

Weltpremiere: AIM-9000

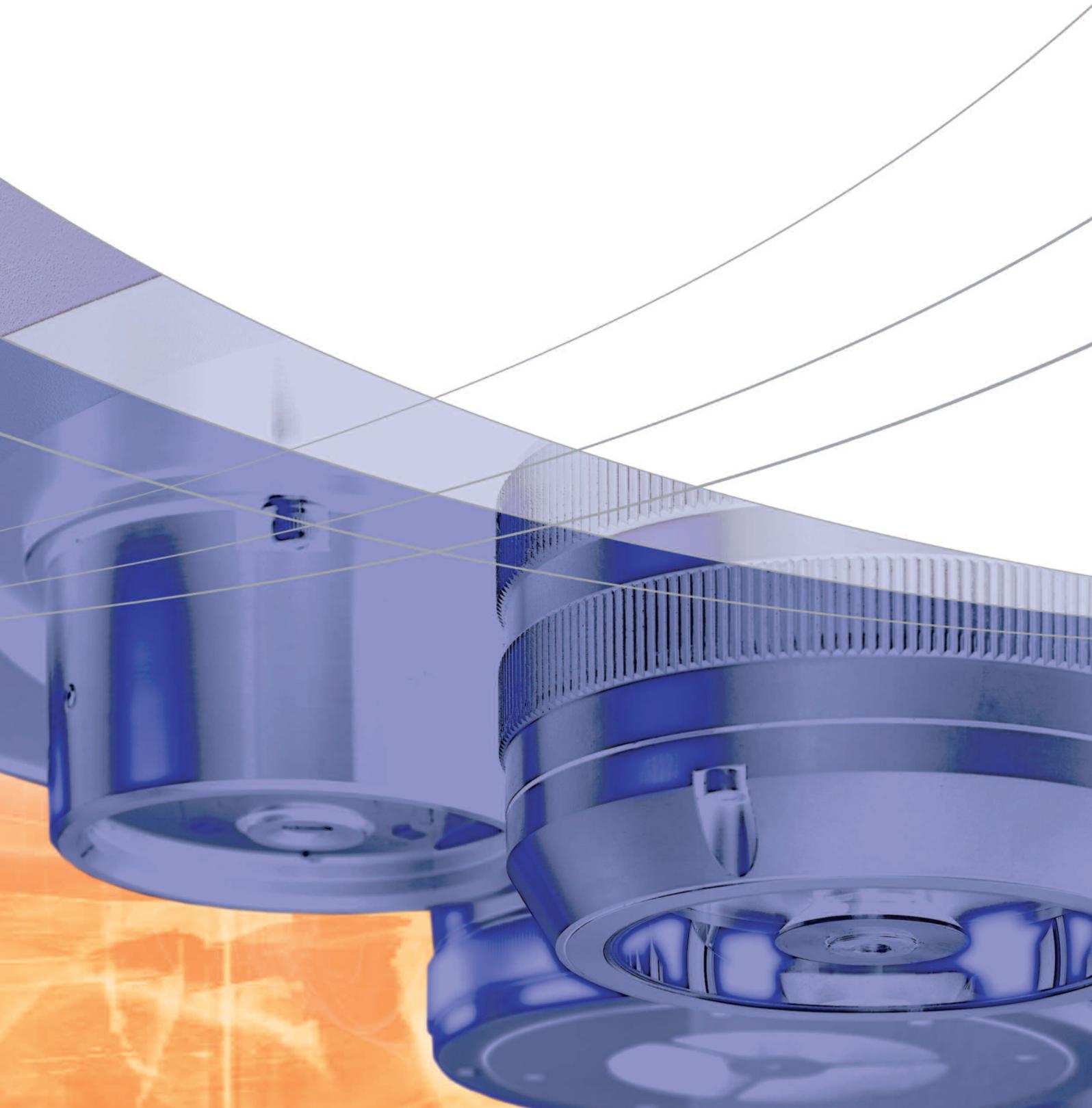
Vielzweckwerkzeug für Kleinigkeiten

lab4you: Anti-Aging für Batterien?

