhitzt wird. Die Aufgabe der Probe erfolgt in einem deaktivierten



Edelstahlriegel, der sich schnell und einfach durch Ausglühen reinigen lässt.

Durch die minimale Aufheizzeit kann der Verlust leichtflüchtiger Komponenten verhindert und eine hohe Reproduzierbarkeit erreicht werden. Durch das optimierte Interface zwischen Pyrolysator und Gas-Chromatograph werden Totvolumina und 'Cold spots' und damit schlecht reproduzierbare Peaks vermieden.

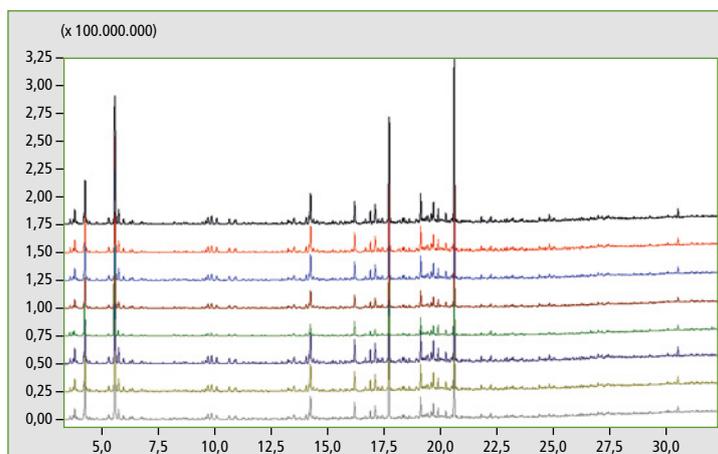
Die Abbildung 7 verdeutlicht in acht aufeinanderfolgenden Messungen eines Styrol-Butadien-Polymerblends die exzellente Reproduzierbarkeit des Pyrolyse-GCMS-Systems. Auf Wunsch kann das System zusätzlich mit einem FID (Flammenionisationsdetektor) ausgerüstet werden. Auch mit diesem Detektor wurden Reproduzierbarkeitsmessungen

des Styrol-Butadien-Polymerblends durchgeführt.

In Tabelle 1 sind einige statistische Details der Auswertung von einem signifikanten Peak (Peak C: Butadien Dimer) aufgelistet. Die Quantifizierung erfolgte über die Area Normalization, oder Area %-Methode, die sehr gute Ergebnisse liefert, auch wenn die einzelnen Proben nicht eingewogen werden konnten. Für die quantitative Auswertung von Pyrolyse-GCMS-Daten wird die Quantifizierung von charakteristischen SIM-Massenspektren (Single Ion Monitoring) mit der Internen Standardmethode empfohlen.

Wertvolle Zeitersparnis durch einen Autosampler

Bei allen hier gezeigten Messungen wurden die Proben mit dem Autosampler für den Pyrolysator



EGA/PY-3030D aufgegeben – er leistet wertvolle Dienste, gerade wenn viele Proben analysiert werden müssen. Das Probenkarussell des Autosamplers kann mit 48 Tiegeln aus Edelstahl bestückt werden und die Programmierung einer Sequenz erfolgt über eine einfache, bedienerfreundliche Oberfläche.

Dabei kann der Ofenpyrolysator EGA/PY-3030D viel mehr leisten, als bei diesem besonderen Anwendungsbeispiel gezeigt wurde. Durch spezielle Probengeber kann zwischen verschiedenen Aufgabetechniken gewählt werden – wie der Double-Shot Technik, der Reaktiven Pyrolyse oder der Bestrahlung der Polymere mit UV-Licht, um Alterungsprozesse zu simulieren. Standardmäßig sind darüber hinaus EGA-Messungen (Evolved Gas Analysis) mit einer extrem kurzen Kapillarsäule ohne stationäre Phase möglich, um unter anderem die optimale Pyrolysetemperatur einer Probe zu bestimmen.

Zusammenfassung

Die Pyrolyse GCMS ist eine moderne, leistungsfähige Methode, um künstliche Polymere und Biopolymere genau zu charakterisieren und zu quantifizieren. Die Einsatzmöglichkeiten sind breit gefächert und reichen von der Kunststoffherstellung und -verarbeitung, Autoindustrie, Papierindustrie, Holzanalytik, über die Analyse von Harzen, Farben, Lacken, Klebstoffen bis zu Anwendungen in der Forensik, Kunst und Archäologie.

