

PAKs: einfache Analyse mit hohen Nachweisgrenzen

Öl-Bestimmung in Wasser mit dem Fluoreszenz-Spektrophotometer RF-6000

USF-2000: Höhere Sicherheit für Luftfahrt und Automobilbau

Ermüdungsprüfung von laser-additiv gefertigten Teilen

»Das riecht so schön neu!«

Emissionsprüfung von KFZ-Innenraumteilen



APPLIKATION

Höhere Sicherheit für Luftfahrt und Automobilbau – Bewertung von laseradditiv gefertigten Teilen 4

»Das riecht so schön neu!« – Emissionsprüfung von KFZ-Innenraumteilen nach VDA-278 6

Medikamentenrückstände in Oberflächengewässern – Neue schnelle LC-MS/MS-Methode mit dem LCMS-8060 8

PAKs: einfache Analyse mit hohen Nachweisgrenzen – PAKs oder Öl-Bestimmung in Wasser mit Fluoreszenz-Spektroskopie nach ASTM D 5412 12

Modenschau der Bürokammern – Farbkontrolle bei der Produktion beschichteter Metallbürokammern 16

Kontaminierte Kunststoffe bei Küchenutensilien? – Nachweis WEEE-relevanter Substanzen in Kunststoffen 18

Was steckt drin im deutschen Bier? Das Bier-Reinheitsgebot von 1516 22

Olivener Öl extra vergine: Original oder Fälschung? – FTIR-Spektroskopie entlarvt Fälschungen 24

AKTUELLES

Wie rein ist rein? Die Reinigungsvalidierung in der Lebensmittelindustrie 2

25 Jahre Technische Büros Jena und Berlin 11

58 praktische Applikationen zur Lebensmittelqualität und -sicherheit 14

Materialprüfung extrem – Neue Ultrahochgeschwindigkeitskamera HPV-X2 21

Kleine Entdecker im Labor – Grundschüler erkunden spielerisch die Welt der Analytik 27

Wie rein ist rein?

Die Reinigungsvalidierung in der Lebensmittelindustrie



In der pharmazeutischen Industrie ist die Reinigungsvalidierung ein seit Jahrzehnten etabliertes Verfahren. Es belegt die wirksame Reinigung von Gerätschaften zur Medikamentenherstellung, etwa Reaktoren oder Fermenter. Mehr und mehr wird die Reinigungsvalidierung auch in der Produktion und Weiterverarbeitung in der Lebensmittelindustrie angewendet.

Medikamente werden oftmals in diskontinuierlichen Produktionsverfahren hergestellt. Nachdem eine Charge des Wirkstoffs in die Weiterverarbeitung geht, werden die verwendeten Arbeitsmittel gereinigt, so dass der nächste Batch produziert werden kann. Der eigentliche Reinigungsvorgang ist hier in der Regel streng festgelegt und wird anschließend analytisch überprüft. So wird eine Probe aus der Anlage auf bestimmte Parameter untersucht.

Bleibt ein festgelegter Grenzwert unterschritten, gilt die Anlage als gereinigt und kann wieder eingesetzt werden. Dieser Vorgang nennt sich Reinigungsvalidierung.

Auch in der Lebensmittelherstellung ist es von großem Interesse, die Reinigung der Anlagen zu prüfen, mit denen Lebensmittel hergestellt oder weiterverarbeitet werden. So fordert etwa der IFS Food (Standard zur Beurteilung der Qualität und Sicherheit von Lebensmitteln), die Wirksamkeit der Reinigungsmaßnahmen nach einem festgelegten Stichprobenplan durch geeignete Verfahren [1] zu überprüfen.

Was aber sind geeignete Verfahren?

In der pharmazeutischen Industrie wird zum einen Einzelstoffanalytik betrieben, so kann man im Spülwasser beispielsweise einen



Auch als App: Die Shimadzu NEWS gibt es auch als WebApp unter www.shimadzu-webapp.eu oder iPhone App im AppStore

bestimmten Wirkstoff analysieren. Zum andern haben sich verschiedene Summenparameter etabliert, wie etwa die elektrische Leitfähigkeit oder der TOC.

Der TOC (Total Organic Carbon = gesamter organischer Kohlenstoff) erfasst in einer Analyse den gesamten Kohlenstoff aus organischen Verbindungen und eignet sich daher besonders, die Verunreinigung durch organische Komponenten zu bestimmen.

Zur Analyse des TOC werden unterschiedliche Methoden eingesetzt. Bei der meistverwendeten Bestimmungsmethode wird die Probe mit einer Säure versetzt, um zunächst die anorganischen Kohlenstoffverbindungen zu eliminieren, wie etwa Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese werden zu CO_2 umgesetzt und mit einem Spülgas ausgetrieben. Anschließend wird ein Aliquot der vorbereiteten Probe auf einen heißen Katalysator injiziert. Dabei werden die organischen Substanzen zu Kohlendioxid oxidiert und durch ein Trägergas zu einem NDIR-Detektor geführt, der das entstandene CO_2 detektiert.

Einzelstoffanalytik versus TOC

Gegenüber der aufwendigeren Einzelstoffanalytik bringt die Bestimmung des TOC für die Reinigungsvalidierung einige Vorteile mit sich. So ist die Bestimmung des TOC schnell und einfach, sie dauert nur wenige Minuten. Außerdem gibt es keine langwierige Probenvorbereitung. Neben einem TOC-Analysator benötigt man lediglich geringe Mengen einer beispielsweise 1-molaren Salzsäure.

Ferner erfasst die TOC-Analyse nicht nur eine einzelne Verbindung, sondern eine Vielzahl an Komponenten und ist damit produktunabhängig und höchst flexibel. Werden in einem Betrieb oder in einer Anlage verschiedene Produkte hergestellt, kann die Bestimmung des TOC durchaus für alle Produkte durchgeführt werden, sofern sie organische Verbindungen enthalten. Lebensmittel sind in der Regel keine Reinstoffe, sondern enthalten verschiedenste organische Komponenten, wie

Kohlenhydrate, Fette oder Proteine. Zudem werden bei der TOC-Analyse neben dem eigentlichen Produkt auch zur Reinigung eingesetzte Tenside erfasst.

Bewährte Methoden zur Anlagenüberprüfung

Um die Anlagen zur Überprüfung zu beproben, haben sich zwei Methoden durchgesetzt:

- die direkte Beprobung und
- die indirekte Beprobung.

Die direkte Beprobung der Anlage geschieht per Wischtest. Hier wird eine definierte, exakt ausgemessene

Fläche kritische Stellen sehr exakt untersucht werden können. Durch das in der Regel kleine Elutionsvolumen lassen sich geringere Nachweisgrenzen erzielen, als bei der Final-Rinse-Methode, mit der eine wesentlich größere Fläche der Anlage beurteilt wird. Dafür ist die Bestimmung durch das Swab-Verfahren zeitaufwendiger und es werden nur kleine Teile der gesamten Anlage geprüft.

Bei der indirekten Beprobung wird nach der Reinigung ein letztes Mal mit Wasser gespült. Dieses letzte Spülwasser (Final Rinse) wird anschließend analysiert.



TOC-L

Fläche der Anlage mit einem Tupfer (swab) sorgfältig abgewischt. Der Swab wird anschließend in einem Vial mit Reinstwasser eluiert. Das Eluat wird auf den TOC-Gehalt analysiert. Die Angabe des Ergebnisses erfolgt bei der Swab-Analyse zumeist in mg/cm^2 .

Der Vorteil der Swab-Methode liegt darin, dass kleine und vor-

Stellen mit höchster Empfindlichkeit untersucht werden.

Zwei Methoden, ein Gerät

Spülwässer und Swab-Eluate können mit einem TOC-Analysator untersucht werden. Moderne Analysatoren wie die der TOC-L Serie von Shimadzu übernehmen die Probenvorbereitung (ansäuern und ausgasen) automatisch. Bei hohen Probenaufkommen kann dies bereits im Autosampler durchgeführt werden, das spart viel Zeit. Die Systeme arbeiten mit einem hocheffektiven Platin-Katalysator bei einer Verbrennungstemperatur von 680°C . Eine spezielle Spritzeneinheit ermöglicht, die Proben automatisch zu verdünnen, wenn der Kalibrierbereich überschritten wird. Auch Standards werden automatisch verdünnt, um Kalibrierkurven auch in äquidistanten Konzentrationsabständen zu erstellen.

Die Reinigungsvalidierung durch die Bestimmung des TOC hat aber auch Grenzen. Sie ist nur sinnvoll, wenn die eingesetzten organischen Komponenten wasserlöslich sind. Eine Verwendung von organischen Lösemitteln, etwa um lipophile Stoffe (wie Fette) zu erfassen, ist per Definition ausgeschlossen. Hier wird in einigen wenigen Fällen mit verdünnter Natronlauge gearbeitet.

Neben dem Lebensmittelbereich ist die Reinigungsvalidierung auch in anderen Branchen bedeutend, wie bei der Herstellung von Kosmetik- oder Reinigungsmitteln. Gerade in der Auftragsherstellung, wie etwa der Eigenmarkenproduktion oder für Auftragsformulierungen im Bereich Pflanzenschutzmittel, kann die Reinigungsvalidierung ein unschätzbare Werkzeug zur Qualitätssicherung sein.

Für Sie gelesen

in Nachrichten aus der Chemie 9/2015

Literatur

- [1] International Featured Standards – IFS Food – Version 6 (Januar 2012), 4.10 „Reinigung und Desinfektion“

Höhere Sicherheit für Luftfahrt und Automobilbau

Very High Cycle Fatigue (VHCF) – Bewertung von laser-additiv gefertigten Teilen



Abbildung 1: Ultraschall-Ermüdungsprüfsystem USF-2000 von Shimadzu

Selektives Laserschmelzen (SLM – Selective Laser Melting) ist ein laserbasierter additiver Fertigungsprozess, bei dem Bauteile mit Hilfe von Laserenergie additiv aus Pulvermaterial hergestellt werden. Ein dreidimensionales CAD-Modell wird als Eingangsinformation an die SLM-Maschine übergeben, die die Geometrie nach der Zerlegung in 2D-Schichten scannt. Die Laserenergie schmilzt die Pulverpartikel selektiv an den gewünschten Stellen des herzustellenden Produkts.

Die einzigartigen Fertigungsfähigkeiten von SLM-Prozessen machen sie für die Luft- und Raumfahrt sowie für Automobil- und Biomedizin-Anwendungen interessant. Verschiedene Legierungen auf Aluminium-, Titan-, Stahl- und Nickel-Basis sind bereits mit der SLM-Technik verarbeitet worden [1,2]. Obwohl die Ermüdungsfestigkeit für SLM-bearbeitetes Material im Ausgangszustand aufgrund der prozessbedingten Ober-

flächenrauheit verringert ist, ist nach der Nachbearbeitung das Ermüdungsverhalten für viele Anwendungen in den o.g. Industriezweigen geeignet [1].

Bisher ging man davon aus, dass Materialien nicht durch Ermüdung ausfallen, solange die einwirkende Belastung unterhalb der

sogenannten „Dauerfestigkeitsgrenze“ liegt.

Mit der neuartigen Testmethode der Ultraschallermüdung ist nun im Bereich sehr großer Lastspielzahlen (VHCF – Very High Cycle Fatigue) festgestellt worden, dass Materialien auch dann noch ausfallen können, wenn die Schwing-

belastung unterhalb der „Dauerfestigkeitsgrenze“ liegt. Dies lässt darauf schließen, dass eine derartige „Grenze“ nicht existieren kann [3,4]. Einige Legierungen der beiden Gittertypen kubisch-raumzentriert (bcc – body-centered cubic) und kubisch-flächenzentriert (fcc – face-centered cubic) zeigen eine Verschiebung der Rissinitiierung von der Oberfläche in das Volumen im HCF- bis VHCF-Bereich [5].

Experimentelle Methodik

Proben einer AlSi12-Legierung wurden mit Hilfe eines kommerziell erhältlichen SLM-Systems in einer inerten Argongas-Umgebung hergestellt. Einzelheiten des Prozessaufbaus und die Parameter sind [1] zu entnehmen.

Quasistatische Zugfestigkeitsprüfungen wurden gemäß ISO 6892-1:2009 durchgeführt. Schwingprüfungen begannen bei einer geringen Amplitude von 30 MPa und wurden langsam mit einer Rate von 10 MPa / 10⁴ Lastwechsel gesteigert. Diese Laststeigerungs- und zusätzliche Einstufenversuche wurden mit einer Frequenz von 20 Hz durchgeführt. Die Ergebnisse der Prozessoptimierung, die quasistatischen und zyklischen Eigenschaften sowie die Messmethodik zur Charakterisierung der prozessinduzierten Schäden und deren Auswirkung auf die Eigenschaften sind in [2,6] publiziert.

Zwei Konfigurationen wurden in dieser Studie untersucht. Für Charge I wurde auf das Vorheizen der Bodenplatte (im SLM-System) verzichtet, wohingegen Proben der Charge II mit beheizter Bodenplatte (Base Plate Heating = BPH) bei 200 °C gefertigt wurden.

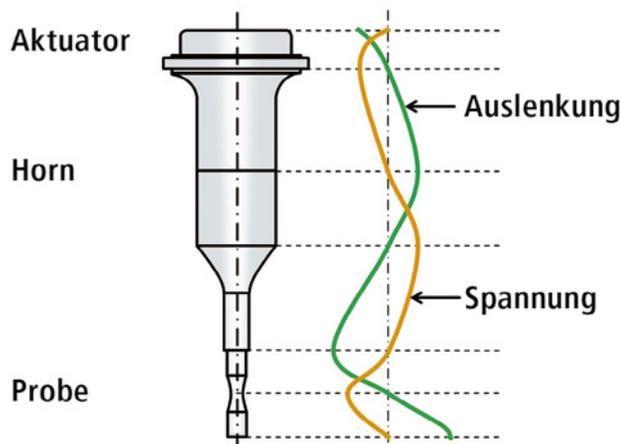


Abbildung 2: Funktionsprinzip der Probenbelastung im Ultraschall-Ermüdungsprüfsystem USF-2000

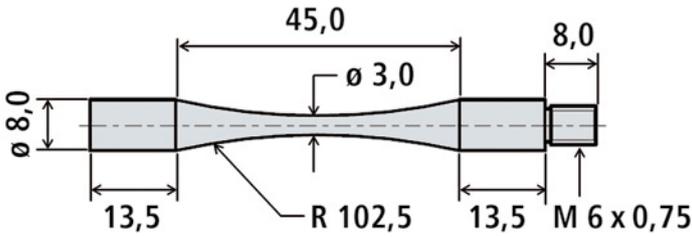


Abbildung 3: Beispiel einer Probengeometrie für die Ultraschall-Ermüdungsprüfung

Die VHCF-Ermüdungsprüfungen wurden mit dem Ultraschall-Ermüdungsprüfsystem USF-2000 bei der Frequenz 20 kHz durchgeführt. Abbildung 1 zeigt eine Übersichtsaufnahme des Ultraschall-Ermüdungsprüfsystems von Shimadzu und Abbildung 2 verdeutlicht die Einzelheiten des Prüfaufbaus. Ein piezoelektrischer Kristall wird als Aktuator verwendet, der bei der Frequenz 20 kHz schwingt. Im Ultraschall-Ermüdungsprüfsystem sind die Schwingungen so ausgelegt, dass die durch den Festkörper (die Probe) übertragenen Longitudinalwellen mitschwingen.

Ein Prüfkörper mit der in Abbildung 3 gezeigten Geometrie wird nur an einem Gewindeende am USF-2000 Prüfsystem fixiert und ist am unteren Ende frei. Die Probe ist so dimensioniert, dass die Maximalbelastung in der Probenmitte und die maximale Auslenkung am freien Probenende vorliegen. Um auf die hohe Testfrequenz zurückzuführende Temperaturentwicklungen zu vermeiden, wurden die Prüfkörper im Versuch mit Druckluft gekühlt und zusätzlich mit einem Impuls-Pausen-Verhältnis (Pulse-Pause Ratio) von 50:50 geprüft, d.h. das System wurde zum Beispiel für 200 ms in den Resonanzzustand versetzt und danach für 200 ms zum Abklingen der verformungsinduzierten Temperatur gestoppt.

Experimente zur Bestimmung der Ermüdungsfestigkeit bei 10^9 Lastwechseln wurden gemäß dem Treppenstufenverfahren (Stair-Case Method) durchgeführt. Versagt eine Probe bei Ultraschallfrequenz nach weniger als 10^9 Lastwechseln, wird die Belastungsamplitude für das nächste Experiment zum Beispiel um 5 MPa gesenkt. Versagt der Prüfkörper nicht und es wird die Grenzlast-

spielzahl von 10^9 erreicht, wird im nächsten Versuch die Belastungsamplitude um 5 MPa gesteigert. Das Versagen eines Prüfkörpers wird über die Änderung der Resonanzfrequenz detektiert. Führt ein Mikroriss zum endgültigen Bruch, reduziert die Eigenfrequenz die Arbeitsfrequenz des Systems, und der Test wird automatisiert beendet.

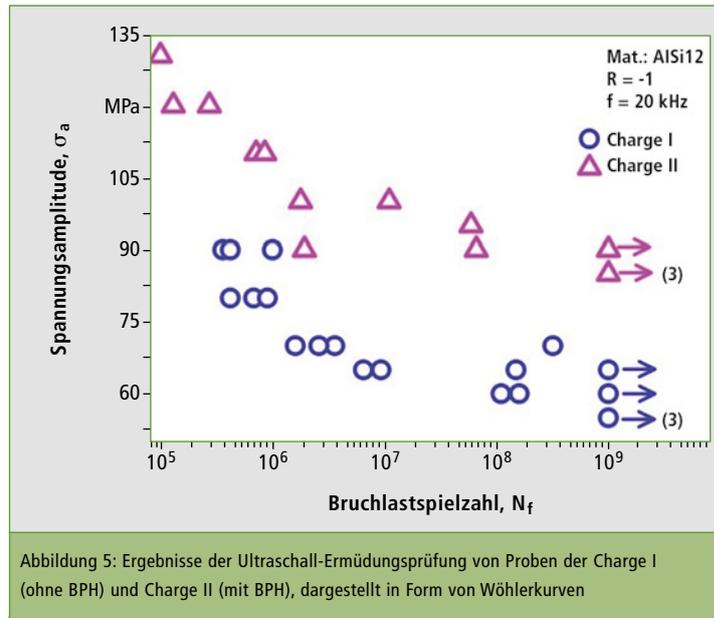


Abbildung 5: Ergebnisse der Ultraschall-Ermüdungsprüfung von Proben der Charge I (ohne BPH) und Charge II (mit BPH), dargestellt in Form von Wöhlerkurven

Ergebnisse

Abbildung 4 zeigt mikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der zwei untersuchten Chargen. Die Restporosität wird lediglich als Gasporosität angesehen. Ein Unterschied im Porenanteil der Proben ohne und mit BPH ist deutlich zu beobachten. In den Proben mit BPH fehlen großformatige ermüdungskritische Gasporen. Die Reduzierung großer Poren ist dem Entgasungsprozess in der Produktionskammer durch das Vorheizen zuzurechnen.