Methodenentwicklung mit LC-MS für
Batterie-Elektrolyte

Verschleppungsfreie TOC-Bestimmung

Praxisbeispiel Kläranlage: hohe Anforderungen an Gerät und Probennahmetechnik





APPLIKATION

- Manipulierter Stahl – Nachbildung biaxialer Umformungen von Stanzteilen aus Stahl 2
- Verschleppungsfreie TOC-Bestimmung in der Prozessanalytik – Praxisbeispiel Kläranlage: hohe Anforderungen an Gerät und Probennahmetechnik 8
- Metallische Verunreinigungen in pharmazeutischen Verpackungen – Inhalte und Umsetzung der USP 661.1 bezüglich extrahierbarer Elemente 15

PRODUKTE

- Die Zukunft von LC-MS/MS – CLAM-2000 – vollautomatisiertes Probenvorbereitungsmodul speziell für biologische Proben 4
- Vielzweckwerkzeug für Kleinigkeiten – AIM-9000 Infrarotmikroskop: automatisierte Mikroanalytik für Kontaminierungen und Mikropartikel 6

AKTUELLES

- Katalysator versalzen? – TOC-Analytik salzhaltiger Proben 10
- Anti-Aging für Batterien? – Methodenentwicklung mit LC-MS für Batterie-Elektrolyte 12
- Pyrolysis GC-MS User Meeting – 6. Oktober 2016, in der Shimadzu Laborwelt, Duisburg 14
- Gesunde Fette in Chips und Würstchen? – Eine neue Methode für Extraktion, Aufschluß und Analyse von Fett in Lebensmittelproben 16

MÄRKTE

- Chemical, Petrochemical, Biofuel and Energy
- Clinical
- Environment
- Food, Beverages, Agriculture
- Pharmaceutical
- Plastics and Rubber
- Automotive

Manipulierter Stahl

Die Nachbildung biaxialer Umformungen von Stanzteilen aus Stahl erlaubt Forschern die Weiterentwicklung der Mikrostruktur und führt zu leichteren Bauteilen

Da einfachere Maßnahmen zur Gewichtseinsparung im Auto inzwischen umgesetzt sind, arbeiten die Hersteller nun an komplexeren Konzepten, um

ihre Ziele zu erreichen. BMW ist vielleicht eines der fortschrittlicheren Beispiele für Hersteller, die Forschung und Entwicklung von Verbundmaterialien in großem Umfang vorantreiben. Allerdings ist es nicht einfach, auf Metall zu verzichten, und wie bei vielem anderem wird auch hier nach Wegen gesucht, mit konventionellem Stahl leichtere Autos herzustellen.

Dies hat dazu geführt, dass BMW Mini ein Gemeinschaftsprojekt gestartet hat zwischen der Universität Oxford und Diamond Light Source – der staatlichen britischen Synchrotron-Forschungseinrichtung, die sich im Harwell Science and Innovation Campus in Oxfordshire befindet. Die Einrichtung nutzt Elektronen und Röntgenstrahlen, um Wissenschaftlern und Ingenieuren zu helfen, neue Einblicke in die atomaren und mikroskopischen Strukturen von Materialien zu gewinnen.

BMW Mini möchte Antworten auf ein Phänomen, das in größerem Umfang seit den 50er Jahren beobachtet wird. Es zeigt sich, wenn Werkstücke gestanzt werden – ein etabliertes Verfahren in der Automobilfertigung, um Bauteile von Motorhauben bis Türen herzustellen.

Ein Problem besteht darin, und zwar für jeden mehrstufigen Stanzprozess, dass die Umformung hochkomplex wird, insbesondere für ein Pressteil mit einer



Universalprüfmaschine AGS-X

in zwei Achsen erfolgenden Verformung. Daraus resultiert eine nicht-homogene Anordnung kristalliner und mikroskopischer Defektstrukturen.

Wenn es auch unbegründet klingen mag, der Eingriff kann die Morphologie der Körnung, die Kristallorientierung und -verteilung beeinflussen. All diese Faktoren haben erhebliche Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften. Hierzu gehört als wichtigster Punkt die Frage, wie stark sich das Material dehnen lässt, bevor es bricht.