ID#1 Präparat Name: C			
Datei	Ret.-Zeit	Fläche	Kon. [%]
FID_Sample_E_repro02.gcd	9,314	1160042	22,115
FID_Sample_E_repro03.gcd	9,314	1313027	21,300
FID_Sample_E_repro05.gcd	9,325	1595818	22,281
FID_Sample_E_repro06.gcd	9,316	1308772	21,753
FID_Sample_E_repro07.gcd	9,314	1534222	21,344
FID_Sample_E_repro08.gcd	9,312	1095007	22,265
FID_Sample_E_repro09.gcd	9,321	1516246	22,459
FID_Sample_E_repro10.gcd	9,315	1318044	21,940
FID_Sample_E_repro11.gcd	9,317	1396971	21,947
FID_Sample_E_repro12.gcd	9,319	1512641	22,112
Durchschnitt	9,317	1375079	21,952
Rel. Standardabweichung (%)	0,040	12.110	1,765
Maximum	9,325	1595818	22,459
Minimum	9,312	1095007	21,300
Standard Deviation	0,004	166521	0,387

Tabelle 1: Statistische Auswertung von Vergleichbarkeitsmessungen (10 Läufe) mit Pyrolyse-FID

Brotzeit

Der große Frühstückstest mit dem Texture Analyzer EZ-Test-X (Teil 2)



Abbildung 1: Texture Analyzer EZ-Test-LX mit ø 50 mm 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.

Brot stellt in der westlichen Welt seit Jahrtausenden ein Grundnah-

rungsmittel dar. Mit einem durchschnittlichen Pro-Kopf-Verbrauch von rund 66 kg Brot/Jahr nimmt Europa eine führende Position im weltweiten Brotkonsum ein. Mit knapp 70 Prozent dominiert Frischbrot die Tiefkühlprodukte, Fast-Food und Dauerbackwaren.

Bäckerei oder Discounter – wer bietet frischere Ware?

Kein Wunder, denn frische Backwaren decken in der Regel den europäischen Frühstückstisch. Je nach Geschmack ob Brot, Brötchen, Baguettes oder Ciabatti, die Hauptsache ist die Frische des Produkts. Neben traditionellen Bäckereien werden auch in immer mehr Discountläden frische Backwaren aus Backautomaten angeboten.

Wie frisch sind diese Backwaren jedoch und gibt es Unterschiede in der Konsistenz und Haltbarkeit? Shimadzu hat dies anhand von einigen Backwaren aus einer zufällig gewählten Bäckerei und einem Discounter getestet.

Der Frische auf der Spur

Hierzu wurden verschiedene Backwaren mit dem Texture-Analyzer EZ-Test-X einem Kompressions-test unterzogen. Dabei simulieren die Druckplatten einem Drucktest mit der flachen Hand. Hierüber wird die Steifigkeit/Bissfestigkeit von Kruste sowie Krume getestet. Die Backwaren wurden dabei einzeln der handelsüblichen Verpackung entnommen und je ein Set eine Stunde nach Kauf sowie nach 24 Stunden und 72 Stunden getestet:

Erwartungsgemäß ist bei nahezu allen Brotsorten eine sehr starke Zunahme der Konsistenz gemessen worden. Dies erklärt sich vor allem durch die Austrocknung der Backwaren in den mitgelieferten Papiertüten. Lediglich bei im Falle des Krustenbrottes vom Discounter konnte nach 24 Stunden La-

gerung ein geringerer Wert gemessen werden.

Da auch beim Krustenbrot von der Bäckerei eine vergleichsweise nur geringe Zunahme zu vermerken war, kann davon ausgegangen werden, dass diese Backwaren in der Krume einen weit höheren Feuchtigkeitsgehalt aufweisen als die Kleinbackwaren. Diese sorgt dafür, dass das Brot sehr viel langsamer austrocknet. Im Falle der Ware des Discounters kam es anscheinend zu einem Aufweichen der Kruste über die 24 Stunden, sodass hier ein Kraftabfall zu verzeichnen war. Allerdings könnte dies auch auf eine zu kurze Backzeit hinweisen, sodass das Brot nicht vollständig durchgebacken war.

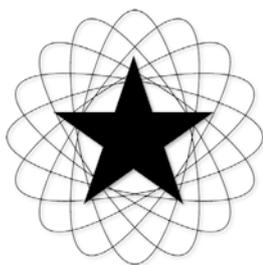
Insgesamt lässt sich vermerken, dass die Produkte vom Discounter und der Bäckerei nach 24 Stunden ähnliche Werte aufwiesen und weiterhin verzehrfähig waren. Signifikante Änderungen konnten erst nach 72 Stunden festgestellt werden. Hier waren allerdings viele Produkte derartig hart geworden, dass sie nicht weiter verzehrfähig waren. Ein weiterer Beweis, warum die Europäer ihre Backwaren gerne täglich frisch genießen ...

