

Von einer „Werkstatt“ zum Weltunternehmen

2015 feiert Shimadzu sein 140-jähriges Jubiläum: eine Erfolgsgeschichte

Geheimnisse einer Schweizer Uhr

»In our lab we R.E.A.C.H. the very secrets of matter«

Die unsichtbare Gefahr

Schneller und sensibler Nachweis von Mykotoxinen in Babynahrung mit dem LCMS-8050



APPLIKATION

- »Allein die Dosis macht das Gift«
Neue ICPE-9800 Serie 4
- Tierwelt leidet an Plastikabfällen –
Polymere in Mägen von Eissturmvögeln 6
- Geheimnisse einer Schweizer Uhr –
»In our lab we R.E.A.C.H. the very
secrets of matter« 12
- Weinflaschen im Test – Zerstörungs-
freie Qualitätskontrolle 16
- Kaffee beflügelt nicht nur die
Wissenschaft – Partikelmessung mit
dem SALD-2300 18
- Die unsichtbare Gefahr – Schneller
und sensibler Nachweis von Myko-
toxinen in Babynahrung 20
- Biomassekraftstoff: Lassen Algen die
Räder rollen? – Überwachung von
Algenwachstum 22
- Universalprüfmaschine qualifiziert
elektronische Baugruppen 28
- Empfindlich im Spurenbereich und
doch robust 30

PRODUKTE

- Klein mit großer Leistung – Neues UV-
VIS Spektrophotometer UV-1280 8
- Neuer Meilenstein in der ICP-OES-
Technologie 9
- Blick auf die Molekularebene –
iMScope *TRIO* 10
- Süße Geheimnisse schnell und
einfach analysiert 24
- Mehr Komfort, mehr Optionen –
Neue Funktionen in der TOC-Control-
L-Software 26
- Leistung trifft Design 31
- Erweiterte Analysemöglichkeiten –
Sonderzubehör für UV-3600 Plus 32

AKTUELLES

- Von einer „Werkstatt“ zum
Weltunternehmen 2
- Selen im Blutserum – Atomabsorp-
tions-Spektroskopie für die Spuren-
analytik 14
- Shimadzu-Mitarbeiter engagieren
sich sozial 27



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.



Von einer „Werkstatt“ zum Weltunternehmen

Shimadzu feiert sein 140-jähriges Bestehen

Er war der Sohn eines Herstellers buddhistischer Altäre, und fertigte Physik- und Chemieinstrumente. Er besuchte ein physikalisch-chemisches Forschungsinstitut, wo er zahlreiche Technologien kennenlernte und Fachkompetenzen erwarb. Er war davon überzeugt, dass Japan als ein Land mit wenigen natürlichen Ressourcen eine Führungsposition in der Wissenschaft anstreben sollte. An der Schwelle von der industriellen Revolution zum Zeitalter der Wissenschaft gründete er 1875 sein eigenes Unterneh-

men in Kiyamachi, Kyoto. Sein Name war Genzo Shimadzu.

1877 startete er erfolgreich die erste bemannte Ballonfahrt in Japan. Ein Jahr nach der Entdeckung der Röntgenstrahlen in Deutschland durch Conrad Röntgen nahm Genzo Shimadzu die ersten Röntgenbilder in Japan auf. In den Folgejahren entwickelte er das erste kommerzielle japanische Röntgensystem und begann mit der Produktion von Maschinen für die Materialentwicklung. 1930 wurde Genzo Shimadzu vom Kaiser ausge-

zeichnet – als einer der besten zehn Erfinder Japans.

140 Jahre später, im Jahr 2015, ist Shimadzu weltweit eines der führenden Unternehmen in der instrumentellen Analytik und der bildgebenden Diagnostik. Seine Technologien sind wichtige Werkzeuge zur Qualitätskontrolle von Konsum- und Gebrauchsgütern im Gesundheitswesen, ebenso wie in allen Bereichen des Umwelt- und Konsumentenschutzes. Chromatographie, Spektroskopie, Analysewaagen, Biotechnologie, Mate-



Einige ausgewählte Meilensteine:

- 1896, nur ein Jahr nachdem Dr. Conrad Röntgen die nach ihm benannte Strahlung entdeckt, ist Shimadzu bei der Herstellung von Röntgenbildern erfolgreich
- 1909 entwickelt Shimadzu das erste medizinische Röntgengerät made in Japan. Seither blieb Shimadzu ein Pionier auf diesem Gebiet
- 1934 betritt Shimadzu das Geschäftsfeld der Analytik mit der Entwicklung des ersten Spektrophotometers
- 1936 Produktionsbeginn von Flugzeugausstattung
- 1951 beginnt Shimadzu, die Exportzahlen in die globalen Märkte zu steigern
- 1956 Entwicklung des ersten japanischen Gas-Chromatographen
- 1960 entwickelt Shimadzu ein Vakuumquantometer, eine Anordnung, die als wichtiger Impuls für die Stahlindustrie dient
- 1961 Entwicklung eines ferngesteuerten Röntgenfluoreszenzsystems
- 1968 Gründung des Hauptsitzes für Europa-Aktivitäten in Deutschland
- In den 1970igern weitet Shimadzu seine Verbindungen zu China und den Ländern des mittleren Ostens aus. Exporte nach Singapur, Moskau und andere Märkte folgen
- 1999 Entwicklung des weltweit schnellsten DNA-Sequenzers
- 2002 wird dem Shimadzu-Ingenieur Koichi Tanaka der Nobelpreis für Chemie und der japanische Kulturoorden verliehen
- 2003 Entwicklung des weltweit ersten diagnostischen Bildgebungssystems mit Flachdetektor (Direktkonversion)
- 2010 Entwicklung bahnbrechender UHPLC-, GC- und Spektroskopie-Systeme
- 2012 Einführung der Hochleistungs-GCMS- und -LCMS-Triplequad-Systeme
- 2014 Vorstellung eines revolutionären Bildgebungs-Massenspektrometrie-Systems

rialprüfung und Medizintechnik machen das homogene und doch vielseitige Angebot aus. Zu den vielen industriellen Pionier-technologien und -produkten von Shimadzu gehören auch die herausragenden Arbeiten in der Massenspektrometrie, für die der Shimadzu-Ingenieur Koichi Tanaka 2002 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde.

Shimadzu betreibt in 76 Ländern Produktionsstätten und Distributionszentren und beschäftigt weltweit mehr als 10.000 Mitarbeiter. Seit über 45 Jahren befindet sich der europäische Hauptsitz in Duisburg, Deutschland.

Analysegeräte und -systeme von Shimadzu kommen zum Einsatz in der chemischen, petrochemi-

sehen und pharmazeutischen Industrie, in den Biowissenschaften und -technologien, in der kosmetischen-, Halbleiter- und Lebensmittelindustrie, ebenso wie in der Aromenindustrie.



Forschungsinstitute, privatwirtschaftliche Labore, Behörden und Universitäten vervollständigen die Liste der Kunden. Die Systeme werden bei Routine- und High-End-Anwendungen eingesetzt, in der Prozess- und Qualitätskontrolle ebenso wie in Forschung und Entwicklung.

„Exzellent in Wissenschaft“

Seit 2012 drückt der neue Anspruch „Excellence in Science“ das Selbstverständnis und die Markenphilosophie von Shimadzu aus. Er steht für den wissenschaftlichen

und technologischen Ansatz von Shimadzu, Unternehmen und Forschungseinrichtungen stets mit den modernsten analytischen und diagnostischen Systemen auszustatten, um die Sicherheit von Produkten, Konsumenten und Patienten sicher zu stellen. Zahlreiche Weltneuheiten, die sich inzwischen zu industriellen Standards entwickelt haben, untermauern diesen Anspruch ebenso wie ständig empfindlicher werdende Messtechniken seit 1875.

Die neue „Laboratory World“ von Shimadzu in Duisburg ist ein Beispiel dafür, wie dieses Markenversprechen erfüllt wird. Auf über 1.500 m² sind modernste Test- und Trainingsanlagen für die gesamte Produktwelt von Shimadzu aufgebaut – für Chromatographen, Spektrometer, TOC-Analysatoren, Massenspektrometer und Werkstoffprüfmaschinen.

»Allein die Dosis macht das Gift«

Neue ICPE-9800 Serie – Schnelle und zuverlässige Elementanalytik von Trinkwasser

Trinkwasser ist das wichtigste Lebensmittel überhaupt und in der Tat ein Mittel zum Leben. Für einen Erwachsenen liegt der tägliche Trinkwasserbedarf bei ca. 2-3 Litern pro Tag. Während es in einigen Regionen der Welt leider noch schwerfällt, diese Versorgung sicherzustellen geschweige denn zu gewährleisten, so sieht die Lage in Europa schon sehr gut aus. Daher ist der nächste Schritt, die Qualität dieses Lebensmittels zu ermitteln und gewisse Standards einzuhalten, denn nicht jedes Wasser ist gesund und kann auch als Trinkwasser eingestuft werden.

Ab wann ein Wasser als Trinkwasser gilt oder der Verzehr bedenklich ist, legen die europäischen Staaten durch die Richtlinie 98/83/EG über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch fest. Die hier genannten Prüfkriterien müssen eingehalten werden und in das bestehende nationale Recht übernommen werden. Daher ist zum Beispiel für Deutschland die Trinkwasserverordnung (TVO) ausschlaggebend.

Einige Parameter der Richtlinie 98/83/EG lassen sich sehr einfach prüfen, zum Beispiel die Färbung. Fällt eine Wasserprobe bei diesem Test negativ auf, so ist es bereits als bedenklich einzustufen. Aber auch ein Wasser ohne deutliche Trübung kann dem Menschen schaden.

Elemente im Wasser

Als Naturprodukt enthält Wasser viele Substanzen, etwa organische Verbindungen oder anorganische Inhaltsstoffe. Der Begriff Mineralwasser weist bereits auf einige der Inhaltsstoffe hin – im Wesentlichen auf die Mineralstoffe wie Calcium, Kalium, Magnesium und Natrium. Diese anorganischen Nährstoffe sind essenziell, der Mensch bildet sie nicht selber, und

sie müssen daher zwingend über die Nahrung aufgenommen werden.

Es gibt aber auch viele weitere essenzielle Elemente im Trinkwasser, wie zum Beispiel die Spurenelemente Chrom, Kobalt, Eisen, Kupfer, Mangan, Selen und Zink. Bisher ungewisse Kandidaten wären noch Arsen, Nickel oder Zinn, deren genaue Funktionen als Spurenelemente im menschlichen Körper bisher nicht sicher erforscht sind.

Für all diese Elemente gilt, dass die Konzentration entscheidend ist. Fehlt zum Beispiel das Selen,

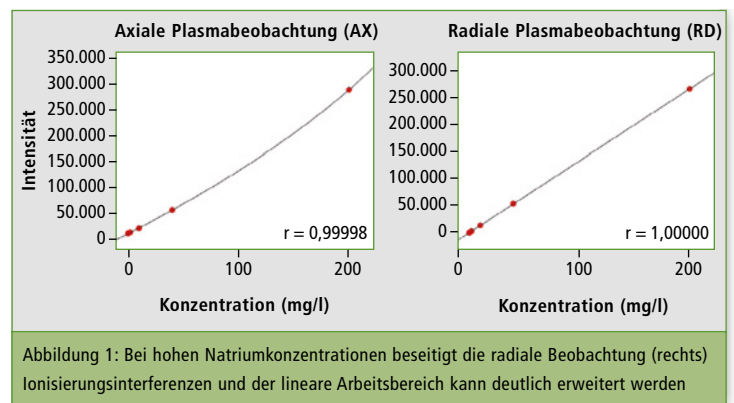
nachkommen. Wird jedoch zu viel Selen aufgenommen, so kommt es zur Vergiftung, der sog. Selenose, die verschiedene Symptome hervorrufen kann: von Müdigkeit über Übelkeit bis hin zu Haar- und Nägelausfall.

Die deutsche Laborfachzeitschrift GIT hat bereits über die Analytik von Selen im Serum mittels Graphitrohrofen-AAS (AA-7000G) berichtet, um festzustellen, ob bereits eine Selenvergiftung vorhanden ist (siehe Artikel auf Seite 14 dieser Ausgabe). Bei dem Thema Trinkwasseranalytik geht es aber darum, durch die Lebensmittelüberwachung eine Überdosierung bereits als Ursache auszuschließen. Für Trinkwasser gilt zum Beispiel, dass maximal 10 µg/l Selen enthalten sein dürfen.

Weitere Elemente in der Grenzwertliste der Richtlinie 98/83/EG sind einige Schwermetalle, etwa Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Quecksilber, Selen, Zink und Zinn. Aus der Aufzählung wird deutlich, dass sich die Einstufungen der Elemente überschneiden. Einige der Schwermetalle werden zu Beginn bereits als ‚essenziell‘ bewertet. Andere hingegen sind eher toxisch einzustufen oder gehören gar beiden Kategorien an. Dies unterstreicht noch einmal: Die Konzentration ist entscheidend!



so führt dies zu einem Mangel, und selenabhängige Enzyme, die in fast allen Organen enthalten sind, können ihrer Funktion nicht



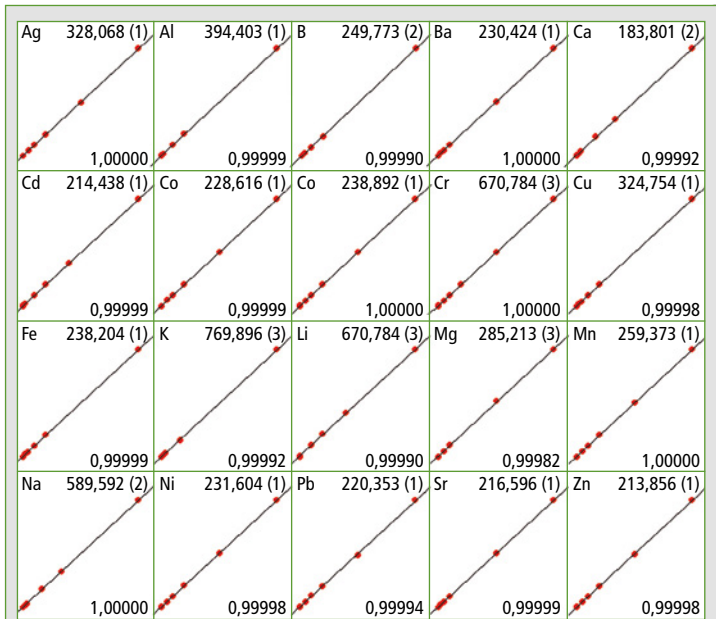


Abbildung 2: In der ICPEsolution Software können alle Kalibrationen auf einem Blick überprüft werden

Trinkwasseranalyse

Mit wenig Aufwand sollen in möglichst kurzer Zeit die in der Richtlinie 98/83/EG aufgeführten Elemente analysiert werden. Diese Elemente sind in Tabelle 1 aufgeführt. Zusätzlich sind hier wichtige Mineralstoffe aufgeführt.

Gerade bei der Bestimmung vieler Elemente spielt die neue ICPE-9800 Serie ihre Vorteile aus, denn sie kann alle Elemente gleichzeitig (simultan) bestimmen. Das ICPE-9810 der Serie ist geeignet, Ultra Spuren der meisten der genannten Elemente zu bestimmen. Mit dem ICPE-9810 wird das Plasma axial betrachtet (AX). Da aber auch höhere ppm-Bereiche, z.B. für Natrium, von Interesse sind, ist es zusätzlich nötig, das Plasma von der Seite zu beobachten (radial, RD). Diese Kombination von axialer und radialer Plasmabeobachtung bietet das ICPE-9820.

Die genaue Auswirkung der axialen und radialen Plasmabeobachtung zeigt das Beispiel Natrium. Die Kalibrationsreihe bis 200 mg/l wird axial (komplettes Plasma) und radial (Plasmaausschnitt, von der Seite) beobachtet. Der Verlauf der Kalibration in der axialen Beobachtung ist dabei nicht linear, denn vor allem bei hohen Konzentrationen der Elemente der ersten Hauptgruppe (Natrium, Kalium)

können so genannte Ionisierungsinterferenzen auftreten. Sie können dank radialer Plasmabeobachtung ausgeblendet werden.

Ergebnisse

Die laut europäischer Richtlinie 98/83/EG geforderten Nachweisgrenzen können mit dem ICPE-9820 erreicht werden. Abbildung 2 zeigt einen Verlauf aller Kalibrationen. In einer Messsequenz wurden zusätzlich zertifizierte Referenzmaterialien als unbekannte Proben gemessen. Dabei handelt es sich um Trinkwasserproben mit bekanntem Gehalt der in Tabelle 1 aufgeführten Elemente. Untersucht wurden drei unterschiedliche Muster (TMDW, trace metals in drinking water) des Unternehmens High Purity Standards aus dem amerikanischen North Charleston, SC.

Die Resultate in Tabelle 2 zeigen, dass die zertifizierten Konzentrationen innerhalb kurzer Zeit mit nur wenig Aufwand wiedergefunden werden. Die Elemente Quecksilber, Arsen, Antimon und Selen können mit Zuschalten des Hydridsystems empfindlich gemessen werden.

Die ICPE-9800 Serie entspricht neuesten Standards und kann auch für viele weitere Analysenfelder verwendet werden, zum Beispiel in der Lebensmittel- oder Arzneimit-

Element ^[1]	Richtlinie 98/83/EG		ICPE-9820		Plasma-beobachtung
	Grenzwert 98/83/EG [µg/l]	Nachweisgrenze [µg/l]	Nachweisgrenze ^[2] [µg/l]		
Al	Aluminium	200	20	2,5	Axial
As	Arsen	10	1	2,0 (0,3*)	Axial
B	Bor	1.000	0,1	1,00	Radial
Ca	Calcium	--	--	90	Radial
Cd	Cadmium	5,0 [3]	0,5 [3]	0,20	Axial
Cr	Chrom	50	5	0,12	Axial
Cu	Kupfer	2.000	0,2	0,60	Axial
Fe	Eisen	200	20	0,45	Axial
Hg	Quecksilber	1	0,2	2,0 (0,10*)	Axial
K	Kalium	--	--	15	Radial
Mg	Magnesium	--	--	18	Radial
Mn	Mangan	50	5	0,15	Axial
Na	Natrium	200.000	20.000	60	Radial
Ni	Nickel	20	2	0,45	Axial
Pb	Blei	10	1	0,90	Axial
Sb	Antimon	5	1,25	1,25 (0,15*)	Axial
Se	Selen	10	1	2,0 (0,13*)	Axial

Tabelle 1: In 98/83/EG gelistete Elemente und deren Grenzwerte sowie die an die Analysengeräte geforderte Nachweisgrenzen. Die angegebenen Nachweisgrenzen des ICPE-9820 beziehen sich auf diese Applikation.

[1] Weitere der über 70 mittels ICPE-9800 Serie bestimmbarer Elemente können in die Analyse eingeschlossen werden.

[2] Bestimmt als 3-fache Standardabweichung einer natürlichen Probe mit geringem Gehalt des Elements. Die Nachweisgrenzen beziehen sich auf die Applikation Trinkwasser und können je nach Linienwahl/Anwendung verbessert werden.

[3] Der Grenzwert in Deutschland liegt nach TVO bei 3,0 µg/l, die Nachweisgrenze bei 0,3 µg/l. [*] Unter Verwendung des Hydridsystems.

	CRM-TMDW ^[1] µg/l	ICPE-9820 µg/l	CRM-TMDW-A ^[1] µg/l	ICPE-9820 µg/l	CRM-TMDW-B ^[1] µg/l	ICPE-9820 µg/l
Al	120	117	125	121	125	124
B	o.A.[1]	--	150	152	150	147
Ca	35.000	35.300	31.000	31.000	31.000	30.900
Cd	10	10	10	10	10	10
Cr	20	20	20	19	20	19
Cu	20	20	20	20	20	19
Fe	100	99	90	90	90	87
K	2.500	2.550	2.500	2.510	2.500	2.570
Mg	9.000	9.000	8.000	8.010	8.000	7.820
Mn	40	39	40	40	40	39
Na	6.000	6.160	2.300	2.240	22.000	22.800
Ni	60	57	60	58	60	57
Pb	40	38	20	20	20	18
Zn	70	68	75	73	75	75

Tabelle 2: Die Wiederfindung der im Referenzmaterial enthaltenen Elemente liegt im Rahmen von 100 ± 5 %

[1] Die zertifizierten Werte sind mit einer Unsicherheit von 0,5-2,0 % angegeben.

[2] o.A. = ohne Angabe.

telindustrie sowie der Petrochemie. Scannen Sie für weitere Informationen einfach den beigefügten QR-Code.

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:
• Applikationsbeispiele



www.shimadzu.de/shimadzu-news-2015

Tierwelt leidet an Plastikabfällen

FTIR-Analyse von Polymeren in Mägen von Eissturmvögeln



Abbildung 1: Dr. J. A. van Franeker im Workshop (2014) beim Sezieren eines Jungvogels, dessen Mageninhalt Abbildung 2 zeigt

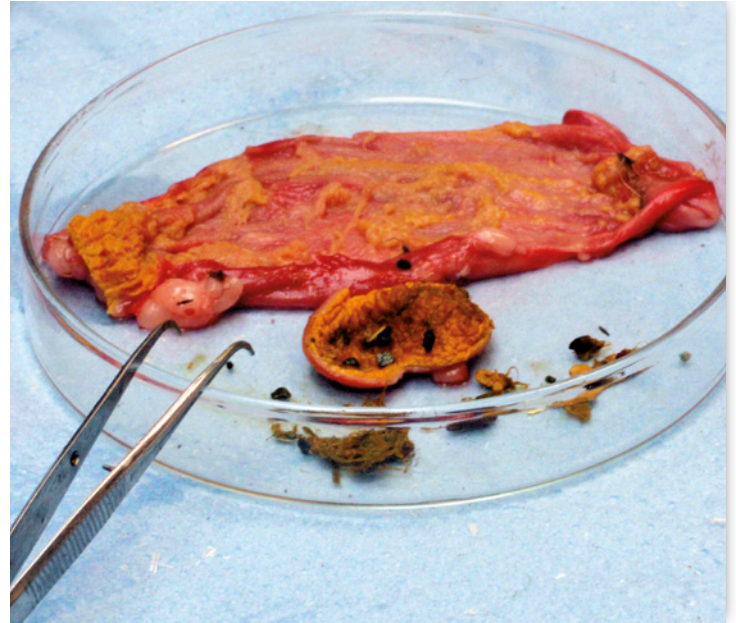


Abbildung 2: Mageninhalt eines Eissturmvogels, viele Polymerpartikel in unterschiedlichsten Größen und Erscheinungsformen. Diese Untersuchung wird von Dr. van Franeker seit Jahren durchgeführt und statistisch erfasst.

Im Herbst 2014 fand auf der niederländischen Insel Texel der „Fulmar Litter Monitoring“ Workshop statt, veranstaltet vom IMARES Institute for Marine Resources & Ecosystem Studies. Der Fokus dieses Workshops liegt auf der Analyse von Mägen toter Eissturmvögel (*Fulmarus glacialis*), die an den Küsten der Nordsee gefunden werden.

Im Rahmen des Workshops lernen die Teilnehmer unter der Anleitung von Dr. Jan. A. van Franeker (Abbildung 1), die Vögel von außen und innen zu begutachten, um zur Kategorisierung der Tiere deren Alter, Geschlecht und andere wichtige Hinweise aufzunehmen.

Nach der Außenbesichtigung wird der Vogel innen untersucht. Für die hier gezeigte Applikation ist der Mageninhalt des Vogels von Interesse. Der Magen eines Eissturmvogels erstreckt sich nahezu über den ganzen Körper, da er ganze Fische zu verdauen hat. Dieser Magen ist in zwei Mägen unterteilt: Proventriculus und

Gizzard. Es findet im großen Proventriculus die Vorverdauung statt und harte Teile werden im Gizzard gemahlen und zur Nahrung gewandelt (Abbildung 2).

Die Nordseeländer haben die Bedrohung durch Kunststoffe lange erkannt, und ihr Ziel ist es, deren Konzentration im Meer so weit zu reduzieren, dass die meisten Eissturmvögel weniger als 0,1 g Plastik im Magen haben (bzw. höchstens 10 % der Vögel mehr als 0,1 g). Diese Werte werden in den fünf Regionen der Anrainerküsten der Nordsee statistisch nicht erreicht (Abbildung 4).