Arbeitsgruppenleiter Dr. David Collins, ein Forscher der Universität Oxford, erklärt das Problem: „Sie können festere Stähle aufgrund dieser Veränderung derzeit nicht stanzen. Die für Karosserieteile verwendeten Metalle sind faktisch ziemlich schwach und erreichen etwa 10 % der Festigkeit höchstfester Stähle. Hochfeste Metalle sind nicht gut verformbar und lassen sich nicht in die komplizierten Formen stanzen, die benötigt werden.“

Das bedeutet, dass dickeres Material eingesetzt werden muss, weshalb Karosserieteile am Ende mehr wiegen. Doch wie lässt sich letztendlich das Gewicht von Stahlchassis reduzieren?

Das Problem ist komplex, und auch Tests und Analysen sind kompliziert. Die Verformung ist biaxial, d.h., dass naheliegende konventionelle Lösungen nicht geeignet sind. Das führte Dr. Collins dazu, ein Synchrotron einzusetzen, um Tests durchzuführen und ein neues Licht, oder in diesem Fall Röntgenstrahlung, auf das Problem zu werfen.

Er sah sich jedoch bald einer anderen Herausforderung gegenüber, denn der verfügbare 10 kN Lastrahmen des Shimadzu AGS-X Prüfsystems ist für einaxiale Untersuchungen bestimmt. Dr. Collins entschied sich, einen neuartigen Mechanismus zu entwickeln zur Erzeugung der benötigten biaxialen Verformung und hat ihn direkt auf dem Shimadzu-Prüfsystem befestigt.

„Der Mechanismus nutzt die Kraft des Lastrahmens, um die mechanischen Spannungen zu erzeugen“, sagt Collins. „Er besteht aus vier diagonalen Säulen an den Ecken, um den Winkel zu verändern und festzulegen, in welchem Verhältnis die Verformung in jede Richtung auftritt. Ich schaffe damit mehr Verzerrung gegen die Horizontale, gegen die Vertikale oder sogar gegen eine Seite.“

Dr. Collins investierte Zeit in die Werkstattbearbeitung aller Komponenten. „Ich begann ganz von vorne und es war eine sehr steile Lernkurve. Ich zerstörte eine Menge Werkzeuge und verärgerte einige Menschen, aber ich war fest entschlossen, die Vorrichtung herzustellen und die Tests durchzuführen.“

Die Anfrage nach dem Einsatz des Synchrotrons war erfolgreich und vier Testtage folgten. Die Ergebnisse zeigten eine Reihe konzentrischer Ringe, wobei jeder Ring einem Signal entspricht, das von einer einzelnen Gitterebene herührt. Die Ausformung dieser Ringe und ihr Radius vermitteln einen wichtigen mikroskopischen Einblick.

„Wenn man etwas von dem Material verformt, verändern diese Ringe den Durchmesser“, sagt er. „Und dann kann man messen, wie viel Verzerrung von einzelnen Ebenen aufgenommen worden ist. So lässt sich erfassen, was auf atomarer Ebene geschieht.“

Das kreuzförmige Testobjekt ist 1 mm dick, im Zentrum ist die Dicke auf nur 300 µm vermindert. Hätte es eine einheitliche Dicke, würde der Test einfach die „Arme“ abreißen. Ein Kreuz wird in der Mitte bearbeitet, wodurch es schrittweise zu einem dünneren runden Querschnitt von nur 300 µm Dicke reduziert wird.

„Man kann sehen, wie sich die Belastung in den einzelnen Körnungen aufgrund ihrer Orientierung verteilt“, sagt Dr. Collins. „Das Zentrum lässt sich auf mikroskopischem Niveau überwachen, indem eine Kamera vor der Vorrichtung platziert wird.“

Wenn man die Röntgenstrahlen einsetzt, geben sie wieder, wie die Belastung in allen einzelnen Kristallen ist.“

Mit Abschluss der Tests beginnt die Detailarbeit. Nach vier intensiven Tagen des Datensammelns, könnte es ein Jahr der Analyse oder länger dauern, eine schlüssige Erklärung des biaxialen Verformungsphänomens zu finden.

Bekannt ist, dass die „Materialtextur“, d.h., die Orientierung der Körnung im Material, einen großen Effekt auf die Materialdehnbarkeit hat und darauf, wie Verformung akkumuliert wird. Da alle Bleche im Verlauf der Produktion gewalzt werden, zwingt dieser Prozess die meisten Kristalle, sich in einer Richtung anzuordnen.