Fortsetzung folgt ...*

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

Backware	Discounter (A) – Bäckerei (B)	Max. Druckkraft (N) nach 1 Stunde	Max. Druckkraft (N) nach 24 Stunden	Max. Druckkraft (N) nach 72 Stunden
Croissant	A	5	16	85
	B	4,5	24	82
Ciabatta	A	47	255	700
	B	36	291	305
Weizenbrötchen	A	35	57	160
	B	30	44	80
Mehrkornbrötchen	A	65	142	1.700
	B	100	160	1.900
Baguette	A	50	125	670
	B	47	100	520
Roggenkrustenbrot	A	36	32	125
	B	20	26	90

Tabelle 1: Kompressionsmessungen von Backwaren



The Analytical Scientist – Innovations
Award 2013

Auf den Spuren des Klimawandels

Neuartige Plasmatechnologie bietet neue Detektionsmöglichkeiten

Der Klimawandel aufgrund der globalen Erwärmung vollzieht sich schneller als erwartet [1] – so die eindeutige Warnung im neuesten Bericht des „Intergovernmental Panel on Climate Change“ (IPCC). Ein Grund, effizientere Methoden zu entwickeln, um die Verursacher des Treibhauseffekts, wie zum

Discharge Detektor (BID) kann dieser Ansatz auf ein gas-chromatographisches System mit nur einer Säule und Detektor vereinfacht werden (Tracera-System, Abbildung 1).

Innovative Plasmatechnologie

Der Barrier Ionization Discharge Detektor (BID) ist ein Helium-Ionisations-Detektor basierend auf einer neuartigen Plasma-Technologie. Das Heliumplasma wird innerhalb eines Quarzglasröhrchens erzeugt, das als dielektrische Barriere dient (Abbildung 2). Die zur Erzeugung benutzten Elektroden sind so vor möglicher Kontamination durch Säulenbluten, Probe und dem Plasma selbst geschützt, was die Langzeitstabilität des Detektors erheblich verbessert. Das Licht des Plasmas verfügt über eine Ionisationsenergie von 17,7 eV, womit der BID alle Substanzen außer Helium und Neon erfassen kann. Die ionisierten Substanzen werden schließlich über Elektroden aus einer speziell entwickelten Kovar-Legierung detektiert.

Durch innovative Plasmatechnologie ergibt sich ein sehr empfindliches universelles Detektionssystem, mit bisher unerreichter Langzeitstabilität. Damit schließt der BID eine applikative Lücke zum Flammenionisationsdetektor (FID), dem meistverbreiteten Detektor in der Gas-Chromatographie.

Die Beliebtheit des FID beruht auf der außergewöhnlichen Kombination von Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität. Leider fehlen Permanentgase wie Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid im seinem Detektionsspektrum, weswegen empfindliche Messung von Permanentgasen in Verbindung mit leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen bisher aufwendige GC-Konfigurationen mit mehreren Detektoren benötigen.

Weil der BID bis zu 100-Mal empfindlicher ist als ein Wärmeleitfähigkeitdetektor (TCD) und zwei Mal empfindlicher als ein FID, bietet er eine ideale Lösung für derartige Applikationen, ohne nennenswerte Einbußen bei der



Abbildung 1: GC-2010 Plus with Barrier Ionization Discharge Detektor (BID, Tracera System)

Beispiel Methan (CH_4), Kohlendioxid (CO_2) und Distickstoffmonoxid (Lachgas; N_2O), zu überwachen.

Bisher erforderte diese einfach erscheinende Aufgabe erheblichen analytischen Aufwand. Grund sind die stark variierenden Konzentrationsbereiche dieser Komponenten in der Atmosphäre, welche vom hohen ppm-Bereich für Kohlendioxid reichen, zu ppm- bis ppb-Level für Methan, bis herunter zu Spurenlevel unter 100 ppb für Distickstoffmonoxid. Entsprechend waren bisher komplexe GC-Systeme mit zwei bis drei Detektoren erforderlich, um diesen Ansprüchen zu genügen. Mit dem neuen Barrier Ionization

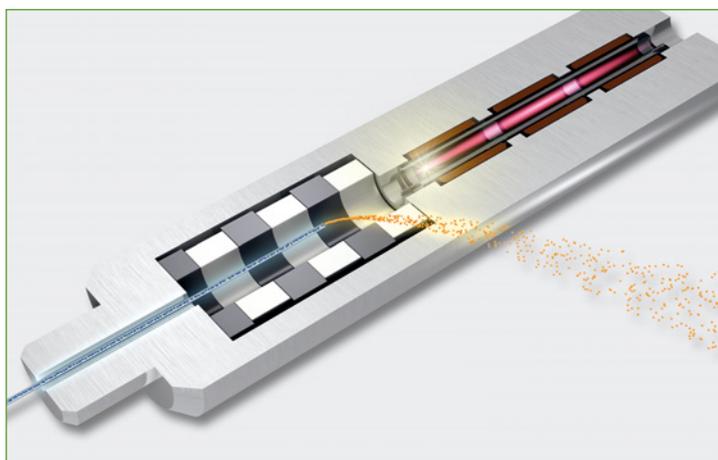


Abbildung 2: Schnittzeichnung durch einen Barrier Ionization Discharge Detektor. In der unteren Hälfte des Detektors erkennt man die Kapillarsäule und Kovar-Elektroden zur Detektion, im oberen Teil die Plasmaerzeugung innerhalb des Quarzglasröhrchens.