Zwar ernähren sich Eissturmvögel von allem was schwimmt, wie Fische und Tintenfische, jedoch nehmen die Vögel auch Kunststoffabfall auf. Sie verwechseln ihn mit Nahrung, er ist Beiwerk beim Fischen, oder ist eventuell auch im Fisch angereichert. Der Eissturmvogel fischt an der Seewasserfläche bis maximal 2 m Tauchtiefe, wo sich hauptsächlich leichte Polymere wie Polyethylene und Polypropylene finden.

Der Abfall ist in seiner Erscheinung sehr vielfältig, so dass eine optische Kategorisierung eingeführt wurde, zum Beispiel: industriell, angewendet/gebraucht, kein Plastik und Verschmutzung.

Die präzise Statistik für die Eissturmvögel in den Niederlanden von 2009 bis 2013 lautet:

227 Eissturmvögel wurden untersucht, 94 % hatten Plastik in ihren

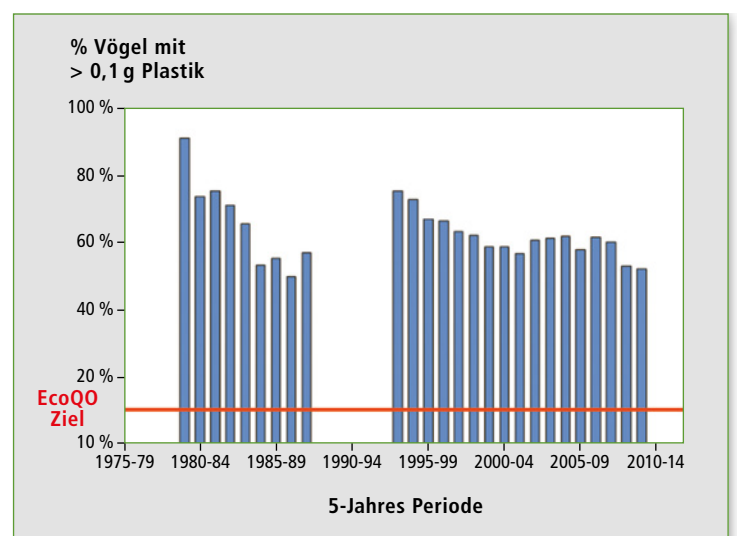


Abbildung 3: Trend-Analyse (5 Jahre zusammengefasst) für das Auftreten von Plastik in den Mägen von Eissturmvögeln in den Niederlanden. Der Trend zeigt ein leichtes Abfallen über die Jahre, ist jedoch noch immer deutlich von den gesteckten Zielen (EcoQO target) entfernt. Das Target ist, dass möglichst die Werte unter 10 % der Vögel sein sollte, die den Grenzwert von 0,1 g Plastik im Magen enthalten.

Mägen. Der Mittelwert von Material pro Magen waren 28 Partikel mit einem Gesamtgewicht von ca. 0,3 g. Der kritische EcoQO-Wert von 0,1 g an Plastik wurde von 52 % der Vögel überschritten [1].

mit einer Einfach-Reflexions-ATR-Einheit (Quest™) aus, kann man die Proben direkt messen. Die Probenvorbereitung ist ein Abtrocknen der Proben mit Papier nach kurzer Reinigung mit

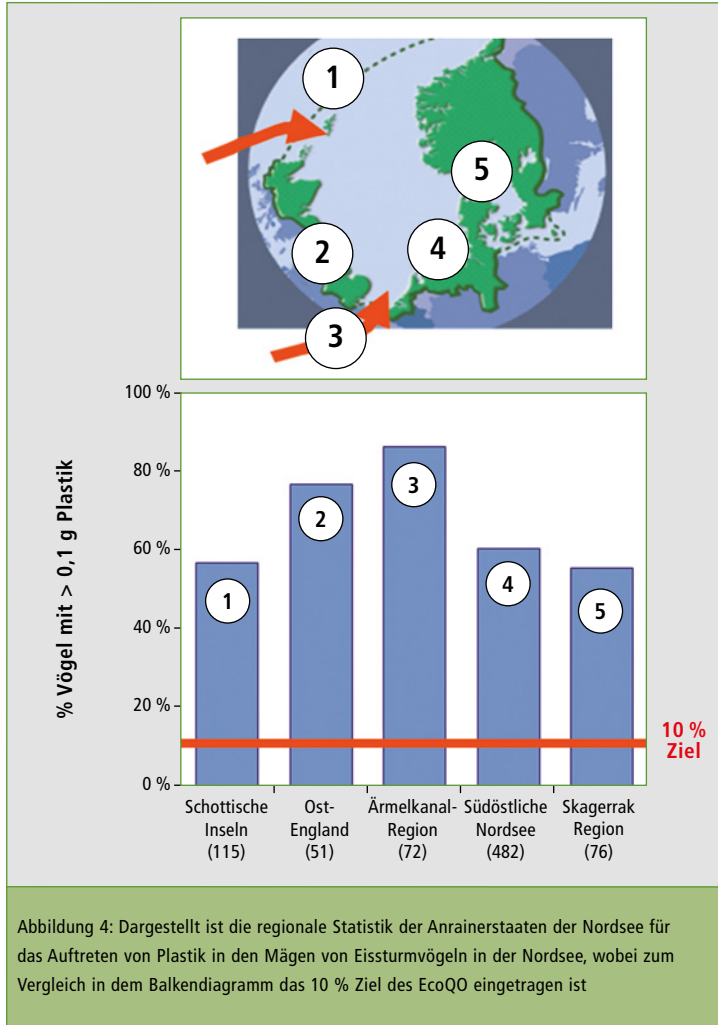


Abbildung 4: Dargestellt ist die regionale Statistik der Anrainerstaaten der Nordsee für das Auftreten von Plastik in den Mägen von Eissturmvögeln in der Nordsee, wobei zum Vergleich in dem Balkendiagramm das 10 % Ziel des EcoQO eingetragen ist

Was bedeutet eigentlich 0,3 g Plastik?

Oberflächlich gesehen, mag das wenig erscheinen – bezogen auf das Körpergewicht eines Eissturmvogels entsprechen 0,3 g Plastik guten 20 g Plastik im Körper eines 70 kg schweren Menschen, also einem Fünftel einer Tafel Schokolade (vergleiche Abbildung 5).

Wozu die FTIR-Messtechnik?

Mit dieser Messtechnik der Infrarotspektroskopie lassen sich alle Arten von Stoffen und deren Erscheinungsformen zerstörungsfrei messen, also auch Plastik aus den Eissturmvogelmägen. Rüstet man das FTIR-Gerät (IRAffinity-1S)



Abbildung 6: FTIR-Spektrum eines dünnen Films, der mit Quest Diamant-Einfach-Reflexionseinheit gemessen wurde



Abbildung 5: Vergleich der Kunststoffmenge in einem Vogelmagen (links, Nordsee Mittelwert) mit dem hochgerechneten Volumen entsprechend der Größe eines Menschen. Für einen 70 kg schweren Menschen sind es über 20 g.

Wasser. Unter dieser Voraussetzung erwartet man ein sauberes Polymer.

Unter der Verwendung einer ATR-Einheit versteht man eine Oberflächenmessung, die in diesem Fall mit ca. 2 µm in die Oberfläche hinein durchgeführt wird. Die Probe wird hierzu auf ein Messfenster aus Diamant gelegt und mit einem Stempel an dieses Fenster angedrückt. Die gemessenen Infrarotspektren helfen bei der Identifizierung der Polymere und dies innerhalb von Sekunden. Die Messdauer und Analyse beträgt eine Minute.

FTIR-ATR ist deshalb eine geeignete Methode, um größere Probenmengen (zum Beispiel auch für Monitoring) zu messen.

Messergebnisse

Ein großes Problem bei der Analyse von natürlichen Feldproben ist die falsche Analyse. Das ist an einem dünnen Stück Folie erklärt.

Das erhaltene Spektrum des Folienstücks wird mit Hilfe einer reinen Polymerbibliothek weiter analysiert. Das Ergebnis der Suche ordnet das Material dem Polyamid (Nylon) zu. Der rein optische Vergleich der Spektrstruktur wie auch das Suchergebnis in der Bibliothek mit einem Treffer bei 700 (gute Übereinstimmung über 900) zeigen deutlich, dass keine gute Übereinstimmung erzielt wurde.

Erweitert man eine Bibliothek um das Know-How um diese Fremdprobe herum, so wird die Trefferquote besser und verlässlicher. Für eine bessere Analytik werden hier viele zusätzliche Fakten benötigt, zum Beispiel: was isst der Vogel, welche Konsistenz hat die Magenflüssigkeit und so weiter.

Um das linke Spektrum (Abbildung 7, Seite 8) besser einsortieren zu können, werden noch zwei andere Referenzspektren (Abbildung 8, Seite 8) benötigt: ▶

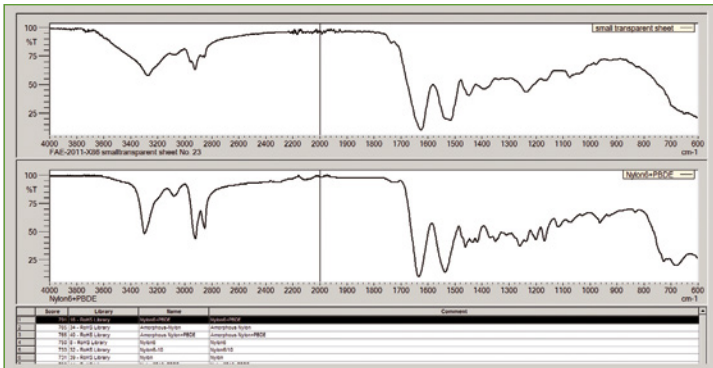


Abbildung 7: Analyse einer dünnen Folie mit Infrarotspektroskopie und die Identifizierung mit einer Bibliothek (Fehlergebnis). Nylon ist nicht das Material.

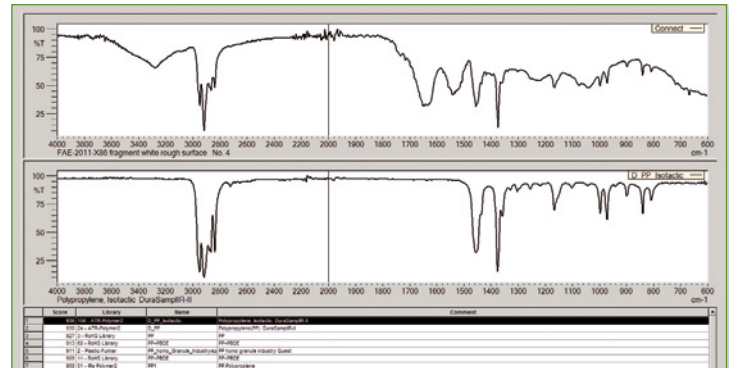


Abbildung 8: Bibliothekssuche von einem Infrarotspektrum gemessen von einem weißen Fragment mit rauer Oberfläche. Hier wird richtig das Polymer Polypropylen gefunden. Die zusätzlichen Banden sind Protein und Fett zuzuordnen.

1. Fischhaut und 2. Fett des Magens. Kombiniert man hier das Fett des Eissturmvogels mit dem Spektrum von Fischhaut, so erhält man das linke Spektrum.

Das zweite Beispiel zeigt ein Fragment mit der Beschreibung „weiß mit rauer Oberfläche.“

Jetzt führt die Bibliothekssuche zu einem korrekten Ergebnis. Polypropylen ist ein Teil des Spektrums. Dazu kommen noch Proteine und kleine Anteile an Fett. Alle drei machen das Spektrum aus. Das Polymer wird mit einer

Treffergenauigkeit von 930 von maximal 1.000 gefunden.

Diskussion der Messergebnisse

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie lassen sich die Stoffe untersuchen, die sich im Eissturmvogel-magen angereicht haben. Durch die eingesetzte Oberflächenanalyse lassen sich die Materialien in einer Schichtdicke von 2 µm bestimmen. Je nach Werdegang des Partikels weist dieser eine gewisse Rauigkeit auf, in die sich Verdauungsflüssigkeiten festsetzen können. Aufgrund der fetten Nahrung

wird in vielen der Proben Fett gefunden, das sich in den Poren der Oberflächen festsetzt. Würde man diese Proben mit Fettentferner waschen, könnte das Infrarotspektrum der gesäuberten Oberfläche wiederum zu einer höheren Trefferrate führen. Mit diesem Wissen lässt sich ein schnelles Screening der Partikel an ungereinigten Oberflächen durchführen.

Die Autoren

Dr. J. A. van Franeker, IMARES Wageningen UR, Albert van Oyen, Carat GmbH, Marion Egelkraut-Holtus, Shimadzu Europa GmbH

Literatur

[1] Fulmar litter EcoQO monitoring in the Netherlands – Update 2012 and 2013, J.A. van Franeker, S. Kühn, E.L. Bravo Rebolledo, A. Meijboom, Report number C122/14, IMARES Wageningen UR

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:

- Dossier – Plastic waste and marine wildlife
- Carat GmbH
- IMARES



www.shimadzu.de/shimadzu-news-2015

Klein mit großer Leistung

Neues UV-VIS Spektrophotometer UV-1280

Organische und wässrige Lösungen, biologische Proben, optische Werkstoffe wie Filter oder Folien und vieles mehr – das neue UV-VIS Spektrophotometer UV-1280 ermöglicht Spektralanalysen in einem weiten Probenbereich. Das kompakte System mit einer spektralen Bandbreite von 5 nm erlaubt Messungen mit hoher Stabilität in einem Wellenlängenbereich von 190 - 1.100 nm.

Das UV-1280 findet auf kleiner Fläche Platz. Es ist einfach zu bedienen über Funktionstasten und den großen LCD-Bildschirm, der



UV-1280

auch die on-board Software anzeigt. Diese Funktionen und Pro-

gramme stehen standardmäßig zur Verfügung:

1. Photometrie
2. Spektrum
3. Quantitative Analyse
4. Kinetik
5. Zeitabhängiges Messen
6. Multikomponenten-Analyse
7. DNA/Protein Quantifizierung.

Darüber hinaus ermöglicht das UV-1280 die Instrumentenvalidierung. Dabei prüft es die Parameter Wellenlängengenauigkeit und -wiederholbarkeit, Streulicht, photometrische Genauigkeit, photome-

trische Wiederholbarkeit, Basislinienabweichung und -stabilität sowie Rauschlevel.

Unterstützt wird das große Applikationsfeld durch umfangreiches Zubehör, das individuell in den Probenraum eingesetzt wird. Über den USB-Anschluss lassen sich Daten direkt in den USB-Speicher kopieren und mit Tabellenkalkulationsprogrammen auswerten. Ein Drucker mit USB-I/F-Schnittstelle kann ebenso direkt an das UV-1280 angeschlossen werden.

Neuer Meilenstein in der ICP-OES-Technologie

ICPE-9800 Spektrometer-Serie senkt Betriebskosten

Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) als Anregungsquelle für optische Emissions-Spektrometer wird seit mehr als 30 Jahren kommerziell genutzt und hat sich in der Elementanalytik zu einem unverzichtbaren Werkzeug der täglichen Routine entwickelt.

Seit der Einführung seines ersten sequenziellen ICP-OES Spektrometers ICPQ-100 im Jahre 1977 ist Shimadzu ein aktiver Treiber technischer Innovationen. So ist zum Beispiel das ICPS-8100 außerordentlich lichtstark und hochauflösend. Die optischen Systeme mit 1-Meter-Monochromatoren haben in dieser Geräteklasse Standards gesetzt. 2005 wurde mit der Einführung des ICPE-9000 ein simultanes System mit Vakuum-Optik und Minitorch vorgestellt. Die neue ICPE-9800 Serie knüpft an diese Erfolgsgeschichte an und setzt einen neuen Meilenstein in der ICP-OES-Gerätetechnik.

Die neuen simultanen Spektrometer aus der ICPE-9800 Serie sind mit einer Vakuum-Hochleistungs-optik ausgestattet und nutzen einen CCD-Detektor (charge coupled device) mit 1.024 x 1.024 Pixel. Dieses System erlaubt die simultane Aufnahme der spektralen Daten im gesamten Wellenlängenbereich von 167 bis 800 nm ohne Ausnahme, das heißt alle Elementinformationen und Wellenlängen sind dem Anwender jederzeit verfügbar, auch ohne Vorselektion.

Hochleistungsoptik

- Die neue Serie beinhaltet zwei Spektrometer
- das ICPE-9810 mit vertikaler Position der Minitorch und axialer Plasmabeobachtung für höchste Empfindlichkeit
 - das ICPE-9820 ebenfalls mit



ICPE-9820

vertikaler Position der Minitorch aber axialer und radialer Plasmabeobachtung.

Damit erlaubt das ICPE-9820 die Analyse von Proben mit niedrigen Konzentrationen (axial) und hohen Konzentrationen (radial) in einer einzigen Sequenz.

Die intelligente Software ICPE-solution ermöglicht die automatische Optimierung der Wellenlängen sowie Korrektur von Interferenzen. Assistenten-Funktionen helfen, die Methoden zu entwickeln und die Resultate zu beurteilen.

Minimale Betriebskosten

Bei der neuen ICPE-9800 Serie wurde neben der hohen Leistungs-

fähigkeit besonderer Wert auf minimale Betriebskosten gelegt. So reduziert sich beispielsweise der Argon-Verbrauch durch die Minitorch-Technik auf 10 l/min. Die Vakuum-Optik kann komplett auf das bei vielen Spektrometern übliche Spülen des optischen Tanks mit Argon oder Stickstoff verzichten.

Darüber hinaus ermöglicht ein Energiespar-Modus (Eco Mode) die weitere Reduzierung des Argon- und Energieverbrauchs im Standby-Betrieb zwischen den Messungen. Ein weiteres Sparpotenzial ergibt sich bei der Verwendung von Argon mit einer Reinheit von 99,95 % anstelle von üblicherweise 99,999 %, das erforderlich ist, wenn die Optik gespült werden muss. Auf diese Art

und Weise lassen sich bis zu 20.000,- Euro innerhalb einer dreijährigen Betriebszeit einsparen.

Das Zubehörprogramm beinhaltet ein breites Sortiment aus pneumatischen Zerstäubern, Zerstäuberkammern und Ultraschallzerstäuber für unterschiedliches Probenmaterial. Die Kombination mit automatischen Probenwechslern wie ASC-9800 oder ASX-520 erlaubt die vollautomatische Multi-element-Analytik. Unter Einsatz des Probeneintrags-Systems ASXPress PLUS lassen sich Messzeiten von unter einer Minute für höchsten Probendurchsatz realisieren.

Blick auf die Molekularebene

iMScope *TRIO* mit revolutionärer Technik



iMScope *TRIO* – Imaging Mass Microscope

In den letzten Jahren wurde der bildgebende Massenspektrometrie (imaging MS) durch verschiedenste Anwendungen vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt. Diese noch recht junge Weiterentwicklung in der Massenspektrometrie erlaubt neben der Identifizierung zusätzlich auch eine räumliche Zuordnung der Analyten. Dazu wird die Probe – beispielsweise ein Gewebeschnitt – an festgelegten Stellen in einem Raster massenspektrometrisch analysiert. Die Massenspektren der einzelnen Punkte werden anschließend von einer Software zu einem Bild (MS Bild) zusammengefügt, welches die Verteilung einzelner Substanzen in der Probe darstellt. Man erhält also die Verteilung bestimmter Substanzen in

der Probe und kann das Auftreten bestimmter Moleküle an bestimmten Orten mit morphologischen Auffälligkeiten vergleichen.

Mit dem iMScope *TRIO* bietet Shimadzu ein weltweit einzigartiges Gerät für die bildgebende Massenspektrometrie an. Das iMScope vereint ein optisches Mikroskop und ein hochauflösendes Massenspektrometer in einem einzigen Gerät. Hiermit ist es möglich, das MS Bild direkt mit der mikroskopischen Aufnahme zu vergleichen. Substanzen aus Proben, die mikroskopisch untersucht wurden, können nicht nur direkt identifiziert werden, sondern auch ihre räumliche Verteilung in einem Gewebe ermittelt werden.

Weltbeste Ortsauflösung

Das optische Mikroskop ist in der Lage, Auflicht- und Durchlichtaufnahmen sowie Fluoreszenzaufnahmen mit optional bis zu fünf verschiedenen Wellenlängen

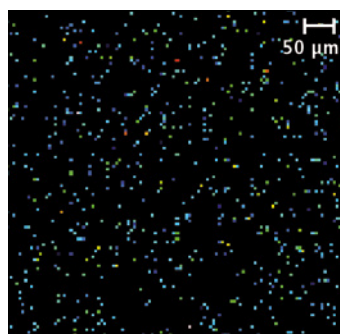


Abbildung 1a: MS/MS-Bild von Quercetin (m/z 269,2 \rightarrow 224,97)

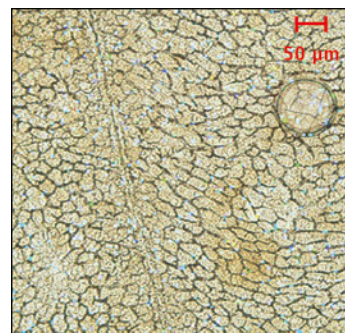


Abbildung 1b: Überlagerung des MS/MS-Bilds mit der optischen Aufnahme

zu akquirieren. Die Ionisierung der Analyten erfolgt mittels MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation) bei atmosphärischem Druck. Der dafür verwendete Festkörperlaser kann die Proben mit einem variablen Durchschnitt von 5 bis 200 μm abrastern. Die maximale Auflösung der MS-Bilder beträgt daher mit 5 μm weltweit die beste Ortsauflösung, die aktuell erreicht werden kann.

Anschließend werden die ionisierten Moleküle im integrierten Ionenfallen-Time-of-Flight (IT-TOF)-Massenspektrometer analysiert. Das hochauflösende Massenspektrometer ist in der Lage, auch MSn-Analysen durchzuführen, wodurch neben der Identifizierung auch die Strukturaufklärung der Zielanalyten ermöglicht wird. Des Weiteren kann durch MS/MS-Analyse die Sensitivität durch ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis verbessert werden.

Mit einer Aufnahmezeit von sechs Bildern pro Sekunde können MS-Bilder schnell aufgenommen werden; so dauert die Aufnahme mit 250 x 250 Pixeln (62.500 Pixel) weniger als drei Stunden. Die Möglichkeit die MALDI-Quelle gegen eine ESI (Electrospray Ionisation)-Quelle zu tauschen, macht die Anwendung des Systems noch flexibler, und das Massenspektrometer kann auch zur Analyse von flüssigen Proben verwendet werden.

Große Anwendungsbreite

Mögliche Einsatzgebiete sind breitgefächert und umfassen beispielsweise die Analyse von Biomarkern, Wirkstoffen und deren

Metaboliten in Geweben, Verteilung von Inhaltsstoffen in Nahrungsmitteln und Pflanzen oder auch die Analyse von Mikrodefekten oder geringsten Kontaminationen in synthetischen Materialien. Generell kommt das iMScope TRIO in der innovativen Forschung und Entwicklung zum Einsatz.

Folgendes Beispiel zeigt, welchen zusätzlichen Informationsgewinn der Vergleich des optischen Bildes mit dem MS-Bild aufweist. Untersucht wurde hier ein Schnitt durch die Leber einer Ratte, die mit Quercetin behandelt wurde. Das MS-Bild (Abb. 1a) alleine zeigt eine scheinbar zufällige, gleichmäßige Verteilung des Quercetins über die gesamte Probe. Nach der Überlagerung mit der Mikroskopaufnahme (Abb. 1b) lässt sich schon eine Korrelation zwischen der Lokalisation des Moleküls und den Strukturen innerhalb des

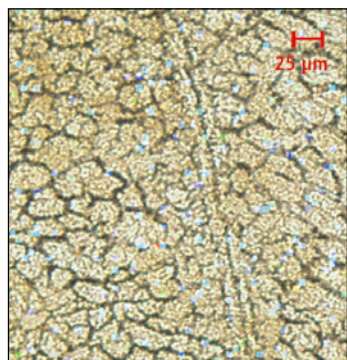


Abbildung 2: Durch die Vergrößerung des überlagerten Bildes erkennt man, dass Quercetin im Interzellularraum und nicht in den Zellen lokalisiert ist

untersuchten Lebergewebes erkennen. Auf der Vergrößerung des überlagerten Bildes (Abb. 2) sieht man nun eindeutig, dass alle detektierten Quercetin-Moleküle ausschließlich zwischen den Zellen oder an den Zellwänden lokalisiert sind und nicht im Zellinneren.