„Noch wissen wir nicht, wie die Textur zu optimieren ist“, sagt Dr. Collins. „Aber wir hoffen, über

die Auswirkungen eine ausreichende Vorstellung zu erhalten, um sie auf unterschiedliche Materialien übertragen zu können. Wir halten derzeit am Stahl fest, weil wir nicht möchten, dass das Problem am Ende durch andere Komplexitäten verschleiert wird. Doch es gibt keinen Grund, warum diese Forschung auf irgendeine Legierung begrenzt sein sollte. Für eine Reihe von Metallen wurde bisher nicht geprüft, ob dieses Phänomen überhaupt existiert oder nicht; somit könnten große Vorteile bei einer Menge unterschiedlicher Anwendungen außerhalb der Automobilwelt existieren.“

Original-Publikation im Engineering Materials Magazine, Frühjahr 2016
www.materialsforengineering.co.uk

Autor
Justin Cunningham
University of Oxford

Die Diamond Light Source

Diamond Light Source ist das britische Synchrotron. Es arbeitet wie ein riesiges Mikroskop, indem es die Kraft der Elektronen nutzt, um helles Licht zu erzeugen, das Wissenschaftler einsetzen, um alles Mögliche zu untersuchen – von Fossilien über Triebwerke zu Viren und Impfstoffen.

Die Maschine beschleunigt Elektronen nahezu auf Lichtgeschwindigkeit, so dass sie ein Licht abgeben,

das 10 Milliarden-mal heller als die Sonne ist. Diese helle Strahlung wird dann unmittelbar in Labore geleitet, bekannt als „Beam Lines.“

Hier nutzen die Wissenschaftler das Licht, um ein breites Spektrum an Themen zu untersuchen – von neuen Ansätzen in der Medizin und der Behandlung von Krankheiten bis zu innovativen Entwicklungen und Spitzentechnologien.



Die Zukunft von LC-MS/MS

CLAM-2000* – vollautomatisiertes Probenvorbereitungsmodul speziell für biologische Proben



Abbildung 1: CLAM-2000: voll automatisiertes System für die LC-MS/MS-Probenvorbereitung

Bereits seit einigen Jahren kann man in klinischen Laboren den Trend beobachten, LC-MS/MS-Technologien anstelle von Immuno-Assays einzusetzen. Diese Verschiebung in Richtung LC-MS/MS nimmt für einige Analysen wie zum Beispiel Immuno-Suppressiva, Vitamin D oder Steroide stetig zu. Das liegt hauptsächlich an der hohen Sensitivität und Selektivität der heutigen LC-MS/MS Geräte sowie der Möglichkeit, mehrere Analyten gleichzeitig in einer Analyse zu messen, ohne dabei unspezifische Kreuzkontaminationen zu riskieren, wie bei Immuno-Assays üblich.

Probenvorbereitung ist ein Engpass

LC-MS/MS hat sich in klinischen Laboren bereits bestens bewährt und die Kosten pro Analyse deutlich zu gesenkt – zum Beispiel mit den UFMS-Technologien (Ultra-Fast Mass Spectrometry) von Shimadzu, die sich durch schnelle Polaritätswechselzeiten (5 ms), kurze Pausen-Zeit (1 ms), Multi-MRM (555 MRM/sec) und schnelle Scan-Geschwindigkeit (30.000 Da/sec) auszeichnen in Kombination mit der etablierten Robustheit der Systeme.

Allerdings bleibt insbesondere die Probenvorbereitung nach wie vor ein Engpass. Sie beinhaltet Schritte wie Proteinfällung oder Verdünnung, um Blut analysieren zu können. Sie sind häufig aufwändig, fehleranfällig und erhöhen ein mögliches Infektionsrisiko der Labormitarbeiter. Um dies zu ändern, hat Shimadzu das vollautomatisierte Probenvorbereitungsmodul CLAM-2000 entwickelt (Clinical Laboratory Automated sample preparation module).

Einzigartige Kombination aus Probenvorbereitung und LC-MS/MS-Analyse

Das CLAM-2000 (Abbildung 1) ist ein vollautomatisiertes Probenvor-

bereitungssystem, speziell für Kunden, die biologische Proben wie Blutplasma, Blutserum oder Urin in pharmazeutischen, medizinischen oder biologischen Laboren untersuchen und mit Problemen wie schwankenden Ergebnissen oder Infektionsrisiken konfrontiert sind. Es wurde auf Basis der Erfahrung von Shimadzu in der Produktion von Clinical Analyzern entwickelt

und kann folgende Aufgaben übernehmen:

1. Probe pipettieren
2. Reagenzien pipettieren
3. Schütteln
4. Saugfiltration
5. Inkubation
6. Automatischer Transfer der Probengefäße in den SIL-30AC nach der Probenvorbereitung.