Abbildung 5 präsentiert Wöhlerkurven (S-N Cuves) für die zwei

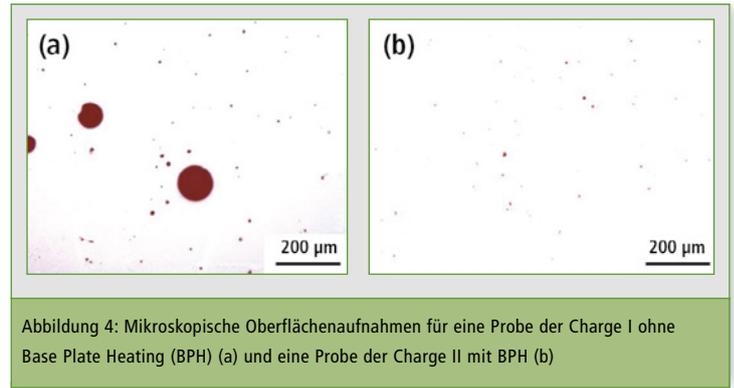


Abbildung 4: Mikroskopische Oberflächenaufnahmen für eine Probe der Charge I ohne Base Plate Heating (BPH) (a) und eine Probe der Charge II mit BPH (b)

Chargen im Bereich hoher bis sehr hoher Lastspielzahlen. Die Experimente zeigen, dass ein Ermüdungsbruch jenseits des HCF-Bereichs in beiden Chargen stattfindet. Die Ergebnisse verdeutlichen auch, dass die Ermüdungsfestigkeit von Proben mit BPH um

dingungen vor dem Hintergrund von Sicherheit und Wirtschaftlichkeit. Damit haben Forscher und Entwickler neue, sehr leistungsfähige Werkzeuge, um die Wirkung der SLM-Verfahrensparameter auf das resultierende funktionale Leistungsvermögen in einem breiten Spektrum umfassend zu untersuchen.

Autoren

Prof. Dr.-Ing. Frank Walther, M.Sc. Shafaqat Siddique, Technische Universität Dortmund, Fachgebiet Werkstoffprüftechnik (WPT) Baroper Straße 303, 44227 Dortmund Tel.: 0231 755 8028 E-Mail: frank.walther@tu-dortmund.de Web: www.wpt-info.de

Literatur:

- [1] Siddique, S.; Wycisk, E.; Frieling, G.; Emmelmann, C.; Walther, F.: Microstructural and mechanical properties of selective laser melted Al 4047. Applied Mechanics and Materials 752-753 (2015) 485-490.
- [2] Siddique, S.; Imran, M.; Wycisk, E.; Emmelmann, C.; Walther, F.: Influence of process-induced microstructure and imperfections on mechanical properties of AlSi12 processed by selective laser melting. Journal of Materials Processing Technology 221 (2015) 205-213.
- [3] Pyttel, B.; Schwerdt, D.; Berger, C.: Very high cycle fatigue – Is there a fatigue limit? International Journal of Fatigue 33 (2011) 49-58.
- [4] Benedetti, M.; Fontanari, V.; Bandini, M.: Very high cycle fatigue resistance of shot-peened high strength aluminium alloys. Experimental and Applied Mechanics 4 (2013) 203-211.
- [5] Morrissey, R.J.; Nicholas, T.: Fatigue strength of Ti-6Al-4V at very long lives. International Journal of Fatigue 27 (2005) 1608-1612.
- [6] Siddique, S.; Imran, M.; Rauer, M.; Kaloudis, M.; Wycisk, E.; Emmelmann, C.; Walther, F.: Computed tomography for characterization of fatigue performance of selective laser melted parts. Materials & Design 83 (2015) 661-669.

ca. 45 % über der von Proben ohne BPH liegen. Die Ermüdungsfestigkeit für 10^9 Lastwechsel beträgt für die Charge I $60,5 \pm 4,7$ MPa bzw. für die Charge II $88,7 \pm 3,3$ MPa. Diese Festigkeitssteigerung ist vorrangig auf die Eliminierung von Mikroporen zurückzuführen.

Ausblick

Die Neuentwicklungen im Bereich der Prüfsysteme ermöglichen es, den bisher bekannten Stand des Wissens maßgeblich zu erweitern. Dies eröffnet auch die Möglichkeit für detaillierte Charakterisierungen unter betriebsrelevanten Be-

»Das riecht so schön neu!«

Gute Luft im Auto – Emissionsprüfung von KFZ-Innenraumteilen nach VDA-278

Die Qualität der Luft im Innenraum von Neufahrzeugen ist für die Automobilindustrie ein wichtiges Thema. Immer mehr Menschen verbringen immer längere Zeit in ihren Autos. Andere haben lange gespart, um sich ihren Traum von einem Neuwagen zu erfüllen und können die erste Spritztour in dem „neu rie-

Weichmacher, Lösungsvermittler, Antioxidantien, Stabilisatoren, Flammenschutzmitteln) oder auch Resten von Reinigungsprodukten. Die VOCs werden nicht nur von der Produktoberfläche an die Luft abgegeben, sondern sie können über Migrationsprozesse langsam aus dem Produktinneren an die Oberfläche nachgeliefert werden.

eine Vielzahl analytischer Methoden. Eine einheitliche Regelung besteht nicht, doch sind zuständige Ministerien, die Automobilhersteller und die große Gruppe der Zulieferer an einer weltweiten Harmonisierung der Testmethoden interessiert, nicht zuletzt auch aus Kostengründen.

Thermodesorption-GC-MS-Analyse

Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass mit nur einer einzigen Methode Summenparameter der VOC-Werte (Siedebereich bis C25) und die FOG-Werte (Siedebereich von C14 bis C32) sowie die Einzelkomponenten und deren Konzentrationen ermittelt werden können. Beim Thermodesorptionsverfahren wird ein repräsentatives Aliquot einer Probe (üblicherweise 10 - 50 mg) in einem Desorptionsröhrchen platziert und erhitzt. Die entstehenden Gase werden mit einem Heliumstrom in eine Kühlfalle transportiert, kondensiert und angereichert. Die kondensierten Substanzen werden durch Erhitzung und mit einem gegenläufigen Heliumgasstrom von der Kühlfalle in das GC-MS-System gespült und nach der gas-chromatographischen Trennung mit dem Massenspektrometer qualitativ und quantitativ detektiert.

In Deutschland stellen die Autohersteller höchste Ansprüche an die im Fahrzeug verbauten Materialien und fordern vermehrt „Low-Emission-Kunststoffe“ mit geringen VOC- und FOG-Werten (mit dem Begriff FOG werden schwerer flüchtige Verbindungen bezeichnet, die sich z.B. als Film an der Windschutzscheibe niederschlagen). Zur Bestimmung dieser Werte gilt die Empfehlung der VDA (Verband der Automobilhersteller), die VDA 278 (oder GMW 15634), als allgemein etablierte Referenzmethode. Darüber hinaus hat nahezu jeder Autohersteller zusätzlich eigene, meist noch strengere Vorschriften, um die Qualität auf hohem Niveau zu sichern.

Im vorliegenden Applikationsbeispiel wurden Teile der Oberfläche eines Armaturenbretts nach der Vorschrift der VDA 278 (Stand Oktober 2011) auf ihre flüchtigen Bestandteile hin analysiert. Dabei wurde auch der Einfluss der Lagerung der Bauteile auf den VOC- und FOG-Gehalt untersucht.

Probenvorbereitung und analytische Bedingungen

Nach VDA 278 wird ein bestimmter Arbeitsablauf beginnend mit der Überprüfung der Geräteperformance mittels einer Kontrollstandardlösung bestehend aus 18 Komponenten vorgegeben (Abbildung 1). Im nächsten Schritt werden zwei Kalibrierstandards gemessen; dabei dient Toluol zur Response-Faktor-Berechnung für die VOC- und Hexadekan zur Response-Faktor-Berechnung für die FOG-Kalibrierung. Um die Kalibrierproben zu präparieren, werden mit Tenax (Adsorbiermaterial) gefüllte Desorptions-

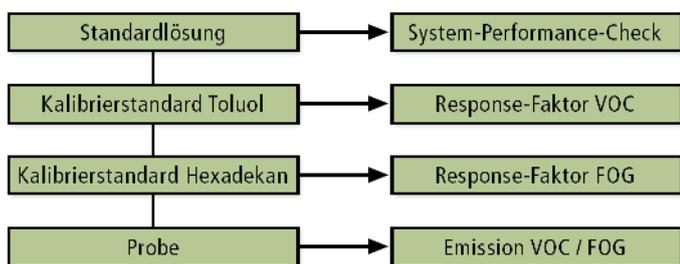


Abbildung 1: Ablauf der Arbeitsschritte nach VDA 278

chenden“ Traumauto kaum erwarten. Doch diese für viele Menschen positiv belegten Gerüche sind Ausdünstungen (Emissionen) aus nichtmetallischen Bauteilen, die zumindest potenziell gesundheitsschädlich sind.

Aufgrund der chemischen Vielfalt der VOCs umfassen die gesundheitsschädlichen Wirkungen einen weiten Bereich. Manche Emissionen können in hohen Konzentrationen krebserzeugend oder nervenschädigend wirken, andere Emissionen stellen dagegen „nur“ eine Geruchsbelastigung dar. Als gesundheitliche Beeinträchtigungen können Irritationen von Augen, Nase, Rachen; Husten, Kopfschmerzen auftreten – ganz allgemein: grippe- und allergieähnliche Reaktionen sowie Irritationen der Haut.

Qualitätssicherung nach VDA

Um das Emissionsverhalten von Werkstoffen und Bauteilen für den Autoinnenraum zu prüfen, gibt es

Studien belegen, dass der Gehalt an leichtflüchtigen organischen Verbindungen (VOC – volatile organic compounds und SVOC – semi volatile organic compounds) in Neuwagen oftmals wesentlich höher ist, als beispielsweise für Innenräume wie Büros, Schulen oder Wohnräume empfohlen [1]. Auch wenn mit der Zeit der „neue Geruch“ verschwindet und die Konzentration der Chemikalien in der Innenraumluft geringer wird, kann bei sommerlichen Temperaturen in einem geschlossenen Auto schnell wieder eine gesundheitsschädliche Konzentration erreicht werden.

VOCs mit gesundheitsschädlichen Wirkungen

Der chemische Cocktail setzt sich aus verschiedensten flüchtigen organischen Verbindungen zusammen, wie Lösungsmittelresten, kleinen Bausteinen aus Kunststoffen, sowie Additiven (beispielsweise

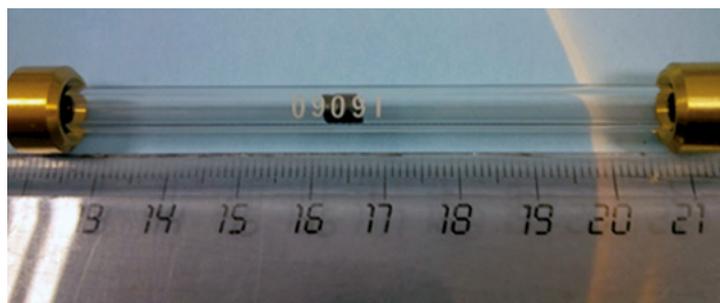


Abbildung 2: Korrekte Platzierung der Probe in einem Desorptionsröhrchen

röhrchen benutzt. Nach Injektion der Standardlösung wird das Lösungsmittel 5 Minuten lang mit ständigem Stickstoffstrom (100 ml/min) abgeblasen.

Die zu untersuchende Probe (Oberfläche eines Armaturenbretts) wird erst unmittelbar vor der Analyse aus der Verpackung entnommen, kleine Stückchen (ca. 10 mg) abgeschnitten und in die Mitte eines zuvor sorgfältig gereinigten Desorptionsröhrchen eingebracht (Abbildung 2). Jede Probe wird zweimal gemessen – einmal zur Bestimmung des VOC-Werts (Desorption bei 90 °C) und ein zweites Mal, um direkt anschließend zusätzlich den FOG-Wert (Desorption bei 120 °C) zu bestimmen.

Durchführung

Die Probenmessungen wurden mit dem Shimadzu Thermodesorber TD-20 durchgeführt, der an das Quadrupol-Massenspektrometer GCMS-QP2010 SE gekoppelt ist. Gemäß der VDA 278 wurden die Proben jeweils bei 30 Minuten bei entsprechender Temperatur desorbiert. Aufgrund der hohen Konzentration der Kalibrierstandards Toluol beziehungsweise Hexadekan wurde die aufgegebene Menge um den Faktor 4 reduziert. Trotzdem mussten die Messungen bei hohem Split (100:1) durchgeführt werden, um eine Sättigung des Detektors zu vermeiden. Die Aufnahme der Daten erfolgte im Scan-Modus über einen Massenbereich von (29 - 450 u).

In Abbildung 3 ist das Chromatogramm der Standardlösung dargestellt. Wie in der VDA 278 gefordert, sind die beiden Komponenten o-Xylol und n-Nonan basisliniengenrennt. Obwohl Undekan und 2,5-Dimethylphenol chromatographisch nicht getrennt sind, ist es kein Problem die beiden Peaks mit Hilfe ihres charakteristischen Massenspektrums eindeutig zu identifizieren (Ausschnitt Abbildung 3).

Wie vorgeschrieben, liegen die Wiederfindungsraten der verschiedenen Substanzen zwischen 60 und 140 %. Für Toluol beträgt die Wiederfindungsrate 98 %. Anhand

der Kalibrierstandards wurden die Response-Faktoren für die Berechnung der VOC- und FOG-Werte mit 0,08 bzw. 0,06 berechnet. Für die Bestimmung der Summenparameter (VOC- und FOG-Wert) wird die Gesamtfläche aller aus der Probe stammenden Substanzpeaks ermittelt, die über der Basislinie liegen. In der Abbildung 4 sind Beispielchromatogramme für Messungen der VOC und FOG dargestellt.

Um den Einfluss der Lagerung der Probe zu untersuchen, wurden die gleichen Messungen nach sieben Tagen wiederholt. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Messungen einander gegenüber gestellt. Wie erwartet, spielt die Lagerung eine wichtige Rolle – eindeutig zu erkennen an der drastischen Abnahme des VOC-Werts. Im Vergleich dazu nimmt der Anteil der schwer flüchtigen Substanzen nicht so stark ab (FOG-Wert).

Dieses Beispiel verdeutlicht sehr anschaulich den Einfluss, den Lagerung und Zeitpunkt der Probenahme auf die Emissionswerte sowie deren Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit haben. Nicht zu vernachlässigen ist in diesem Zusammenhang auch die Präparation der Proben, die möglichst zügig bei nicht allzu hohen Temperaturen erfolgen sollte.

Fazit

Nicht zuletzt aufgrund seiner einfachen und bedienerfreundlichen Probenpräparation ist das Thermodesorptionssystem von Shimadzu, bestehend aus dem Thermodesorber TD-20 und dem GCMS-QP2010 SE, optimal zur Bestimmung der Emissionswerte von KFZ-Bauteilen nach VDA 278 geeignet. Alle probeführenden Leitungen sind durch eine Silco-steel-Beschichtung inert, dadurch werden besonders gute Wiederfindungsraten und ein minimaler „Carryover“ auch für hochsiedende Substanzen erreicht. Darüber

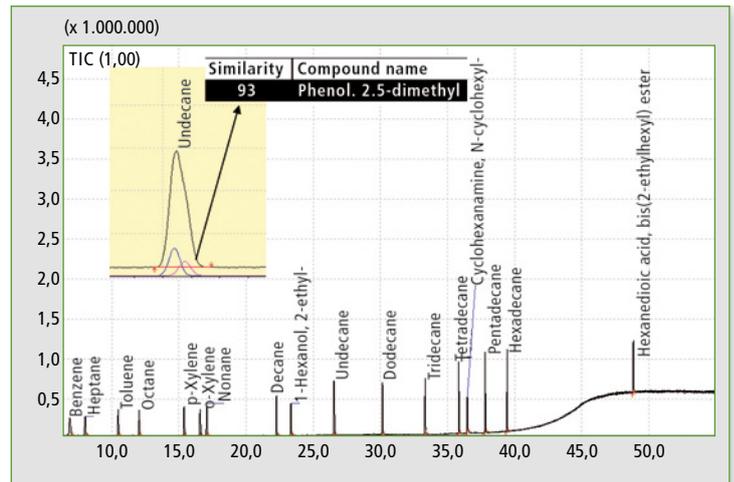


Abbildung 3: Chromatogramm des Kontrollstandards

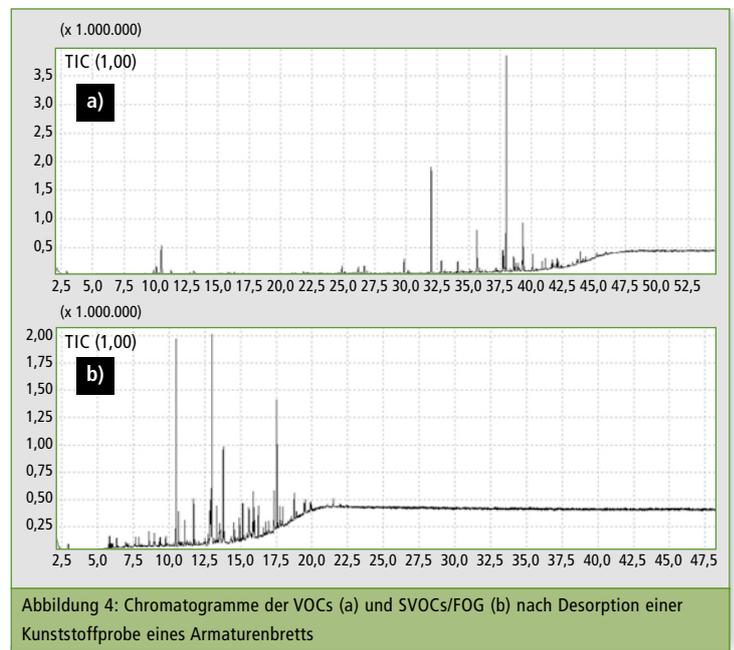


Abbildung 4: Chromatogramme der VOCs (a) und SVOCs/FOG (b) nach Desorption einer Kunststoffprobe eines Armaturenbretts

hinaus bietet das System eine Peltier-Kühlung, die kein zusätzliches Kühlmittel (z.B. flüssigen Stickstoff) braucht, eine direkte Transferleitung und eine separate Trägergasregelung (AFC). So können die Emissionswerte der in einem Neuwagen verbauten Materialien zuverlässig überwacht und eine gleichbleibend hohe Qualität gewährleistet werden.