Die Verwendung eines größeren Laserstrahldurchmessers hätte dazu geführt, dass die räumlichen Informationen über die Lokalisierung des Quercetins im Zellverbund verloren gegangen wären. Eine präzise Zuordnung zum Intrazellularraum beziehungsweise den Zellmembranen wäre nicht mehr möglich gewesen.

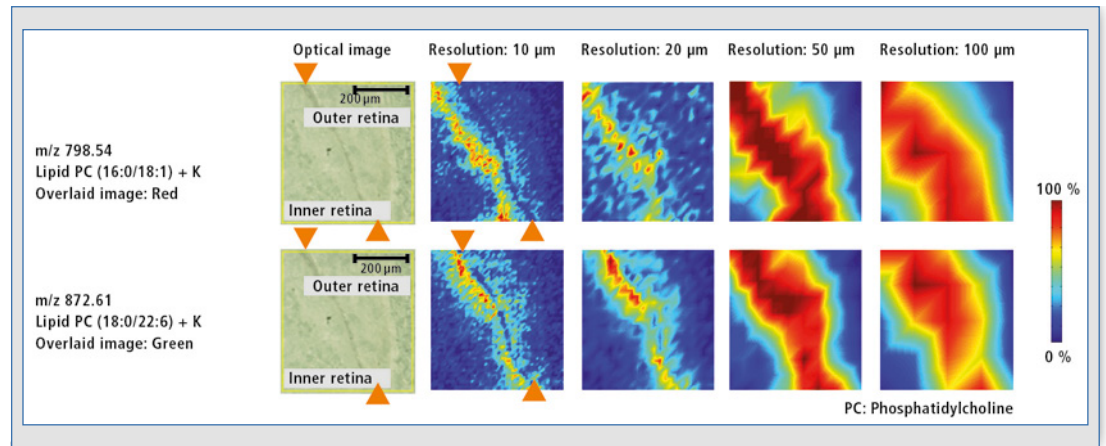


Abbildung 3: Mikroskopaufnahme der Retina sowie MS-Bilder für zwei verschiedene Lipide bei Auflösungen von je 10 μm, 20 μm, 50 μm und 100 μm

Applikationsabhängige Wahl der Auflösung

Je nach Untersuchungsobjekt ist eine mittlere oder hohe Ortsauflösung erforderlich. Um die Lokalisierung innerhalb größerer Gewebestrukturen zu untersuchen reicht eine mittlere Auflösung, während die Lokalisierung auf zellulärer Ebene eine möglichst hohe Auflösung notwendig macht. Dies kann verwendet werden, um die Verteilung von Medikamenten in Mikrostrukturen oder auch die Akkumulation ihrer Metabolite herauszufinden.

Für die Untersuchung verschiedener Lipide, die in der Netzhaut (Retina) des Auges vorkommen,

lösungen aufgenommen (10 μm, 20 μm, 50 μm und 100 μm). Nur bei einer Auflösung von mindestens 10 μm ist der Umriss des retinalen Pigmentepithels zu erkennen, der bei geringeren Auflösungen verloren geht.

Software für Datenaufnahme und -analyse

Die eigens für das iMScope TRIO entwickelte Software „Imaging MS solution“ wird für die Datenaufnahme wie auch für die Datenanalyse verwendet. Sie ermöglicht das Übereinanderlegen mehrerer MS-Bilder (Abb. 4). Die hohe Auflösung der MS-Bilder erlaubt die exakte Zuordnung der drei untersuchten Lipide. Während PC

Analysis (HCA), Region of Interest Analysis (ROI) und Principal Component Analysis (PCA) zur Verfügung.

Matrixbeschichtung ohne Delokalisation

Um MS-Bilder mit maximaler räumlicher Auflösung zu erhalten, ist neben der herausragenden Leistung des Massenspektrometers auch die Probenvorbereitung essenziell. Die für die Ionisierung notwendige Matrix wird konventionell in Flüssigkeit gelöst und auf die Probe gesprüht oder gespotet. Dabei besteht stets die Gefahr, dass sich Zielanalyten in dieser Flüssigkeit lösen und innerhalb der Probe diffundieren. Dies führt dazu, dass trotz Geräten, die mit hoher Ortsauflösung analysieren können, die Probe eine so hohe Auflösung gar nicht mehr hergibt.

Shimadzu bietet daher mit dem iMLayer ein Gerät zur Matrixbeschichtung an, mit dem dieser Effekt nicht auftreten kann. Die Matrix wird hierbei durch ein Sublimationsverfahren aufgebracht, wodurch eine dünne Schicht sehr kleiner Matrixkristalle aufgetragen wird und eine Delokalisierung der Analyten nicht auftreten kann. In Kombination mit dem iMLayer bietet das iMScope eine einzigartige Komplettlösung für die Probenvorbereitung, Aufnahme optischer und MS-Bilder mit der weltweit besten Ortsauflösung und deren Überlagerung sowie der (statistischen) Auswertung der Daten mittels imaging MS solution software.

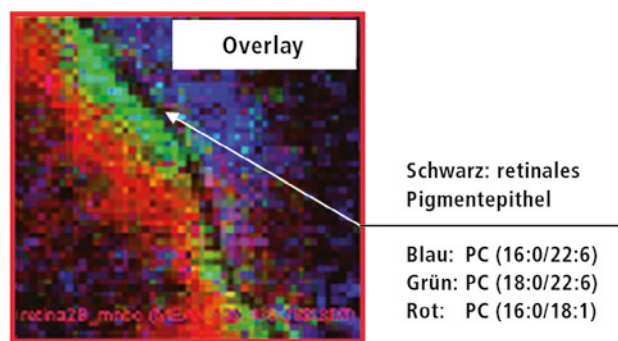


Abbildung 4: Überlagerung der MS Bilder von drei verschiedenen Lipiden der Retina

wurde daher eine hohe Auflösung von 10 μm gewählt. Auf der mikroskopischen Aufnahme (Abb. 3) ist als dunkles Band das retinale Pigmentepithel zu erkennen, das die innere und äußere Retina voneinander trennt. MS-Bilder (Abb. 3) von zwei verschiedenen Lipiden ($m/z = 798,54$ und $m/z = 872,61$) wurden in mehreren Auf-

(Phosphatidylcholin, 16:0/22:6) ausschließlich in der äußeren Retina vorkommen, kann man PC (18:0/22:6) direkt anschließend an das retinale Pigmentepithel in der inneren Retina und PC (16:0/18:1) noch weiter im inneren Bereich der Retina finden. Als weitere Tools zur statistischen Datenanalyse stehen Hierarchical Cluster



Geheimnisse einer Schweizer Uhr

»In our lab we R.E.A.C.H. the very secrets of matter«

Die Stadt La Chaux-de-Fonds im Hochjura in der französischen Schweiz gehört zu den bekanntesten Uhrenstädten des Landes. Obwohl die größte Ansiedlung in der Region, hat sich La Chaux-de-Fonds einen ländlichen Charakter bewahren können. Ihre Architektur, Bebauung und die zahlreichen Jugendstilbauten haben dazu beigetragen, dass die Stadt 2009 zum UNESCO-Welterbe erklärt wurde.

La Chaux-de-Fonds ist auch Heimat des Unternehmens Metallo-Tests, das sich als unabhängiges Labor und akkreditierte Schweizer Prüfstelle auf Material- und Elementtests für die Uhrenindustrie konzentriert. Neben diesem Kerngeschäft bedient Metallo-Tests auch die Bereiche Medizintechnik, Mikroelektronik, Fernsprechwesen, Schreibgeräte, Le-



Abbildung 1: Nexera UHPLC-System mit Photodiodenarray-Detektor

derwaren und Accessoires, Brillenerzeugnisse, Spielzeug, Verpackungsmaterial, Automobil- und Umweltwesen.

Seit über 30 Jahren auf Expansionskurs, zeigt Metallo-Tests am Beispiel einer Armbanduhr seine Kernkompetenzen: die umfassende chemische Analytik mit modernster Ausstattung, die die Regularien, Gesetze und Standards des Markts erfüllt.

Biokompatibilität und REACH-Einklang einer Armbanduhr

Die europäische Chemikalienverordnung REACH (Registration Evaluation Authorization of Chemicals) betrifft alle Chemikalien, die in Europa hergestellt oder nach Europa importiert werden. Chemische Substanzen müssen registriert und ihr Gesundheitsrisiko bewertet werden. Karzinogene, hormonaktive Stoffe oder organische Schadstoffe können eingeschränkt werden (SVHC =

Substances of Very High Concern).

Eine Uhr enthält viele Elemente, die die Biokompatibilitätskriterien erfüllen müssen, um Allergien des Verbrauchers zu verhindern und dadurch rechtliche Probleme, die sich aus nationalen Gesetzen des Landes, in dem die Uhr verkauft wurde, ergeben könnten. Beispielsweise lassen sich Uhrarmbänder aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien wie Leder, Gummi oder Stahl herstellen, wobei jeweils verschiedene Einschränkungen für einzelne Inhaltsstoffe gelten.

Lederarmband – Chrom VI

Die meisten Lederarmbänder sind mit Chromsalzen (III) gegerbt. Eine unzureichende Überwachung

des Gerbungsprozesses kann eine Oxidation von Cr III zu Cr VI zur Folge haben, und letzteres ist karzinogen und mutagen. Für Lederprodukte, die die Haut berühren, gilt daher in Europa ein Grenzwert von 3 mg/kg [1].

Bei der Analyse wird eine Extraktion nach ISO 17075 durchgeführt. Nach Entfärbung der Extraktionslösung mit einem Durchlauf durch eine C-18-Kartusche, wird ein Reagenz zugefügt, das mit Cr VI einen rosa Komplex bildet. Eine Messung bei 540 nm erlaubt die Bestimmung des Gehalts an Cr VI. Diese Analyse wird mit einem kompakten, universellen UV-2600 Spektrophotometer durchgeführt, das sich für verschiedenste Anwendungen einsetzen, leicht erweitern und so den jeweiligen Messvorgaben anpassen lässt.

Formaldehyd

Lederbänder werden zumeist veredelt, was sie widerstandsfähiger gegenüber Umwelteinflüssen wie Schweiß, Feuchtigkeit und Kosmetika macht. Verfahren, um die Belastbarkeit von Lederarmbändern zu verbessern, können Formaldehyd enthalten, das Reizungen verursachen kann und als Karzinogen eingestuft wird. Es ist in vielen Ländern auf 75 mg/kg begrenzt [2]. Eine Extraktion wird gemäß ISO 17226-1 durchgeführt und die Analyse erfolgt auf einem Nexera UHPLC System mit Photodiodenarray-Detektor bei 360 nm.

Kurzkettige Chlorparaffine SCCP (Short Chain Chlorinated Paraffins)

In den vorgenannten Ledererzeugnissen wird auch nach kurzkettigen SCCP-Paraffinen in Übereinstimmung mit dem ISO/DIS Standard 18219 gesucht. Diese Wachse entstammen im Allgemeinen der eingesetzten Fettbehandlung, die das Leder vor dem Austrocknen schützen soll. Der Einsatz von SCCP ist in Europa verboten, da sie die Umwelt verschmutzen [3]. SCCPs lassen sich auch in Kunststoffen oder Gummi finden, wo sie als Flammschutzmittel dienen. Nach der Extraktion werden sie in einem GCMS-

QP2010-Gas-Chromatographen/Massenspektrometer analysiert, dessen NCI-Detektor die Empfindlichkeit erhöht.

Kunststoff- und Gummibänder

Armbänder aus Gummi oder Kunststoffen können unterschiedlicher Natur sein (FKM, HNBR, NBR, PVC, Silikon, etc.). Die Analyse mit einem FTIR-Spektrometer IR Prestige-21 von Shimadzu mit einer ATR-Zelle ermöglicht es, schnell die Art des Polymers zu bestimmen. Diese Analyse überprüft auch die Abwesenheit des Polymerabbaus nach einer Alterung etwa durch Ozon, Sonnenlicht, Hitze und Feuchtigkeit, Körperschweiß oder Ausdünstungen.

Kunststoffe

Bei Gummi oder Kunststoff besteht ein potenzielles Risiko, dass Weichmacher vorhanden sind, wie zum Beispiel beschränkt einsetzbare Phthalate. Einige Phthalate sind genehmigungspflichtig [4], da sie als „hormonaktive Stoffe“ klassifiziert werden. Einer der am meisten verwendeten eingeschränk-

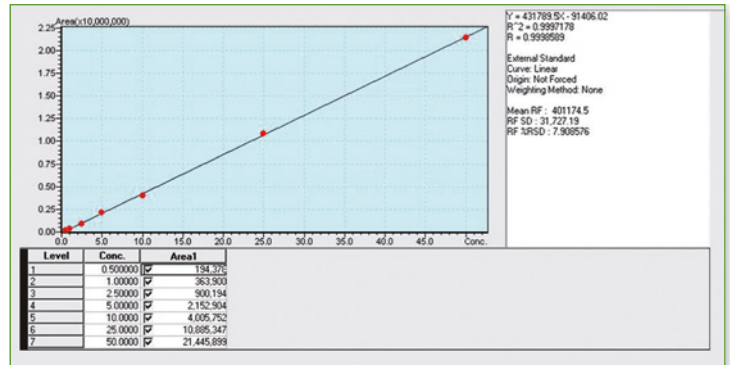


Abbildung 2: Eichkurve von DEHP-Weichmacher DEHP-(Di-[2-Ethylhexyl] Phthalat) mit einem GCMS-QP2010

ten Weichmacher ist DEHP (Di-[2-ethylhexyl] Phthalat, CAS No. 117-81-7). Phthalate werden gemäß EN 15777 oder ISO 16181 extrahiert. Sie lassen sich mit einem GCMS-QP2010 mit EI-Detektor messen.

Metalle

Wo metallische Bauelemente die Nickel enthalten, wie der Edelstahl AISI 316L als Gehäuse oder Verschluss, mit der Haut in Kontakt kommen, wird ein Nickelfreisetzungstest erforderlich. Nickelallergien betreffen immerhin nahezu 13 % der Bevölkerung, zumeist

Frauen. Vor dem Verkauf werden die Teile, die in direktem und länger andauerndem Kontakt mit der Haut stehen, nach EN 1811 geprüft. Ihre Nickelfreisetzung muss in Übereinstimmung mit REACH stehen [5]. Die Testkomponenten der Uhr werden für eine Woche in eine künstliche Schweißlösung eingelegt, deren Gehalt an freigesetztem Nickel anschließend mit einem ICPE-9000 induktiv gekoppeltem Plasma-Atom-Emissionsspektrometer bei den empfindlichsten Nickel-Wellenlängen 221,6 und 231,6 nm gemessen wird.

Autor

Dr. Sandra Wermeille
Metallo-Tests SA
La Chaux-de-Fonds, Schweiz
www.metallo-tests.ch

Rechtliche Verweise:

- [1] LBFG Deutschland und REACH, Annex XVII
- [2] Japanese Law 112 und GB 20400/2006 China
- [3] Reg. (EC) No. 850/2004 (Act on Persistent Organic Pollutants)
- [4] REACH, Annex XIV und List of SVHC (Substances of Very High Concern)
- [5] REACH Annex XVII, Entry No. 27

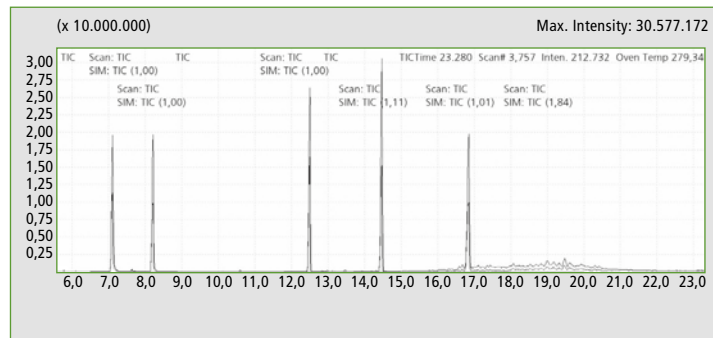


Abbildung 3: GCMS-Chromatogramm einer Phthalat-Mischung (DiBP, DBP, BBP, DEHP, DnOP, DiNP/DiDP)

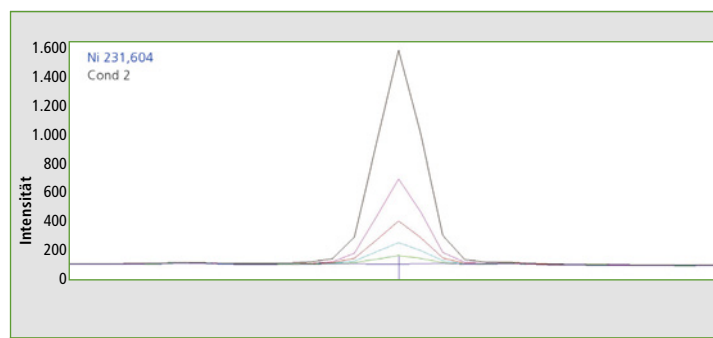


Abbildung 4: ICP-OES-Spektrum von Nickel in Konzentrationen zwischen 100 und 2.500 µg/l bei 231 nm



Selen im Blutserum

Atomabsorptions-Spektroskopie für die Spurenanalytik

Durch die Analyse von Blut oder Serum lassen sich zahlreiche Krankheiten diagnostizieren, aber auch Eindrücke von Über- oder Unterversorgung gewinnen, etwa mit Vitaminen oder Spurenelementen. Da Blutserum durch die zahlreichen unterschiedlichen Inhaltsstoffe eine schwierige analytische Matrix darstellt, wird dessen Analyse zu einer großen Herausforderung.

Se und der Ordnungszahl 34. Die reichhaltigste bekannte Selenquelle unter den Nahrungsmitteln ist die Paranuss. Die Selenkonzentrationen im Serum liegen in Bereichen von etwa 50 - 120 µg/l. Unterhalb dieses Bereichs herrscht ein Selenmangel, der unterschiedliche Folgen mit sich bringt. Selen im Übermaß hingegen wirkt toxisch. Die Spanne zwischen Selenmangel und einer toxischen Konzentra-

und in der verhältnismäßig geringen Empfindlichkeit gegenüber schwierigen Matrices.

Um ein AA-Spektrometer betreiben zu können, benötigt man spezielle Lampen, die das jeweilige zu analysierende Element enthalten – zur Selen-Bestimmung also eine Selenlampe. Das Selen in der Lampe wird derart angeregt, dass es selenspezifisches Licht emittiert.

Das elementspezifische Licht wird über spezielle Spiegel durch einen Strahlengang gelenkt, in dem sich eine sogenannte Atomisierungseinheit befindet. Die in der Spurenanalytik eingesetzte Atomisierungseinheit ist das Grafitrohr, ein etwa 3 cm langes Rohr aus verdichtetem Grafit, das in einem elektrothermischen Ofen liegt. Nach dem Grafitrohr wird das elementspezifische Licht durch weitere Spiegel auf einen Photomultiplier gelenkt, der das einfallende Licht misst.

Bei der eigentlichen Analyse wird nun ein Aliquot der Probe (ca. 20 µl) in das Grafitrohr injiziert und elektrothermisch erhitzt. Zunächst wird lediglich das Lösemittel verdampft, anschließend werden die Bestandteile verascht. In einem sogenannten Atomisierungsschritt wird der Probe schließlich so viel Energie zugefügt, dass die Bestandteile der Probe in möglichst viele einzelne, anregbare Atome des jeweiligen Elements überführt werden. In diesem Zustand absorbieren die Atome das von der Lampe ausgehende Licht. Das System misst die Lichtabschwächung (Absorption) während der Atomisierungsphase (Atomabsorption).

Während der Atomisierung werden Temperaturen bis zu 3.000 °C erzeugt. Damit das Grafitrohr dabei nicht verbrennt (Oxidation durch Luftsauerstoff), fließt ein geringer kontinuierlicher Argonstrom durch das Rohr, der zudem

Verwendete Probe	Zugabe Wasser	Zugabe Standard (Selen-Konzentration 30 µg/l)	Zugabe Palladium-Modifizier	Selen-Addition
10 µl	10 µl	0 µl	5 µl	0 µg/l
10 µl	5 µl	5 µl	5 µl	7,5 µg/l
10 µl	0 µl	10 µl	5 µl	15 µg/l

Tabelle 1: Zusammensetzung der Probeninjektion für die einzelnen Messpunkte und daraus resultierende Konzentrationen der Selen-Addition



Abbildung 1: Die Abbildungen zeigen ein Grafitrohr im Strahlengang, vor und während der Injektion (insgesamt 25 µl). Wichtig ist, dass die Probe sorgfältig und reproduzierbar „abgelegt“ wird.

Die Atomabsorptions-Spektroskopie ist hier eine sichere und robuste Analysemethode.

Die instrumentelle Analytik ist ein wichtiges Instrument der Diagnostik, etwa bei der Analyse von Blut oder Blutserum. Viele Ursachen von Krankheiten sind in der Zusammensetzung des Bluts zu erkennen und demnach zu therapieren. Neben vielen Hauptbestandteilen enthält Blut auch Stoffe, die der menschliche Organismus nur in geringsten Spuren benötigt. Einer dieser Stoffe ist Selen.

Selen ist ein essenzielles Spurenelement mit dem Elementsymbol

tion ist sehr gering. Daher ist es wichtig, den Selenspiegel im Blut zu ermitteln und diesen bei zusätzlicher Seleneinnahme im Auge zu behalten.

So funktioniert die Atomabsorptions-Spektroskopie

Für die Analytik von Spurenelementen im Serum hat sich die Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS) mit Grafitrohröfen bewährt. Die Vorteile liegen in der hohen Nachweisempfindlichkeit (Messbereich im unteren µg/l-Bereich), in dem geringen notwendigen Probevolumen (10 - 20 µl)

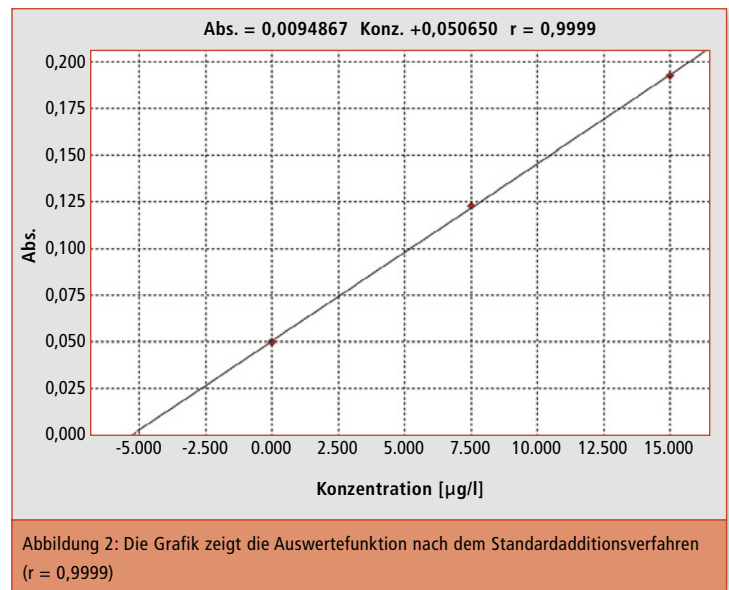


Abbildung 2: Die Grafik zeigt die Auswertefunktion nach dem Standardadditionsverfahren (r = 0,9999)

die entstehende Atomwolke fokussiert. Der Messbereich für Selen liegt bei empfindlichen Systemen (AA-7000G), bei etwa 2 µg/l bis 25 µg/l (NWG < 0,5 µg/l).