Massenspektrometrie ermöglicht unter anderem, Krankheiten an Hand biologischer Bestandteile in Blut, Urin oder anderen biologischen Proben zu bestimmen, oder auch geringe Spuren von Medikamenten zu identifizieren. Mit dem CLAM-2000 als integriertem Probenvorbereitungsmodul lässt sich nicht nur die Datenqualität verbessern, sondern auch der

Durchsatz erheblich steigern. Es genügt, das Blutentnahmeröhrchen in das Gerät zu stellen und der gesamte Prozess von der Probenvorbereitung bis zur LC-MS/MS-Analyse wird vollautomatisiert durchgeführt. Alle weiteren manuellen Schritte entfallen, da die Proben sogar automatisch in das LC-MS/MS-Gerät transferiert werden.

Im Gegensatz zu Pipettier-Robotoren, die auf Basis von 96-Well-Platten mehrere Proben gleichzeitig verarbeiten, werden hier alle Proben nacheinander abgearbeitet und direkt analysiert. Dadurch ist die Zeit pro Probe immer gleich und unabhängig von der Anzahl der Proben. Das verbessert die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Messung.

Vollautomatisierte Analyse von Blutserum

Abbildung 2 zeigt beispielhaft den Arbeitsablauf, um Antiepileptika in Blutserum zu bestimmen. Hierfür wurde ein CLAM-2000 an ein LCMS-8040 Triplequadropol-Massenspektrometer gekoppelt. Die Blutentnahmeröhrchen wurden einfach in das CLAM-2000 gestellt und die Analyse am Bildschirm-Tastfeld gestartet. Zusätzliche Proben können jederzeit auch nachträglich in das Gerät gestellt werden.

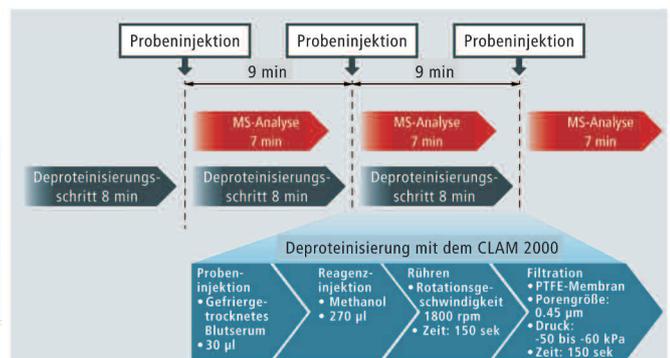
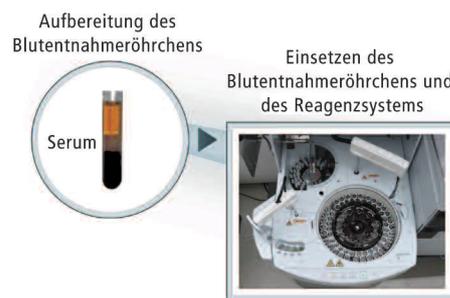


Abbildung 2: Arbeitsablauf für die simultane Analyse von Antiepileptika in Blutserum mit dem voll automatisierten System für die LC-MS/MS-Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung der nächsten Probe findet parallel zur LC-MS-Analyse statt, wodurch die Gesamtdauer pro Probe deutlich reduziert werden kann. Im vorliegenden Beispiel konnte eine Analyse in neun Minuten pro Probe abgearbeitet werden. Das Massenchromatogramm (Abbildung 3) zeigt die Trennung von sieben Antiepileptika, mit denen humane Blutproben versetzt wurden. Dank der selektiven Detektion des LC-MS sind keine Verunreinigungen durch andere Komponenten aus dem Blutserum erkennbar.