Literatur

- [1] Fachbericht Greenguard UL, „Indoor Air Quality Hazards of New Cars“, 2006

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:

- Application Note: Analysis of VOC and FOG emissions from moulded components for automobiles according to VDA 278(SCA_280_081)



| | Ohne Lagerung | 7 Tage Lagerung ohne Verpackung | |
|-----------------|---------------|---------------------------------|----------|
| Emission VOC 1: | 299 µg/g | Emission VOC 1: | 160 µg/g |
| Emission VOC 2: | 290 µg/g | Emission VOC 2: | 156 µg/g |
| Emission FOG: | 234 µg/g | Emission FOG: | 164 µg/g |

Tabelle 1: Emissionswerte (VOC und FOG) für die Analyse der Oberfläche eines KFZ-Armaturenbretts ohne Lagerung und nach sieben Tagen Lagerung ohne Verpackung



Medikamentenrückstände in Oberflächengewässern

Neue schnelle LC-MS/MS-Methode mit dem LCMS-8060

Der Arzneimittelverbrauch in Deutschland ist in den letzten zehn Jahren um knapp 50 Prozent gestiegen. So wertvoll neue Therapiemöglichkeiten und ein umfassendes Gesundheitssystem sind, so gibt es auch eine Schattenseite. Denn einmal in die Umwelt eingebracht, lassen sich Rückstände von Arzneimitteln, dank heutiger Geräte-

technik, in Gewässern und Grundwasser finden. Spuren lassen sich sogar noch im Trinkwasser nachweisen.

Wie gelangen Medikamente in die Gewässer?

Chemisch betrachtet sind die meisten Medikamente sehr stabil, das ist so gewollt, denn es sollen im

Körper ja genügend intakte Wirkstoffmoleküle am Krankheitsort ankommen. Dies hat jedoch zur Folge, dass ein Großteil der eingenommenen Arzneimittelwirkstoffe unverändert oder in Form von Metaboliten (Stoffwechselprodukten) wieder ausgeschieden werden. Über die Kanalisation gelangen diese Stoffe in die Kläranlagen, und dort wird ihre Stabilität zum

Problem. Der biologische Abbau ist erschwert und auch eine Bindung an Partikel findet kaum statt, so dass die erste Klärstufe wenig effektiv ist. Im Laufe des herkömmlichen Klärprozesses können zwar einige Wirkstoffe abgebaut werden, aber viele Rückstände durchlaufen dieses Verfahren unbehelligt und gelangen auf diesem Weg in Oberflächengewäs-

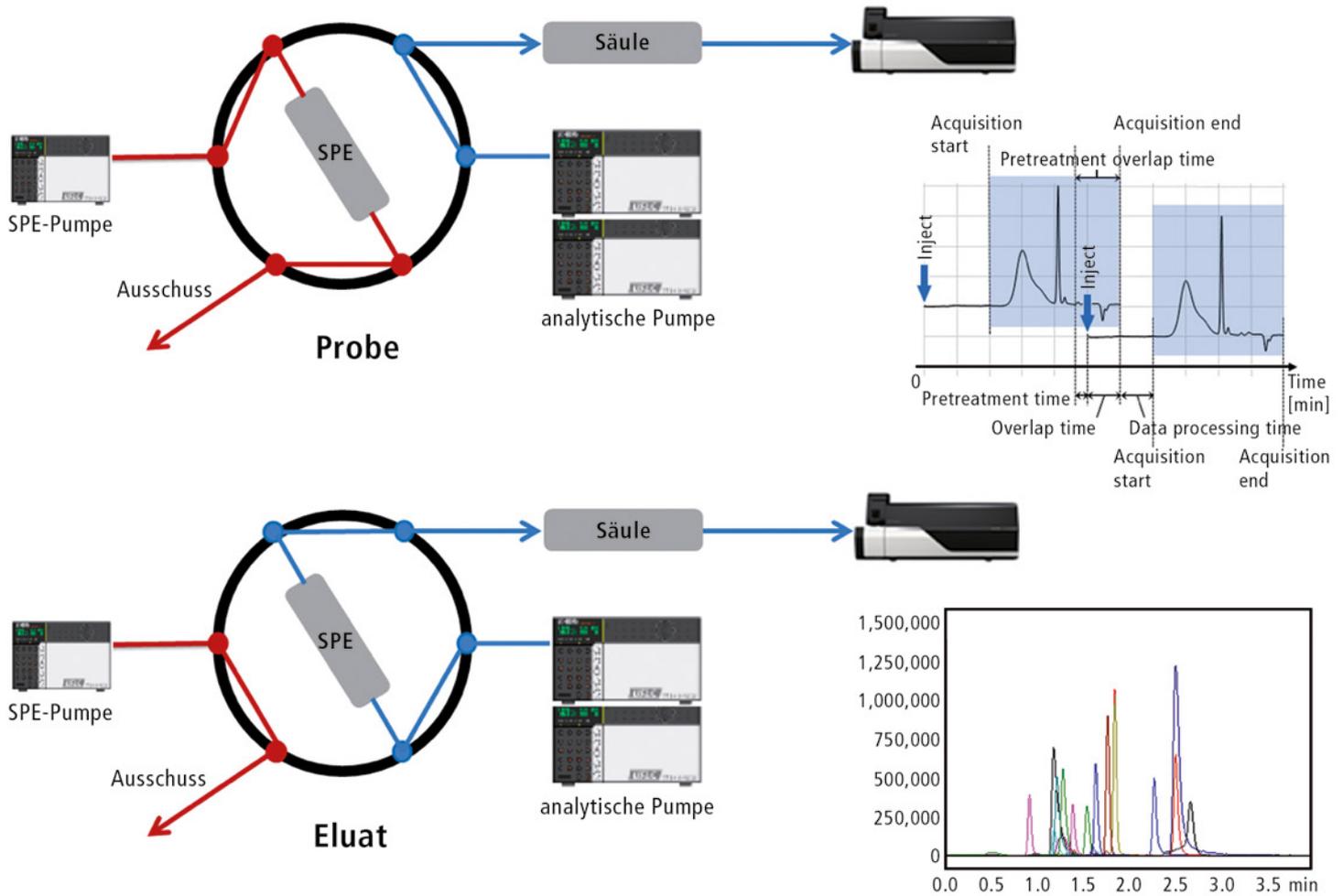


Abbildung 1: Aufbau und Funktionsweise des analytischen online-SPE-Systems

ser und teilweise auch ins Trinkwasser.

Hauptquelle für die belasteten Gewässer sind also die privaten Haushalte. Dies lässt sich auch kaum vermeiden. Allerdings kommt ein hoher, vermeidbarer Anteil der Belastung durch die unsachgemäße Entsorgung alter oder gar nicht erst eingenommener Medikamente hinzu. Sie landen oftmals in Toilette oder Spüle anstatt im Hausmüll. Auch bei intensiver Tierhaltung kommen

große Mengen Pharmaka zum Einsatz, die zum Beispiel dem Tierfutter beigemischt werden. Über Gülle und Mist gelangen diese Medikamente in den Boden und über das Sickerwasser in Grundwasser, Flüsse und Seen.

Mögliche Folgen der Arzneimittel in den Gewässern

Während die in den Gewässern gemessenen Konzentrationen viele Zehnerpotenzen unter der Wirk-

schwelle für den Menschen liegen und damit keinerlei Risiko für die menschliche Gesundheit darstellen, sind schädliche Auswirkungen auf andere Lebewesen in der Umwelt durchaus belegt.

Als besonders problematisch gelten verschiedene Antibiotika. Während Penicilline gut abbaubar sind, gehören unter anderem Sulfonamide zu den Wirkstoffen, die zum einen die Mikroorganismen der biologischen Abwasserreinigung unschädlich machen können. Zum anderen kann die Verbreitung von Antibiotika die Entwicklung resistenter Bakterien fördern. Bereits mehrfach wurden multiresistente Mikroorganismen in Fließgewässern unterhalb von Kläranlagen-Abläufen nachgewiesen. Im aktuellen Fokus stehen neben den vielfach diskutierten Antibiotika, Wirkstoffe mit endokrinologischer (hormoneller) Wirkung. Bereits in sehr niedrigen Konzentrationen (ng/l) wird die Reproduktion von Fischen und Fröschen nachhaltig beeinflusst.

Ein anderes Beispiel ist das weit verbreitete Schmerzmittel Diclofenac, das bei Fischen zu Leber- und Nierenschäden führt. Besonders empfindlich reagieren bestimmte Geierarten in Indien und Pakistan auf diesen Wirkstoff – drei Geierarten sind nahezu vollständig ausgestorben, da sie von toten Rindern gefressen hatten, die mit Diclofenac behandelt wurden [2].

Rückstände von Arzneimitteln werden inzwischen fast flächendeckend und ganzjährig in unterschiedlichen Gewässerproben gefunden. Die Konzentration der nachgewiesenen Rückstände ist gering und liegt üblicherweise im Nanogramm pro Liter Bereich. Aufgrund optimierter Messmethoden können auch vorher nicht bekannte Rückstände in Realproben aufgespürt werden.

Die hier vorgestellte ultraschnelle LC-MS/MS-Methode eignet sich zur Spurenanalyse von Arzneimittelrückständen unterschiedlicher

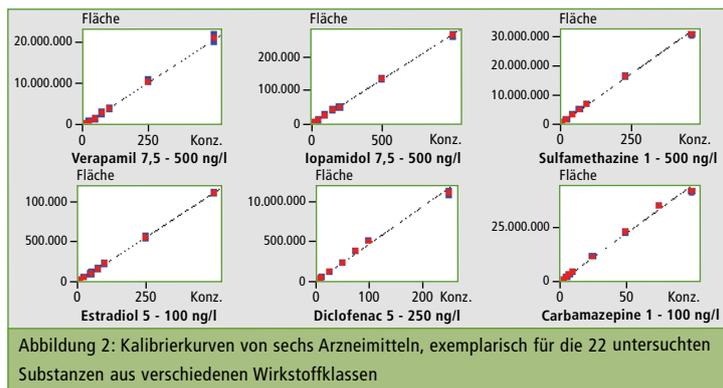


Abbildung 2: Kalibrierkurven von sechs Arzneimitteln, exemplarisch für die 22 untersuchten Substanzen aus verschiedenen Wirkstoffklassen

| Kontrollstandard QC 75 ng/l (n = 6) | | | | | |
|-------------------------------------|---------------|-------|--------------------|---------------|-------|
| | Präzision [%] | % RSD | | Präzision [%] | % RSD |
| Erythromycin | 98,7 | 2,7 | Progesterone | 107,9 | 2,7 |
| Atorvastatin | 98,5 | 6,6 | Sulfamethazine | 108,1 | 2,1 |
| Caffeine | 110,2 | 3,1 | Sulfamethoxazol | 107,2 | 3,0 |
| Carbamazepine | 104,4 | 1,4 | Verapamil | 97,4 | 4,2 |
| Diclofenac | 103,9 | 3,2 | Estradiol | 101,3 | 4,5 |
| Atenolol | 108,7 | 3,6 | Chloramphenicole | 105,4 | 3,3 |
| Lidocaine | 103,4 | 1,2 | Diphenylhydantoine | 104,6 | 4,1 |
| Lovastatine | 105,9 | 4,1 | Ibuprofen | 101,3 | 2,4 |
| Bezafibrat | 106,8 | 1,7 | Indomethazine | 109,7 | 4,8 |
| Paracetamol | 107,5 | 1,9 | Iopromide | 106,0 | 7,4 |
| Paraxanthine | 106,4 | 3,6 | Iopamidol | 96,7 | 8,7 |

Tabelle 1: Statistische Auswertung der Qualitätskontrollen bei einer Konzentration von 75 ng/l

Wirkstoffklassen wie Antibiotika, Sulfonamide, Entzündungshemmern, Schmerzmittel, Psychopharmaka, Röntgenkontrastmittel unter anderem in Wasser.

Material und Methoden

Die Wasserproben wurden mit einer Shimadzu Nexera X2 UHPLC inklusive vorgeschalteter online-SPE-Säule analysiert, gekoppelt an ein Tripelquadrupol-Massenspektrometer LCMS-8060. Besonders zeitsparend und anwenderfreundlich ist an diesem Aufbau die automatische Proben- vorbereitung mit einer online-SPE (Solid-Phase-Extraction). Die Wasserproben werden im ersten Schritt auf einer Strata-X online SPE-Säule (2,0 mm x 20 mm, 25 µm) vorgereinigt, und anschließend wird das Eluat zur weiteren Trennung mittels eines binären Gradienten auf eine analytische Säule (Raptor Biphenyl, 2,1 mm x 100 mm, 2,7 µm) transportiert (Abbildung 1). Für eine optimale Auslastung der Anlage bietet die LabSolutions-Software die elegante Funktion der überlappenden Probeninjektion. Mit dieser Softwarefunktion ist es möglich, bereits eine zweite Probe auf die SPE-Säule zu injizieren, während die erste Probe noch von der analytischen Säule eluiert. Auch die Zeit, die zum Waschen der SPE-Säule benötigt wird, kann parallel schon zur Re-Equilibration der analytischen Säule genutzt werden.

Dank der überragenden Scan-Geschwindigkeit des LCMS-8060 und des ultraschnellen Polaritäts- wechsels können chemisch sehr verschiedene Komponenten unter-

schiedlicher Polarität detektiert werden; auch wenn einige Sub- stanzpeaks überlappen, ist eine eindeutige Zuordnung möglich. Die Kombination von herausra- gender Gerätetechnik und eleganter Softwarefunktionen ermöglicht hochempfindliche Messungen in

zentuale Standardabweichung bei einer mittleren Konzentration von 75 ng/l (sechs Wiederholungen) als Maß für die Zuverlässigkeit der Methode ermittelt (Tabelle 1).

Realproben aus fünf verschiede- nen kleineren Flüssen, einem gro-

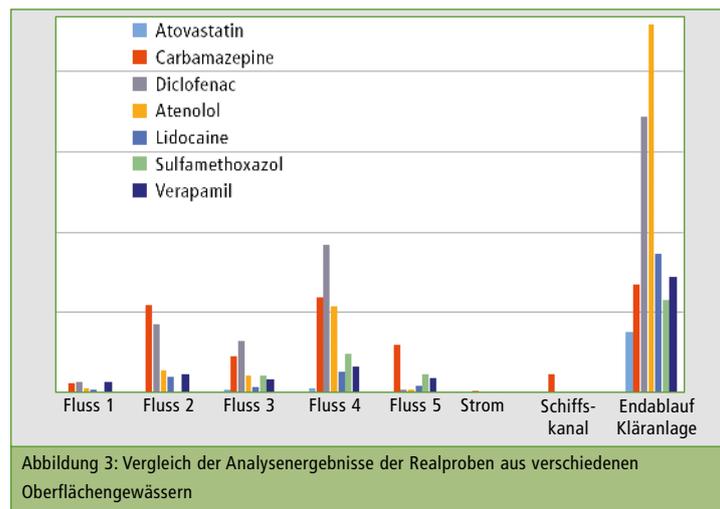


Abbildung 3: Vergleich der Analyseergebnisse der Realproben aus verschiedenen Oberflächengewässern

gerade mal fünf Minuten inklusive Probenvorbereitung.

Abbildung 2 zeigt exemplarisch die Kalibrierkurven im Bereich von 1 - 500 ng/l von Diclofenac, Sulfamethazine, Carbamazepine, Estradiol, Verapamil und Iopamidol stellvertretend für die 22 untersuchten Medikamente aus verschiedenen Wirkstoffklassen.

Zur Erstellung der Kalibrierkurven wurden Doppelbestimmungen für die einzelnen Konzentrations- level, nach vorheriger online-SPE- Probenvorbereitung, durchge- führt. Der Korrelationskoeffizient (r) ist für alle 22 Substanzen je- weils größer als 0,99. Außerdem wurden die Präzision und die pro-

ßen Strom und einem Schiffskanal wurden auf ihre Verschmutzung durch Arzneimittelrückstände untersucht. Es lassen sich geringe Konzentrationen einiger Wirk- stoffe nachweisen.

In Abbildung 4 sind die detektierten Substanzen und die unter- schiedliche Belastung der ver- schiedenen Gewässer anschaulich dargestellt. Große Flüsse, wie der Strom oder Schiffskanäle, die keine weiteren Zuflüsse haben, sind nur gering verschmutzt. Kleinere Flüsse mit dazukommenden Nebenflüssen zeigen schon erhöhte Konzentrationen an Arzneimit- telrückständen. Wie erwartet, ist die Belastung des Endablaufs einer Kläranlage am höchsten, da die

untersuchten Substanzen in den derzeit angewendeten Klärpro- zessen nicht herausgefiltert oder abgebaut werden können.

Analysenergebnisse in nur fünf Minuten

Erst seit wenigen Jahren werden die Auswirkungen von Arzneimit- telrückständen auf die Flora und Fauna systematisch untersucht. Die Fragen nach den ökologischen Auswirkungen werden aufgrund von Bevölkerungsentwicklung und steigendem Arzneimittel- konsum drängender. Die vorlie- gende Applikation beschreibt eine zuverlässige Methode zur qualita- tiven und quantitativen Bestim- mung von 22 Medikamenten in Oberflächengewässern in der er- forderlichen Empfindlichkeit. Mit der für hohen Probendurchsatz optimal geeigneten Gerätekombi- nation der Shimadzu HPLC Nexera X2 mit dem ultraschnellen LCMS-8060 gelingt die vollstän- dige Analyse in nur fünf Minuten – inklusive der für den Anwender bequemen automatischen online- SPE-Probenvorbereitung und der Säulen-Equilibration.

Diese immense Zeitersparnis ba- siert auf der Option der überlap- penden Probenaufnahme, den höch- sten MRM-Datenaufnahmeraten und einem Polaritätswechsel von nur 5 ms.