Für die Grafitrohr-AAS stehen unterschiedliche Grafitrohre zur Verfügung. Für die Serumsanalyse haben sich Grafitrohre mit einer omega-förmigen Plattform bewährt, weil dort die Probe besonders gleichmäßig und reproduzierbar erwärmt wird.

Temperaturprogramm

Für eine selektive, störungsfreie und sensitive Analytik ist für das Grafitrohr ein angepasstes und optimiertes Temperaturprogramm notwendig. Zunächst muss das Wasser langsam verdampft werden, ohne dass die Probe im Grafitrohr verspritzt. Anschließend müssen störende organische Substanzen verascht werden – bei Temperaturen bis 1.100 °C.

Da Selen einen Siedepunkt von 685 °C aufweist, müssen geeignete Maßnahmen ergriffen werden, um Minderbefunden durch vorzeitiges verdampfen vorzubeugen. Hierzu reicht es, der Injektion eine geringe Menge einer Palladiumnitrat-Lösung hinzuzufügen. Dies kann ein Autosampler nach vorheriger Programmierung automatisch erledigen.

Das Palladium modifiziert das Selen derart, dass es erst bei höheren Temperaturen verdampft und somit bei höheren Trocknungstemperaturen nicht flüchtig ist. Der Atomisierungsschritt erfolgt schließlich bei 2.500 °C und dauert nur wenige Sekunden. In dieser Zeitspanne erfolgt auch die Messung der Absorption.

Kalibration

Bei der Grafitrohr-AAS wird die Absorption in der Zeitachse während der Atomisierung aufge-

zeichnet. Dabei entsteht ein Peak, dessen Höhe oder Fläche für die Kalibrierung als Mess-Signal zum Konzentrationsmaß aufgetragen wird. Üblicherweise werden zur Auswertung externe Kalibrationen verwendet.

Bei schwierigen Matrices, wie Blutserum, hat sich hingegen die Standardadditionsmethode als Auswerteverfahren etabliert. Dabei wird die Probe in verschiedener Weise mit einer Standardlösung vermengt und gemessen. Dadurch erhält man Messungen der Probe in unterschiedlichen Konzentrationsniveaus, bei denen die individuellen Matrixstörungen der Proben optimal berücksichtigt werden (Abbildung 3).

Trägt man die Messgrößen (Höhe oder Fläche) der Messungen gegen die addierten Selenkonzentrationen auf, zeigt der Graph an der negativen X-Achse die Konzentration der Probe an. So erhält jede Probe ihre eigene interne Auswertefunktion (Abbildung 2). Da die Injektionsfolge komplett programmierbar ist und durch einen Autosampler erfolgt, hat der Anwender keinen höheren Arbeitsaufwand, als das Befüllen der Probengefäße und das Bereitstellen der Additionslösung sowie des Modifiers. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt ebenfalls automatisch.

Beispielmessung

Zur Methodenentwicklung wurden zwei zertifizierte Seren unterschiedlicher Konzentrationen untersucht. Die Angabe der Ergebnisse und der Standardabweichung erfolgt nach jeweils drei Injektionen je Konzentrationsniveau (Abbildung 3, Tabelle 2).

Fazit

Es ist alles andere als trivial, Spurenelemente in schwierigen Matrices wie Blutserum zu analysieren.

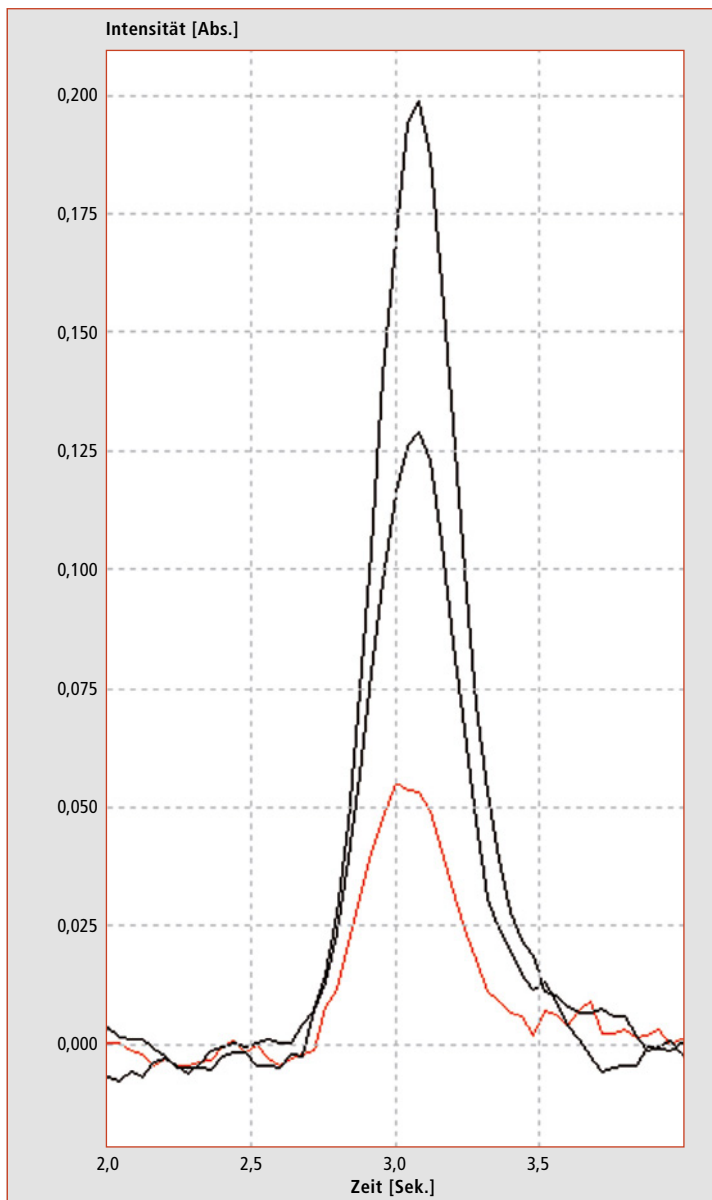


Abbildung 3: Peaks der drei Injektionen (Rot = Probe ohne Addition, Schwarz = die beiden Injektionen mit unterschiedlicher Selen-Addition). Die Y-Achse zeigt die Absorption gegen die Zeit in Sekunden (X-Achse).

Ein robustes Mess-System mit einem optimierten Ofenprogramm, der richtigen Ausstattung und der geeigneten Auswertemethode lässt aber auch so eine spezielle Analytik zur Routineanalytik werden.

Für Sie gelesen
in G.I.T. Labor-Fachzeitschrift
8/2014

Serum		Angaben lt. Analysenzertifikat			Ergebnisse Shimadzu AA-7000G			
Probe	Messwert	Vertrauensbereich	Akzeptanzbereich	Messwert	RSD [%]	SD [µg/l]	Angabe:	
Serum L-1	107 µg/l	100 - 114 µg/l	93 - 121 µg/l	107	3,92 %	4	107 ± 4 µg/l	
Serum L-2	157 µg/l	150 - 164 µg/l	143-171 µg/l	158	4,00 %	6	158 ± 6 µg/l	

Tabelle 2: Zertifizierte Konzentrationen der Referenzproben (Firma Sero, Norwegen) und dazugehörige statistische Daten zur Ergebniswiederfindung (Vertrauen-/Akzeptanzbereich) sowie Analysenergebnisse des AA-7000G

Weinflaschen im Test

Kombination von UV und EDX – Zerstörungsfreie Qualitätskontrolle, schnelle und einfache Screening-Methode



Abbildung 1: Zwei Weinflaschen unterschiedlicher Glasfarbe sind im Fokus des Interesses; die grüne links in der Abbildung wird als alte Weinfarbe und die grün-braune als neue Weinfarbe bezeichnet

Da manche Getränke lichtempfindlich sind und Farbe und Vitamine verlieren können, werden sie zum Schutz in gefärbten Flaschen vertrieben. Farben und Form der Flaschen sind aber auch Verkaufshilfen, die in den Getränkeregalen die Aufmerksamkeit der Käufer erregen. Da die Glasflaschen mit viel Energieeinsatz hergestellt werden, lohnt sich das Recycling. Gerade in Deutschland wird dies durch das „Grüne Punkt“-System forciert. Das Altglas wird in Weiß-, Braun- und Grünglas-Containern gesammelt. Und dieses Farbspiel wird zur Herausforderung. Was geschieht mit Blauglas oder Flaschen, die weder braun noch grün erscheinen, sondern milchig sind?

Farben sind subjektiv, lassen sich aber über Farbtabelle objektiv charakterisieren. Dabei helfen spektroskopische Verfahren wie die UV-VIS-Spektroskopie. Bei der Glasherstellung wird je nach Qualität mit mehr oder weniger Anteilen recycelten Glases gearbeitet. Das Grundmaterial Silizi-

umoxid wird dabei mit farbgebenden Oxiden vermischt. Die Oxide werden je nach Endprodukt und Farbe eingesetzt.

Im Weißglas stören zum Beispiel Eisenoxide. Sie machen das Glas leicht grünlich. Soll die Farbe noch kräftiger erscheinen, so mixt man Chromoxid hinein und das Glas wird tief grün. Im braunen Glas wird man Manganoxid und Eisenoxid vorfinden. Die Variation der Oxide verursacht entsprechende Mischfarben. Um die immense Anzahl an Farben einschränken zu können, wird durch Beigabe von Oxiden auch ein Entfärben durch Komplementärfarben praktiziert.

Es ist daher von Interesse vor der Schmelze, die Zusammensetzung der Glasgranulate zu kennen und mit dieser Kenntnis entsprechende Oxide hinein zu mischen. Eine schnelle Methode dies zu erfassen, ist die Elementanalytik mit einem energie-dispersiven Röntgen-Fluoreszenz-Spektrometer (EDX). Mit dieser Technik lässt sich zerstörungsfrei das Material sofort untersuchen. Es wird hierbei auf die Elementzusammensetzung geschaut. Die Technik gibt Auskunft über die Hauptelemente sowie über die für die Glasproduktion negativen Störelemente.

Glas besteht zu großen Prozentanteilen aus SiO_2 . Man kann neben dem Signal von Silizium (Si) auch Eisen (Fe), Mangan (Mn) und Chrom (Cr) prüfen.

Ein klassisches Glas ist das Bleikristall. Die Gläser dieser Kategorie enthalten Bleioxide. Das Element Blei gehört auch zum Analysenspektrum der EDX-Systeme und unterliegt außerdem der RoHS-Reglementierung (Restriction of Hazardous Substances).

In diesem Experiment geht es um das fertige Glasprodukt einer



Abbildung 2: Flasche in Messposition vor einer Integrationskugel im MPC-2600, das Messfenster beträgt 1 x 2,5 cm. Die Flasche kann mit dem x-y-z Tisch positioniert und das Messfenster kann durch diese dünnwandige transparente Flasche gesehen werden.

Weinflasche. Die Intention hierbei ist, die Flasche zerstörungsfrei zu analysieren. Dies ist möglich mit der UV-VIS-Spektroskopie sowie mit dem EDX-Gerät. Beide Geräteklassen verfügen über genügend große Probenräume.

Messergebnisse mit UV-VIS-Spektroskopie

Für die Glasanalyse gibt es verschiedene Ansätze, dieses zu qualifizieren. Man kann eine normgerechte Farbanalyse durchführen, wofür es spezialisierte Auswertesoftware gibt, zum Beispiel Chroma oder Color Lite der Unternehmen ILIS und LabCognition. Diese Farbanalysenpakete kalkulieren aus dem vorgegebenen UV-

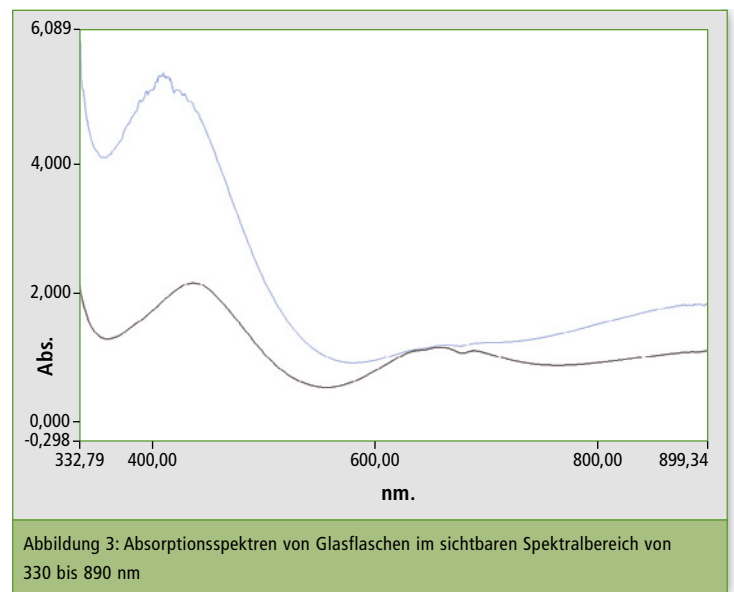


Abbildung 3: Absorptionsspektren von Glasflaschen im sichtbaren Spektralbereich von 330 bis 890 nm

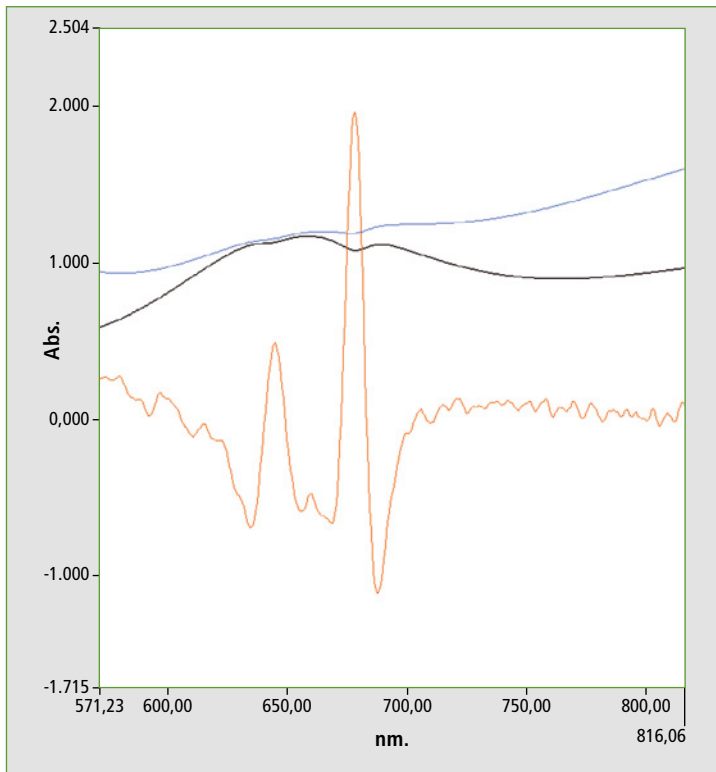


Abbildung 4: Mit der zweiten Ableitung des Spektroms der alten Weinflasche können die dem Cr₂O₃ eigenen Energiebanden gemäß der Literatur sichtbar gemacht werden [2]

ze (untere) Linie gibt die Farben und Komponenten der alten Flasche wieder und die blaue (obere) Linie, die der neuen Flasche. In den Spektren sind die Fe₂O₃-Bereiche (400 - 450 nm) und Cr₂O₃-Bereiche bei 650 nm deutlich zu erkennen. In den Spektren ist eine quantitative Verlagerung erkennbar. Im schwarzen (unteren) Spektrum liegt mehr Cr₂O₃ vor, während im blauen Spektrum die Region um 410 nm stärker absorbiert. Mit Hilfe der zweiten Ableitung kann man für diese Spektren, die mit einer Auflösung von 5 nm gemessen wurden, die Oxid-Feinstruktur sichtbar machen (Abbildung 4).

Zu diskutieren wäre dazu die im blauen Spektrum erhöhten Eisenoxidsignale. In der Literatur wird eine Erhöhung der Signale durch Manganoxid beschrieben [3]. Dieser Effekt und die Reduzierung des Chromoxids führen zum Wechsel der Flaschenfarbe in den Brauntönen.

Diese Fluoreszenz wird detektiert, ist elementspezifisch und kann daher den Elementen zugeordnet werden. Da Glas vermessen wurde, ist ein hoher Anteil von SiO₂ zu erwarten, dem Hauptbestandteil von Glas. Da bei der Glasherstellung neben Ausgangsstoffen wie Siliziumoxid auch Gemische aus weiteren Oxiden verwendet werden, kann man eine Vielzahl von Elementen erwarten. Die vorgestellte Analyse wurde mit den Fundamental-Parametern durchgeführt. Die betrachtete Oberfläche ist 1 cm im Durchmesser. Dazu wurde die Flasche direkt in den Probenraum gelegt.

Zwei Weinflaschen unterschiedlicher Jahrgänge wurden analysiert. Beide Flaschen dienen zur Abfüllung eines Rotweins. Wie nicht anders zu erwarten, wird das EDX-Ergebnis von den typischen Glasoxiden dominiert – dies sind SiO₂, CaO und K₂O, die in beiden Flaschen die Hauptbestandteile darstellen. Eine Zusammen-

Spektrum die Farbnormwerte. Dies sind objektive Farbanalyseverfahren.

Klassische Auswertung ist die über das Spektrum selber. Die Natur der Oxide liefert über deren Energiepotenziale charakteristische UV-VIS-Spektren ab. Diese Spektren wirken wie ein Fingerabdruck und dies bis zu hohen Konzentrationen. Eine Interpretation der Spektren lässt die Zuord-

nung der beteiligten Elemente zur Farbgebung zu.

Eine weitere Herausforderung liegt in der Form des Materials, zum Beispiel eine Flasche mit starken Wänden. In dem Durchlichtverfahren (Transmission und Absorption) werden zwei Wände durchleuchtet. Dies führt zwangsläufig zu starken Absorptionen. Bei dieser Analytik gibt es noch ein Störmaterial: das Glas selber. Es zeigt starke Absorptionen im ultravioletten Bereich. Dies beeinflusst die Analytik der Eisenoxide. Die Analyse mittels der UV-Spektroskopie wird sich am Feststoff auf die Farbe konzentrieren.

In dieser Analyse wurde auf die Zerstörung des Probenmaterials verzichtet (Abbildung 2).

Neben den farbgebenden Stoffen enthält Glas auch weitere Hauptstoffe, die für die Eigenschaften der Zielanwendung notwendig sind. Um diese Elemente sichtbar zu machen, empfiehlt sich die zerstörungsfreie EDX-Messtechnik.

In Abbildung 3 sind die Absorptionsspektren der zwei Weinflaschen wiedergegeben. Die schwar-

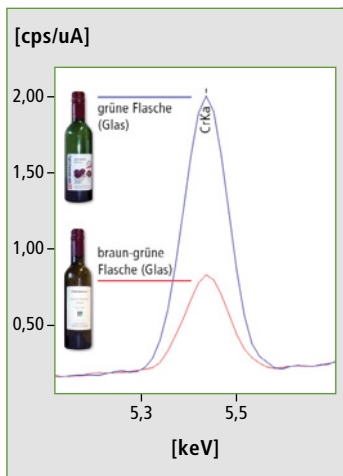


Abbildung 5: EDX-Messkurven der Weinflaschen, wobei blau die alte Weinflasche und rot die neue Weinflasche ist

Oxide	Farbe (variiert je nach Oxidationsstufe des Elements)
Eisenoxide	Grün, Gelb oder Braun-Schwarz
Kupferoxide	Blau, Rot
Chromoxid	Grün
Kobaltoxid	Blau
Manganoxid	Als Braunstein zum Entfärben des Grüntichs
Seltene Erden	Diverse Farben

Tabelle 1: Typische Oxide zum Einfärben der Gläser [1]

Element	Alte Weinflasche	Neue Weinflasche
CaO	235.621 ppm	216.023 ppm
K ₂ O	10.736 ppm	13.010 ppm
Fe ₂ O ₃	7.662 ppm	8.640 ppm
Cr ₂ O ₃	4.932 ppm	1.789 ppm
MnO	732 ppm	810 ppm
SiO ₂	73,663 %	75,447 %
Eigenschaft Farbe	Grün	Grün-Braun

Tabelle 2: Vergleich der Elementverteilung in den beiden Weinflaschen (EDX-Messung)

Messergebnisse mit der EDX-Technik

Mit dem EDX lassen sich alle an der Glaszusammensetzung beteiligten Elemente sichtbar machen. Bei der Messung wird die Flasche auf das Messfenster gelegt. Die hochenergetische Röntgenstrahlung des EDX dringt in das Glas ein, und die in der Probe vorhandenen Elemente reagieren unter Aussendung von Röntgenfluores-

zierung der Ergebnisse liegt in Tabelle 2 vor. Die Einzelmessergebnisse werden in den Abbildungen 6 und 7 gezeigt.

Diskussion

Mit Hilfe der EDX-Ergebnisse konnten die visuellen und spektroskopischen Analysen bestätigt werden. Es zeigt sich mit der

Sample : New Shimadzu Wine							
Operator :							
Comment :							
Group : easy_10mm_solid_glas							
Date : 2014-08-13 10:36:15							
Measurement Condition							
Instrument: EDX-7000 Atmosphere: Air Collimator: 10 (mm)							
Analyte	TG kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	DT (%)
Al-U	Rh 50	40-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Real- 100	29
Na-Sc	Rh 15	342-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 30	29
Quantitative Result							
Analyte	Result	[3-sigma]	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)		
CaO	216023.2 ppm	[820.157]	Quan-FP	CaKa	60.1445		
K2O	13010.04 ppm	[177.567]	Quan-FP	K Ka	2.9257		
Fe2O3	8640.910 ppm	[73.025]	Quan-FP	FeKa	40.6842		
Cr2O3	1789.420 ppm	[63.732]	Quan-FP	CrKa	4.3924		
BaO	1580.463 ppm	[233.593]	Quan-FP	BaLa	0.7990		
TiO2	1347.062 ppm	[114.795]	Quan-FP	TiKa	1.3861		
MnO	810.726 ppm	[41.019]	Quan-FP	MnKa	3.0715		
ZrO2	507.743 ppm	[11.705]	Quan-FP	ZrKa	14.3686		
SO3	433.802 ppm	[358.370]	Quan-FP	S Ka	0.0219		
PbO	350.857 ppm	[24.869]	Quan-FP	PbLb1	3.3818		
SrO	331.637 ppm	[9.694]	Quan-FP	SrKa	9.8975		
CuO	282.707 ppm	[18.632]	Quan-FP	CuKa	2.8501		
Ag2O	223.758 ppm	[30.476]	Quan-FP	AgKa	2.0709		
ZnO	131.424 ppm	[14.720]	Quan-FP	ZnKa	1.5868		
SiO2	75.447 %	[0.927]	Quan-FP	SiKa	21.1973		

Abbildung 6: Analyse der neuen Weinflasche (EDX-Messung)

Molekülspektroskopie charakteristische Signale, die den beteiligten Oxiden zugeordnet werden können. In einem Spektrum konnte somit die Farbe als auch die Zusammensetzung erfasst werden. Die EDX-Elementanalyse ergänzte

das gefundene Resultat mit weiteren Details aus dem Material, die darauf schließen lassen, dass die hier unerwarteten Elementenbeiträge (wie Silber) aus recyceltem Glas herrühren könnten.