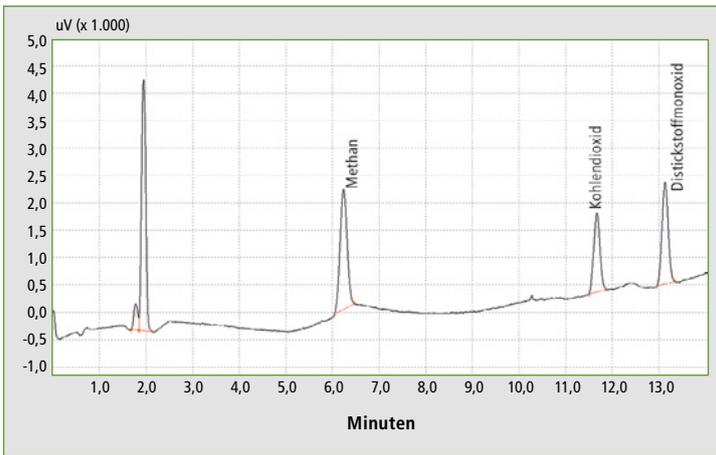


Abbildung 3: Chromatogramm des Standards, 500 ppb Methan, Kohlendioxid und Distickstoffmonoxid in Helium

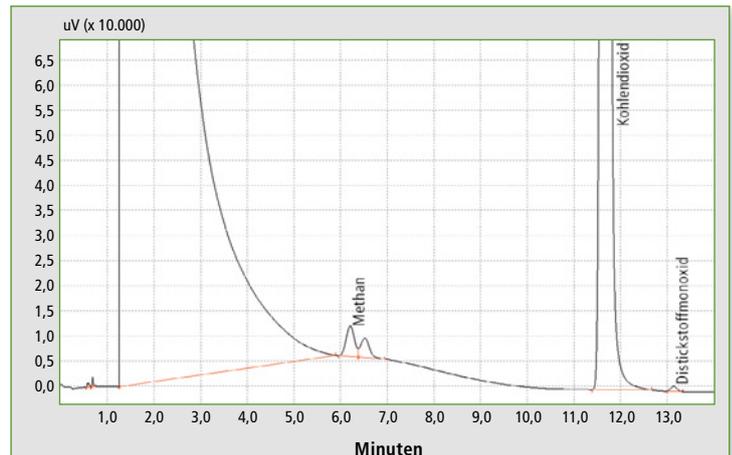


Abbildung 4: Realprobe aus der Umgebungsluft von Duisburg

Präzision oder Langzeitstabilität hinnehmen zu müssen. Auch aus diesem Grund wurde der BID von führenden Europäischen Wissenschaftlern auf Platz 4 der innovativsten Produkte des Jahres 2013 gewählt [2].

schwerer Trennung wurden mit einer 2 m 1/16“ mikrogepackten ShinCarbon ST Säule erreicht. Diese erlaubt Injektionsvolumina von 1.000 µl und damit Nachweisgrenzen deutlich unterhalb von 100 ppb. Probenahme und Injek-

erreicht; je nach Eigenschaften der ShinCarbon ST Säule ist aber auch ein Start bei 40 °C möglich (Temperaturprogramm: 30 °C für fünf Minuten isotherm dann mit einer Rate von 10 °C/min auf 120 °C). Die lange Isotherme bei 30 °C ist notwendig, um Methan hinreichend vom Stickstoff-/Sauerstoff-Signal zu trennen.

Bisher erforderte die empfindliche Messung von Treibhausgasen häufig aufwendige gaschromatographischer Systeme mit Wärmeleitfähigkeit- (TCD), Flammenionisations- (FID) und Elektroneneinfangdetektor (ECD). Durch den Barrier Ionisation Discharge Detektor (BID) kann dies auf ein simples GC-System mit einer Säule und Detektor vereinfacht werden, ohne Einbußen bei der Präzision und Nachweisgrenze hinnehmen zu müssen.

Name	Ret. Zeit	Fläche	Höhe	Rauschen	S/N	DL	Einheit
Methan	6,236	23.251	2.192	57	38	43	ppb
Kohlendioxid	11,67	13.356	1.448	57	25	65	ppb
Distickstoffmonoxid	13,132	16.997	1.857	57	32	51	ppb

Tabelle 1: Auswertung der Standardprobe aus Abbildung 3. Die Nachweisgrenzen (DL) sind auf ein Signal-Rausch-Verhältnis von 3,3 kalkuliert.