Literatur

- [1] Homepage des Umweltbundesamts
- [2] Hannelore Gießen, Pharmazeutische Zeitung 04/2011

25 Jahre Technische Büros Jena und Berlin

Besondere Expertise und individuelle Unterstützung vor Ort

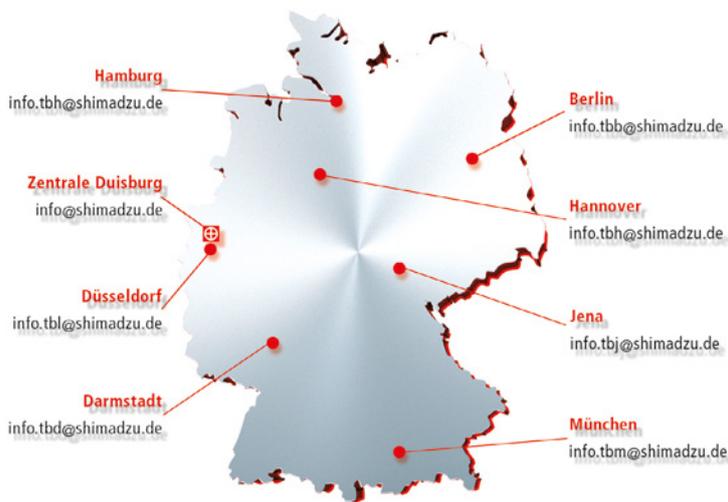


Abbildung 1: Das bundesweite Service-Netzwerk garantiert Kundennähe

Mit seinen sechs Technischen Büros deutschlandweit bietet Shimadzu ein umfassendes Vertriebs- und Service-Netzwerk in regionalen Einzugsgebieten. Zwei davon, Berlin und Jena, feiern dieses Jahr das 25. Jubiläum. Beide zeichnen sich durch stetiges Wachstum und langjährige Kundenbeziehungen aus. Ursprünglich mit je drei Mitarbeitern gestartet, hat sich die Belegschaft fast um das Vierfache erweitert. Dieses Wachstum spiegelt auch das erhöhte Auftragsvolumen wieder.

Technisches Büro Jena: mit Ehrgeiz den Herausforderungen begegnet

Im Großraum Jena konnte sich Shimadzu nach dem Mauerfall zuerst in der Pharmaindustrie etablieren. Diese Schlüsselindustrie hatte eine große Nachfrage nach Analytik-Systemen. Durch seine lokale Präsenz legte Shimadzu den Grundstein für eine langjährige Zusammenarbeit mit seinen Kunden. Heute zählt das Technische Büro alle relevanten Pharma-Unternehmen der Region zu seinen Käufern.

Lösungen von Shimadzu sind aber auch in der chemischen Industrie, staatlichen und privaten Laboren, mit klinischem- oder Umwelt-schwerpunkt, oder an Universitäten, Hochschulen und öffentlichen Einrichtungen gefragt.

Dr. Volkmar Schulz, Leiter des Technischen Büros Jena, weiß warum: „Durch die gute Zusammenarbeit unseres Teams über alle Bereiche wie Verkauf, Applikation und Service hinweg, können wir den Kunden optimale maßgeschneiderte Lösungen bieten. Die individuelle Betreuung spielt da eine entscheidende Rolle.“

Technisches Büro Berlin: Enge Zusammenarbeit ermöglicht Produktinnovationen

Die Kundenbeziehungen des technischen Büros in Berlin reichen teilweise bis vor den Mauerfall zurück. Aus einer intensiven Kundenbeziehung ist eine Produktinnovation entstanden, die heute international bekannt ist: TOX.I.S., ein HPLC-System zur Bestimmung von Giften und Drogen im Urin. In den 90er Jahren benötigte ein Berliner Krankenhauslabor ein

automatisiert laufendes Gerät, das in kurzer Zeit toxische Bestandteile im menschlichen Urin identifizieren konnte. Das Shimadzu-Team entwickelte in enger Zusammenarbeit mit dem Kunden und einer Forschungsgruppe der Berliner Humboldt-Universität einen Prototyp, der diese Anforderungen erfüllte.

Auch wenn nicht aus jeder Zusammenarbeit ein kommerzielles Produkt entsteht, sind solche Kooperationen doch beispielhaft für

viele langjährige Kundenbeziehungen des Technischen Büros Berlin, erklärt Dr. Michael Schulze, Leiter des Technischen Büros Berlin. „Die Kunden aus Pharma- und chemischer Industrie, akademischer Forschung, Instituten und Biotechnologie kennen und schätzen unsere Mitarbeiter seit vielen Jahren – und die kennen umgekehrt die Gegebenheiten in den Unternehmen und Instituten.“ So können sie sich schnell auf die aktuellen Bedürfnisse einstellen.



Abbildung 2a



Abbildung 2b: 140 Jahre treffen 25 Jahre: Die Teams der Technischen Büros in Berlin (Abbildung 2a) und Jena mit einer Puppe des Unternehmensgründers Genzo Shimadzu, die 2015 im Jahr des 140. Unternehmensjubiläums um die Welt zu den Shimadzu-Mitarbeitern reist.

PAKs: einfache Analyse mit hohen Nachweisgrenzen

PAKs oder Öl-Bestimmung in Wasser mit Fluoreszenz-Spektroskopie nach ASTM D 5412

Was haben Trinkwasser und Abwasser thematisch gemeinsam? Die Verunreinigung. Während man bei Abwasser eher an die Summe der Verunreinigung denkt, möchte man beim Trinkwasser mehr Details über die Spuren der Verunreinigung in Erfahrung bringen. Bei Trinkwasser wird über Kontaminationen in Konzentrationen im ppm-Bereich und niedriger gedacht.

Diverse Analysetechniken stehen für die unterschiedlichsten Fragestellungen zur Verfügung:

- Mit der GC-Analytik nach DIN DEV 38409-H53 und ISO 9377-2 werden die Kohlenwasserstoffe (C5 - C44 und bis zu C60-Kettenlänge) chromatographisch aufgetrennt und mengenmäßig erfasst
- Die FTIR-Spektroskopie wird noch teilweise verwendet, um

Kohlenwasserstoffe für Mineralöle und aromatische Kohlenwasserstoffe in Trinkwasser im ppm bis ppb Bereich zu bestimmen (DIN 38409-H18, wegen des Verbots der Lösungsmittel läuft diese Norm aus)

- Der Gesamtkohlenstoffgehalt in Trinkwasser und Abwasser wird mit TOC bestimmt. Die TOC-Norm heißt EN 1484 „Water analysis – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC).“ Die Norm umfasst den Messbereich 0,3 - 1.000 mg/l.

Die erwähnten Techniken eignen sich hervorragend für das Auffinden der Verunreinigungen oder Kontaminationen im unteren ppm-Bereich. Für diese Techniken gibt es entsprechende Regularien in nationalen wie auch EU-Normen.

Fluoreszenzspektroskopie: wenig Probenvorbereitung, schnelle Ergebnisse

Eine weitere Analysetechnik, die mit wenig Probenvorbereitung zu schnellen Ergebnissen führt, ist

die Fluoreszenzspektroskopie. Auf Grund der empfindlichen Messtechnik kann die Nachweisgrenze von Kontaminationen im ppm-Bereich einfach erreicht werden. Die Regel oder der Standard, nach der diese Analytik erfolgt, ist von der „American Society for Testing and Materials“ (ASTM) aufgestellt worden. Die Standardtestmethode D5412 enthält die Bestimmung von komplexen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) oder Erdöle in Wasser [1].

Mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie werden die PAKs oder Öle in wässrigen Proben quantifiziert. Zur Kalibrierung werden geeignete Kalibrierstandards eingesetzt, die vergleichbare Emissions- und Synchron-Fluoreszenzspektren aufweisen.

Nach der ASTM ist die Testmethode für Verunreinigungen aus Erdöl, Heizöl und Teeröle geeignet. Industriell organische Verbindungen sind nicht ausgeschlossen.

Nach ASTM werden die PAKs oder Öle in Cyclohexan aufge-

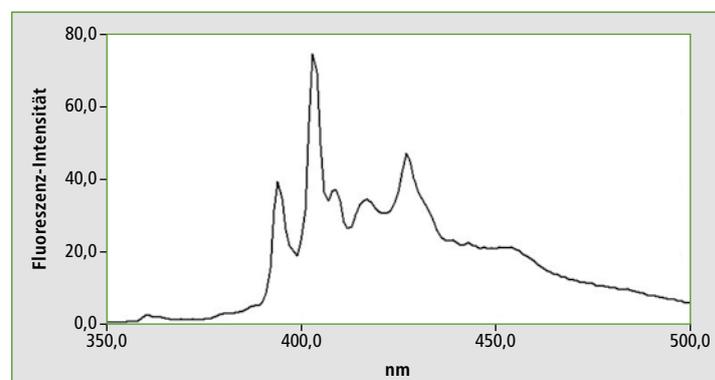


Abbildung 1: Fluoreszenzspektrum einer Mischung aus fünf polyzyklischen organischen Verbindungen (PAKs) dargestellt im Messbereich von 350 - 500 nm als Ergebnis der Anregung mit 300 nm

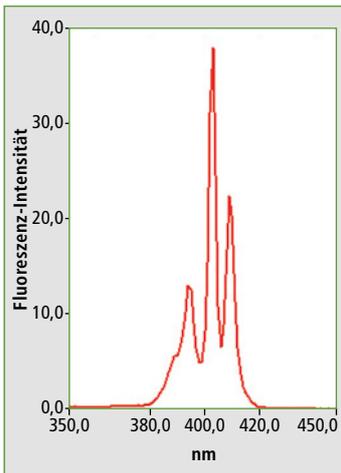


Abbildung 2: Fluoreszenz-basierendes Synchronspektrum von Benz[a]pyren im Messbereich von 350 bis 450 nm, mit einem Versatz von 6 nm zwischen Anregung und Emissionswellenlänge

Bei der Synchronmessung werden die zwei Gittersysteme des Fluoreszenzgeräts RF-6000 parallel bewegt. Für das Standardfluoreszenzspektrum fixiert man die Anregung auf die gewünschte analytische Wellenlänge und misst die Emission über den UV-VIS-Messbereich. Unter der Bedingung der Synchronmessung werden die Gitter synchron in einem festen Wellenlängenversatz bewegt. Zum Beispiel startet man die Anregung bei 220 und die Fluoreszenz wird ab 230 nm gemessen. Die Synchronmessung wird demnach mit einem Versatz von 10 nm durchgeführt. Der gewünschte Effekt ist, dass die Messung wie eine Untergrundkorrektur der Fluoreszenz von „Nachbar“-Komponenten wirkt. Bekannt ist, dass die Fluoreszenz immer etwas zeitversetzt zur Anregung zu höheren Wellenlängen als Streulichtphänomen auftritt.

In dem hier gezeigten Beispiel wurde eine Mischung aus fünf verschiedenen polyzyklischen

chemischen Ringsystemen reagieren auf das UV-Licht mit Fluoreszenz. In dieser Mischung ist die Anregung mit 300 nm nicht selektiv.

Einige der PAKs reagieren mit Fluoreszenz auf die Anregung von 300 nm. Wiederholt man die Messung unter Verwendung der Synchronmessung, wird eine Signalgruppe herausgearbeitet. Vergleicht man dieses Ergebnis mit einer Synchronmessung von Benz[a]pyren, so kann man dieses PAK identifizieren. Außerdem wird durch die klare Isolierung des PAKs eine Quantifizierung der Substanz möglich.

In der ASTM sind einige Beispiel von Messungen unterschiedlichster Öle wiedergegeben.

In Abbildung 1 ist das Fluoreszenzspektrum der Mischung von PAKs mit fester Anregungswellenlänge zu sehen. Abbildung 2 zeigt das Synchronspektrum von Benz[a]pyren mit einem Versatz

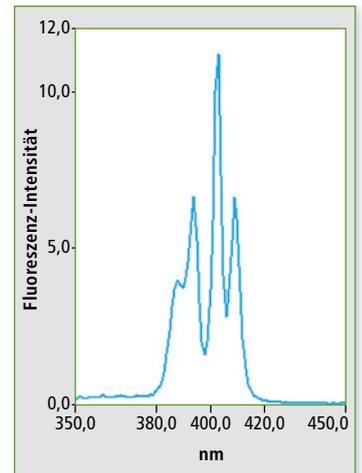


Abbildung 3: Fluoreszenz-basierendes Synchronspektrum von der Mischung (Abb. 1) im Messbereich von 350 bis 450 nm, mit einem Versatz von 6 nm zwischen Anregung und Emissionswellenlänge

dargestellt werden. Benz[a]pyren ist aufgrund seiner hohen Quantenabgabe in geringen Konzentration nachweisbar.

Nach der ASTM-Darstellung kann die Methode zum Beispiel Konzentrationen um 0,5 ppm für Öle aus Wasser zeigen. Nachweisgrenzen sind von der individuellen Fluoreszenzaktivität der PAKs und der Öle abhängig.

Literatur:

[1] ASTM D 5412 – 93 (Reapproved 2000), Standard Test Method for Quantification of Complex Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Mixtures or Petroleum Oils in Water



RF-6000

Aromaten hergestellt. Ziel ist es zu zeigen, dass der Synchron-Scan eine der Substanzen darstellen kann.

Reaktion der organischen Verbindungen auf UV-Licht

In Abbildung 1 ist das Fluoreszenzspektrum der Mischung aus fünf Komponenten wiedergegeben. Hierzu wurde die Lösung mit der analytischen Wellenlänge von 300 nm angeregt. Die meisten der organischen Verbindungen mit

von 6 nm. Die Isolierung des Benz[a]pyren aus der Mischung gibt Abbildung 3 wieder. Dieses Spektrum wurde wegen der Vergleichbarkeit auch mit 6 nm Versatz gemessen.

Fazit

Die Fluoreszenzspektroskopie eignet sich hervorragend für die Analyse von PAKs oder Ölen in wässrigen Proben. In dem oben gezeigten Fall konnte Benz[a]pyren mit der Synchronmessung

nommen. Die Ausgangskonzentration von einer unbekannt Probe sollte ca. 100 µg/ml für eine Fluoreszenzmessung sein. Verdünnungen von dieser Lösung werden erforderlich sein, um den linearen Bereich zu erreichen und die Eigenabsorption der Matrix in der Fluoreszenz zu unterdrücken. Das Lösungsmittel Cyclohexan hat sich als geeignet für diese Analytik empfohlen. Andere Lösungsmittel können ebenfalls genutzt werden, sollten aber den Anforderungen der ASTM-Regeln entsprechen. Die Küvette, einer Schichtdicke von 10 mm, sollte aus nicht fluoreszierendem Quarz sein.

Die Darstellung selektiv fluoreszenzaktiver organischer Komponenten

Mit der Fluoreszenzspektroskopie ist es möglich, in Gemischen selektiv fluoreszenzaktive organische Komponenten darzustellen und zu quantifizieren. Fluoreszenzgeräte erlauben die Messung von Anregungs- und Emissionsspektren, die zur Identifizierung einer Substanz herangezogen werden können. In einem Gemisch aus mehreren fluoreszenzaktiven Substanzen kann die Anregung einer Substanz bereits die zweite stimulieren und zur geringen Fluoreszenz anregen. Um diese Überlappungseffekte zu minimieren, wird die Synchronmessung eingesetzt.



58 praktische Applikationen zur Lebensmittelqualität und -sicherheit

Applikationshandbuch: Lebensmittel, Getränke, Landwirtschaft

Auf über 200 Seiten behandelt das neue Handbuch „Lebensmittel, Getränke, Landwirtschaft“ 58 reale Applikationen in englischer Sprache, die mit aktuellen Themen in Verbindung stehen, unter anderem auch Lebensmittelskandalen, die in jüngster Zeit weltweit Verbraucher alarmiert haben. Die Ausgabe enthält

die fortschrittlichsten Technologien und Lösungen aus Chromatographie, Massenspektrometrie, Spektroskopie, Life Sciences, Summenparameter (TOC/TN) sowie Materialprüfung und -kontrolle.

Das Buch ist kostenlos per Download erhältlich: <http://bit.ly/FoodBeveragesAgriculture>

Hinsichtlich Nahrungsmittel, Wasser, Getränke und landwirtschaftliche Anbauflächen ist die wachsende Weltbevölkerung eine der größten Herausforderungen der Menschheit. Wie kann der Zugang zu ausreichenden und sicheren Nahrungsmitteln ebenso zu sauberem Wasser sichergestellt werden? Wie lassen sich Missern-

ten verhindern? Wie lassen sich neue Nahrungsmittelquellen erschließen?

Analysewerkzeuge für die Lebensmittel- und Getränkeindustrie

Pestizid-Bestimmung in Gemüse, Nachweis von Pferdefleisch in Lasagne oder Quantifizierung von Schwermetallen in Trinkwasser: In der Nahrungsmittelindustrie sind Methoden der instrumentellen Analytik unerlässlich. So kann im Verlauf des Produktionsprozesses eine hohe Produktqualität sichergestellt werden etwa durch Qualitätskontrolle der Rohmaterialien (zum Beispiel Naturprodukte) oder ihrer Verarbeitung während und nach der Produktion. Das Nahrungsmittel- und Getränkespektrum ist so weit gefächert, dass zielgerichtete Analysetechniken eingesetzt werden müssen, um die Herausforderungen hinsichtlich Verbraucher- und Produktsicherheit zu erfüllen.

Nachfolgend ein schneller Überblick über die Technologien und ihren Einsatz:

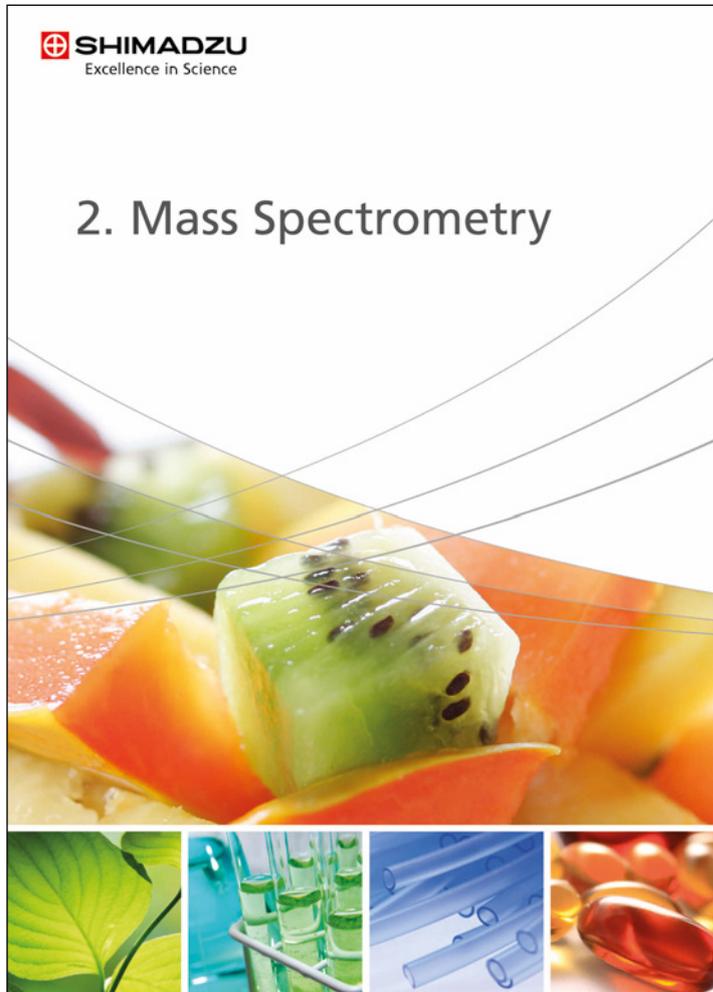
Chromatographie

- Chromatographische Auftrennung und Analyse von flüchtigen Komponenten in Nahrungsmitteln, Getränken, Spirituosen sowie Verpackungen sind in der Qualitätskontrolle weit verbreitet. Die GC ist eine Schlüsseltechnik bei der qualitativen und quantitativen Analyse von Lebensmitteln, Naturprodukten, Lebensmittelzusätzen, Geschmack- und Duftstoffen sowie Pestiziden und weiteren Umweltschadstoffen.
- HPLC- und UHPLC-Systeme werden eingesetzt um Substanzen in Mischungen mit zahlreichen Inhaltsstoffen qualitativ und quantitativ, durch Auftrennung und Detektion von Zielsubstanzen, zu analysieren. Sie können desweiteren auch zur Aufreinigung von Substanzen nach einer Trennung oder zur Probenvorbereitung genutzt werden.
- GC-MS kombiniert die Trennstärke eines GC mit der Nachweisstärke der Massenspektro-

metrie, um innerhalb einer Probe unterschiedliche Verbindungen zu identifizieren. Beispiel: Schnelles Screening von Pestizidrückständen in Nahrungsmitteln unter Verwendung der „fast“ GC-MS/MS.

mentkonzentrationen in Nahrungsmittelproben und Getränken. Die AAS erlaubt eine sequenzielle Elementanalyse, und die ICP-OES wird zur simultanen Analyse von Haupt-, Neben- und Spurenelementen in

des Lichtspektrums. Die Bestimmung der Weinfarbe und die Qualitätskontrolle von Weinflaschen mit Hilfe eines UV-VIS-NIR-Spektrophotometers sind typische Anwendungen in der Nahrungsmittel- und Lebensmittelverpackungsindustrie.