Sample : Old Shim Wine							
Operator :							
Comment :							
Group : easy_10mm_solid_glas							
Date : 2014-08-13 10:31:44							
Measurement Condition							
Instrument: EDX-7000 Atmosphere: Air Collimator: 10 (mm)							
Analyte	TG kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	DT (%)
Al-U	Rh 50	40-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Real- 100	30
Na-Sc	Rh 15	310-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 30	29
Quantitative Result							
Analyte	Result	[3-sigma]	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)		
CaO	235621.2 ppm	[863.851]	Quan-FP	CaKa	71.3630		
K2O	10736.95 ppm	[157.385]	Quan-FP	K Ka	2.6355		
Fe2O3	7662.724 ppm	[66.980]	Quan-FP	FeKa	37.8581		
Cr2O3	4932.159 ppm	[70.385]	Quan-FP	CrKa	12.7734		
TiO2	965.559 ppm	[99.887]	Quan-FP	TiKa	1.0483		
BaO	941.295 ppm	[203.421]	Quan-FP	BaLa	0.5019		
MnO	732.888 ppm	[41.495]	Quan-FP	MnKa	2.9334		
PbO	450.079 ppm	[25.686]	Quan-FP	PbLb1	4.5544		
ZrO2	433.835 ppm	[10.944]	Quan-FP	ZrKa	12.8783		
SrO	279.375 ppm	[9.093]	Quan-FP	SrKa	8.7470		
CuO	246.846 ppm	[16.969]	Quan-FP	CuKa	2.6182		
SO3	174.241 ppm	[335.493]	Quan-FP	S Ka	0.0096		
ZnO	133.346 ppm	[14.139]	Quan-FP	ZnKa	1.6932		
SiO2	73.663 %	[0.883]	Quan-FP	SiKa	22.3179		
Rb2O	56.802 ppm	[7.770]	Quan-FP	RbKa	1.7750		

Abbildung 7: Analyse der alten Weinflasche (EDX-Messung)

Literatur

- [1] Werner Vogel: Glaschemie. 3. Auflage, Springer-Verlag, 1992.
- [2] The effect of chromium oxide on optical spectroscopy of sodium silicate glasses, Bahman, Mirhadi, Behzad Mehdikhani, Journal of Optoelectronics and Advanced

- Materials, Vol. 13, No. 9, September 2011, p.1067-1070
- [3] Effect on Manganese oxide on redox iron in sodium silicate glasses, Bahman, Mirhadi, Behzad Mehdikhani, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 13, No. 10, October 2011, p.1309-1312

Kaffee beflügelt nicht nur die Wissenschaft

Partikelmessung mit dem SALD-2300



» Entwurf bei Wein, führe aus bei Kaffee« – frei zitiert nach Jean Paul, ein Schriftsteller aus der Romantik, der mit diesen Worten dem Kaffee zu literarischen Ehren verholfen und seine anregende Wirkung mit dem Werk

in Zusammenhang gebracht hat. Doch nicht nur Autoren am Schreibtisch, auch Wissenschaftlern hat Kaffee durch manch lange Labornacht geholfen – und wer weiß, bei welchen fundamentalen Errungenschaften Kaffee damp-



SALD-2300

fender Zeuge war. Ob je einer der Forscher in dieser Situation die Frage nach der Geschichte und Herkunft des exotischen Getränks gestellt hat?

Der Legende nach war einem Schafhirten das seltsame Verhalten seiner Tiere aufgefallen: Sie waren trotz Einbruchs der Dunkelheit noch fit und wach und hüpfen herum. Er fand heraus, dass seine munteren Schafe von den roten Früchten eines Kaffa-Strauchs genascht hatten, welche anscheinend dieses seltsame Verhalten verursachten.

Ob er dann selbst von den Früchten gegessen hat und deren Wirkung spürte oder ob er sie Mönchen brachte, die daraus nach einigen Experimenten einen Sud gebraut haben – man wird es wohl nie mit Sicherheit sagen können.

Sicher ist aber: Der Kaffeebaum und die Kaffeebohne (die botanisch betrachtet der Kern einer kirschenähnlichen Frucht ist) stammen aus der Provinz Kaffa im bewaldeten Hochland im Südwesten Äthiopiens. Bis zum Siegeszug des Kaffees durch die ganze Welt sollten jedoch noch einige Jahrhunderte vergehen.

Genuss ist von vielen Faktoren abhängig

Kaffee selbst ist eine Wissenschaft für sich. Dazu gehört nicht nur der ganze Prozess von der Anpflanzung, Ernte, Reinigung und Aufbereitung des Kaffees, auch nachgelagerte Prozesse wie die Röstung sind schwierig und bedürfen eines professionellen Auges.

Selbstverständlich will auch die Zubereitung eines guten Kaffees gelernt sein. Die richtige Temperatur, das richtige Mischungsverhältnis von Wasser zu Kaffeepulver, der Wasserdruck und viele andere Einflüsse wie der Mahlgrad der Kaffeebohnen geben dem Kaffee jeweils eine bestimmte Note.

Der Aufmahlgrad der Kaffeebohnen ist ein bestimmender Faktor für den Geschmack des Kaffees. Mit Hilfe des Partikelmessgeräts SALD-2300 (Messbereich 17 nm - 2.500 µm, Konzentrationsbereich: 0,1 ppm - 20 %) mit der Trockenmессeinheit DS-5 wurden verschiedenste Kaffeesorten vermessen. Für eine einzelne Vermessung wurde ein Volumen von ca. 0,5 - 1 cm³ benötigt. Bei der Betrachtung der Proben war neben der Kaffeesorte und Röstung ein entscheidender Unterschied die Feinheit des Kaffeepulvers.

Als besondere Herausforderung der Messungen haben sich die im Kaffeepulver enthaltenen Öle und generelle Feuchtigkeit herausgestellt. Mehrere einzelne Partikel verklebten sehr leicht zu größeren Agglomeraten. Durch die Vakuumverpackung der Kaffeeproben verstärkte sich dieser Effekt sogar.

Nach Trocknung des Kaffeepulvers und durch den sehr effizienten Double-Dispersion-Prozess der Trockenmессeinheit war es möglich, sehr reproduzierbar die Einzelpartikel der Proben zu vermessen.

Ergebnisse

Der untere Graph (Abbildung 1) enthält die Messergebnisse von

Kaffee – vier populäre Zubereitungsarten

Filterkaffee
Diese Art der Zubereitung ist vor allem in den USA und Deutschland weit verbreitet. Bei dem 1908 von Melitta Bentz aus Dresden entwickelten Verfahren wird mittelfein vermahlene Kaffeebohnen in eine Papierfiltertüte gefüllt und in einer Filterkaffeemaschine mit heißem Wasser übergossen und dadurch extrahiert.

Espresso-Methode
Bei dieser Methode wird Wasser unter mit 9 - 15 bar starkem Druck durch feingemahlene Kaffeebohnen geleitet. Dabei entsteht ein Schaum aus Kaffeeölen, der allgemein als Crema bekannt ist. Die Espresso-Methode ist unter anderem in Italien sehr beliebt.

French Press
Wie der Name sagt, eine vor allem in Frankreich sehr beliebte Methode. Das gröber vermahlene Kaffeebohnenpulver wird hierbei direkt in das heiße Wasser gegeben, um später mit Press-Stempel und Metallsieb vom Wasser getrennt zu werden, bevor der Kaffee dann in die Tassen gegossen wird.

Türkischer Kaffee bzw. Mokka
Diese Art der Zubereitung (und eigentlich auch die eigene Kaffeesorte) wurde nach der Hafenstadt Al Mukah am Roten Meer benannt. Hier vermischt man puderdückerfein gemahlene Kaffeebohnen mit in etwa der gleichen Menge Zucker und kocht diese Mischung mehrere Minuten in einem Kupferkessel. Trinkfertig ist der Mokka wenn sich das Kaffeepulver in der Tasse abgesetzt hat.

insgesamt 4 Kaffeeproben (2 x Filterkaffee, Espresso und Mokka). Die volumenbasierte Größenverteilung reicht von 50 µm, mit einem ersten Maximum bei ca. 150 µm, über ein zweites Maximum bei ca. 700 µm bis zu Partikeln von ca. 1.500 µm Größe.

Das SALD-2300 mit seinen zahlreichen Zubehören eignet sich für nahezu jede Anwendung. Neben der Trockenvermessung von Partikelproben kann das SALD-2300 selbstverständlich auch zur Vermessung von Partikelproben in Nassdispersion verwendet

werden. Hierfür stehen Zubehöre wie die BC-23 und MS-23 zur Verfügung. Selbst hochkonzentrierte Pasten mit einer Partikelkonzentration bis zu 20 % lassen sich mit dem optionalen Zubehör HC-23 vermessen.

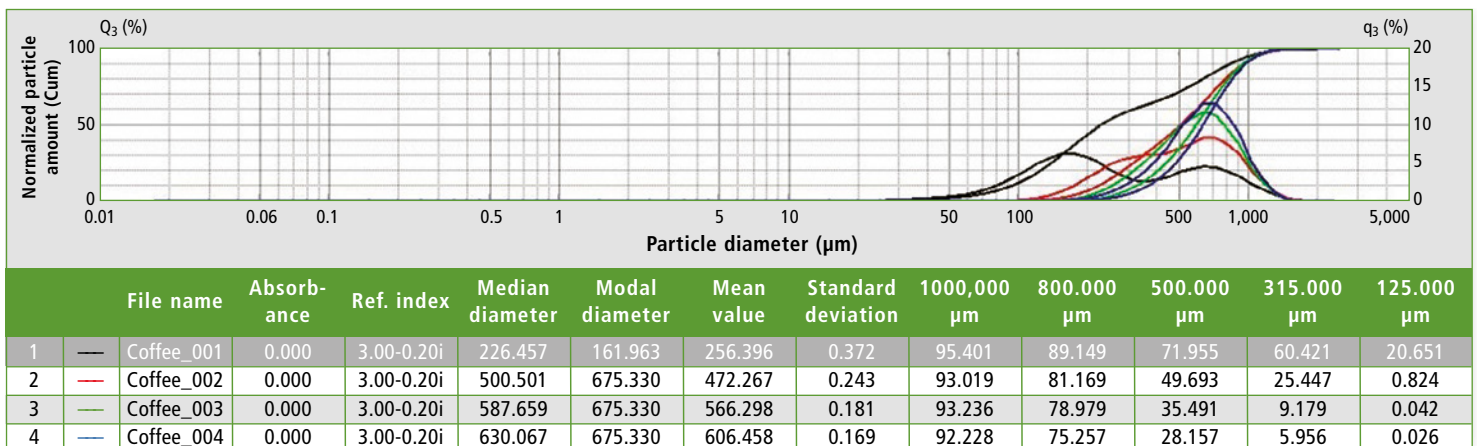


Abbildung 1: Größenverteilung von vier unterschiedlichen Kaffeeproben

Die unsichtbare Gefahr

LCMS-8050 – Schneller und sensibler Nachweis von Mykotoxinen in Babynahrung

Sie sind natürlich, jedoch für Mensch und Tier toxisch – Mykotoxine sind Stoffwechselprodukte niederer Pilze, zu denen auch die Schimmelpilze gehören. Sie entstehen bei falscher Lagerung von Nahrungs- und Futtermitteln oder unter ungünstigen Bedingungen wie erhöhter Feuchtigkeit oder Temperatur bereits auf dem Feld. Da es kaum zu akuten Vergiftungen kommt, erregen diese Substanzen wenig Aufmerksamkeit.

Sehr hohe Gehalte von Mykotoxinen können zwar akut toxisch wirken, das größere Gefahrenpotenzial hingegen lauert in ihrer Kanzerogenität, Mutagenität und Teratogenität bei Aufnahme niedriger Mengen über einen längeren Zeitraum. Darüber hinaus muss davon ausgegangen werden, dass die Akkumulation von Mykotoxinen im Organismus für die Entstehung von Organkrankheiten wie Nerven-, Nieren-, Leber-, und Herzschäden verantwortlich ist.

Auch für die weltweite Landwirtschaft ist die Kontamination mit Feld- und Lagerpilzen bzw. deren Mykotoxinen ein ernsthaftes Problem. Nach Schätzungen der Er-



Nexera X2 UHPLC gekoppelt mit dem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer LCMS-8050

nährungs- und Landwirtschaftsorganisation der Vereinten Nationen (FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations) sind bis zu 25 % der Weltproduktion an Getreide und daraus hergestellten Grundnahrungsmitteln mit Mykotoxin bildenden Pilzen befallen. Betroffen sind vor allem Getreide, ölhaltige Samen und Nüsse, Kaffee, Obst, Gemüse sowie Gewürze.

Einführung von Grenzwerten

Seit 2006 gelten in Europa zum Schutz der Verbraucher einheitliche Höchstgehalte in bestimmten Lebensmitteln. Diese Höchstmengen sind abhängig von der Toxizität des Mykotoxins sowie der ge-

planten Verwendung des Nahrungsmittels. Die Verarbeitung zu Babynahrung ist besonders kritisch, da die kleinen Konsumenten besondere Bedürfnisse haben. So ist der Organismus eines Kleinkinds besonders sensitiv gegenüber toxischen Verbindungen, aufgrund des niedrigen Körpergewichts, des höheren Grundumsatzes und der nur wenig entwickelten Fähigkeit zur Entgiftung von Kontaminationen und Fremdstoffen (Xenobiotika). Daher hat die Europäische Kommission speziell für Säuglings- und Kindernahrung sehr niedrige Grenzwerte festgelegt.

Die niedrigsten Werte gelten für das hoch-toxische Ochratoxin A (0,5 µg/kg) sowie die Aflatoxine

B1 (0,1 µg/kg) und M1 (0,025 µg/kg), da sie zu den stärksten bekannten Kanzerogenen gehören.

Eine empfindliche Analytik zum Schutz insbesondere der ganz jungen Verbraucher ist daher unerlässlich. Diese Applikation stellt eine neue Methode zur ultraschnellen Analyse von Mykotoxinen in verschiedenen Arten von Babynahrung mit dem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer LCMS-8050 vor. Folgende Nahrungsmittel wurden unter die Lupe genommen: Pulver zur Herstellung von Babymilch, Getreidemehle aus Reis und Maniokwurzel, die zur Verdickung von Babynahrung eingesetzt werden sowie verschiedene Gemüse-Getreidebreie.

Material und Methoden

Probenvorbereitung: Die homogenisierte Probe (5 g) wird mit 20 ml eines Wasser-Acetonitril-Gemischs (Volumenverhältnis 1:1) versetzt, 5 Minuten im Ultraschallbad geschallt und danach weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Zentrifugieren (3.000 g, 10 Min.) wird der Überstand mit Wasser im Volumenverhältnis 1:4

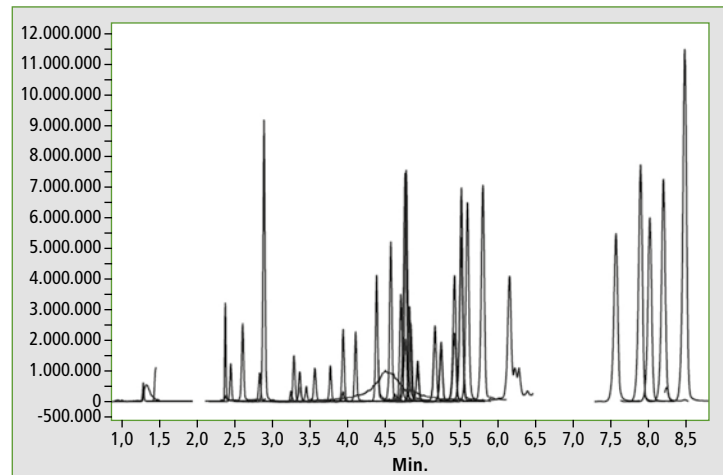


Abbildung 2: Chromatogramm eines Mykotoxinstandards mit 45 Komponenten bei einer Konzentration von 50 ppb (2 ppb für die Aflatoxine und Ochratoxine)

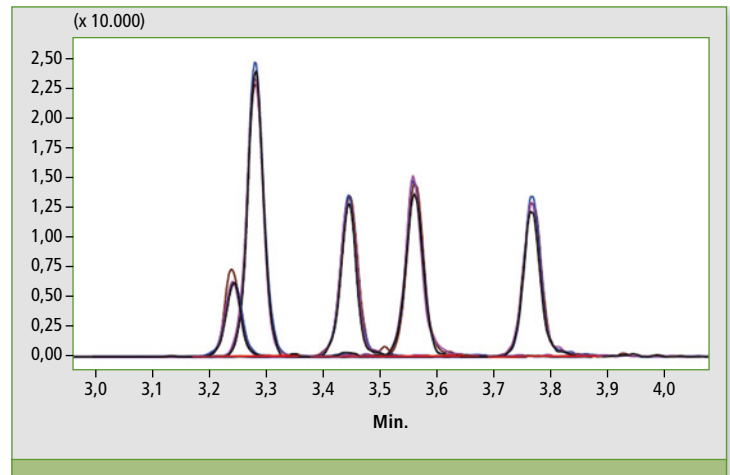


Abbildung 3: Der Ausschnitt eines Chromatogrammvergleichs zeigt die Reproduzierbarkeit (n = 4) für 5 Aflatoxine (c = 0,1 ppb) in Getreidemehl, das als Verdickungsmittel der Säuglingsmilch zugesetzt wird

Geschichte und Entdeckung der Mykotoxine

Älter als die Menschheit und weltweit verbreitet, rückten die Toxine der Schimmelpilze erst in den letzten Jahrzehnten in das Interesse der Forscher. Bereits in der Bibel gibt es Berichte über eine Krankheit, die nach Verzehr von Mutterkorn auftritt. Und im Mittelalter fielen dieser heute als Ergotismus bekannten Krankheit Hunderttausende zum Opfer (»St. Antonius Feuer«). Selbst rätselhafte Phänomene der Geschichte wie der Untergang mancher Hochkultur oder die geheimnisvollen Todesfälle von ca. 30 Personen, die an der Öffnung und Erforschung des Grabes des ägyptischen Pharaos Tut-ench-Amun beteiligt waren, können höchstwahrscheinlich auf akute Vergiftungen mit Mykotoxinen zurückgeführt werden.

Auch in jüngerer Zeit gibt es immer wieder Berichte über zunächst unergründliche Krankheiten, die später mit der tödlichen Wirkung von Schimmelpilzen in Zusammenhang gebracht werden konnten. Zum Beispiel wurde Anfang des 20. Jahrhunderts in der damaligen UdSSR eine durch Fusarienpilze (in verschimmelter Hirse und Weizen) hervorgerufene Krankheit erwähnt, die vermutlich zuerst im Jahr 1891 auftrat und bis über das Ende des Zweiten Weltkriegs hinaus Hunderttausende Menschenleben forderte (Quelle: Bestimmung von Aflatoxinen und Patulin mittels online-SPE-LC von Andreas Sascha Wendt).

Tatsächlich entdeckt und identifiziert wurden die ersten Mykotoxine hingegen erst, als man 1961 dem Grund für das mysteriöse Sterben von 100.000 Putenküken in England nachspürte. Nach intensiver Suche stießen die Wissenschaftler in dem verschimmelten Tierfutter auf Aflatoxine. In den folgenden Jahren kam es zu einer nahezu explosionsartigen Entdeckung neuer toxischer Stoffwechselprodukte von Schimmelpilzen. Dass diese Verbindungen auch in menschlichen Nahrungsmitteln vorhanden und Ursache von Krankheiten sein können, zeigte sich erst im Laufe der Zeit, durch optimierte Analysemethoden und moderne Gerätetechnik, die eine empfindliche und schnelle Überwachung von Lebensmitteln und Lebensmittelbestandteilen erst ermöglichte.

Bislang sind ca. 300 verschiedene Mykotoxine bekannt, die von mehr als 250 Schimmelpilzarten während ihres Wachstums produziert werden (Quelle: BfR, Bundesinstitut für Risikobewertung). Davon sind aber nur einige für die Lebens- und Futtermittelsicherheit relevant. Dazu zählen die

- **Aflatoxine,**
- **Ochratoxine,**
- **Mutterkornalkaloide,**
- **Fusarientoxine (Trichothecene, Fumonisine, Zearalenon),**
- **Patulin**

Mykotoxine selbst sind nicht sichtbar und können auch nach Abtrennung des Pilzes im Lebensmittel verbleiben. Stark verarbeitete Lebensmittel, bei denen eine Pilzbestimmung oftmals nur noch schwer oder gar nicht mehr möglich ist, können trotzdem Mykotoxine beinhalten. Umgekehrt muss ein optisch bereits deutlich verpilztes Lebensmittel nicht zwangsläufig Mykotoxine enthalten, trotzdem wird von dem Verzehr dringend abgeraten.

Da Mykotoxine chemisch sehr stabile Verbindungen sind, hitzestabil bis zu sehr hohen Temperaturen, werden sie bei der Nahrungsmittelverarbeitung in der Regel nicht zerstört. Einen sogenannten „Carry-over effect“ findet man bei Nutztieren, die toxische Futtermittel aufgenommen haben. Einzelne Mykotoxine können in unveränderter oder metabolisierter Form in verschiedenen Organen abgelagert oder ausgeschieden werden. Auf diese Weise gelangen die Mykotoxine in Lebensmittel tierischer Herkunft (Fleisch, Eier, Milch, Milchprodukte), ohne dass das Produkt selbst verschimmelt ist. Auch eine solche Kontamination ist äußerlich nicht erkennbar, mit empfindlichen Analysengeräten sind jedoch der Nachweis und die Identifizierung selbst extrem niedriger Konzentrationen möglich.

verdünnt. Die Extraktionssäulen (Isolute® Myco, Biotage, Sweden; 60 mg / 3 ml) werden zuerst mit 2 ml Acetonitril, dann mit 2 ml Wasser konditioniert. 3 ml des verdünnten Überstands werden bei möglichst geringer Flussrate auf die Extraktionssäule gegeben.

Es folgen zwei Waschgänge, zuerst mit 3 ml Wasser, danach mit 3 ml Wasser-Acetonitril (Volumenverhältnis 9:1). Nach dem Trocknen werden die Komponenten schrittweise mit 2 ml Acetonitril, angesäuert mit 0,1 % Ameisensäure, und anschließend mit 2 ml Methanol von der Säule eluiert. Das Eluat wird mit Stickstoff bei 35 °C bis zur völligen Trockne eingengt (Turbovap, Biotage, Sweden). Die Probe wird mit 150 µl eines Lösungsmittelgemischs (Wasser/Methanol/Acetonitril im Volumenverhältnis 80:10:10 und 0,1 % Ameisensäure) versetzt.

LC-MS/MS Analyse:

Die Trennung des Extrakts wird mit einer Nexera X2 UHPLC Anlage (Shimadzu, Japan) durchgeführt, die an ein Triple-Quadru-

pol-Massenspektrometer LCMS-8050 von Shimadzu gekoppelt ist. Die Analysen der Proben wurden im MRM-Modus (Multiple Reaction Monitoring) mit zwei Übergängen pro Komponente durchgeführt. Die Parameter der Ionenquelle und des Interface, also Gasflüsse, Spannungen und Temperaturen, wurden sorgfältig aufeinander abgestimmt, so dass aufgrund ihrer synergistischen Wirkung die optimale Empfindlichkeit insbesondere für die kritischen Analyten, in diesem Fall die Aflatoxine, aus dem LCMS-8050 erreicht werden kann.

45 Mykotoxine in weniger als neun Minuten

Abbildung 2 zeigt das Chromatogramm eines Mykotoxin-Standards mit einer Konzentration von 2 ppb für die Aflatoxine (B1, B2, G1, G2, M1) und Ochratoxine A, B sowie 50 ppb für die restlichen Mykotoxine.

Als Kriterium für die Qualität der Analysemethoden wurden die Wiederfindungsraten der Probenvor-

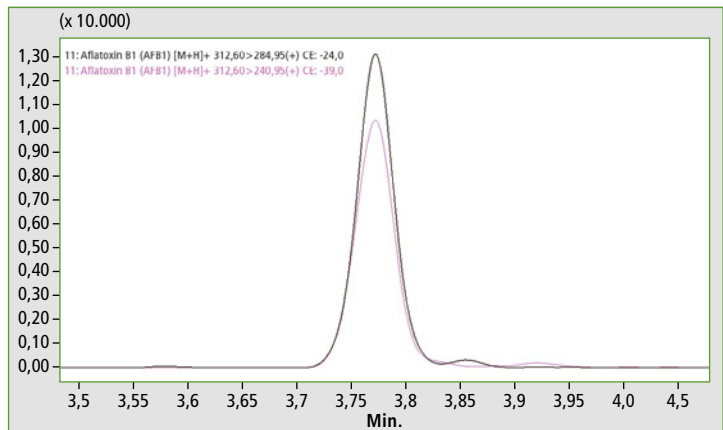


Abbildung 4: Aflatoxin B1 bei einer Konzentration von 0,2 ppb

	AFB1	AFB2	AFG1	AFG2	AFM1
Extraction recovery	101 %	109 %	104 %	114 %	118 %
Ionisation recovery	49 %	90 %	96 %	106 %	91 %
Total recovery	49 %	98 %	100 %	121 %	108 %

Tabelle1: Wiederfindungsraten der Aflatoxine in Getreide-Gemüsebrei

bereitung (Extraction recovery) bestimmt sowie der Matrixeffekt bei der Ionisierung (Ionisation recovery) für die Aflatoxine. Die Messungen wurden in drei verschiedenen Matrices durchgeführt.