Ergebnisse

Für die Kalibration wurden ein Standard, 500 ppb Methan, Kohlendioxid und Distickstoffmonoxid in Helium verwendet (siehe Chromatogramm Abbildung 3). Ungeachtet der niedrigen Standardkonzentration konnte eine Reproduzierbarkeit der Messergebnisse bei einfacher Standardabweichung von 1,1 % für CH₄, 1,4 % für CO₂ und 1,1 % für N₂O ermittelt werden. Basierend auf einem Signal-Rausch-Verhältnis von 3,3 konnte für alle Komponenten eine Nachweisgrenze deutlich unterhalb 100 ppb berechnet werden (Tabelle 1).

Referenzliteratur

- [1] 5th IPCC Report Final Draft (accepted): <http://www.climatechange2013.org/report-review-drafts/>
- [2] The Analytical Scientist, Ausgabe 11, Dezember 2013, The Analytical Scientist Innovation Awards 2013

Name	Ret. Zeit	Fläche	Höhe	Konz.	Einheit
Methan	6,203	77.362	6.144	1.664	ppb
Kohlendioxid	11,664	932.381	1.060.978	371.820	ppb
Distickstoffmonoxid	13,138	8.972	1.010	264	ppb

Tabelle 2: Ergebnisse zur Realprobe aus Abbildung 4

Spurenanalyse von Treibhausgasen

Die chromatographische Abtrennung des Methans vom Sauerstoff und Stickstoff der Umgebungsluft stellt eine Herausforderung dar an die Kapazität jeder Kapillarsäule. Zum Erreichen von Nachweisgrenzen unterhalb 100 ppb ist die Split-Analyse keine gängige Alternative. Bei Direktinjektion von Volumina größer als 500 µl sind PLOT-Säulen (Schichtkapillaren; Porous Layer Open Tubular) mit Innendurchmesser 0,53 mm durch Stickstoff und Sauerstoff häufig überladen, so dass die Trennung vom Methan nicht mehr zufriedenstellend gelingt.

tion wurden über ein VALCO Sechs-Port-Ventil gemacht. Da Leckagen des Ventils im Spurenbereich zu Probenveränderung durch Umgebungsluft führen können, wurde das Ventil mit einem Helium gespülten Rotorgehäuse ausgerüstet.

1.000 µl Probe wurden aus der Probenschleife direkt auf die Säule injiziert. Als Trägergas und zur Gasentladung des BID wurde Helium mit einer Reinheit von 6,0 verwendet. Der Trägergasfluss wurde konstant auf 15 ml/min gehalten, der BID für die Gasentladung mit 80 ml/min Helium versorgt.

Beste Resultate bezüglich Nachweisgrenze und chromatographi-

Beste chromatographische Trennung wurde mit einem Temperaturprogramm beginnend bei 30 °C

Abbildung 4 zeigt das Chromatogramm einer Realprobe aus der Umgebungsluft nahe Duisburg. Methan ist dabei hinreichend von der Matrix Luft abgetrennt, aber auch von einer unbekanntem Substanz, die unmittelbar nach Methan eluiert (Auflösung R=0,92). Gut ist auch die Trennung geringer N₂O-Konzentrationen von einem beinahe 400 ppm großen CO₂-Signal (Auflösung R > 4). Weitere Resultate zur Realprobe finden sich in Tabelle 2.

Weitere Informationen zu diesem Beitrag können Sie gerne über den nebenstehenden QR-Code oder über eine E-Mail an shimadzu-news@shimadzu.eu abrufen.



pH-Effekte der mobilen Phase auf HPLC-Trennungen ionisierbarer Verbindungen

N-Acetylprocainamid, pKa ≈ 8,3

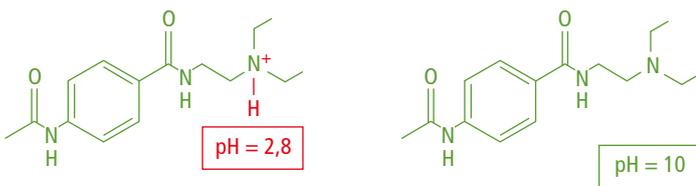


Abbildung 1: Ionisation von N-Acetylprocainamid bei saurem oder basischem pH-Wert

Die pH-Änderung einer mobilen Phase ist ein moderates Mittel, um die Selektivität einer RP-HPLC-Trennung zu beeinflussen. Ionisierbare Verbindungen wie saure, basische oder zwitterionische Analyte zeigen abhängig von ihrem pKa- und dem pH-Wert der mobilen Phase extreme Retentionsverschiebungen. Daher bietet ein großer pH-Bereich des HPLC-Instruments zusätzliche Möglichkeiten eine Trennung zu optimieren, indem er Selektivitätsänderungen bei niedrigem, mittlerem und hohem pH ausschöpft.