- LC-MS verbindet sehr hohe Empfindlichkeit mit hoher Selektivität. Sie trennt, detektiert und identifiziert Chemikalien spezieller Massen in Gegenwart anderer Chemikalien (zum Beispiel komplexe Mischungen). Sie ist weit verbreitet in der Nahrungsmittelsicherheit. Beispiel: Pestizidrückstandsanalyse in Lebensmittelproben mit Hilfe eines Triple Quadrupol-UHPLC-MS/MS.

Spektroskopie

- Die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) oder die optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) ist eine Methode zur quantitativen Analyse von Ele-

Trinkwasser, Mineralwasser, Wein und anderen Getränken eingesetzt.

- Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektrometrie erlaubt eine quantitative Analyse der Elementverteilung in Lebensmittelproben. Diese Technik erlaubt zerstörungsfreie und schnelle Messungen von Flüssigkeiten und Feststoffen. Sie ist bestens geeignet für Analysen des Elementbereichs von Natrium/Kohlenstoff bis zum Uran und deckt damit die Mehrzahl metallischer Elemente ab.
- Molekülspektroskopie dient der Analyse von Metallen, Ionen, Farben und Molekülen im ultravioletten und sichtbaren Bereich

- Fourier-Transformation-Infrarotspektrometer (FTIR) wird für die Quantifizierung und die Identifikation von Substanzen im nahen bis fernen Infrarotbereich eingesetzt. Beispielsweise lassen sich aus PET gefertigte Teebeutel mit Hilfe der Einfach-Reflexion-ATR in Verbindung mit Infrarotspektrometrie identifizieren.

Summenparameter

- Der TOC-Analysator bestimmt organische Verbindungen als Summenparameter in verschiedenen Matrices, insbesondere in allen Wassersorten. In der Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie wird Wasser als Lösungsmittel, als Produkt oder als Spüllösung eingesetzt.

Materialprüfung und Kontrolle

- Neben dem Lebensmittelgeschmack beeinflusst auch die Konsistenz wie Knusprigkeit, Klebrigkeit, Gefühl auf Zähnen und Zunge die Wahrnehmung von Nahrungsmitteln. Shimadzu bietet Komplettlösungen inklusive Soft- und Hardware, um die physikalischen Eigenschaften von Nahrungsmitteln zu prüfen.

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:

- Download Applikationshandbuch: <http://bit.ly/FoodBeveragesAgriculture>



Modenschau der Büroklammern

Farbkontrolle bei der Produktion beschichteter Metallbüroklammern



Abbildung 1: Büroklammern unterschiedlicher Farbe

Alltagsprodukte aus der industriellen Fertigung, aber auch Naturlebensmittel haben eines gemeinsam: ihr Erscheinungsbild und dessen Reproduzierbarkeit ist für ihren Verkauf sehr bedeutend. Das betrifft beispielsweise Äpfel und Birnen und deren Verpackung genauso wie die Farbe von Getränken oder Beklei-

dungsstücken. In allen Fällen ist der Konsument so konditioniert, dass bei abweichender Farbe etwas als nicht in Ordnung angesehen wird. Viele Produkte des täglichen Lebens werden daher auf ihre Farbe kontrolliert.

Wie jeder weiß, ist die Farberkennung eine subjektive Wahrneh-

mung. Nicht für jeden ist rot gleich rot und blau gleich blau. Um Farben in den Produktionen automatisieren zu können, gibt es Messgeräte und physikalische Tabellen, die die Farben definieren.

Die Farbbestimmung ist normiert mit festen Tabellenwerten. Die Farbigekeit wird hierzu in drei Hauptfarben eingeteilt, bekannt als RGB-Farben, die den Anteil an rot, blau und grün in der Farbmischung wiedergeben. Zieht man zur Beurteilung der spektralen Eigenschaft der Farbe das menschliche Farbempfinden hinzu, so spricht man von den Tristimulus-Werten (XYZ) nach CIE [1].

Das Farbempfinden hängt zudem von der Beleuchtungsquelle und dem Betrachtungswinkel ab. Je nach Herkunft des Lichtes können Helligkeit, Gelb-Farbigkeit, und andere Eigenschaften bestimmt werden.

Spektroskopie und Büroklammern

Farbe ist eine Domäne der UV-Vis-Spektroskopie. Mit der Gerä-



Abbildung 2: Detailaufnahme einer eingespannten gelben Büroklammer mit Sicht auf das 3 x 3 mm Messfenster

| Farbe Büroklammer | Linienfarbe des UV-VIS-Spektrums |
|------------------------------------|----------------------------------|
| Neutral (blanker Draht, 1 mm ø) | Dunkelgrau |
| Weiß (keine Farbabsorption) | Dunkelviolet |
| Schwarz (komplette Farbabsorption) | Schwarz |
| Braun | Braun |
| Grün | Grün |
| Gelb | Gelb |
| Rot | Rot |
| Blau | Blau |
| Pink | Pink |

Tabelle 1: Büroklammern mit einem Durchmesser von 1,25 mm und ihre Farben, sowie die Zuordnung der Linienfarben in Abbildung 4

tetechnik kann der sichtbare Bereich, mit dem der Mensch die Farbe wahrnimmt, simuliert werden, Materialien vermessen und die erhaltenen Spektren analysiert und zugeordnet werden. Die UV-Vis-Analyse ist bekannt für die Untersuchung von Flüssigkeiten, Gläsern und Folien. Wobei die Größe der Probe von der Standardflüssigküvette mit einer Fläche von zum Beispiel 1 x 4,5 cm bis hin zu Flächen von mehreren Zentimetern sein kann. In der hier gezeigten Applikation liegt der Fokus auf kleiner Größe. Von Interesse ist die Farbe eines beschichteten Drahtes, der einen Durchmesser von ca. einem Millimeter aufweist.

Als einfaches Beispiel für dieses Material wurden bunte Büroklammern ausgesucht. Die mit farbigem Polymer ummantelten Drähte haben einen Durchmesser von ca. 1,25 mm. In Abbildung 1 sind die Büroklammern dargestellt.

Probenvorbereitung

Für die Messungen wurde ein Mikroprobenhalter eingesetzt. Dieser Halter verfügt über ein

| Beleuchtung: C Standard Tageslicht | | Beobachter: 10 Grad | | | Farbigkeit | | Dominante Wellenlänge [nm] | File Name |
|---------------------------------------|-------|------------------------|------|------|------------|--------|----------------------------|------------|
| Farbskalen | | Tristimulus-Werte | | | | | | |
| Visuelle Farbe | Probe | X | Y | Z | X | Y | dWL | |
| Blau | 1 | 2,88 | 3,21 | 5,98 | 0,2388 | 0,2661 | 475,1 | CLIP_Blau |
| Braun | 2 | 2,57 | 2,53 | 2,42 | 0,3412 | 0,3369 | 581,2 | CLIP_Braun |
| Grün | 3 | 2,85 | 3,58 | 3,02 | 0,3018 | 0,3787 | 536,0 | CLIP_Grün |
| Pink | 4 | 6,49 | 6,10 | 6,78 | 0,3349 | 0,3151 | *486,6 | CLIP_Pink |
| Gelb | 5 | 4,99 | 5,19 | 2,52 | 0,3930 | 0,4083 | 571,5 | CLIP_Gelb |
| Rot | 6 | 2,42 | 2,36 | 2,61 | 0,3281 | 0,3192 | 617,8 | CLIP_Rot |

Tabelle 2: Farbanalyse mit den Spektren der Büroklammern unter Einsatz der Farbtabelle nach CIE [1]

Messfenster von 3 x 3 mm. Die Probe wird in diesem Halter zwischen zwei Platten fixiert. In Abbildung 2 ist zur Veranschaulichung ein gelber Draht im Mikroprobenhalter eingespannt worden, in Abbildung 3 eine weiße Büroklammer. Dieser Halter wird an einer Integrationskugel (Ulbrichtkugel) befestigt und mit UV-Vis Strahlung direkt bestrahlt. Es wurden neun verschiedene Farbproben (Tabelle 1) ausgesucht, inklusive schwarz, weiß und unbeschichtet.

Wie in Abbildung 4 gezeigt, wurden die UV-Vis-Spektren der Bü-

roklammerfarben gemessen. Die Farbenlinien der Spektren sind den Farben der Klammern nachempfunden. In der Tabelle 1 sind die Farben aufgeschlüsselt.

Bei der Normfarbwertbestimmung wurden die nicht beschichtete, schwarze und weiße Büroklammer aus der Berechnung der Farbwerte herausgenommen, da sie nach der Physik und dem Ergebnis der Spektren keine Absorption durch Farbe aufweisen. Die anderen Büroklammern lassen sich bestimmen und sind in Tabelle 2 erfasst.

Ergebnis

Die Leistungsfähigkeit der UV-Vis-Spektroskopie endet nicht bei Flüssigkeiten. Proben in einer Dimension von drei Millimetern im Durchmesser lassen sich einfach und schnell analysieren, ohne die Probe zu zerstören. Die Farben des eingesetzten Materials können

Die dominante Wellenlänge gibt die visuellen Farben wieder. Der grüne Draht nimmt Strahlung bei 536 nm auf, dies entspricht der Farbe Grün. Die pinkfarbene Büroklammer ist mit einem Sternchen ausgewiesen. Die Farbabsorption dieser Probe liegt im extremen Violett- und Rotbereich auch „purple boundary“ (Purpurlinie) genannt. Da in diesem Bereich die Farbdiagramme „Horse shoe“ keine analytische Wellenlänge zuordnen können, wird die in dem Diagramm gegenüberliegende (komplementäre) Farbe zugewiesen. In diesem Beispiel ist es die Wellenlänge bei 486,6 nm, dies entspricht einer bläulich-grünen Farbe.

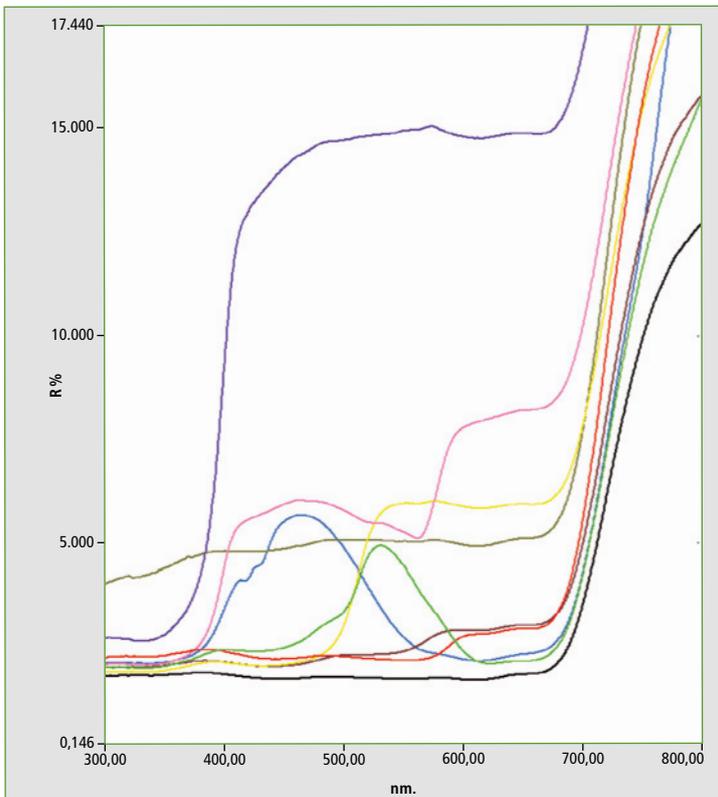


Abbildung 4: UV-Vis-Reflexionsspektren von einfarbigen Büroklammern, wobei die Zuordnung der Linienfarben des Spektrums in Tabelle 1 durchgeführt wurde



Abbildung 3: Mikroprobenhalter mit einer eingespannten weißen Büroklammer

für eine Qualitätskontrolle exakt bestimmt werden. Mit dem Wissen ist es einfach, bei der Produktherstellung alles, von dem eingefärbten Ausgangsmaterial bis hin zum fertigen Produkt, zu kontrollieren und die Parameter einer Produktion zu beeinflussen.

Literatur:

- [1] Colorimetry – Part 1: CIE standard colorimetric observers (ISO 11664-1:2007); German version EN ISO 11664-1:2011

Kontaminierte Kunststoffe bei Küchenutensilien?

Nachweis WEEE-relevanter Substanzen in Kunststoffen

Das Aufkommen an Kunststoffabfällen weltweit nimmt stetig zu, auch weil sich die Lebensdauer vieler technischer Verbraucherprodukte ver-

Bei diesen migrierenden, nichtflüchtigen Verbindungen kann es sich um Monomere, Ausgangsmaterialien, Oligomere, Farbstoffe, Additive oder Oberflächen-

ihnen anzunehmen ist, dass sie mit größerer Wahrscheinlichkeit mit recycelten Polymeren kontaminiert sind. Eine Schmelze von recyceltem Polymer-Material ge-

2013 per Zufall von verschiedenen Lieferanten in ganz Europa erworben. Bei drei Proben aus dieser recht kleinen Probengruppe handelte es sich um typische Küchen-



Abbildung 1: Kombinierte Analysetechniken für die Analyse von verschiedenen Schadstoffarten in Kunststoffen: XRF, GC-MS, ICP-OES, FTIR

kürzt. Deswegen wird das Recycling von Polymer- und Plastikmüll immer wichtiger. Abhängig von der späteren Verwendung der Kunststoffe muss dieser Prozess reglementiert und sicher sein, damit gefährliche Stoffe oder Materialien weder Umwelt noch Menschen schädigen können. Deshalb werden Polymere bzw. Kunststoffe, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen (Food Contact Articles = FCAs) auf besondere Art behandelt.

Kunststoffhaltige FCAs sind innerhalb der Europäischen Union durch die EU-Verordnung 10/2011 [1] (Europäische Kommission) reglementiert. Diese beschreibt einen Gesamtmigrationstest mit Hilfe definierter Lebensmittelsimulanzien, wobei der Anteil nichtflüchtiger, freigesetzter Substanzen von einem Material oder von FCAs gemessen wird. Bei Verwendung von Olivenöl bewertet ein Gesamtmigrationstest die FCA-Inertheit, wobei als maximal erlaubte Grenze nicht mehr als 10 mg der Bestandteile pro 1 dm² freigesetzt werden dürfen.

additive handeln, die Grundbestandteile polymerer FCA sind. Sobald sie in die Nahrung gelangen, bewirken sie eine nicht akzeptable Veränderung. Das Regelwerk umfasst auch die sogenannte „Positivliste“ von zulässigen Monomeren, von anderen Ausgangsverbindungen, Makromolekülen, Additiven und Polymer-Zusätzen [2, 3] (Europäische Kommission). Die Positivliste wird laufend erweitert sobald neue toxikologische Daten von Chemikalien erhalten werden.

Alle dort aufgelisteten Chemikalien wurden durch die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (European Food Safety Authority = EFSA) individuell auf ihre Toxizität und das Migrationsverhalten geprüft. Die Behörde definierte eine spezifische Grenze für eine kontrollierte Migration und Bewertung von FCA.

Untersuchte Proben

Insgesamt wurden zehn Polymer-FCAs analysiert – ausschließlich schwarz gefärbte Artikel, da von

mischt mit neuen Rohstoffen sieht nicht attraktiv aus; aber durch Verwendung schwarzer Pigmente wird die Farbe vereinheitlicht und sorgt schlussendlich für ein ansprechendes Erscheinungsbild.

Alle zehn schwarzen Polymer-FCAs wurden zwischen 2012 und

utensilien, während sieben Proben als Deckelverschlüsse für Heißgetränke (Abbildung 2) Verwendung fanden. Sie wurden aus zwei Gründen ausgewählt:

- sie kommen in direkten Kontakt mit dem Mund
- ihre Verwendung für Heißgetränke lässt eine höhere Rate der Migration von Kontaminanten in das Getränk erwarten.

Bromierte Flammschutzmittel in FCAs?

Da bromierte Flammschutzmittel (brominated flame retardants =

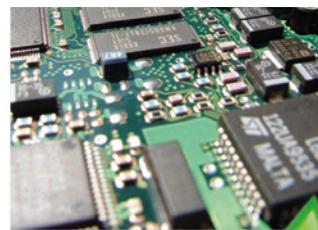


Abbildung 2: Elektronikabfall in Lebensmittelkontaktmaterialien wie Thermobechern?



BFRs) bisher in der Positivliste fehlen, sind sie in Europa als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von FCAs nicht erlaubt. Andererseits sind BFRs oft in technischen Produkten enthalten, um die Entflammbarkeit zu mindern. Will man herausfinden, ob Abfall von elektrischen oder elektronischen Geräten (WEEE) als Rohmaterial für polymere FCAs zum Einsatz kommt, sind BFRs in Endprodukten ein erster Hinweis.

Röntgenfluoreszenzspektroskopie (mit EDX-7000) wurde eingesetzt, um die Polymer-Proben auf Brom

beziehungsweise Lösungsmittel, in dem die meisten der kommerziell verfügbaren BFRs gut löslich sind.