In Tabelle 1 sind exemplarisch die Werte für Getreide-Gemüsebrei aufgeführt (Vergleich der Peakflächen von vor und nach der Extraktion mit Standard gespikter Matrix sowie der Vergleich mit

den Peakflächen der reinen Standardlösung). Die Ergebnisse für die Wiederfindungsraten in den beiden anderen Matrices (Baby-milchpulver, Getreidemehl als Verdickungsmittel in Babymilch) unterscheiden sich kaum von den in Tabelle 1 dargestellten Werten.

Zusätzlich wurde die Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse untersucht. Abbildung 3 zeigt die gute Reproduzierbarkeit (n = 4) der Aflatoxine bei einer Konzentration von 0,1 ppb in der Matrix (Matrix in diesem Beispiel: zur Verdickung der Milch eingesetztes Getreidemehl).

Anhand der Abbildungen 4 und 5 wird deutlich, dass der geforderte gesetzliche Grenzwert von 0,1 µg/

kg für Aflatoxin B1 (MRM Quan. 312,6 > 284,9, MRM Qual. 312,6 > 240,9) sowie 0,025 µg/kg für Aflatoxin M1 (MRM Quan. 329,1 > 237, MRM Qual. 329,1 > 229) problemlos erreicht wird.

Fazit

Gerade wegen ihres hohen toxischen und kanzerogenen Potenzials, ist die sichere und empfindliche Bestimmung von Mykotoxinen unerlässlich, insbesondere zum Schutz von Säuglingen und Kleinkindern. Die vorliegende Applikation beschreibt eine verlässliche Methode zur Quantifizierung von 45 Mykotoxinen in Babynahrung. Mit der ultraschnellen Scanrate des LCMS-8050 und einem Polaritätswechsel von nur

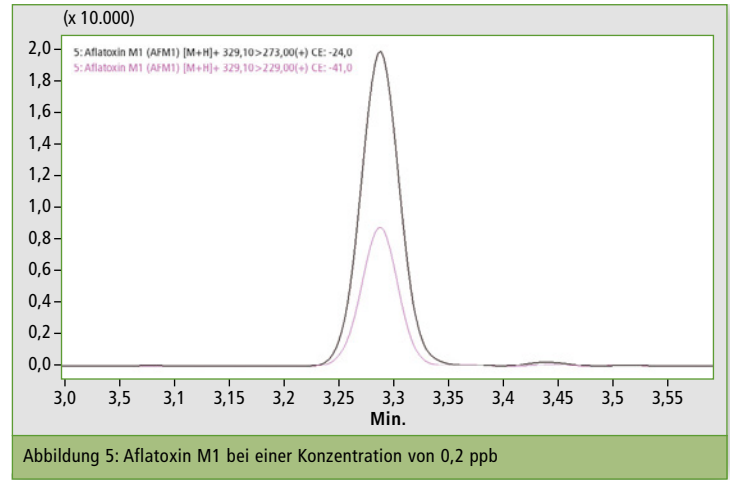


Abbildung 5: Aflatoxin M1 bei einer Konzentration von 0,2 ppb

5 ms gelingt die Analytik in weniger als neun Minuten. Wiederfindungsraten und Reproduzierbarkeitsmessungen in drei verschiede-

nen Babynahrungsmitteln verdeutlichen die Zuverlässigkeit der Methode.

Biomassekraftstoff: Lassen Algen die Räder rollen?

Überwachung von Algenwachstum durch TOC-Messung

Die globale Erwärmung durch den massiven Einsatz fossiler Kraftstoffe hat die Suche nach alternativen Brennstoffen beschleunigt. Zu den interessanteren Alternativen gehört Biomassekraftstoff, der eine große Aufmerksamkeit erfährt.

Mikroalgen lassen sich zur Ölproduktion einsetzen, ohne mit der Nahrungsmittelproduktion zu konkurrieren. Verglichen mit anderen Biokraftstoffen ist ihre Produktivität pro Zeiteinheit und Fläche hoch, wobei die Auswahlmöglichkeiten bezüglich der Anbauflächen immens sind. Was den praktischen Einsatz von Mikroalgenbiomasse angeht, wurden zahlreiche Studien zu jedem ihrer Produktionsstadien durchgeführt, darunter Bestandsauswahl und Züchtung, Kultivierung, Ernte, Ölextraktion und Aufreinigung.

Shimadzu TOC-L-Modelle mit ihren leistungsstarken Oxidations-

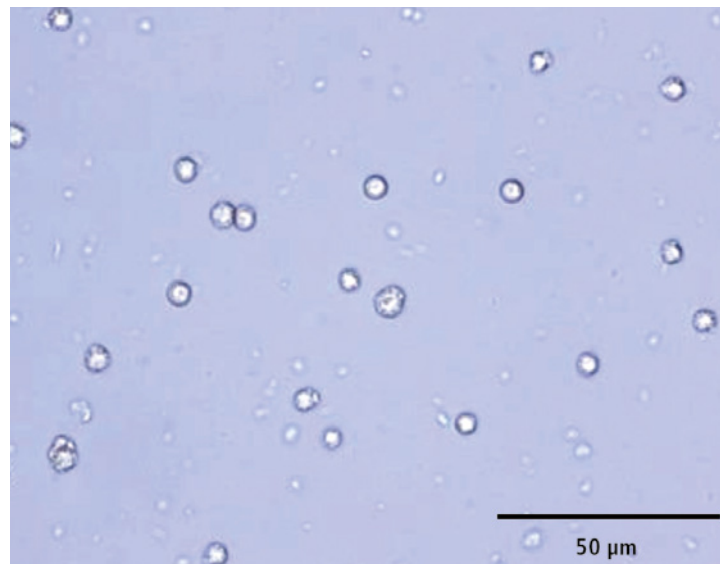


Abbildung 1: Mikroskopisches Bild der Mikroalgenzellen von Probe 1

eigenschaften durch katalytische Verbrennung erlauben eine vollständige Oxidation und Messung von Proben, zum Beispiel auch Mikroalgen-Zellkultursuspensionen.

In der vorliegenden einzigartigen Anwendung wird ein TOC-L_{CPH} verwendet, um den Wachstumsprozess von Mikroalgen auf Basis des TOC-Gehalts direkt in der suspendierten Kultur der Mikro-

algenzellen zu messen. Eine Probenvorbehandlung ist nicht notwendig.

Die vorliegenden Daten wurden vom Labor von Prof. Yoshihiro Shiraiwa an der Universität im japanischen Tsukuba bereitgestellt.

Analysetechnik

Mikroalgen wurden acht Tage in Kultur gehalten. Ab dem ersten Tag wurde einmal täglich eine TOC-Messung für Probe 1 (bestehend aus einer Kultur mit suspendierten Mikroalgenzellen) durchgeführt sowie für Probe 2 (mit einer Kultur, die aus Probe 1 erhalten wurde, indem die Mikroalgenzellen durch Sedimentation per Zentrifuge entfernt wurden). Anhand des Unterschieds von organischem Kohlenstoff (TOC) zwischen Probe 1 und 2 wurde dann der vorhandene TOC-Wert des organischen Materials für die Mikroalgenzellen bestimmt.

Des Weiteren wurde die Trübung von Probe 1 gemessen und der Wert als Index für die Zellmasse gewertet. Ein mikroskopisches Bild der Mikroalgenzellen von Probe 1 zeigt Abbildung 1.

Messbedingungen

- Analysator: Shimadzu TOC-LCPH Analysator
- Katalysator: Standardkatalysator
- Messgröße: TOC (TC-IC)
- Kalibrierkurve: 1-Punkt-Kalibrierkurve unter Einsatz einer wässrigen 1.000 mg/l Kaliumhydrogenphthalat-Lösung
- Probe 1: Kulturlösung mit suspendierten Mikroalgenzellen
- Probe 2: Kulturlösung mit durch Zentrifugalsedimentation entfernten Mikroalgenzellen
- Technik der Wasserprobenahme: Probe 1 wurde während der Probenahme mit einem Magnetrührer gerührt.

Messergebnisse

Abbildung 2 zeigt die Messergebnisse für Gesamtkohlenstoff (TC), organischen Gesamtkohlenstoff (TOC) und anorganischen Kohlenstoff (IC) verbunden mit der Zellmasse im Verlauf der Kultivierungsdauer. Die Verhältnisse von TOC zu IC in den Mikroalgenzellen sind in Abbildung 3 dargestellt. Aus diesen Ergebnissen war

es möglich, Informationen über Anstieg und Abfall von TC-, IC- und TOC-Werten zu erhalten in Verbindung mit den Mikroalgenzellen im Verlauf des Kulturprozesses.

Ein wesentliches Element bei der praktischen Umsetzung von Mikroalgenbiomasse besteht in der Ausrichtung der Kulturbedingungen, und diese Untersuchung zeigt, dass sich durch einen TOC-Analysator Informationen hinsichtlich des Kohlenstoffgleichgewichts erzielen lassen.

Die Analysatoren der TOC-L Serie von Shimadzu

Ein TOC-L lässt sich für folgende Messungen einsetzen:

- Gesamtkohlenstoff- und Stickstoffgehalt im Wasser, gelöste Menge, suspendierte Menge
- Gesamtkohlenstoff, organischer Kohlenstoff, anorganischer Kohlenstoff in Wasser
- gelöstes CO₂ in Wasser

In der Mikroalgenforschung unterstützt er

- den Erhalt von Informationen über physiologischen Status und Eigenschaften von Mikroalgen
- das Verständnis über Zellmaterialänderungen in einer Kultur über die Dauer und durch Hell-Dunkel-Bedingungen

- das quantitative Verständnis zum Kohlenstoff- und Stickstoffgleichgewicht im Kultursystem.

Ein TOC-L führt Messungen mit sehr kleinen Probenvolumina von



Abbildung 4: TOC-L-Gesamtkohlenstoffanalysator plus TNM-L-Gesamtstickstoffeinheit

10 bis 20 ml durch und eignet sich somit für Untersuchungen im Labormaßstab.

Die Zubehöreinheit für TNM-L-Gesamtstickstoff wird für die Stickstoffmessung (TN) benötigt. Zusätzlich sind Filter, Zentrifugentrennung usw. erforderlich für

IMPRESSUM

Shimadzu NEWS, Kundenzeitschrift der Shimadzu Europa GmbH, Duisburg

Herausgeber
 Shimadzu Europa GmbH
 Albert-Hahn-Str. 6-10 · D-47269 Duisburg
 Telefon: +49 (0)203 76 87-0
 Telefax: +49 (0)203 76 66 25
 shimadzu@shimadzu.eu
 www.shimadzu.eu

Redaktion
 Uta Steeger
 Telefon: +49 (0)203 76 87-410
 Ralf Weber, Tobias Ohme

Gestaltung und Produktion
 m/e brand communication GmbH GWA
 Düsseldorf

Auflage
 Deutsch: 5.450 · Englisch: 6.930

© Copyright
 Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Februar 2015. Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Redaktion gestattet.

Windows ist Warenzeichen der Microsoft Corporation. ©2015 Apple Inc. Alle Rechte vorbehalten. Apple, das Apple Logo, Mac, Mac OS und Macintosh sind Warenzeichen von Apple.

eine gesonderte Untersuchung von Proben im gelösten und suspendierten Zustand.

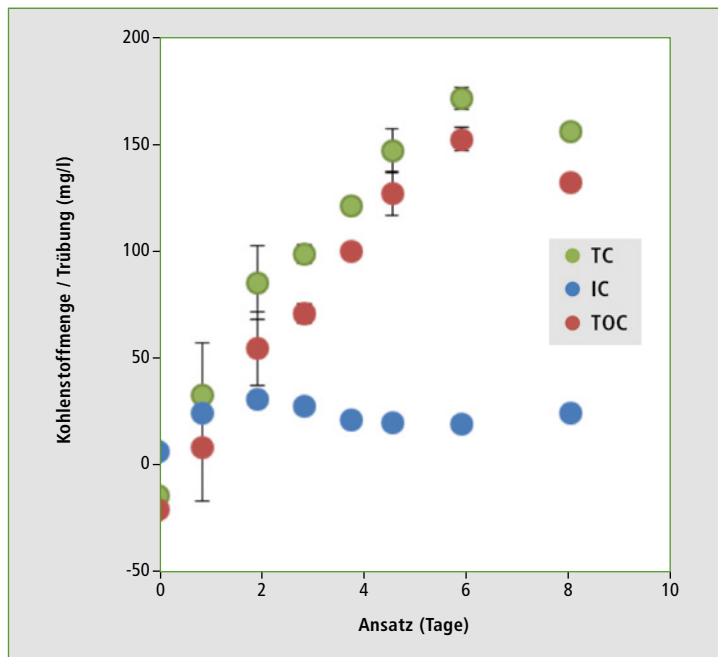


Abbildung 2: Änderungen von TC-, IC-, TOC-Mengen in Mikroalgenzellen (Umrechnungswert pro Trübungseinheit)

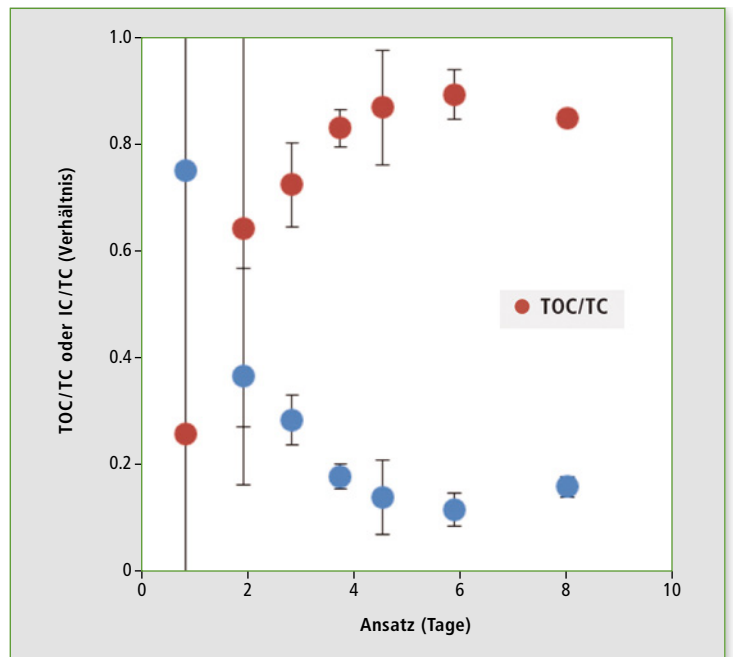


Abbildung 3: Änderungen von TOC/TC und IC/TC in Mikroalgenzellen

Süße Geheimnisse schnell und einfach analysiert

Automatisierte Validierungsprozedur für eine optimierte UHPLC-Methode

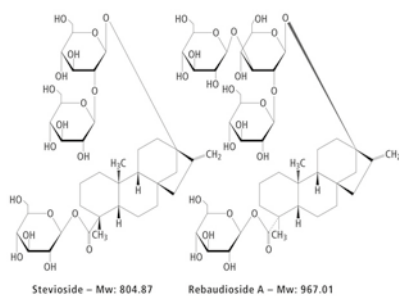


Abbildung 1: Strukturen der Steviolglykoside

Es wird heutzutage immer mehr Wert auf eine kalorienarme und gesunde Ernährung gelegt. Hierbei kann der handelsübliche kalorienreiche Zucker durch eine Vielzahl von Süßstoffen ersetzt werden. Im Vergleich zu industriell gefertigten Substanzen wie Aspartam oder Saccharin gibt es auch eine natürliche pflanzliche Alternative. Die Stevia-Süßstoffe sind seit Dezember 2011 auch in der EU als Zusatzstoff E960 zugelassen und versprechen einen kalorienarmen Genuss von süßen Speisen. Stevia ist eine in Südamerika beheimatete Pflanze, die eine bis zu 450-fach höhere Süßkraft als herkömmlicher Zucker besitzen

kann. Verantwortlich für diese enorme Süße sind Steviolglykoside, die Hauptbestandteile der Stevia-Pflanze.

Als ein Steviolglykosid hat das Rebaudiosid A den geringsten bitteren Nachgeschmack und ist deshalb das am meisten angereicherte Substrat in kommerziell erhältlichen Stevia-Produkten. In den natürlichen Extrakten hingegen ist das Steviosid das Hauptprodukt. Deshalb ist es besonders wichtig für eine Methode zur Qualitätskontrolle, diese beiden Substanzen, die das kritische Peak-Paar darstellen, deutlich voneinander zu trennen. Nach der Methodenentwicklung mit der Nexera X2 Method-Scouting-Plattform, war die neue Nexera-i UHPLC mit Systemcheck-Funktion und automatisierbaren Arbeitsabläufen das ideale Werkzeug für eine schnelle und einfache Methodenvalidierung.

Startpunkt für die Entwicklung einer UHPLC-Methode, die eine gute Trennung sowie eine gute

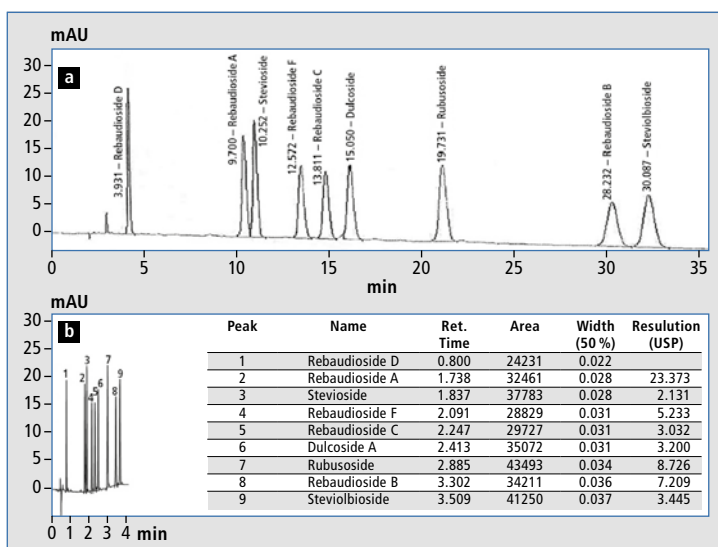


Abbildung 2: a) JECFA-Methode für die Trennung von neuen Steviolglykosiden, b) Verbesserte UHPLC-Methode für die Trennung von neuen Steviolglykosiden

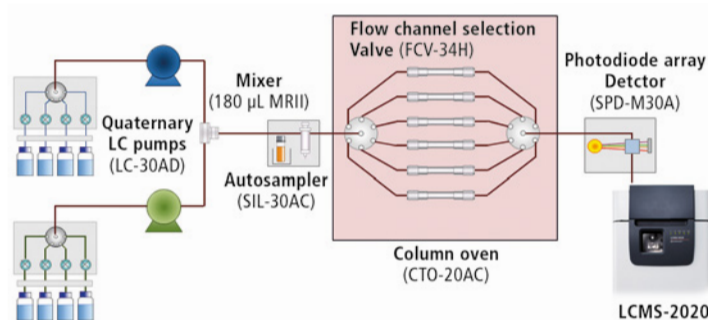


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Nexera X2 Method Scouting Systems

Quantifizierung der neun Steviolglykoside ermöglichen soll, war eine Methode der JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). Sie wird routinemäßig für die Qualitätskontrolle der analytischen Standards von Stevia verwendet.

Methodenentwicklung

Analytische Bedingungen der JECFA-Methode (Abbildung 2a):
Säule: Phenomenex Luna C18(2) 5 µm; 250 x 4,6 mm
Mobile Phase: 10 mM NaH₂PO₄, pH 2,6 in H₂O : ACN (68:32)
Flussrate: 1 ml/min (isokratisch)
Temperatur: 40 °C
Injektionsvolumen: 5 µl
Probenkonzentration: 0,2 mg/ml jeder Komponente in MeCN/H₂O (30:70)

Für die UHPLC-Methodenentwicklung wurde ein Shimadzu Nexera X2 Method Scouting System benutzt, das aus zwei quaternären Pumpen besteht, einem Autosampler und einem Säulenofen mit einem enthaltenen Schaltventil für sechs Säulen. Das System hatte zusätzlich noch einen hochempfindlichen Photodiodenarray-Detektor (Abbildung 3).

Das Method Scouting wurde mittels einer über Nacht laufenden Probensequenz mit 3 und 9 Minuten Gradientenläufen und bei 30 °C und 60 °C durchgeführt. Fünf

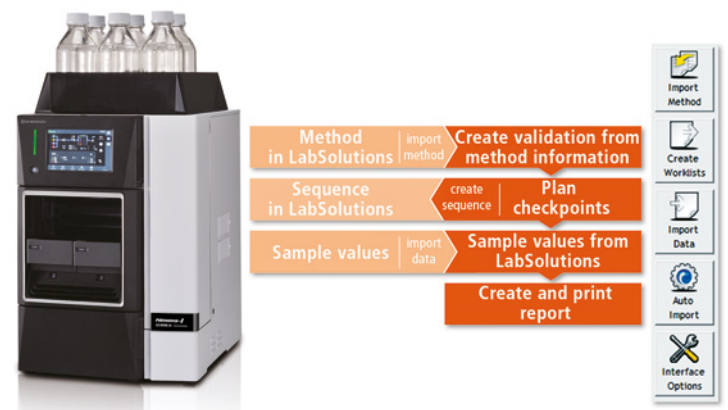
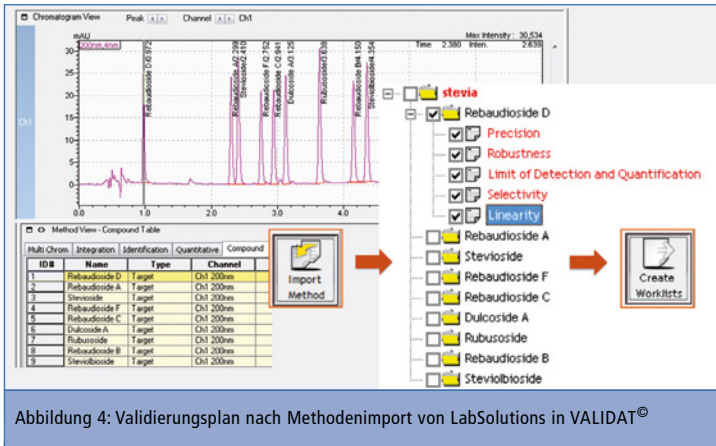
Kombinationen aus stationären und mobilen Phasen wurden untersucht und die vielversprechendste für eine Computer-Simulation ausgewählt. Dadurch konnte die optimale Trennung unter Berücksichtigung des Gradientenanstiegs und der Ofentemperatur gefunden werden.

Resultierende UHPLC-Methode (Abbildung 2b):

Säule: ACE Excel 2 Super C18, 150 x 2,1 mm
Mobile Phase: A: 10 mM NaH₂PO₄, pH 2,8 in H₂O
 B: 10 mM NaH₂PO₄, pH 2,8 in MeCN/H₂O (80:20 v/v)
Gradient: 39,5 - 48 % B in 4 min (7 min Gesamtlaufzeit)
Flussrate: 0,6 ml/min
Temperatur: 50 °C
Injektionsvolumen: 1 µl
Probenkonzentration: 0,04 mg/ml jeder Komponente in MeCN/H₂O (6:94)

Validierung

Die erhaltene Methode wurde komplett mit dem LabSolutions / VALIDAT Interface validiert. Diese Softwarekombination unterstützt das Hinzufügen der entsprechenden Komponente zur Validierung; sie wurde mittels Import der LabSolutions Methode (.lcm) und der darin enthaltenen Komponententabelle automatisch in das VALIDAT Project übertragen



(Abbildung 4). Für eine vollständige und erfolgreiche Validierung verfügt die VALIDAT-Software über alle nötigen mathematischen und statistischen Prozeduren und die vollständigen 21 CFR Part 11 Konformitäten. Mit einem gut strukturierten Arbeitsablauf und Vielseitigkeit durch anpassbare Templates, konnte der Validierungsprozess einfach und effizient organisiert werden (Abbildung 5).