Der pH-Wert einer mobilen Phase macht eine Aussage über die Wasserstoffionenkonzentration [H+] in der Lösung. Ein saurer pH < 7 zeigt eine erhöhte [H+]-Konzentration an, wohingegen die Zugabe einer Base zu einem pH > 7 die [H+]-Konzentration verringert und die Ionisation basischer Analyte herabsetzt. Die Abbildungen 1 und 2 geben das an den Beispielen N-Acetylprocainamid und Methylparaben wieder.

Ebenso wie sich der Grad der Ionisation für verschiedene Analyten ändert, wandelt sich auch das Retentionsverhalten in RP-HPLC-Trennungen. Da eine ionisierte Form polarer ist, wird sie in geringerem Ausmaß auf alkylierten, unpolaren stationären Phasen zurückgehalten. Eine pH-Wert-

Methyl Paraben, pKa ≈ 8,4

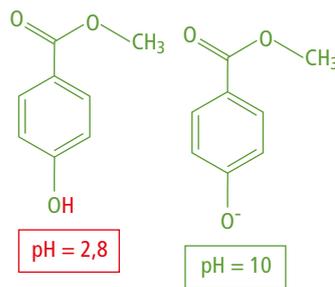


Abbildung 2: Ionisation von Methylparaben bei saurem oder basischem pH-Wert

Verringerung für Säuren unterdrückt die Bildung von Ionen, wobei eine Erhöhung für basische Analyten denselben Effekt zeigt und die Retention eindeutig verzögert, wie das Anwendungsbeispiel in Abbildung 3 zeigt.

Eine Mischung von sieben Pharmazeutika wurde unter sauren oder basischen Bedingungen getrennt. Während die neutralen Analyten keine merkliche Änderung in der Retentionszeit zeigten, wurden die basischen Analyten, nämlich Nizatidine, N-Acetylprocainamid und Reserpin, unter basischen Bedingungen viel länger zurückgehalten. Unter diesen Bedingungen verschob sich Methylparaben durch die Ionisierung der Phenolgruppe nach vorne (Abbildungen 2 und 3).

Ionen-Suppression lässt sich auch einsetzen, um die Peak-Form ioni-

sierbarer Verbindung deutlich zu verbessern, da geladene Analyte Sekundär-Wechselwirkungen mit der stationären Phase unterliegen, was zu starkem Peak-tailing führen kann. Neutrale oder ungeladene Verbindungen werden im Normalfall als scharfe, symmetrische Peaks eluiert. Auf jeden Fall sollte darauf geachtet werden, den pH der mobilen Phase in einem Bereich einzustellen, der etwa zwei pH-Einheiten abseits des Analyt-pKa-Wertes liegt, bei welchem die Verbindung zu 50 % ionisiert ist. Dies kann Doppel-Peaks hervorrufen – verursacht durch unterschiedliches Retentionsverhalten der ionisierten und nicht-ionisierten Form.

Gerät: Nexera X2 UHPLC-System, wide pH version (1 - 14)

Säule: ACE Excel 3 Super C18, 100 x 2,1 mm

Mobile Phase: a) sauer: A: 10 mM HCOONH₄, pH 2,8 in H₂O und B: in MeCN/H₂O (90 : 10 v/v)
b) basisch: A: 0,1 % NH₃, pH ~ 10 in H₂O und B: in MeCN/H₂O (90 : 10 v/v)

Gradient: 3 - 100 % B in 7 min

Gesamtzeit: 11 min

Flussrate: 0,42 ml/min

Temperatur: 40 °C

Injektionsvolumen: 2 µl

Probe: ~ 0,3 mg/ml von jeder Verbindung in MeCN/H₂O (5 : 95)