Die Ergebnisse der Br-Analyse sind in Tabelle 1 zusammengefasst (Ausschnitt). Von den zehn ausgewählten Proben enthielten sieben Proben BFRs. Der höchste Br-Gehalt wurde in einer PBT-(Polybutylen-Terephthalat-)Probe mit 5.975 mg/kg Br aus TBBPA (Tetrabromdiphenylethan) gefunden, wohingegen das niedrigste nachweisbare Br-Niveau in einer

Analyse mit einem IRTracer-100 durchgeführt. Das Gerät ist mit einem Einzelreflexionsdiamant-ATR-Kristall ausgestattet.

Alle Spektren wurden mit Standardspektren aus Datenbanken verglichen, die kommerziell zur Verfügung stehen, zum Beispiel RoHS, ATR-Polymer2, IRs Polymer2 und T-Polymer2. Sie alle laufen unter der LabSolutions IR-Software in Kombination mit hausinternen Bibliotheken. Zum Nachweis des Hauptpolymers betrug die Übereinstimmung mit den Bibliotheken 90 % oder mehr.

weiteren Beweis zu finden, ob im Verlauf des Recyclingprozesses Abfall aus elektrischen und elektronischen Geräten (WEEE) verwendet wurde.

Kontamination durch Elemente

Antimon (Sb) gilt eindeutig als Schlüsselement in elektronischen Gegenständen, wobei es im Allgemeinen den Polymeren als Sb₂O₃ zugesetzt wird, was zusammen mit Halogen-enhaltenden FRs (Flame Retardents, Flamm-schutzmitteln) ein

| Proben-Nr. | Probe | Farbe | Haupt-Polymer | Detektierte Monomere (Pyrolyse GC-MS) | Makromolekulare Kontamination ^a | Br Gehalt ^b (mg kg ⁻¹) | Detektierte BFRs ^c |
|------------|-----------------------------------|---------|---------------|--|--|---|-------------------------------|
| 1 | Eier-Schneider | Schwarz | PP/PE | 4-ethenyl-cyclohexene; styrene; α-methylstyrene; Benzoic acid | HIPS/PBT or PET | 57 | TBBPA, decaBDE |
| 2 | Elektrische Pfanne | Schwarz | PBT | 1,4-butadiene; 4-ethenyl-cyclohexene; styrene; α-methylstyrene | HIPS or ABS or SAN | 5975 | TBBPA, DBDPE |
| 5 | Abnehmbarer Deckel (Thermobecher) | Schwarz | ABS | Methylmethacrylate; Benzoic acid | PMMA/PBT or PET | 504 | TBBPA, decaBDE |
| 10 | Schraubverschluss (Thermobecher) | Schwarz | PP/PE | Methylmethacrylate; styrene; α-methylstyrene | PMMA/ PS or PBT or PET | n.d. | n.d. |

Tabelle 1: Probenliste (Ausschnitt) mit Probenbeschreibung und Ergebnissen, die makromolekulare Schadstoffe, Br-Gehalt und BFR-Nachweis zeigen

Anmerkungen: ^aDas Hauptpolymer und mögliche Polymer-Verunreinigungen wurden auf Basis von FTIR-Spektren in Kombination mit Pyrolyse-GC-MS Daten identifiziert · ^bGemessen mit XRF; n.d. steht für "nicht detektiert", wobei eine Nachweisgrenze von 40 mg kg⁻¹ zu berücksichtigen ist · ^cGemessen durch Thermodesorptions-GC-MS.

(Br) zu überprüfen. Dieses Spektralverfahren erweist sich als sehr effektiv und erlaubt es, schnell viele Prüfpunkte an einer Probe zerstörungsfrei ohne zeitaufwendige Vorbehandlung zu untersuchen. Proben mit einer gesamt-elementaren Br-Konzentration von mehr als 40 mg/kg wurden als Br-positiv eingestuft und könnten daher BFRs enthalten.

Ergänzend zur XRF-Analyse wurden BFRs durch Thermodesorptions-GC-MS (PY-2020iD, Frontier Laboratories, angekoppelt an ein GCMS-QP2010 von Shimadzu) nachgewiesen, um mehr über die spezifische BFR-Art zu erfahren und sicherzustellen, dass das durch XRF identifizierte Br mit BFRs in Beziehung steht. Thermodesorption ist eine Probenzufuhrtechnik, die Hitze einsetzt, um Zusätze aus einer Polymermatrix oder aus einem Probenextrakt zu verdampfen. In diesem Falle wurden Extrakte von ausgewählten Polymer-Proben (24-h statische Migration in Toluol) als Probe verwendet. Toluol ist ein bevorzugtes Extraktions-

PP/PE-(Polypropylen/Polyethylen-)Probe gefunden wurde, die 57 mg/kg Br aus TBBPA und decaBDE (Decabromdiphenylether) enthielt. Bei den sieben Br-positiven Proben mit einem Br-Gehalt über 40 mg/kg wurde TBBPA in allen Proben als das häufigste BFR nachgewiesen. Interessant war die Tatsache, dass keine RoHS-regulierten BFRs [4] nachgewiesen wurden.

Bei den in diesem Fall gefundenen BFRs handelte es sich definitiv nur um Verunreinigungen. Das benötigte Level, um Schwerentflammbarkeit zu erreichen, beginnt bei etwa 0,8 Gewichts-% und geht hinauf bis schätzungsweise 8 Gewichts-%. Daher sind die gefundenen Br-Niveaus ziemlich überraschend, denn alle sind zu niedrig, um eine ausreichende Schwerentflammbarkeit hervorzurufen (<0,6 Gewichts-%).

Welche Arten von Polymeren sind gebräuchlich?

Zur Identifikation der Polymermatrix wurde eine ATR-FTIR-

Vergleichbar der XRF-Analyse ist auch die ATR-FTIR-Technik zerstörungsfrei, und Proben lassen sich anschließend einlagern oder für weitere Analysen nutzen. Um die FTIR-Ergebnisse zusätzlich zu untermauern, welche die Hauptpolymere betreffen, erlaubt die Pyrolysetechnik einen Einblick in die makromolekularen Kontaminanten als ein zusätzlicher Hinweis für Reinheit und Verunreinigung der Materialien, aus denen die polymeren FCAs bestehen. Die Analyse mittels ATR-FTIR zusammen mit der Pyrolyse-GC-MS ist ein leistungsfähiges Werkzeug für den Überblick über die Zusammensetzung der Polymermatrix.

Der Einsatz von recycelten Polymeren wurde wieder bestätigt, da eine makromolekulare Verunreinigung in allen Proben vorhanden war, was darauf hindeutet, dass keine von ihnen aus reinem Material bestand (Tabelle 1, Ausschnitt). Deswegen wurden weitere Analysetechniken herangezogen. Ziel war es, neben der Tatsache, dass BFRs vorhanden waren, einen

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: 5.620 · Englisch: 6.930

© Copyright

Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Oktober 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.

hochwirksames FR-System (Flammhemmung) ergibt. Darüber hinaus wurden interessierende Elemente nicht-seltener Erden (non-REEs) betrachtet: As, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb und Zn. All diese Elemente finden sich in elektrischen oder elektronischen Geräten.

Messungen von ausgewählten Elementen seltener Erden (REEs) wie Ce, Dy, Er, La, Nd, Pr und Y wurden ebenfalls durchgeführt. Die Kriterien für die Auswahl dieser REEs richten sich nach ihrer Menge in WEEE und der industriellen Nachfrage, basierend auf verfügbarer Literatur.

Alle Messungen wurden mit simultaner ICP-OES (ICPE-9820) durchgeführt, nachdem alle Proben in der Mikrowelle aufgeschlossen wurden. Der Einsatz der simultanen ICPE-9820 bietet zwei Vorteile:

- das Analyseplasma lässt sich axial und radial beobachten
- alle Elemente werden zur gleichen Zeit gemessen.

Beide Plasmabeobachtungen lassen sich in einer einzigen Methode kombinieren, was bedeutet, dass Spuren mit Hilfe einer realen axialen Perspektive gemessen werden können. Für die gleiche Probe können Hauptelemente mit Hilfe einer realen radialen Perspektive gemessen werden, was eine starke Erweiterung des dynamischen Bereichs zur Folge hat.

Um die Empfindlichkeit speziell für die toxischen Elemente Hg und As zu steigern, wurde auch die Hydridtechnik eingesetzt.

Ergebnisse

In vier von sieben Fällen war die Sb-Konzentration in BFRs-positiven FCAs höher, was für den Einsatz von Sb₂O₃ als Beistoff mit halogenierten FRs spricht.

In allen Fällen eines Br-Nachweises mit erhöhten Konzentrationen (>200 mg/kg Br), wurde auch Sb detektiert (Tabelle 2). Beispielsweise enthielt Probe 2, eine PBT-Probe, 5.975 mg/kg Br in Verbindung mit einer Sb-Konzentration von 504 mg/kg.

| Element | Probe 1 | Probe 2 | Probe 5 | Probe 10 |
|---------|---------|---------|---------|----------|
| As | 4,0 | 7,2 | 4,0 | – |
| Cd | 2,0 | – a | 5,5 | – |
| Ce | 8,9 | 7,3 | – | – |
| Cr | 19 | 2,4 | 6,5 | – |
| Cu | 37 | – | 20 | – |
| Dy | 0,42 | – | – | – |
| Fe | 1.200 | 59 | 75 | 4,8 |
| Hg | 0,14 | 0,019 | 0,81 | – |
| La | 2,4 | – | – | – |
| Nd | 2,5 | – | – | – |
| Ni | 3,0 | 1,9 | 2,4 | 0,54 |
| Pb | 99 | – | 26 | – |
| Pr | 4,5 | – | – | – |
| Sb | – | 500 | 110 | – |
| Y | 2,0 | – | – | – |
| Zn | 100 | 30 | 38 | 25 |

Tabelle 2: Elementare Probenzusammensetzung (Ausschnitt). Alle Daten in mg/kg.

Anmerkung: ^a "–" steht für "nicht detektiert" mit einem Wert unterhalb der Nachweisgrenze für das betreffende Element

Das Vorhandensein von Sb in PBT oder PET lässt sich rechtfertigen, da Sb₂O₃ gewöhnlich als Katalysator in derartigen Matrices eingesetzt wird. Allerdings ist das gemeinsame Vorkommen von Sb und Br in PBT- oder PET-Anwendungen nicht üblich, es sei denn, für den Flammenschutz.

In den meisten BFR-positiven Proben waren typische, in elektronischen Geräten verwendete Elemente wie Eisen und die ausgewählten Schwermetalle (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb und Zn) vorhanden, entweder in Spuren oder in erhöhten Konzentrationen. Diese Elemente sind in lebensmittelechten Kunststoffen eigentlich nicht zu erwarten, werden aber bei elektrischen und elektronischen Geräten in verschiedenster Weise eingesetzt.

Typische, heute in vielen elektronischen und elektrischen Einsatzgebieten gefundene REEs (Ce, Dy, La, Nd, Pr und Y), waren in vier der sieben Br-positiven Proben vorhanden, wohingegen in Br-negativen Proben keine REE-Spuren nachweisbar waren.

Schlussfolgerung

Abschließend lässt sich feststellen, dass BFRs in polymeren FCAs vorhanden waren, und diese FCAs enthielten zusätzlich verschiedene makromolekulare Verunreinigungen, was auf Recycling-Material

mit WEEE als eine vermutliche Quelle für das Rohmaterial hinweist.

Die Ergebnisse der Elementanalyse bestätigen diese Annahme. Sogar teure Bestandteile wie REEs, die keinen funktionellen Nutzen in den verwendeten Polymeren besitzen, waren in den Proben vorhanden, zum Beispiel in dem Verschlussdeckel von Thermobehältern.

Durch Kombination analytischer Geräte der GCMS-QP2010-Serie, IRTracer-100, EDX-7000 und der ICPE-9800-Baureihe lassen sich zahlreiche Informationen aus einer einzigen Probe gewinnen. Die Ergebnisse machen klar, dass Materialien strenger reglementiert werden müssen, um Gefahrstoffe zu verhindern sowie Umwelt und Menschen zu schützen.

Autoren

Franky Puype und Jiri Samsonek, ITC, Tschechische Republik

Für Sie gelesen

Franky Puype, Jiri Samsonek, Jan Knoop, Marion Egelkraut-Holtus & Markus Ortlieb (2015) "Evidence of waste electrical and electronic equipment (WEEE) relevant substances in polymeric food-contact articles sold in the European market", Food Additives & Contaminants: Part A, 32:3, 410-426

Literatur

[1] Regulation (EC) No. 10/2011 of 14 January 2011

[2] Directive (EC) No. 1183/2012/EU of 30 November 2012 amending and correcting Regulation (EU) No 10/2011
 [3] Regulation (EC) No. 202/2014 of 3 March 2014 amending European Commission Regulation (EU) No. 10/2011
 [4] European Commission. 2002. Directive (EC) No. 2002/95/EC on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. Off J Eur Union L. 37:19.



Weitere Informationen zu diesem Beitrag: <http://bit.ly/FoodBeveragesAgriculture>

Materialprüfung extrem

Experten-Meeting in der HPV Summer School 2015 – Neue Ultrahochgeschwindigkeitskamera HPV-X2



Abbildung 1: Vortragsveranstaltung



Abbildung 2: HPV-X2

» Be a millionaire – Materialprüfung extrem« war der Arbeitstitel der HPV Summer School 2015 Anfang Juli in Potsdam, mitten im Historischen Stadtzentrum. 15 Experten für Ultrahochgeschwindigkeits-Experimente aus Materialprüfung, Materialforschung, Werkstoffprüfung sowie Mikro- und Nano-Fluid-Systemen nahmen daran teil und nutzen die Gelegenheit zum intensiven Erfahrungsaustausch. Zu lebhaften Diskussionen im Kreise der Teilnehmer führten besonders die experimentellen Themen, etwa die Arbeiten an neuen Verbundwerkstoffen wie CFRP (carbon fibre reinforced plastics) an der Universität Dortmund, HDPE (High-density polyethylene) in der Bundesanstalt für Materialforschung Berlin sowie die Untersuchungen an „Droplets und Microbubbles“ an der Universität Twente, Niederlande. Diese Fachvorträge vermittelten einen aktuellen Überblick im

Bereich der Ultrahochgeschwindigkeits-Experimente verschiedener Forschungsinstitute.

Neben den Seminarvorträgen war ein weiteres Highlight des ersten Tages der experimentelle Teil am Nachmittag. In diesem Rahmen stellte der Entwicklungsingenieur Nobuyuki Tokuoka aus der Shimadzu-Fachabteilung für Ultrahochgeschwindigkeitskameras die neue HPV-X2 Ultrahochgeschwindigkeitskamera vor. Die

neue HPV-X setzt die Tradition ihrer Vorgängerversionen fort, übertrifft sie jedoch in entscheidenden Leistungsdaten. So kann die HPV-X2 mit einer Geschwindigkeit von 10 Mio. Bildern pro Sekunde aufnehmen und hat dabei mit dem neu entwickelten FTCMOS2-Sensor einen Hochleistungs-Chip mit extrem guter Empfindlichkeit. Dieser Sensor erlaubt speziell in schwierigen Belichtungssituationen eine deutlich bessere Aufnahmequalität im

Vergleich zu allen anderen Kameras in dieser Leistungsklasse – natürlich ohne „Blooming“-Effekte. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit der Synchronisierung zweier Kameras, sodass ein Hochgeschwindigkeits-Experiment aus zwei Blickrichtungen aufgenommen werden kann.

Programmhöhepunkt des zweiten Tages war die Exkursion in die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin-Steglitz. Hier wurden unter fach-



Abbildung 4: Hochgeschwindigkeits-Experiment in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

kundiger Anleitung weitere Real-Life-Experimente in der Fachabteilung 5.2 durchgeführt – unter anderem zum Thema Werkstoffverhalten bei Hochgeschwindigkeitsbeanspruchung mit einer Kamera der Shimadzu HPV-Serie.



Abbildung 3: Bustour „Alter Fritz.“ Das Programm des ersten Tages wurde abgerundet mit der Schlösserrundfahrt „Alter Fritz“ im historischen Bus, in dem Potsdam, mit seinen berühmten Schlössern und Parks einmal von einer anderen Seite – mit Charme und Witz, Anekdoten und Geschichten – vorgestellt wurde.

Was steckt drin im deutschen Bier?

Das Bier-Reinheitsgebot von 1516

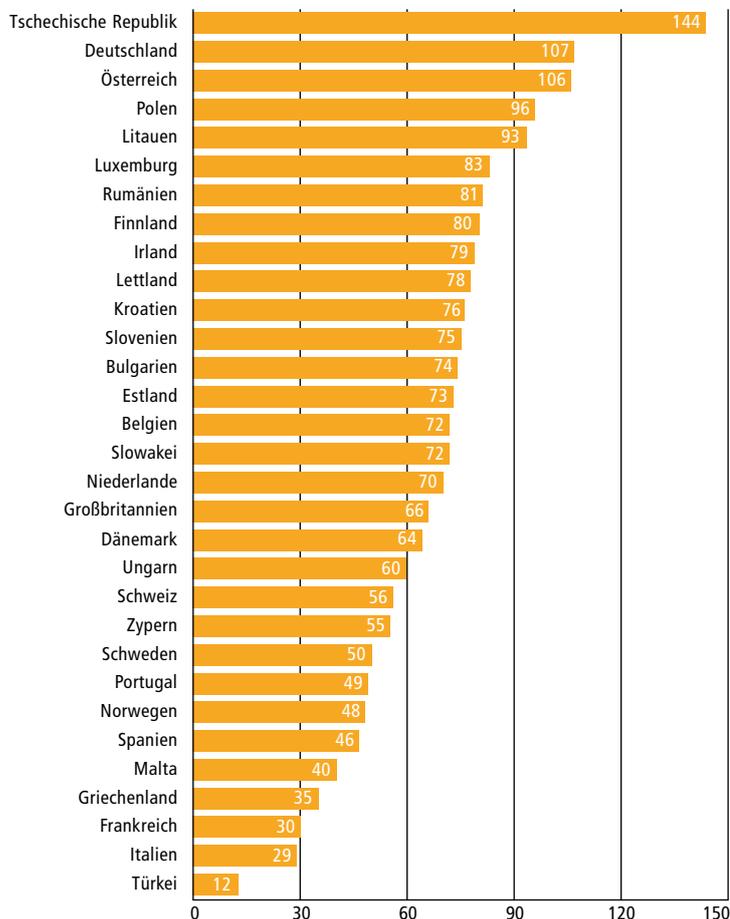


Abbildung 1: Bier-Verbrauch in Europa

Bier ist das beliebteste alkoholische Getränk in Europa und hat insbesondere in Deutschland einen sehr hohen Stellenwert, aufgrund des Reinheitsgebots von 1516, das als Zutaten Hopfen, Malz, Hefe und Wasser eindeutig definiert. Damit gilt das Reinheitsgebot als das älteste heute noch gültige Lebensmittelgesetz der Welt und Bier, neben Trinkwasser als eines der am besten untersuchten Nahrungsmittel mit höchsten Ansprüchen hinsichtlich Qualität, Frische, Aussehen und Geschmack.