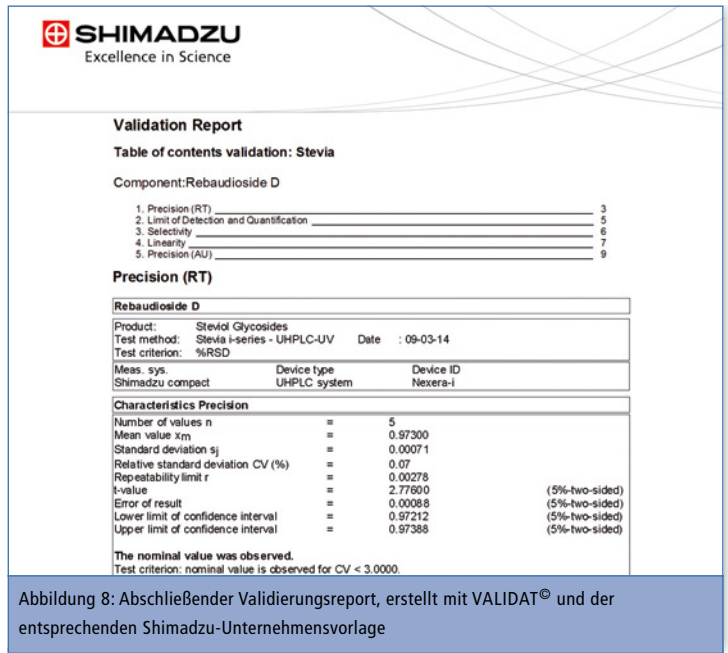
Nach Importieren der Methode, wurde jeder Parameter, wie Präzision, Linearität, Reproduzierbarkeit etc. individuell geplant. Gemäß diesen Prüfpunkten erstellt VALIDAT einen Validierungsplan als Startpunkt für das Erstellen der Probensequenz in LabSolutions. Während des Imports der Probensequenz von VALIDAT in LabSolutions wird jeder Datenfile (.lcd) mit einer einzigartigen Bezeichnung versehen. Sie erlaubt das automatische Exportieren der analytischen Ergebnisse zurück in die Validierungssoftware. Damit

muss kein manuelles Kopieren erfolgen, und somit ist die Gefahr von menschlichen Fehlern während dieses Prozesses vermieden.

Zusätzlich besitzt die *i*-series eine „Auto Validation“ Funktion (Abbildung 6), die sehr einfach zu überprüfen erlaubt, ob sich das System in einem stabilen Zustand befindet. Systemparameter, wie Lösungsmittelförderung oder Wellenlängengenauigkeit werden durch eine definierte Prozedur überprüft und somit die Systemleistung garantiert, bevor die Methodenvalidierung gestartet wurde.

Es ist auch möglich eine automatisierte Routineinspektion und Selbstdiagnose mit dem Instrument über die „System-Check“ Funktion durchzuführen. Hierbei werden die Nutzungsdauern der einzelnen Komponenten abgefragt, z.B. Anzahl der Injektionen, Fördervolumen der Pumpen oder die Lampenbrenndauer, die automatisch im Gerät aufgezeichnet wer-

Abbildung 5: Methodenvalidierungsworkflow mit VALIDAT®

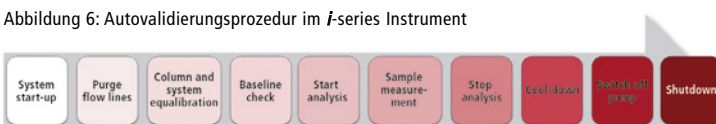


den. Das Ergebnis der automatischen Validierung und der Systemcheck-Prozedur werden zusammengefasst, in einem Report ausgedruckt und den Validierungsdokumenten hinzugefügt.

Ergebnis

Nach elektronischer Ausgabe des Validierungsplans für das Erstellen der Probensequenz und Analyse mit der *i*-series unter dem genannten Arbeitsablauf beschrieben in den Abbildungen 4 - 7, ist der vorher definierte Validierungsreport (Abbildung 8) dank des automatischen Datenimports in VALIDAT in wenigen Minuten fertiggestellt. Das Validierungsprojekt kann dann als Vorlage und Ausgangspunkt für zukünftige Validierungen gespeichert werden.

Nachdem der Systemstatus evaluiert wurde, erlaubt die LabSolutions Probensequenz eine automatisierte Analyse vom Starten des Instruments und abschließender „Shutdown“ Prozedur wenn alle Analysen beendet worden sind. Alle notwendigen Schritte, wie Anschalten des Instruments zu einer definierten Zeit, Purgen der Flusslinien, Säulen- und System-Equilibration nach Erreichen einer stabilen Basislinie, Probenmessungen, Spülen des Systems und Ausschalten können in die Probensequenz einprogrammiert werden und laufen vollautomatisch über Nacht (Abbildung 7).



Mehr Komfort, mehr Optionen

Neue Funktionen in der TOC-Control-L-Software

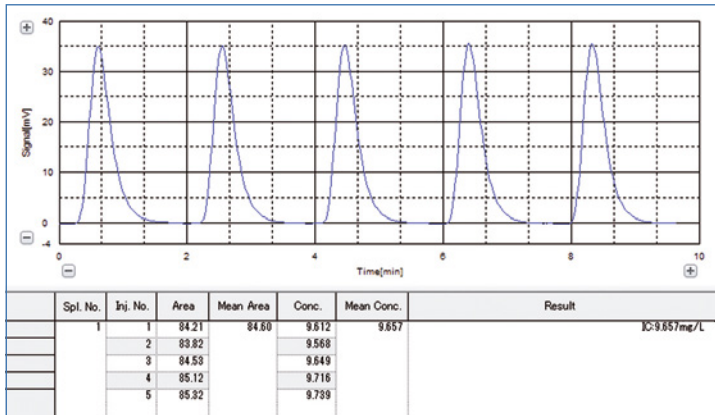


Abbildung 1: Peak-Verlauf der IC-Messung für Probe A

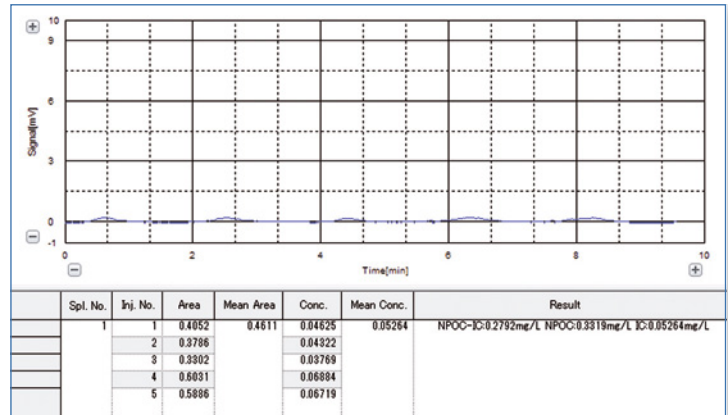


Abbildung 2a: Peak-Verlauf der NPOC- und IC-Messung für Probe A beim NPOC-IC-Typ

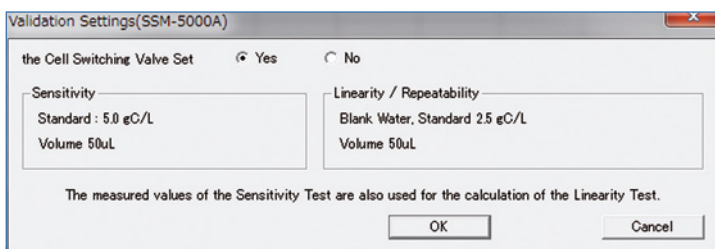


Abbildung 3: Dialog zur Geräte-Validierung für TOC-L

Neue Funktionen und eine einfachere Bedienung waren die treibenden Kräfte bei der Entwicklung der neuen TOC-Control-L-Software Version. Sie ist ab sofort verfügbar. Software und Geräte der TOC-L-Baureihe bieten den Nutzern eine unkomplizierte und zuverlässige TOC-Analytik auf allen Anwendungsgebieten.

Rückstandskontrolle von anorganischem Kohlenstoff (IC)

Der Schlüssel bei der TOC-Bestimmung ist der Unterschied zwischen organischem und anorganischem Kohlenstoff. Die verbreitetste Technik ist die NPOC-Methode (Non-Purgeable Organic Carbon): Die Probe wird angesäuert, um Karbonate und Hydrogencarbonate, d.h. anorganischen Kohlenstoff, in Kohlendioxid zu überführen. Das CO₂ wird nachfolgend mit einem durch die Probe geleiteten Gasstrom abgeführt. Im Verlauf der NPOC-Messung

könnte die IC-Abtrennung aufgrund des pH-Werts oder anderer Eigenschaften unvollständig sein, und unbeabsichtigt könnte IC in einigen Proben verbleiben. Falls es notwendig ist, die Effektivität des Verfahrens zur IC-Abtrennung zu überprüfen, misst die Software direkt nach der NPOC-Messung die IC-Werte und liefert anschließend die Ergebnisse basierend auf der Subtraktion von IC- und NPOC-Werten.

Automatische Nachmessung von Proben außerhalb des Kalibrierbereichs

Für Proben unbekannter Konzentration bietet die TOC-Control-L-Software eine automatische Nachmessung, wenn ein Ergebnis den Kalibrierbereich überschreitet. Bisher änderte die Software zu diesem Zweck das Injektionsvolumen sowie den Verdünnungsfaktor. Jetzt ist es möglich, zwischen beiden Optionen zu wählen, was Anwendungen unterstützt, die ei-

nen geänderten Verdünnungsfaktor bei gleichem Injektionsvolumen verlangen.

Verbesserte Unterstützung bei der Geräte-Validierung

Um die Zuverlässigkeit der Messungen zu gewährleisten, ist es erforderlich, in regelmäßigen Abständen die Leistungsfähigkeit des Analysators zu bestätigen. Die TOC-L-Software bietet diese Funktion, mit der sich sehr einfach Ablaufpläne für Prüfmessungen generieren lassen. Sie werden schnell und simpel mit einfachen Menüfunktionen und Prüfparametern wie Empfindlichkeit, Linearität und Reproduzierbarkeit erzeugt.

Diese Funktion ist kompatibel mit dem SSM-5000A Feststoffmodul für die Verbrennungsoption. Der Dialog für die Einstellungen wird getrennt von den Einstellungen für die TOC-L-Gerätekontrolle bearbeitet. Ausgehend von diesen Inhalten lässt sich eine Proben-tabelle zur Überprüfung aufstellen.

Fazit

Die neue Version der TOC-Control-L-Software erhöht die Flexibilität, die optimale Technik zur TOC-Messung spezifischer Proben zu entwickeln. Eine verbesserte Prüftabelle vermindert zudem die Validierungszeit.

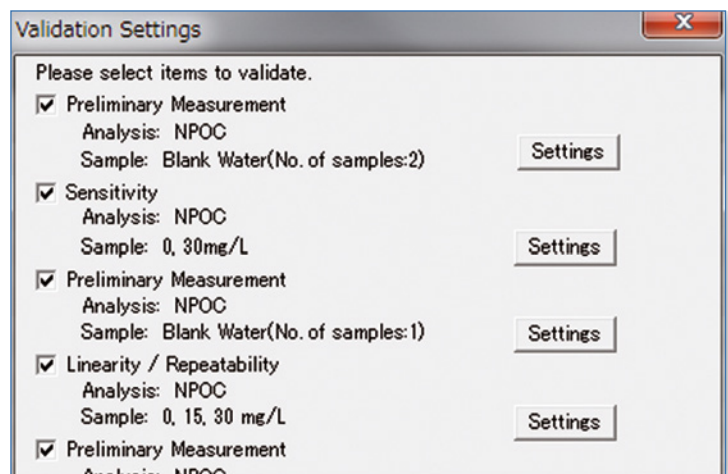


Abbildung 4: Dialog zur Prüfeinstellung für ein SSM-5000A



Strahlende Kinderaugen

Shimadzu-Mitarbeiter engagieren sich sozial

Das gesellschaftliche und gemeinnützige Engagement ist für Shimadzu und seine Mitarbeiter gelebte Wirklichkeit. Die Mitmenschen sowie die Umwelt stehen im Mittelpunkt dieses Corporate-Citizenship-Engagements. Shimadzu hat unterschiedliche Projekte ins Leben gerufen, in denen sich die Mitarbeiter sozial engagieren, etwa der jährliche „Social Day“ am Standort Duisburg, oder der Wunschbaum, mit dem Mitarbeiter Kinderwünsche zur Weihnachtszeit erfüllen.

2013 wurde der erste „Social Day“ organisiert und mit 25 Mitarbeitern kräftig angepackt. Die Malteser Stiftung hat im Rahmen des deutschlandweiten „Malteser Social Day“ den Einsatz im Duisburger Kindergarten „Die kleinen Strolche“ empfohlen. Zusammen mit den Geschäftsführern von Shimadzu Europa und Shimadzu Deutschland, Jürgen Kwass und Jürgen Semmler, wurden Wände

gestrichen, Spielzeug repariert und Beete bepflanzt.

Identifikation mit den Gemeinden und Regionen

„Als langjährig ansässiges Unternehmen in Duisburg ist Shimadzu eng mit der Stadt und Region verbunden. Das gleiche gilt auch für unsere technischen Büros und deren jeweilige Standorte in Deutschland“, erläutert Jürgen Semmler. „Im Zuge des gestiegenen Bewusstseins für die nachhaltige Entwicklung von Gesellschaft und Unternehmen engagiert sich Shimadzu als verantwortungsvolles Unternehmen. Deshalb ist unser „Social Day“ ein jährlicher Beitrag, mit dem wir uns gemeinsam mit unseren Mitarbeitern für soziale Projekte in unserer Region einbringen.“

Durch diesen positiven Start gab es auch keine Probleme im September 2014, wieder freiwillige

Helfer zu finden, dieses Mal, um das Tierheim Duisburg zu unterstützen. In verschiedenen Teams wurden unterschiedliche Aufgaben in Angriff genommen, die im alltäglichen Tierheimbetrieb zu kurz kommen: „Wir haben den Hundepool renoviert und neu gestrichen, ein Holzhaus gebaut, einen Baum gefällt und sogar Hundekexse gebacken“, resümiert Jennifer Libuda. „Etwas müde, aber sehr stolz konnten wir am Ende des Tages auf viele geschaffte Projekte zurückschauen.“

Während der Weihnachtszeit – „Wunschbaum“ für Kinder

In der Weihnachtszeit gibt es seit 2012 ebenfalls die Möglichkeit für die Shimadzu-Mitarbeiter, etwas Gutes zu tun: In den vergangenen zwei Jahren wurde mit dem Diakoniewerk Duisburg ein „Wunschbaum“ realisiert. Kinder aus sozial schwachen Familien, die in Tagesgruppen des Diakoniewerks be-

treut werden, durften ihre Wünsche aufschreiben, die von den Shimadzu-Mitarbeitern dann aufgenommen und erfüllt wurden. 2012 und 2013 wurden so knapp 70 Kinder und Jugendliche beschenkt.

Auch im Jahr 2014 engagierte sich Shimadzu wieder zur Weihnachtszeit – aufgrund der aktuellen Situation dieses Mal im Flüchtlingsheim in Duisburg-Baerl. 63 Kinder konnten sich über ein Weihnachtsgeschenk freuen, das ihnen vor Ort von den Shimadzu-Mitarbeitern überreicht wurde. Diese wurden dafür mit dem größten Dank belohnt, den es gibt – strahlende Kinderaugen.

Mehr über das soziale Engagement von Shimadzu:



www.shimadzu.de/shimadzu-news-2015

Universalprüfmaschine qualifiziert elektronische Baugruppen

Normgerechte Scherkraftprüfungen

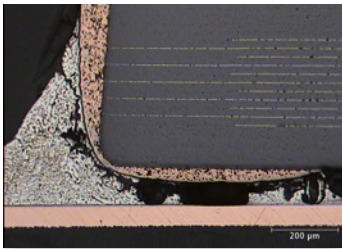


Abbildung 1: Rissbildung in einer Lötstelle infolge von thermomechanischen Spannungen (Metallographischer Querschliff)

Moderne Elektronikprodukte müssen eine Vielzahl von Eigenschaften erfüllen. Sie sollen mehr leisten als ihre jeweilige Vorgängergeneration, dabei leichter, kleiner oder ausdauernder sein. Sie müssen Umwelteinflüssen wie Temperatur und Feuchtigkeit oder Nässe widerstehen können und mechanische Belastungen wie Vibration oder mechanische Schocks aushalten

können – dies alles gepaart mit einer umweltfreundlichen Herstellung und günstigen Herstellkosten.

Ein entscheidender Faktor für die Zuverlässigkeit eines Elektronikprodukts ist die Lötstelle [1]. Wenn sie ausfällt, fällt auch das Elektronikprodukt aus [2].

Schertest als klassisches Testverfahren

Um die Zuverlässigkeit von Lötstellen zu untersuchen, gibt es diverse Testverfahren. Als klassisches zerstörendes mechanisches Testverfahren hat sich der Schertest etabliert [3]. Hiermit können Veränderungen in der Lötstelle ermittelt werden, wie sie etwa durch thermomechanische Belastungen auftreten (Abbildung 1). Die Messgröße hierbei ist die

Scherkraft, die mit zunehmender Degradation der Lötstelle abnimmt [3].

Die Tests werden normalerweise vor dem Produktionsstart im Rahmen von Produktqualifizierungen mit einem kleinen Satz verschiedener Materialien durchgeführt. Hierzu zählen in der Regel unterschiedliche Lotpasten, die für die Verbindung zwischen dem Substrat und dem Bauteil notwendig sind, und unterschiedlichen Leiterplatten-metallisierungen. Ebenso sind diese Tests durchzuführen, wenn in einer laufenden Produktion bspw. die Lotpaste geändert wird. Die Scherkräfte können an realen Baugruppen ermittelt werden, zum Beispiel an der Leiterplatte eines Mobiltelefons oder an einer Testbaugruppe. Aufgrund statistischer Schwankungen der einzelnen Bauteilfehler ist es vorteilhaft, die Tests mit einer genügenden Anzahl an gleichen Bauteilen durchzuführen [3]. Da diese auf einer realen Baugruppe zur Verfügung stehen, ist eine Testbaugruppe zu bevorzugen. Die der Scherprüfung zugrunde liegende Norm DIN EN 62137-1-2 legt für die Messeinrichtung zur Durchführung des Schertests lediglich fest, dass die Einrichtung einen „...Mechanismus zur Befestigung des Substrates beinhalten...“ muss und „...eine Scherkraft ausüben können muss, die größer ist, als die Festigkeit der Verbindung.“ Die Empfehlungen für Vorschubgeschwindigkeiten in der DIN 62137-1-2 liegen zwischen 0,5 mm/min und 9 mm/min [4].

Universalprüfmaschine für Schertests

Neben den am Markt verfügbaren spezialisierten Schertestern ist es somit auch möglich, eine Universalprüfmaschine für die Durch-

führung von Schertests einzusetzen. Die japanische Norm JIS Z 3198-7 (2003) [5] lässt die Verwendung einer Universalprüfmaschine ausdrücklich zu. Der in der JIS 3198-7 angegebene Geschwindigkeitsbereich für die Prüfung liegt zwischen 5 mm/min und 30 mm/min. Im Folgenden wird die Umsetzung der normativen Vorgaben zur Durchführung von Schertests an einer Shimadzu AG-X Universalprüfmaschine mit dem 90°-Schertest-Kit beschrieben.

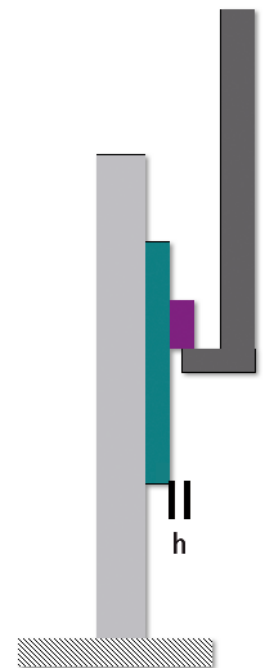


Abbildung 3: Schematische Schertest-Geometrie

Als Testobjekte wurde eine Testplatine verwendet mit Bauteilen der Bauformen M-MELF und 1206 unter Verwendung einer bleifreien Zinn-Silber-Kupfer-Lotpaste und einer chemisch-Gold Leiterplattenmetallisierung, sowie einer Testleiterplatte mit SMD-Kondensatoren der Baugrößen 2512 und ebenso einer chemisch-Gold Leiterplattenmetallisierung unter Anwendung einer Zinn-Silber-Kupfer-Lotlegierung.

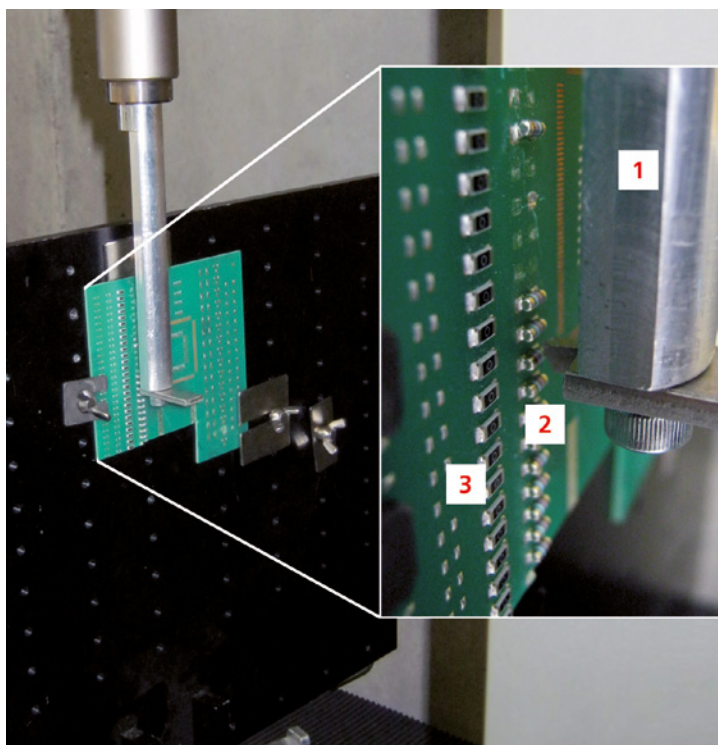
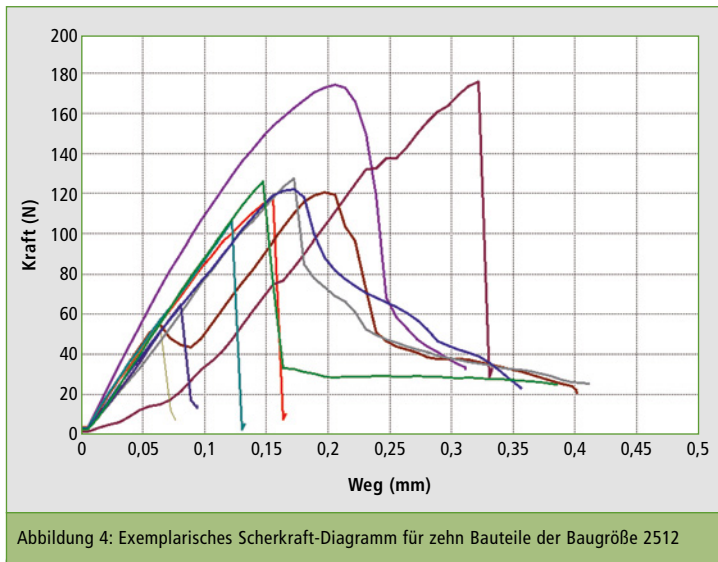


Abbildung 2: Aufbau des Schertests in der AG-X mit (1) = Schermeißel und (2) = Bauteile Bauform M MELF (3) = Bauteile Bauform 1206



Die einzelnen Bauteiltypen waren jeweils in einer Reihe auf die Platine gelötet. Dies führt zu ökonomischeren Testabläufen, da die Platine nicht vor jeder Messung nachjustiert werden muss.