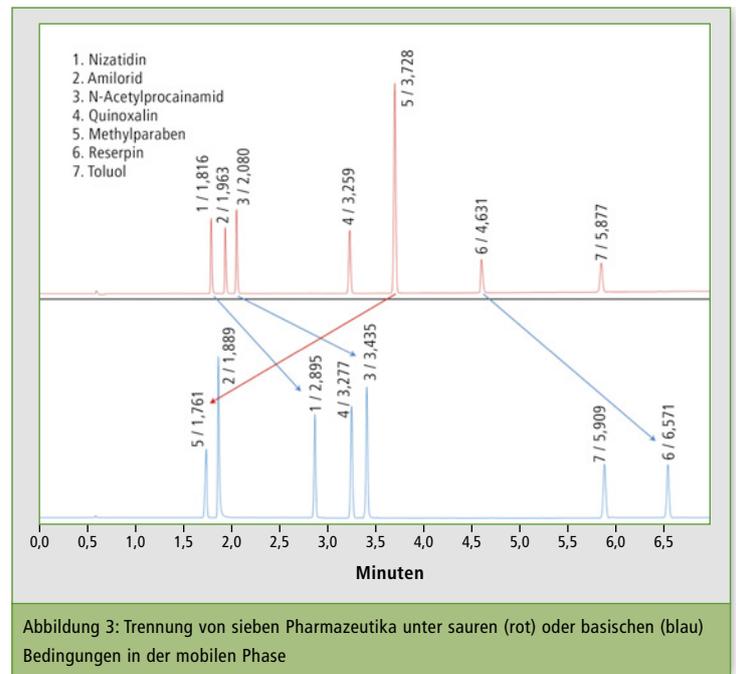


Abbildung 3: Trennung von sieben Pharmazeutika unter sauren (rot) oder basischen (blau) Bedingungen in der mobilen Phase

Maßgeschneiderte Prozess-TOC-Analyse

Der Online TOC-4200 mit vielen Optionen und Kits

O bgleich bei der Überwachung von Abwässern oder bei der Qualitätskontrolle von Reinstwasser – überall dort, wo die organische Fracht in einem Wasser eine übergeordnete Rolle spielt, kommen TOC-Analysen zum Einsatz. Denn der Summenparameter TOC (Total Organic Carbon = gesamter organischer Kohlenstoff) spiegelt die Kohlenstoffkonzentration aus den organischen Verbindungen wider und gilt daher als Maß der Verunreinigung durch organische Komponenten in seiner Matrix.

Doch die unterschiedlichen Anwendungen und Messaufgaben stellen auch unterschiedliche Anforderungen an den Analysator. Manche Wässer enthalten hohe Konzentrationen an organischen Substanzen, andere führen kaum oder nur geringe Mengen TOC. Einige Wässer sind klar, in anderen Partikel, wieder andere enthalten große Mengen an Salzen oder anorganischen Kohlenstoffverbindungen, wie Carbonate oder Hydrogencarbonate.

Prozessanalytik ermöglicht schnelle Reaktion

Oftmals ist es wichtig, die Wässer engmaschig und zeitnah zu kontrollieren. Hier reicht die klassische Laboranalyse nicht aus. Es vergeht manchmal zu viel Zeit bis eine Probe genommen wurde, im Labor erfasst und analysiert wurde und das Ergebnis vorliegt. Für solche Fälle wurde die Prozessanalytik entwickelt. Hier arbeitet ein spezieller Analysator am Rande einer Abwasserleitung oder eines Prozesses, um zyklisch (beispielsweise alle 10 Minuten) Proben zu nehmen, aufzuarbeiten, zu analysieren und auszuwerten. Der Analysator sendet den Analysenwert anschließend automatisch an ein Prozessleitsystem weiter. Jetzt kann der Betrieb zeitnah auf

Veränderungen oder Auffälligkeiten reagieren.

Der TOC ist ein Parameter, der sich einfach und sicher online im Prozess analysieren lässt. Dabei nimmt ein Analysator eine Teilprobe und versetzt diese mit einer Säure. Hierbei werden die anorganischen Kohlenstoffverbindungen zersetzt, wie Carbonate und Hydrogencarbonate. Das entstehende CO₂ wird mit Hilfe eines Spülgases aus der Probe entfernt. Anschließend wird ein Aliquot der Probe auf einen 680 °C heißen Platinkatalysator injiziert. Die organischen Kohlenstoffverbindungen werden zu Kohlendioxid oxidiert und durch das Trägergas zu einem NDIR-Detektor geleitet, der die Menge an entstehenden CO₂ detektiert. Eine einzelne Analyse dauert etwa 3 bis 4 Minuten, so dass der TOC auch in kürzesten Zeitintervallen gemessen werden kann.

Zahlreiche Anwendungen für die Prozess-TOC-Analyse

- Kläranlageneinläufe werden damit überwacht, um zu verhindern, dass eine große organische Fracht die Biologie der Anlage zerstört und damit hohe Kosten verursacht. Um die Arbeitsweise der Kläranlage zu prüfen, wird der Ablauf ebenso untersucht.
- Die organische Fracht in einem Abwasser dient in industriellen Anwendungen oft zur Berechnung der Abwassergebühr. Daher werden oftmals die Abwasserströme online kontrolliert.
- Im Dampf-Wasser-Kreislauf eines Kraftwerkes lässt man das Wasser immer wieder verdampfen und kondensieren. Dabei können sich organische Substanzen anreichern, die die Bauteile der Turbinen schädigen können. Eine Online-Überwachung des Kondensats schützt die Anlagenteile.



Abbildung 1: Der TOC-4200

- In der Kälteperiode werden Flugzeuge vor dem Start mit Enteisungsmitteln behandelt. Dabei entstehen Abwässer mit unter sehr hohen Konzentrationen an organischen Substanzen. Flughäfenbetreiber untersuchen daher ihre Abwasserströme in den Wintermonaten mit Online-TOC-Systemen.
- In manchen Applikationen dient der TOC als Qualitätsparameter.