Die deutsche Brauereiwirtschaft hat im Jahr 2014 die Spitzenposition als größter europäischer Bierproduzent weiter ausgebaut. Nach dem neuesten „Barth-Bericht Hopfen“ [1] belegen die deut-

schen Brauer mit einem Bierausstoß von 95,6 Millionen Hektolitern in Europa den ersten Platz vor Russland (81,6), Großbritannien (41,2), Polen (39,8) und Spanien (33,5). Mit mehr als 1.300 Braustätten dokumentiert Deutschland eine Kernkompetenz in Sachen Bier in Europa.

China Produktionsweltmeister, Tschechien am durstigsten

Während der Bierabsatz 2014 in Deutschland im Vergleich zum Vorjahr leicht gestiegen ist, sank die Weltbierproduktion im vergangenen Jahr um 11,8 Millionen Hektoliter (-0,6 %) auf insgesamt 1,96 Milliarden Hektoliter. Im weltweiten Vergleich liegt Deutschland auf dem vierten Platz. China bleibt mit einer ge-

schätzten Jahresproduktion von 492,1 Millionen Hektolitern der weltweit größte Bierhersteller, gefolgt von den Vereinigten Staaten mit 225,9 Millionen Hektoliter Ausstoß und Brasilien (140,4 Millionen).

Statistisch liegt der Pro-Kopf-Konsum von Bier in den Ländern Europas im Jahr 2013 bei 68 Litern. Die höchsten Pro-Kopf-Verbräuche wurden für Tschechien (144 l), Deutschland (107 l) und Österreich (106 l) ermittelt [2]. Bei diesem Konsum stellt sich die Frage: Wie gesund ist Bier wirklich?

Doch was man unter „geringen Mengen“ verstehen darf, ist von Land zu Land unterschiedlich. Laut der „Welt“ wird zum Beispiel in Portugal Männern empfohlen, nicht mehr als 40 Gramm Alkohol pro Tag zu sich zu nehmen – das entspricht etwa einem Liter Bier. In Deutschland hingegen empfiehlt die Bundeszentrale für gesundheitliche Aufklärung (BZgA), es bei 20 Gramm am Tag, also einem halben Liter, zu belassen. Für Frauen sollte sogar schon nach einem viertel Liter pro Tag, also etwa 12 Gramm, Schluss sein [3].

Was steckt drin im Bier?

Die Dosis macht das Gift

Darin sind sich die Experten einig, dass übermäßiger Genuss natürlich ungesund ist, denn zu viel Alkohol schadet den Gehirn- und Leberzellen, macht abhängig und kann Krebs begünstigen. Andererseits ist klar, dass Biergenuss in geringen Mengen selten gesundheitsschädlich, sondern der Gesundheit durchaus zuträglich sein kann. In Maßen genossen, schützt Bier vor Herzinfarkt und Schlaganfall, Diabetes sowie Nierensteinen und verhindert Demenz.

In Deutschland enthält das Bier gemäß Reinheitsgebot von 1516 die Zutaten Hopfen, Malz, Hefe und Wasser – darüber hinaus alle wichtigen B-Vitamine. Reichlich vorhanden sind vor allem die für den Stoffwechsel wichtigen Vitamine B2 und B6. Und unbestritten wirken Bitterstoffe und ätherische Öle gegen Appetitlosigkeit, Magenschwäche und Unruhezustände.

Japanische Wissenschaftler wollen in 24 Biersorten Wirkstoffe gefun-



Abbildung 2: Nexera XR UHPLC mit Fluoreszenz-Detektor RF-20Ax

den haben, die sogenannte heterozyklische Amine hemmen und damit die Entstehung von Krebs. Das haben deutsche Forscher bestätigt, die den ebenfalls vorkommenden polyphenolen Flavonoiden die gleiche Wirkung bei der Vorbeugung von Tumoren zuschreiben, die man schon beim Rotwein erkannt hat.

Nicht zuletzt ist Bier harntreibend und die phenolischen Inhaltsstoffe unterstützen das Herz-Kreislaufsystem. Darüber hinaus sind für die menschliche Ernährung wichtige Bestandteile wie Mineralstoffe und Spurenelemente (zum Beispiel K, Ca, Na, Mg, Fe und Zn) enthalten. Daneben finden sich allerdings auch unerwünschte Substanzen wie Schwermetalle (zum Beispiel Cd, Pb, Hg und As).

Das Schwermetall Arsen kann beim Filtrieren in das Bier gelangen und erreicht im Einzelfall Konzentrationen bis zu 24 Mikrogramm pro Liter, liegt damit deutlich über dem WHO-Richtwert für Trinkwasser von zehn Mikrogramm, der in Deutschland als Grenzwert gilt. Arsen kann beim Filtrieren aus der als Filterhilfsstoff verwendeten Kieselgur ausgeschwemmt werden. Es stammt aus den Schalen fossiler Kieselalgen.

Bei unfiltrierten Bieren, wie zum Beispiel Weißbieren sind die Arsenkonzentrationen niedriger. Das Arsen kann allerdings auch auf natürliche Weise über das Wasser ins Bier geraten. Oft wird deshalb das Wasser eigens für den Brauprozess aufbereitet oder aus eigenen Brunnen gewonnen. Durch Auswahl geeigneter Filterstoffe und ständige Kontrollen sind die Arsenkontaminationen in den letzten drei Jahren allerdings rückläufig [4].

Neben diesen anorganischen Kontaminationen, finden sich auch noch unerwünschte Substanzen organischen Ursprungs, die Schimmelpilzgifte sogenannte Mykotoxine wie z.B. Ochratoxin A (OTA), das von Pilzen der Gattungen *Aspergillus* und *Penicillium* auf Getreide/Braugerste gebildet werden kann und damit ein potenzielles Kontaminationsrisiko für den beliebten Gerstensaft darstellt.



Abbildung 3: ICPE-9820 simultanes ICP-OES Spektrometer mit „dual view“

Analytik

Für die Bestimmung von Ochratoxin A, ist die Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie (HPLC) in Verbindung mit einem Fluoreszenz-Detektor (FLD) eine oft verwendete Methode, die auch in der Europäischen Norm EN 14133 (2009) beschrieben wird. Obwohl die Rohstoffe schon auf ihren Gehalt an Mykotoxinen untersucht werden müssen, berichten verschiedene Studien unabhängig voneinander über die Belastung von Bieren mit OTA. Aufgrund des durchschnittlichen Pro-Kopf-Verbrauchs von über 100 Litern pro Jahr in einigen europäischen Ländern ist eine regelmäßige Rückstandsanalytik sinnvoll, auch wenn aktuell noch über einen Höchstgehalt für OTA in Bier auf EU-Ebene diskutiert wird.

Die Analyse der Proben wurde mit einer Shimadzu Nexera XR UHPLC durchgeführt, die mit dem Fluoreszenz-Detektor RF-20AxS ausgerüstet war. Die Anregungswellenlänge betrug 335 nm und die Emissionswellenlänge 465 nm; die Detektor-Response wurde auf 1,5 s und die Sensitivität auf „hoch“ gesetzt. Als Trennsäule wurde eine 100 x 3 mm, 1,8 µm Nucleodur Phenyl-Hexyl-Säule (Macherey Nagel, Düren, Deutschland) verwendet. Das Injektionsvolumen betrug bei allen Messungen 10 µl. Die Flussrate der mobilen Phase (isokratisch 50/50 % (v/v) deionisiertes Wasser + 0,1 % Ameisensäure/Acetonitril (Sigma, Altenkirchen, Deutschland) wurde auf 0,6 ml/min eingestellt. Die Nachweisgrenze (NWG) lag bei < 0,1 ng/ml und die Bestimmungsgrenze (BG)

betrug 0,3 ng/ml bezogen auf die Messlösung. [5].

Die sequenzielle Bestimmung der Elementkonzentrationen erfolgt mit einem Atomabsorptionsspektrometer wie zum Beispiel dem AA-7000 von Shimadzu in Kombination mit einem Graphitrohrfurn GFA-7000 für die elektrophoretische Atomisierung und ggf. HVG-1 für die Bestimmung der hydrid-bildenden Elemente.

Für die simultane Multielementanalyse eignet sich ein Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma wie das ICPE-9820 (Abbildung) mit vertikaler Position der Minitorch und

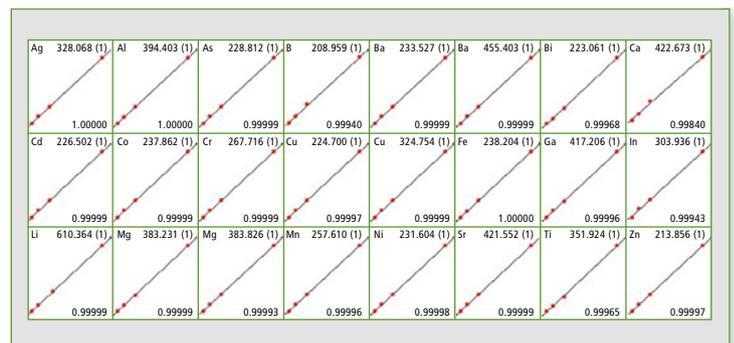


Abbildung 4: In der ICPEsolution-Software können alle Kalibrationen auf einem Blick überprüft werden

„dual view“ Plasmabeobachtung (axial und radial). Damit erlaubt dieses Verfahren die Analyse von Proben mit niedrigen Konzentrationen von wenigen µg/l (axial) wie Pb, Cd, Mn, Hg, As und Sb und hohen Konzentrationen von ca. 0,5 mg/l bis 150 mg/l (radial) wie Na, K, Ca und Mg in einer einzigen Analysensequenz. Die Durchführung dieses Verfahrens erfolgt gemäß DIN EN ISO 11885

(2009). Die Bierproben wurden 5 min im Ultraschallbad entgast und dann mit Wasser 1:1 beziehungsweise 1:5 verdünnt. Die Kalibration erfolgte gegen wässrige Standardlösungen. Abbildung 4 zeigt die Kalibrationskurven für 24 Elemente.

Fazit

Bier wird in Deutschland nach dem Reinheitsgebot gebraut. Dennoch kann es Schwermetalle wie Arsen und weitere unerwünschte Substanzen wie Mykotoxine enthalten. Mit empfindlichen Analysensystemen wie dem Nexera XR UHPLC mit Fluoreszenz Detektor RF-20AxS und dem simultanen ICP-OES Spektrometer ICPE-9820 wird die Qualität dauerhaft sichergestellt. Biertrinker müssen sich auch für die Zukunft keine Sorgen machen ...

Literatur

- [1] Barth-Bericht Hopfen, 2015, S. 8
- [2] The Brewers of Europe, 2014, S. 11
- [3] Die Welt, 10.02.2014,
- [4] Stern, 2013, <http://www.stern.de/gesundheit/arsen-in-bier-muenchner-forscher-finden-ursache-fuer-giftstoff-3025134.html>
- [5] Giegold, S. et al., LABO, 2014, www.labo.de/chromatographie/effiziente-schnelle-bestimmung-von-ochratoxin-a-mit-hlpc-flid-schimmelpilz-in-bier-.html



Olivenöl extra vergine: Original oder Fälschung?

FTIR-Spektroskopie entlarvt Fälschungen

Verbraucherwünsche und ihre Sorge um eine gesunde Ernährung bewirken einen

hohen Verbrauch pflanzlicher Öle, die reich sind an ungesättigten Fettsäuren. In zentral- und nord-

europäischen Ländern ließ das die Importe von teuren Ölen ansteigen. Olivenöl extra vergine ist ei-

nes der Lieblingsprodukte der europäischen Verbraucher. Die hohen Preise führen dazu, dass eini-

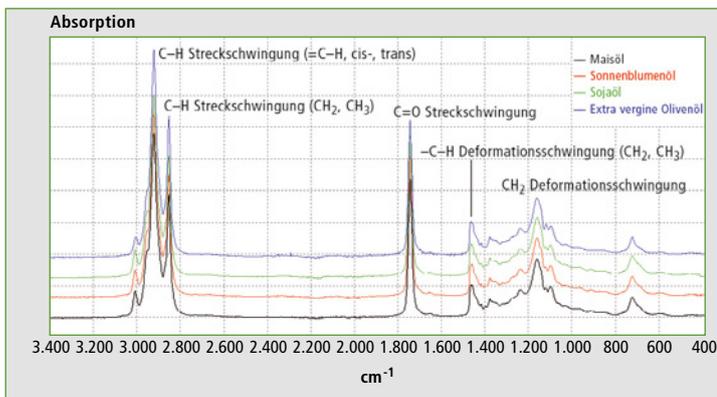


Abbildung 1: FTIR-Spektren von Mais-, Soja-, Sonnenblumenöl und Olivenöl im Bereich 400 - 3.400 cm^{-1}

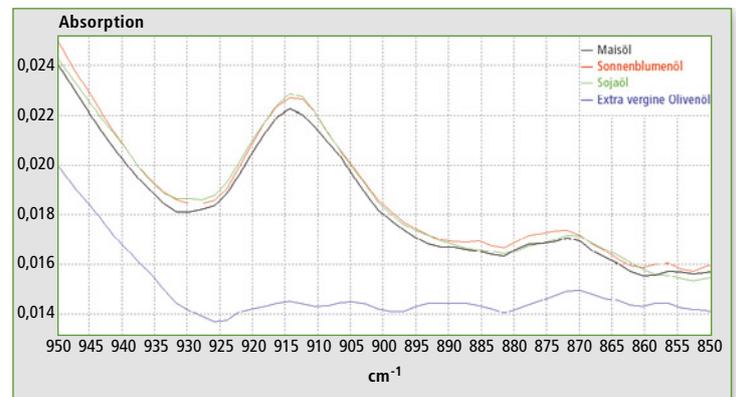
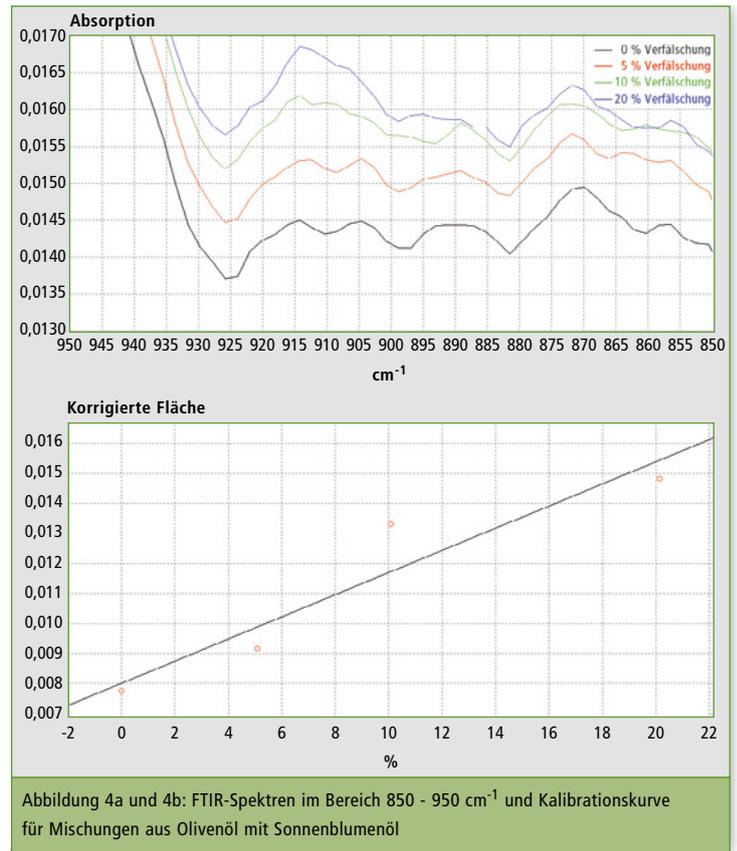
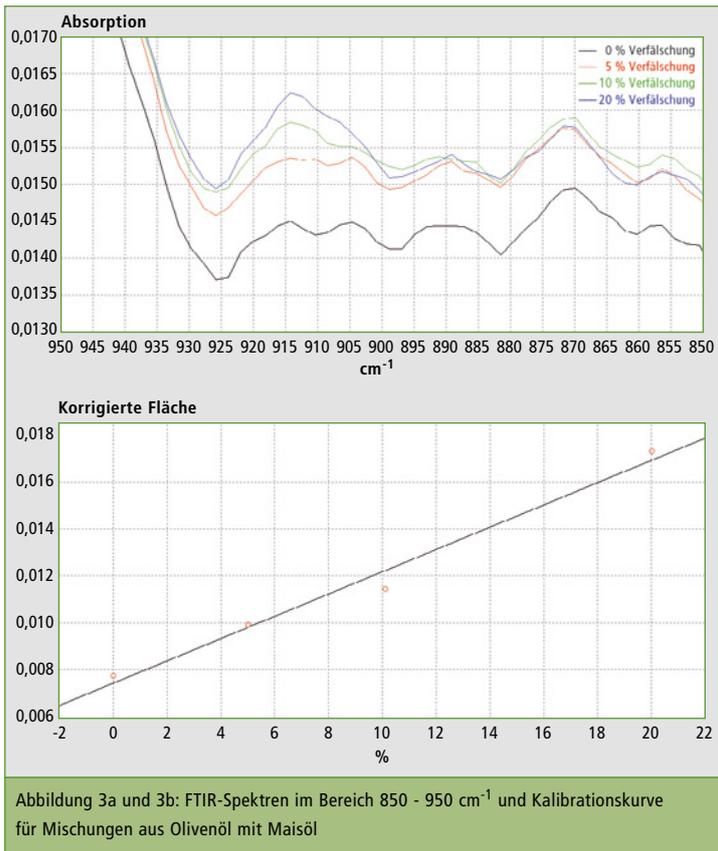


Abbildung 2: FTIR-Spektren von Mais-, Soja-, Sonnenblumenöl und Olivenöl im Bereich 850 - 950 cm^{-1}



ge Produzenten und Händler das teure Öl durch billigere Öle (Sonnenblumenöl, Sojaöl) teilweise oder vollständig ersetzen wollen.

Wissenschaftler und Verbraucher sind jedoch an der Echtheit des Olivenöls interessiert, und Fälschungen zu ermitteln ist ein ständiges Anliegen der Aufsichtsbehörden. Viele der offiziellen Verfahren um Fälschungen nachzuweisen, erfordern zeitintensive Laborarbeit mit mehr als einer einzigen Methode. Die vorliegende Studie zeigt eine FTIR-Technik ohne Probenaufbereitung, um rasch die Echtheit eines Olivenöls zu ermitteln.