Durchführung des Schertests

Die Platine wird auf der Lochrasterplatte des Schertest-Kits mit Langloch-Klemmplatten befestigt und über Mikrometerschrauben positioniert (Abbildung 2). Hierbei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn man den Schermeißel bis zum Kontakt an die Platine heranfährt. Dieser Punkt ist gut an den Mikrometerschrauben zu erkennen, da diese dann keine ablesbare Längenänderung mehr anzeigen.

Danach wird der Schermeißel über die Mikrometerschrauben auf den gewünschten Bauteilabstand h eingestellt (Abbildung 3). Hier hat sich ein Wert von 0,1 mm als geeignet herausgestellt. Die Scherhöhe, also der Abstand der Platine zum Schermeißel, soll laut DIN 62137 nicht größer als $\frac{1}{4}$ der Bauteilhöhe sein. Beim Scheren ist darauf zu achten, dass der Schermeißel nicht auf den Lötspots der Platine oder den Lotdepots schleift.

Als Schermeißel wurde ein jeweils auf die Bauteilbreite aus Edelstahl individuell hergestellter Meißel verwendet, der an die Standardhalterung des Schertest-Kits der Zugprüfmaschine angeschraubt werden kann. Die Schergeschwin-

digkeit wurde auf 5 mm/min eingestellt und in der Messmethode die automatische Erkennung des Probenbruchs aktiviert.

Nach dem Start der Messung und der automatischen Erkennung des Probenbruchs wird das gescherte Bauteil zur Inspektion mit einer Pinzette vom Schermeißel entnommen. Der Schermeißel wird danach über die manuelle Steuerung der Zugprüfmaschine an das nächste Bauteil herangefahren und eine weitere Messung gestartet.

Für die Auswertung interessant ist hauptsächlich die Maximalkraft. Bei zweifelhaften Bruchbildern in der optischen Inspektion wird das Kraft-Weg-Diagramm herangezogen, um eventuelle ungleichmäßige Abscherungen erkennen zu können. Diese können auftreten, wenn der Schermeißel das Bauteil nicht waagrecht abgesichert hat, sondern durch einen Versatz des Bauteils zunächst nur eine Seite des Bauteils geschert wurde. Im Kraft-Weg-Diagramm weisen solche Scherungen eine eindeutige Stufe auf. Durch die Overlay-Funktion der Trapezium-X-Software ist es möglich, mehrere Messkurven übereinander in einem Diagramm darzustellen (Abbildung 4). Hierdurch kann die Güte mehrerer Lötstellen auf einen Blick bewertet werden.

Nach dem Scheren werden die auf der Platine verbleibenden Rest-Lötstellen mittels eines Mikroskops untersucht und nach ihren Bruchmechanismen (Abbildung 5)

klassifiziert. Im vorliegenden Beispiel traten nur Brüche entlang der Grenzfläche Lot-Bauteil und diagonal durch das Lot (Abbildung 5, Bauteil a und Bauteil b) auf.

Fazit

Zusammenfassend kann nach mehreren Hundert Schertests nach der beschriebenen Methode festgestellt werden, dass mit einer Universalprüfmaschine Scherprüfungen normgerecht durchgeführt werden können. Ein Vergleich mit den ermittelten Scherkräften und in der Literatur [6] dokumentierten Scherkräften zeigt eine ähnliche Streuung der Messergebnisse.

Um den Einfluss von Lötfehlern, wie bspw. Poren auf die Scherkräfte und deren Streuung zu ermitteln, besteht die Möglichkeit, die Proben zuvor mit einem zerstörungsfreien Verfahren wie bspw. 2D-Röntgenprüfung oder Computertomographie zu untersuchen und nach deren Anteil der Poren zu klassifizieren [7].

Durch den naturgemäßen Charakter der Universalprüfmaschine ist es mit entsprechend angefertigten Schermeißeln auch möglich, zyklische Tests an SMD-Bauteilen ohne Abscherung durchzuführen. Erste dahingehende Tests sind bislang sehr vielversprechend verlaufen.

Danksagung

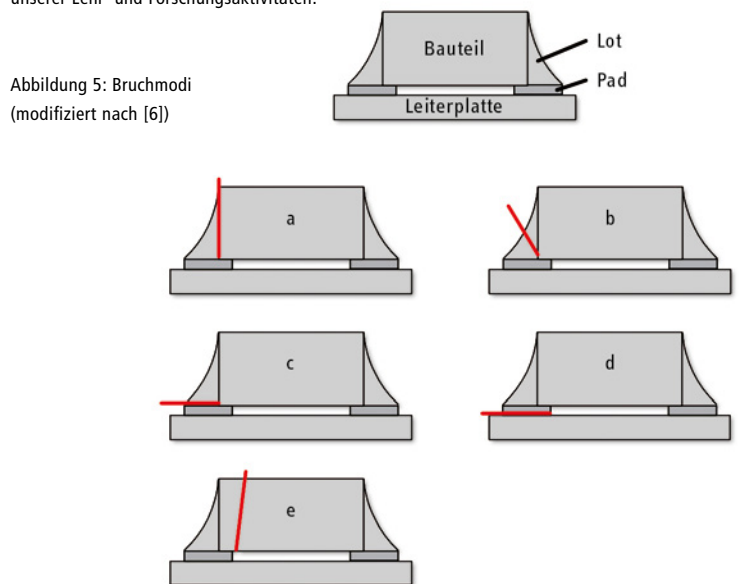
Die Hochschule Aschaffenburg dankt Shimadzu für professionellen Support und Zusammenarbeit sowie für die Unterstützung unserer Lehr- und Forschungsaktivitäten.

Autor

Prof. Dr. Michael Kaloudis
Hochschule Aschaffenburg, Labore für Werkstofftechnik und Aufbau- und Verbindungstechnik

Literatur

- [1] Shnawah DA, Sabri MFM, Badruddin IA (2012) A review on thermal cycling and drop impact reliability of SAC solder joint in portable electronic products. *Microelectronics Reliability*. Doi:10.1016/j.microrel.2011.07.093
- [2] Suganuma K (2001) Advances in lead-free electronics soldering. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. Doi:10.1016/S1359-0286(00)00036-X
- [3] Dusek M (2002) Test methods for evaluating the reliability of PCB finishes using lead-free alloys: A guide. *MATC A 107*. National Physical Laboratory, Teddington
- [4] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Oberflächenmontage-Technik – Verfahren zur Überprüfung von Umwelteinflüssen und zur Prüfung der Haltbarkeit von Oberflächen-Lötverbindungen Teil 1-2: Scherfestigkeitsprüfungen. Beuth Verlag (DIN EN 62137-2)
- [5] Test methods for lead-free solders. *JIS Z 3198-1 2003*. Japanese Standards Association, Tokyo, Japan
- [6] Ahrens T, Andree H, Schruttko W (2006) *RoHS-Handbuch für Hersteller und Zulieferer: Praktische Umsetzungshilfen, alternative Materialien und innovative Verfahren*. Forum Verlag Herkert, Merching
- [7] Rauer M, Volkert A, Schreck T, Härter S, Kaloudis M (2014) Computed Tomography-Based Analysis of Voids in SnBi57Ag1 Solder Joints and Their Influence on the Reliability. *J Fail. Anal. and Preven.* Doi:10.1007/s11668-014-9801-y



Empfindlich im Spurenbereich und doch robust

Gasmessungen – Die einzigartige BID-Plasmatechnologie für ppb-Nachweisgrenzen

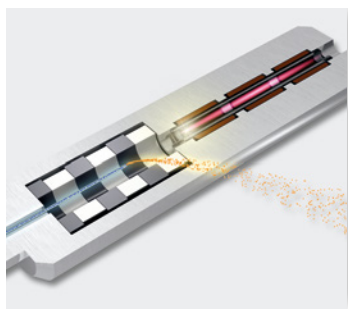


Abbildung 1: Querschnittszeichnung durch einen BID-Detektor. Einspeisung des Discharge-Gases und Erzeugung des Helium-Plasmas erfolgt in der oberen Hälfte des Detektors, während die Detektion der von der Kapillarsäule eluierenden Komponenten in der unteren Hälfte erfolgt

Zur Kontrolle komplexer Gasproben, ob aus Abgasen, Prozessüberwachung oder Qualitätskontrolle, ist die Gas-Chromatographie eine verbreitete Methode. Oft werden Nachweisgrenzen im ppb-Bereich verlangt, so dass ohne eine aufwendige Anreicherungstechnik, mit Beschränkung auf Injektionsvolumina zwischen 500–1.000 µl, ein sehr empfindliches Nachweissystem benötigt wird. Darüber hinaus bestehen Gasproben in der Regel aus unterschiedlichen Komponenten (z.B. permanente Gase und Kohlenwasserstoffe), die ein universelles Nachweissystem erfordern.

Flammenionisationsdetektoren (FID) sind aufgrund ihrer außergewöhnlichen Kombination von Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität beliebt. Leider fehlen im FID-Nachweisspektrum Permanentgase wie Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid. Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (Thermal Conductivity Detectors = TCD) hingegen sind universell, aber nur für Nachweisgrenzen im ppm-Bereich geeignet und daher nicht empfindlich genug.

In der Gas-Chromatographie hat sich die Helium-Ionisationstechnik zu einer interessanten Lösung entwickelt, die einen universellen, hochempfindlichen Nachweis von Komponenten erlaubt. Nachweisgrenzen im unteren ppb-Bereich sind ohne aufwendige Probenanreicherungstechniken erreichbar. Allerdings stellen leichte Bedienbarkeit und Langzeitstabilität von Systemen für den Spurenanalysebetrieb immer noch eine Herausforderung dar.

Einzigartige Plasmatechnologie

Der neue Barrier Ionization Discharge Detector (BID) von Shimadzu vereint die hohe Empfindlichkeit der Helium-Ionisationstechnik mit Robustheit und ausgezeichneter Langzeitstabilität. Die einzigartige Technologie zur Erzeugung des Heliumplasmas erlaubt den Nachweis von Komponenten mit einem Ionisationspotenzial unterhalb von 17,6 eV. Somit ist der Detektor imstande, alle Komponenten zu erkennen, ausgenommen Helium und Neon.

Die Erzeugung des Heliumplasmas erfolgt innerhalb eines dünnen Quarzglasröhrchen, das als dielektrische Barriere zwischen den Elektroden und dem Plasma dient (Abb. 1). Auf diese Weise sind die plasmaerzeugenden Elektroden vor Kontamination durch die Proben

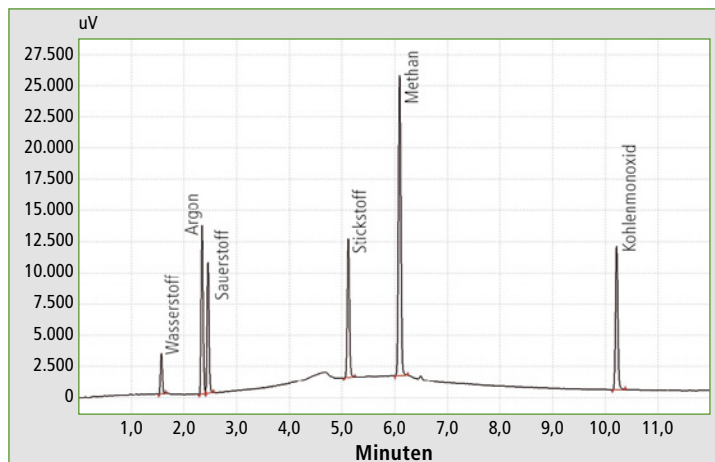


Abbildung 2: Chromatogramm eines Gas-Standards mit Permanentgasen und Kohlenwasserstoffen

und Beeinträchtigungen durch das Plasma selbst geschützt – ein Grund für die herausragende Langzeitstabilität des BID-Detektors. Das vom Heliumplasma emittierte Licht übernimmt die Ionisation der von der Chromatographiesäule eluierten Komponenten. Die auf diese Weise erzeugten Ionen werden mit Elektroden basierend auf einer „Saphir-Kovar“ Legierung nachgewiesen, eine weitere Spezialentwicklung, die zur BID-Stabilität beiträgt.

Ausgezeichnete Leistungen im Spurenbereich

Die Qualitätskontrolle von hochreinem Helium ist ein gutes Beispiel für den Einsatz des BID-

Detektors im Spurenbereich. Das Chromatogramm in Abbildung 2 zeigt das Ergebnis eines Standards, der Wasserstoff, Argon, Sauerstoff, Stickstoff, Methan und Kohlenmonoxid in Konzentrationen von 3 bis 5 ppm enthält. Eine Probe des Gases wurde über ein 6-Port 1/16" Valco-Ventil injiziert, das mit einer 500 µl-Probenschleife und mit einem helium-gespülten Rotorgehäuse ausgestattet ist. Die Gasprobe wurde 1:1 gesplittet und auf eine Restek Molsieve-Säule (RT-Msieve 5A 30 m ID 0,53 mm df 50 µm) injiziert. Mit einem bei 0 °C beginnenden Temperaturprogramm wurde eine Grundlinientrennung von Argon und Sauerstoff mit einer chromatographischen Auflösung von R > 1,65 erreicht.

Peak#	Retentionszeit	Name	Fläche	Höhe	S/N	Nachweisgrenze	Quantifizierungsgrenze	Einheit
1	1,571	Wasserstoff	8099	3227	63	259	784	ppb
2	2,343	Argon	34905	13433	263	48	146	ppb
3	2,455	Sauerstoff	27565	10449	205	48	147	ppb
4	5,12	Stickstoff	31747	11032	216	66	199	ppb
5	6,094	Methan	77124	23986	470	25	77	ppb
6	10,214	Kohlenmonoxid	35627	11464	225	55	165	ppb

Tabelle 1: Nachweisgrenzen, berechnet auf Basis des Signal-Rausch-Verhältnisses S/N = 3,3 und Quantifizierungsgrenzen auf Basis S/N = 10

Nachweis- und Quantifizierungsgrenzen für die Komponenten sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Sie wurden berechnet auf Basis eines Signal-Rausch-Verhältnisses $S/N = 3,3$ für die Nachweisgrenzen und $S/N = 10$ für die Quantifizierungsgrenzen. Die Reproduzierbarkeit der jeweiligen Komponenten über 5 Messungen reichten von $RSD = 1,1 - 1,5 \%$.

Für die Grundlinientrennung von Argon und Sauerstoff wurde das Temperaturprogramm unterhalb der Raumtemperatur gestartet, wo zu eine aktive Kühlung des Ofens mit flüssigem Stickstoff oder Kohlendioxid benötigt wird. Weil der BID nahezu identische Empfindlichkeit (Peakfläche/Konzentration) für Argon und Sauerstoff besitzt, kann dies umgangen werden, falls die Summenkonzentration für beide Komponenten ausreicht. Die Empfindlichkeit des BID für Argon ist mit 9,11 Flächen-

cts/ppb fast identisch zum Sauerstoff (9,19 Flächen-cts/ppb), folglich wäre der Fehler bei der Quantifizierung beider Komponenten als Summenpeak kleiner als 1%.

Abbildung 3 zeigt das Chromatogramm einer unbekanntes Heliumprobe mit einem Reinheitsgrad von 6,0. Das Fehlen von Stickstoff und Sauerstoff im Chromatogramm beweist, dass die Leckrate des Systems gegenüber der Umgebungsluft unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenzen von 48 bzw. 66 ppb lag. Es wurde lediglich eine geringe Methankonzentration von 68 ppb im hochreinen Helium gemessen.

Für zahlreiche Anwendungen geeignet

Hohe Empfindlichkeit und Stabilität machen den (BID) zu einer interessanten Lösung für Anwendungen, die zwei oder mehr Detektoren benötigen, um Nachweis-

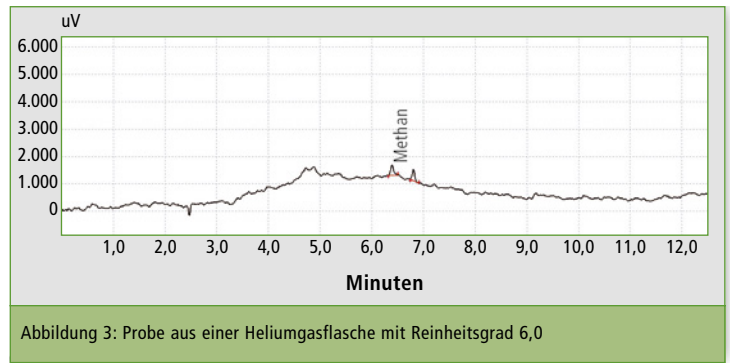


Abbildung 3: Probe aus einer Heliumgasflasche mit Reinheitsgrad 6,0

grenzen im ppb-Bereich zu erzielen. Wegen seiner Empfindlichkeit kann er einen FID-Detektor zur Analyse von Kohlenwasserstoffen ersetzen, wobei die Nachweisgrenzen im Falle von kurzkettigen Alkoholen, Aldehyden oder Säuren, für die ein FID weniger empfindlich ist, um den Faktor 2 oder mehr verbessert werden. Im Falle von Permanentgasen erreicht ein BID 200-fach bessere Nachweisgrenzen im Vergleich zum TCD-

Detektor, was eine Spurenanalyse im unteren ppb-Bereich erlaubt. Aufgrund seiner Robustheit und Langzeitstabilität erweist sich ein BID als Ideallösung für den Ersatz einer TCD- und FID-Kombination, welche oft für Messungen von Gasproben eingesetzt wird, die Permanentgase und Kohlenwasserstoffe enthalten.

PRODUKTE

Leistung trifft Design

»Gold« für die neue EDX-7000/EDX-8000-Spektrometer-Serie

Die Leistung der neuen EDX-Serie ist beeindruckend: schneller, empfindlicher, bessere Auflösung und für Messungen wird ab sofort kein flüssiger Stickstoff mehr benötigt. Dies sind lediglich einige Neuerungen der neuen energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometer EDX-7000/EDX-8000. Instrumente, die ihren Einsatz vornehmlich in der Material- und Elementaranalytik finden.

Die neuen EDX-7000 und EDX-8000 Spektrometer verfügen über die gleichen überragenden Eigenschaften wie die Vorgängerserie EDX-720 und EDX-800, viele Details wurden aber verbessert.

- Die Energieauflösung der Geräte wurde nun auf $< 140 \text{ eV}$ verbessert. Eng beieinander liegende Messsignale können nun besser voneinander getrennt werden, ihre gegenseitige Beeinflussung ist geringer.

- Die Empfindlichkeit wurde um den Faktor 2 bis 3 erhöht; dadurch wurden Nachweisgrenzen deutlich verbessert.
- Die Messgeschwindigkeit wurde erhöht, d.h. Kunden können ab sofort gleiche Ergebnisqualität in 1/10 der Messzeit erwarten.



EDX-7000/EDX-8000

Leistung und Qualität von SD-Detektoren (Silizium-Drift) haben sich in der letzten Zeit stark gesteigert, und so führt Shimadzu nun Hochleistungs-SDDs in seine neue

Gerätebaureihe ein, die eine stickstofffreie Analyse möglich machen.

Der Messbereich des EDX-8000 erstreckt sich von C (Kohlenstoff) bis U (Uran), der des EDX-7000 von Na (Natrium) bis U (Uran). Kollimatoren, Kamera und Filter sind standardmäßig in jedem Gerät integriert. Autosampler, Vakuum- und Heliumeinheit gibt es optional.

Wie in der Vorgänger-Software haben Anwender vollen Zugang zu allen Programmfunktionen. Sie können eigene Eichkurven entwickeln, ohne Mehraufwand durch zusätzliche Kosten (sofern Standards vorhanden sind).

Zwei Software-Pakete sind im Lieferumfang enthalten – ein einfaches übersichtliches Programmpaket bestens geeignet für regelmäßig wiederkehrende Aufgaben und ein

Paket für den professionellen Einsatz mit umfassendem Zugriff auf alle Softwarefunktionen.

Design-Auszeichnung in Gold

Die neue EDX-7000/8000-Spektrometerserie wurde 2014 im Segment Analytik-Instrumente mit dem IBO Industrie-Design-Wettbewerb in „Gold“ ausgezeichnet. Die Juroren würdigten die abgerundete Front des Systems und sein stromlinienähnliches Profil. Es hebt die Geräte von anderen ED-XRF-Systemen ab, und macht die EDX-7000/8000-Baureihe unverwechselbar.

Erweiterte Analysemöglichkeiten

Sonderzubehör für UV-3600 Plus

Mit dem neuen UV-3600 Plus hat Shimadzu seine erfolgreiche UV-VIS-NIR Familie erweitert. Die Neuartigkeit des Vorgängermodells UV-3600, mit drei Detektoren zu arbeiten (PMT [Photomultiplier], InGaAs [Indium-Gallium-Arsenid] und PbS-Zelle [Bleisulfid]), setzt sich nun in weiteren neuen Zubehören fort.

Die Integrationskugeln MPC-603 (Multi Purpose Sample Compartment) und ISR-603 (Integrating Sphere Attachment) komplettieren die Markteinführung. Neben den klassischen Messungen diffuser und gerichteter Reflexion kann auch die absolute Reflexion nun mit drei Detektoren im UV-3600 Plus ausgeführt werden.

Der Probenraum des UV-3600 Plus wurde so gestaltet, dass der PMT bei geöffnetem Probenraum ausgeschaltet wird, aber auch die Zubehörverbindungen im Probenraum realisiert werden konnten. Die neuen Integrationskugeln sind mit passendem Zubehör ausgestattet, so dass Messungen von Flüssigkeiten und Feststoffen genauso möglich sind wie die Messung von Filmen.

Die wichtigsten Neuerungen auf einen Blick:

- ISR-603**
 Zellen-, Pulver- und Filmhalter gehören standardmäßig zur Ausstattung der 60-mm-Integrationskugel ISR-603 auf Basis von BaSO₄ (Bariumsulfat). Die Kugel ist mit drei Detektoren ausgestattet. Das ISR-603 misst diffuse Reflexion und totale Reflexion von Flüssigkeiten und Feststoffen. Der Einfallswinkel von 0° und 8° kann realisiert werden.
- MPC-603**
 Der Probenraum für große Proben ist mit einer Integrationskugel von 60 mm aus BaSO₄ ausgerüstet. Es können Transmissions- als auch Reflexionsmessungen durchgeführt werden. Der Einfallswinkel von 0° und 8° der Strahlung auf die Probe kann realisiert werden. Der Probentisch lässt sich in xyz-Richtung justieren; er ist mit einer V-Plattform für nicht-plane Proben ausgerüstet, die sich beispielsweise für Flaschen oder große Objektive eignet. Das MPC-603 kann erweitert werden, um absolute Reflexions-



UV-3600 Plus

messungen für Einfallswinkel von 5°, 12°, 30° und 45° zu realisieren. Es enthält drei Detektoren zur Messung der UV-VIS-NIR Strahlung.

UVProbe 2.50 mit der Verbindung zu LabSolutions-Plattform

Die neueste Software-Version UVProbe 2.50 lässt sich in die Datenbank (Database) und als Client-Server-Version in die Server-Plattform LabSolutions integrieren. Damit erweitert sich ihr Anwendungsbereich von einfacher Dateiverwaltung mithilfe des Windows Explorers in zwei weitere Daten-

verwaltungsversionen der digitalen Welt. Die LabSolutions-Plattform arbeitet mit Datenbanken unterschiedlicher Level und gliedert eine große Auswahl von Geräten ein, etwa aus der Chromatographie oder Spektroskopie.

Mit der LabSolutions-Verbindung (LabSolutions Connection Kit) für die UVProbe-Software wird aus der Dateiversion der UVProbe ein Element der Datenbankkontrolle mit allen Auflagen, die mit einer geschützten Datenbank einhergehen, wie Nutzerlevel oder Prüfungskriterien, die mit Regularien der pharmazeutischen Industrie gefordert sind.

Shimadzu live

EWCP5	Laborama	Anakon	Wasser Berlin International	Setac
22.02. - 26.02.2015 Münster, Deutschland www.ewcps2015.org	19. - 20.03.2015 Brüssel, Belgien www.expo.laborama.be	23.03. - 27.03.2015 Graz, Österreich www.analytchem.tugraz.at/anakon2015/	24.03. - 27.03.2015 Berlin, Deutschland www.wasser-berlin.de	03.05. - 07.05.2015 Barcelona, Spanien www.setac.org

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

Registrierung Newsletter 