Edukte oder Produkte werden auf mögliche organische Verunreinigungen untersucht. In kritischen Anwendungen muss dies auch rund um die Uhr kontrolliert werden.

- Um industrielle Prozesse oder Anlagenteile zu kühlen, wird oftmals Wasser aus Fließgewässern genutzt. Anschließend werden diese wieder zurückgeführt. Kaum auszudenken, welche Umwelt-



Abbildung 2: Applikations-Sammlung TOC

schäden entstehen können, wenn Anlagenteile undicht werden und umweltschädliche Substanzen in die Fließgewässer gelangen – ganz abgesehen vom Schaden an den Anlagen und an der Reputation des Unternehmens. Auch hier helfen Online-TOC-Analysatoren,

Umwelt und Unternehmen zu schützen.

Dies sind nur einige Beispiele für die vielen Einsatzgebiete der TOC-Prozess-Analysatoren. Um jeder Applikation gerecht zu werden, benötigt man Systeme, die sich auf

die jeweilige Messaufgabe maßschneidern lassen. Dazu bedarf es vieler spezieller Optionen und Kits.

Universell einzusetzen und anzupassen

Der Shimadzu TOC-4200 ist ein TOC-Prozess-Analysator, der diese Eigenschaften mit sich bringt. Das Universalsystem lässt sich durch das viele Zubehör auf jede Messaufgabe anpassen. Für die Probenahme stehen verschiedene Stationen zur Verfügung. So gibt es Probenehmer mit Homogenisatoren, die partikelhaltige Abwässer homogenisieren, aber auch spezielle Probenahme-Stationen für reines Wasser. Um die Probenahme Station zu reinigen, können verschiedene Systeme, wie eine Säurespülung oder eine Laugenspülung, eingesetzt werden. Probenstromwechsler ermöglichen die Überwachung von bis zu sechs verschiedenen Probenströmen mit einem TOC-4200.

Der Analysator verfügt zudem über eine automatische Verdünnungsfunktion. Diese erhöht nicht nur den ohnehin schon weiten Messbereich, sondern ermöglicht auch die Erstellung von Mehrpunktkalibrationen aus einer Standardlösung.

Prozessanalysatoren müssen weitestgehend autark arbeiten. Der Wartungsaufwand soll so gering wie möglich und die Standzeiten so lang wie möglich sein. Hohe

Salzgehalte in der Probe verringern das Wartungsintervall. Dafür gibt es das speziell entwickelte High-Salt-Kit. Es besteht aus einem Katalysatorrohr besonderer Geometrie und einer besonderen Katalysatormischung, die bis zur 12-fachen Menge an salzhaltiger Probe aufnehmen kann, verglichen mit dem herkömmlichen Katalysator. Zudem kann auch hier die Verdünnungsfunktion helfen, etwa um die Matrixeffekte bei Proben zu verringern. Ein TN-Modul ermöglicht zusätzlich die simultane Bestimmung der gesamten Stickstoffverbindungen.

Kommunikation unterstützt Vielseitigkeit

Die Kommunikationsmöglichkeiten des Analysators sind ebenfalls vielseitig. Neben der herkömmlichen 4-20 mA-Leitung, verfügt der TOC-4200 über eine Modbus-Kommunikation. Hierüber können gleich mehrere Analysatoren über eine Verdrahtung mit der Leitwarte kommunizieren. Eine zusätzliche webbasierte Option ermöglicht die Einsicht in die Ergebnisse und den Status des Analysators von jedem vernetzten Computer.

Man sieht deutlich: Die vielen Optionen und Kits machen den TOC-4200 zu einem universell einsetzbaren Analysator, der sich für jede Messaufgabe rüsten lässt.

Shimadzu live

Wire

07.04. - 11.04.2014
Düsseldorf, Deutschland
www.wire.de

Control

06.05. - 09.05.2014
Stuttgart, Deutschland
www.control-messe.de

Setac

11.05. - 15.05.2014
Basel, Schweiz
www.basel.setac.eu

ISCC

18.05. - 23.05.2014
Riva del Garda, Italien
www.chromaleont.it/iscc

Pyrolysis

19.05. - 23.05.2014
Birmingham, Großbritannien
www.pyro2014.co.uk

EXTECH

25.05. - 28.05.2014
Kreta, Griechenland
www.extech2014.tuc.gr

Nordic Plasma

01.06. - 04.06.2014
Loen, Norwegen
www.nordicplasma.com

EPRW Pesticide

30.06. - 04.07.2014
Dublin, Irland
www.eprw2014.com

IMSC

24.08. - 29.08.2014
Genf, Schweiz
www.imsc2014.ch

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



Shimadzu News & Events



@ShimadzuEurope