Methoden und Materialien

Olivenöl-Mischungen mit Mais-, Soja- und Sonnenblumenöl in unterschiedlichen Verhältnissen (w/w) wurden mit einem IRAffinity-1S FTIR-Spektrometer und einem Einfach-Reflexion-Diamant ATR-Zusatz als Zubehör gemessen. Die gesammelten Daten wurden nach Durchführung einer ATR-Korrektur unter Verwendung von 1.000 cm⁻¹ als Referenzwellenzahl aufgearbeitet. Die Her-

kunft der Ölproben war bekannt, und die Echtheit wurde mit geeigneten chromatographischen Methoden überprüft.

Ergebnisse und Diskussion

Die FTIR-Spektren von Olivenöl, Mais-, Sonnenblumen- und Sojaöl

| Verfälschungsmittel | Gleichung | r ² |
|---------------------|--|----------------|
| Maisöl | Korrigierte Fläche = $4,741 \times 10^{-4} \cdot (\% \text{ Verfälschung [w/w]}) + 7,435 \times 10^{-3}$ | 0,98 |
| Sonnenblumenöl | Korrigierte Fläche = $4,576 \times 10^{-4} \cdot (\% \text{ Verfälschung [w/w]}) + 7,857 \times 10^{-3}$ | 0,97 |
| Sojaöl | Korrigierte Fläche = $3,694 \times 10^{-4} \cdot (\% \text{ Verfälschung [w/w]}) + 8,002 \times 10^{-3}$ | 0,90 |

Tabelle 1: Ergebnisse der linearen Regression für Mischungen aus Olivenöl mit Mais-, Sonnenblumen und Sojaöl

sind in Abbildung 1 dargestellt. Sie alle sind durch die gleichermaßen offensichtlichen Peaks bei 900 - 1.400 cm⁻¹, 1.700 - 1.800 cm⁻¹ und 2.800 - 3.100 cm⁻¹ charakterisiert. Die spektrale Struktur von Speiseölen ist hauptsächlich auf die Lipide in den Fettsäuren zurückzuführen. Die Ähnlichkeit der Spektren spiegelt die Ähnlichkeit der chemischen Zusammensetzung dieser Öle wider. Dennoch offenbart eine detailliertere Analyse geringe Unterschiede in Form von leichten Bandenverschiebungen und leichten Unterschieden in der relativen Intensität.

Bei näherer Betrachtung der FTIR-Spektren dieser Öle sind in Abbildung 2 einige Unterschiede bei etwa 900 cm⁻¹ offensichtlich. Anhand der Literatur lässt sich zeigen, dass die Bande bei ca. 914 cm⁻¹ mit der Deformationsschwingung der =C-O Gruppe außerhalb der Ebene in Beziehung steht. Diese

und des vertikalen Basislinienshifts für unterschiedliche Mengenverhältnisse von Olivenöl und Verfälschungssubstanz beseitigt.

Tabelle 1 zeigt die erhaltenen Ergebnisse durch Verwendung verschiedener Mischungen (w/w)

Schwingung erscheint bei trans-Fettsäuren, welche in Olivenöl komplett fehlen, aber in allen raffinierten Ölen vorhanden sind. Somit lassen sich Fälschungen mit irgendeinem dieser Saatöle durch Absorptionsmessung bei ca. 914 cm⁻¹ bestimmen.

In den FTIR-Spektren von Olivenöl ist diese Bande am besten im Bereich von ca. 895 bis 925 cm⁻¹ definiert. Mit diesem korrigierten Bereich zur Bestimmung (das heißt durch Festlegen der Spektralwerte bei 895 und 925 cm⁻¹ als Basislinienpunkte), werden Effekte des horizontalen Bandenshifts

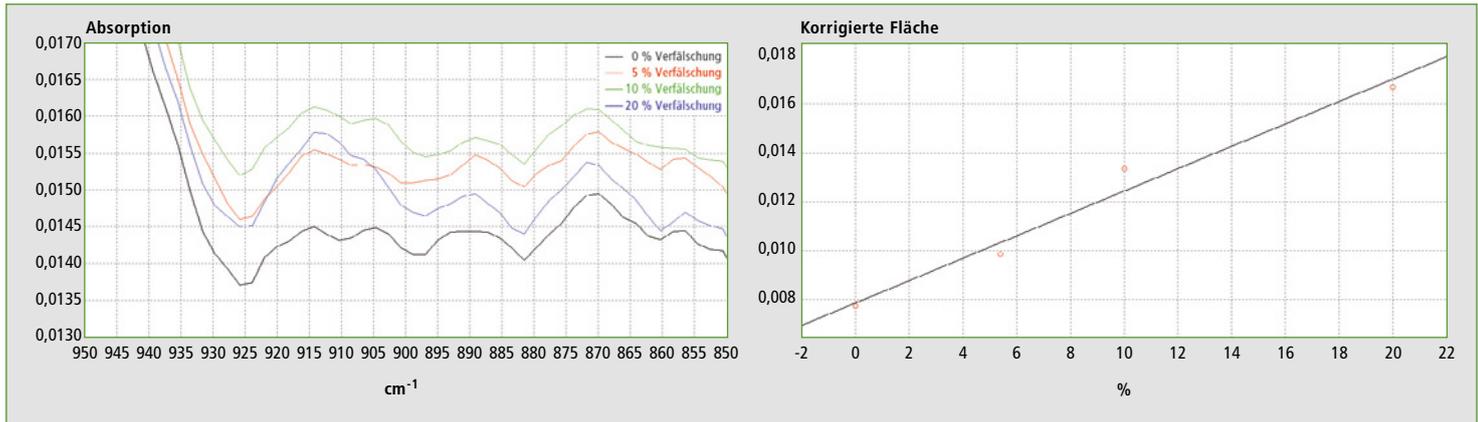


Abbildung 5a und 5b: FTIR-Spektren im Bereich 850 - 950 cm^{-1} und Kalibrationskurve für Mischungen aus Olivenöl mit Sojaöl

von Olivenöl mit Mais-, Sonnenblumen- und Sojaöl. Die relevanten Spektren und Eichkurven für Mais-, Sonnenblumen- und Sojaöl sind in Abbildung 3, Abbildung 4

und Sonnenblumenöl schnell zu bestimmen. Die vorgeschlagene Methode erfordert keine Probenaufbereitung, und es ist nicht notwendig, organische Lösungsmittel

| Gleichung | r^2 |
|--|-------|
| Korrigierte Fläche = $4.326 \times 10^{-4} \cdot (\% \text{ Verfälschung [w/w]}) + 7.780 \times 10^{-3}$ | 0,92 |

Tabelle 2: Ergebnisse der linearen Regression für Mischungen von Olivenöl mit Mais-, Sonnenblumen- und Sojaöl

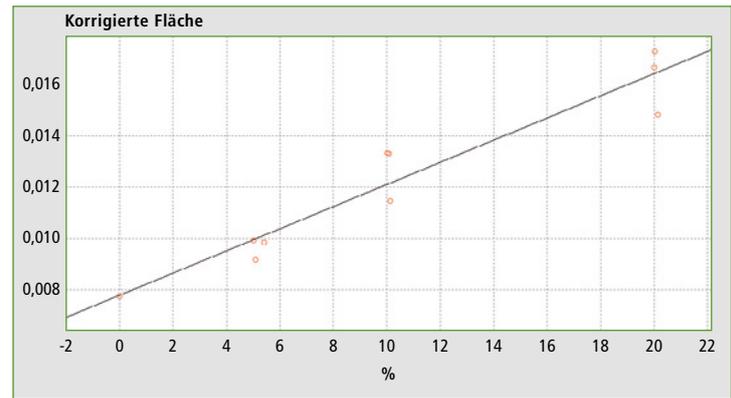


Abbildung 6: Kalibrationskurve für Mischungen von Olivenöl mit Mais-, Sonnenblumen- und Sojaöl

beziehungsweise Abbildung 5 dargestellt.

Es ist nicht nur bemerkenswert, dass die Ergebnisse einen linearen Verlauf zeigen, sondern auch, dass sich eine einzige Eichkurve für alle diese Verfälschungen konstruieren lässt (Abbildung 6). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die ermittelten LOD- und LOQ-Werte basierend auf den Reststandardabweichungen der Overall-Regressionslinie betragen 3 % beziehungsweise 9 % (w/w).

Schlussfolgerungen

Die FTIR-Spektroskopie liefert ein gutes Instrument, um Olivenöl-Verfälschungen mit Mais-, Soja-

zu verwenden. Die Bande bei ca. 914 cm^{-1} ist ein ausgezeichneter Zielbereich für diese Bestimmung, da die Daten linear verlaufen und ähnliche Ergebnisse für die Olivenöl-Verfälschung generieren – ungeachtet der verwendeten Verfälschungssubstanzen (Mais-, Soja- oder Sonnenblumenöl).

Diese Methode ist für den Verfälschungsnachweis bis hinunter zu 3 % geeignet. Für geringere Nachweisgrenzen könnten die horizontal abgeschwächte Totalreflexion HATR oder die klassischen Transmissionstechniken in Frage kommen. Beide erfordern mehr Probenaufbereitung und auch Lösungsmittel. Für anspruchsvolle Verfälschungen sind amtliche chromatographische Techniken oder eigenentwickelte Methoden

von fachkundigen Vertragslabors geeigneter.

Autoren

Manos Barbounis, Konstantinos Tampouris, Dimitrios Georgantas, N. Asteriadis S.A.

Literatur

- [1] Olive oil adulteration sensing by FTIR and Raman spectroscopy, G. Giubileo, A. Puiu, S. Botti, G. Tarquini, and S. Nunziante Cesaro, ENEA, RT/2015/8/ENEA, ISSN/0393-3016.
- [2] Application of FT-IR spectroscopy to assess the olive oil adulteration, M.-A. Poiana, G. Mousdis, E. Alexa, D. Moigradean, M. Negrea, and C. Mateescu, Journal of Agroalimentary Processes and Technologies, 2012, 18 (4), 277-282.
- [3] Authentication of extra virgin olive oils by Fourier-transform infrared spectroscopy, M.J. Lerma-García, G. Ramis-Ramos,

J.M. Herrero-Martínez and E.F. Simó-Alfonso, Food Chemistry, 2010, 118, 78-83.

- [4] The use of FT-IR spectroscopy in the identification of vegetable oils adulteration, E. Alexa, A. Dragomirescu, G. Pop, C. Jian, and D. Dragos, Journal of Food, Agriculture and Environment, 2009, 7 (2), 20-24.

Anwendungshinweis:
SCA_110_017 Jodzahl-
bestimmung mit der
FTIR-ATR-Spektroskopie



Kleine Entdecker im Labor

Grundschüler erkunden spielerisch die Welt der Analytik

Es ist mucksmäuschenstill in der Material-Prüftechnik bei Shimadzu, 26 Grundschüler der Albert-Schweitzer Grundschule halten gespannt den Atem an. Endlich ein leises „Knack“, dann durchatmen, überraschte Gesichter. So klingt das also, wenn die Prüfmaschine den Schokoriegel durchbricht. Das Experiment ist Teil der Shimadzu Summer School, zu der das Unternehmen erstmals Schülerinnen und Schüler der 4. Klasse einer Duisburger Grundschule eingeladen hat. Hier können die Kinder spielend lernen, in welchen Bereichen des täglichen Lebens die Analytik und ihre Teilbereiche eine Rolle spielen – ohne dass man es merkt.

Zum Beispiel beim Schokoriegel: Produktspezialist Mirnes Hasanbasic demonstriert in einem Test, wie viel Kraft Zähne und Kiefer aufbringen müssen, um ein Stück Schokolade durchzubeißen. Dafür spielt zum Beispiel eine Rolle, ob es sich um Vollmilch- oder Zartbitter-Schokolade handelt, je



dunkler desto fester. So stellen die Produkthersteller sicher, dass sich der Biss in die Lieblingsschokolade oder das Eis am Stiel immer gleich anfühlt – und anhört. Denn auch das einheitliche Knackgeräusch ist wichtig. Die Jungen der Klasse interessieren sich neben dem Lebensmitteltest aber besonders für die härteren Materialien: „Was können die Shimadzu-Maschinen bei ihren Tests denn

alles zerstören? Auch LKWs, Flugzeuge oder sogar Titan?“ Auch das, natürlich alles zerlegt in prüfbare Einzelteile – die Augen glänzen.

Mit Filzstift und Parfüm der Chromatographie auf der Spur

Vom Prüflabor geht es nun in den Konferenzraum. Die Schüler sitzen „wie die Großen“ an ihren

Tischen und dürfen nun endlich selbst etwas testen. Produktspezialistin Dr. Ute Potyka führt kindgerecht in das Thema Flüssig-Chromatographie ein. Mit Reagenzglas, Filzmalern, Papierstreifen und Holzstäbchen ausgestattet, wird nun gebastelt. In ihrem Test beobachten die Kinder, wie sich zwei dünne Farbstriche langsam als breite Streifen über das gesamte Papier ausbreiten. Ausgelöst wird das spannende Spektakel durch den punktuellen Kontakt des Papiers zum Wasser im Reagenzglas. Die Faszination ist groß, und auch das Glas des Nachbarn wird gespannt beäugt – denn je nach Farbe wandern die Streifen unterschiedlich schnell das Papierchen hoch. Am Flipchart erklärt Dr. Ute Potyka den Kindern in wenigen Worten den Zusammenhang ihres Experiments mit der maschinellen Chromatographie. Auch wenn der Begriff „Chromatographie“ vielleicht

noch etwas sperrig erscheint – das Prinzip haben die Kinder verstanden.

Eine weitere Facette der Chromatographie können die Schüler nun im angrenzenden Labor entdecken: beim Parfüm-Test. Was Parfümeure in liebevoller Detailarbeit zu einem Duft zusammenmischen, wird von Shimadzu im GCMS-QP2010 wieder in seine Einzel-Gerüche zerlegt. Ob man die einzeln im Riech-Test erkennt? Während das Gerät noch automatisch die richtige Temperatur einstellt, bestaunen die Kinder neugierig die riesigen Geräte im Labor. Dr. Hendrik Schulte erklärt die Funktionsweise eines Autosamplers und demonstriert die Schließkraft des Türchens, hinter dem die Probe analysiert wird. Kein Ruckeln und Zerren kann diese Tür öffnen. „Nicht mal zehn Elefanten?“, fragt ein Schüler interessiert. ♦



„Das käme auf einen Versuch an“, überlegt Schulte. Schnell kommen die Kinder jedoch zu dem Schluss, dass die ja gar nicht alle gleichzeitig ins Labor passen. Der Beweis muss also warten.

Dafür ist das Parfüm nun fertig vorbereitet zum Riech-Test. Auf einem Höckerchen stehend, stecken die Kinder ihre Nase zum Schnüffeln in den „Sniffer.“ Englische Begriffe? Gar kein Problem, schließlich lernen die Schüler diese Fremdsprache schon seit der 1. Klasse. Schwieriger dagegen ist das „Erriechen“ der einzelnen Duftstoffe: Karamell, Kamille oder doch etwas ganz anderes? Die Auflösung überrascht, und die Kinder wollen direkt noch einmal riechen – ob man es nun mit dem Wissen besser erriecht?

Spektroskopie – eintauchen in die bunte Farbwelt des Lichts

Doch auch ohne Produkte zu zerlegen, kann man mit Shimadzu-Geräten ihre Bestandteile bestimmen. Das demonstriert Produktspezialist Jan Knoop mit einem gelben Spielzeug-Auto. Während die Schüler interessiert die Peaks auf dem Bildschirm beobachten, erklärt Knoop deren Bedeutung: „In diesem alten Spielzeug-Auto ist noch Cadmium enthalten. Das ist in euren Spielzeugen heute bestimmt nicht mehr drin – viel zu ungesund.“ Auch wenn den Kindern Cadmium kein Begriff ist, verstehen sie doch, dass die Maschine dabei hilft, ihre Spielzeuge sicherer zu machen.

Mit diesem Wissen geht es weiter zur letzten Station. Hoch kon-

zentriert basteln die Kinder hier selbst ihr nächstes Testobjekt: die Spektroskopie-Box. Produktspezialistin Marion Egelkraut-Holtus erklärt dazu wie ein Gitter in der Spektroskopie das Licht zerlegt. Einmal zusammengebaut, sieht man durch ein Guckfenster die Zusammensetzung des Lichts, das am anderen Ende durch einen Schlitz in die Box fällt. „Ein Regenbogen, voll cool“, ruft ein Mädchen begeistert in die Runde. Je nach Art der Lichtquelle erblicken die Kinder unterschiedlich dicke bunte Streifen in der Box. Während einige Kinder die Box gar nicht mehr zur Seite legen wollen, beantworten andere schon eifrig die Fragen im kleinen Abschluss-Quiz. Ein schneller Blick zum



Tischnachbarn bestätigt: Kreuzchen richtig gesetzt.

Vom kleinen Entdecker zum Nachwuchs-Wissenschaftler

Wer so viel lernt, hat Hunger. Zum Abschluss des Tages warten in der Shimadzu-Kantine bereits



riesengroße Pizzen auf die Kinder. Während die kleinen Entdecker ihren Appetit stillen, zieht Uta Steeger, die verantwortliche Koordinatorin der Summer School, ein positives Fazit: „Ich freue mich sehr, dass die Kinder so viel Spaß hatten. Das bestärkt uns als Unternehmen, Schülern auch zukünftig weiter praktische Einblicke in die Naturwissenschaften zu ermöglichen und Begeisterung für diese Fächer zu wecken.“ Das scheint geklappt zu haben – bevor sich die Nachwuchswissenschaftler wieder auf den Heimweg machen, möchte ein Mädchen unbedingt noch ihre Frage loswerden: „Wie alt muss man sein, um bei Shimadzu ein Praktikum machen zu können?“ Für Nachwuchs am Duisburger Standort dürfte also gesorgt sein. Und auch die Klassenlehrerin ist überzeugt, dass die Kinder viel mitgenommen haben: „Selbst wenn sie vielleicht nicht bei allen Versuchen die Zusammenhänge verstanden haben, wird es später im Physik-Unterricht den Moment geben, in dem es Klick macht – praktisches Wissen wirkt nach.“

Shimadzu live

| HTC | Car Symposium | JEC Composites | ESAS |
|--|--|--|---|
| 27.01. - 29.01.2016 Gent, Belgien www.htc-conference.com | 11.01. - 12.02.2016 Bochum, Deutschland www.car-symposium.de | 08.03. - 10.03.2016 Paris, Frankreich www.jeccomposites.com/events/jec-world-2016 | 31.03. - 02.04.2016 Eger, Ungarn www.esas2016.mke.org.hu |

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



@ShimadzuEurope