Die Kalibrationskurven wurden vollautomatisiert erstellt und verwendet, um Genauigkeit und Präzision (Reproduzierbarkeit) zu beurteilen. Für jeden untersuchten Analyten konnten Kalibrierkurven mit guter Linearität erhalten werden, wobei die Genauigkeit

bei mindestens 100 % ± 15 % über dem gesamten Messbereich lag, inklusive der unteren Quantifizierungsgrenze. Mit einem %-RSD von unter 15 % konnte ebenfalls eine gute Reproduzierbarkeit erreicht werden.

Maximale Flexibilität auch für die Zukunft

Kommerziell erhältliche Kits sowie selbstentwickelte Methoden können mit dem CLAM-2000 verwendet werden. Die einzige Voraussetzung ist, dass die Probenvorbereitungsschritte auf das System adaptiert werden können. Dazu genügt es, lediglich die benötigten Reagenzien in dem System zu platzieren und den Proben die jeweilige Methode zuzuweisen. Um maximale Flexibilität zu erhalten und schon für die Zukunft gerüstet zu sein, ist

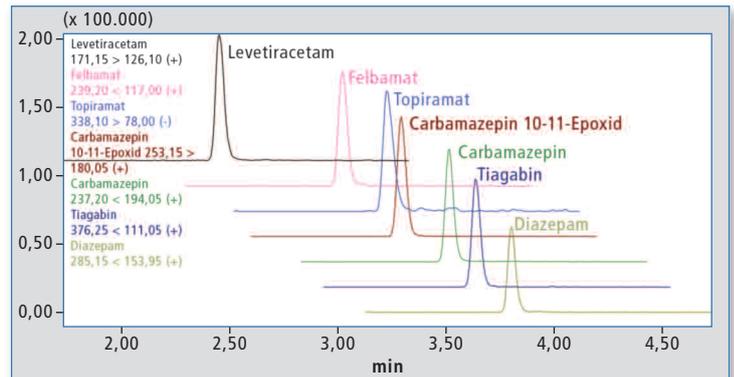


Abbildung 3: Massenchromatogramm von sieben Antiepileptika und Metaboliten in einer Kontrollprobe

das CLAM-2000 kompatibel mit allen Shimadzu LC-MS/MS-Geräten:

- LCMS-8040
- LCMS-8050
- LCMS-8060

Das CLAM-2000 kann einfach einer bereits bestehenden Shimadzu LC-MS/MS-Anlage hinzugefügt werden. Ein intuitives GUI (Graphical User Interface) vereinfacht die Bedienung mittels eines Touchpads, die Überwachung des aktuellen Status des Gesamtsystems oder die Organisation der Wartung. Proben können mit einem Barcode-Reader einfach eingegeben und verfolgt werden.

Das CLAM-2000 ist das weltweit einzige System, das alle Schritte von der Probenvorbereitung bis zur LC-MS/MS-Analyse vollautomatisiert durchführt. Es genügt, die Probengefäße, Reagenzien, internen Standards und die Probenvorbereitungsgefäße in das System stellen – und auf Start zu drücken. Das CLAM-2000 bietet hervorragende Verwaltungsmöglichkeiten, die Arbeitsabläufe deutlich verbessern, was die Sicherheit und die Reproduzierbarkeit erhöht.

**For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures. Not available in the USA, Canada and China.*

Stoffe	Bereich (ng/ml)	QC Proben-Konzentration (ng/ml)			Genauigkeit (%)			% RSD (n = 6)		
		LLOQ	Mittelwert	ULOQ	LLOQ	Mittelwert	ULOQ	LLOQ	Mittelwert	ULOQ
Levetiracetam	10 - 750	10	100	750	94,6	106,1	99,2	3,42	1,23	1,98
Felbamat	25 - 1.000	25	250	1.000	98,6	101,8	99,6	6,28	1,88	1,50
Topiramate	500 - 10.000	500	2.500	10.000	102,3	97,1	100,6	6,71	3,58	2,96
Carbamazepin 10,11-Epoxid	5 - 1.000	5	100	1.000	92,9	107,8	99,3	7,48	3,32	1,41
Carbamazepin	10 - 1.000	10	100	1.000	90,6	110,3	99,1	3,79	3,42	1,19
Tiagabin	50 - 1.000	50	250	1.000	98,5	101,9	99,6	1,95	2,00	1,26
Diazepam	5 - 1.000	5	250	1.000	98,1	102,4	99,5	4,61	1,50	1,53

Table 1: Validationsergebnis der simultanen Analyse von Antiepileptika

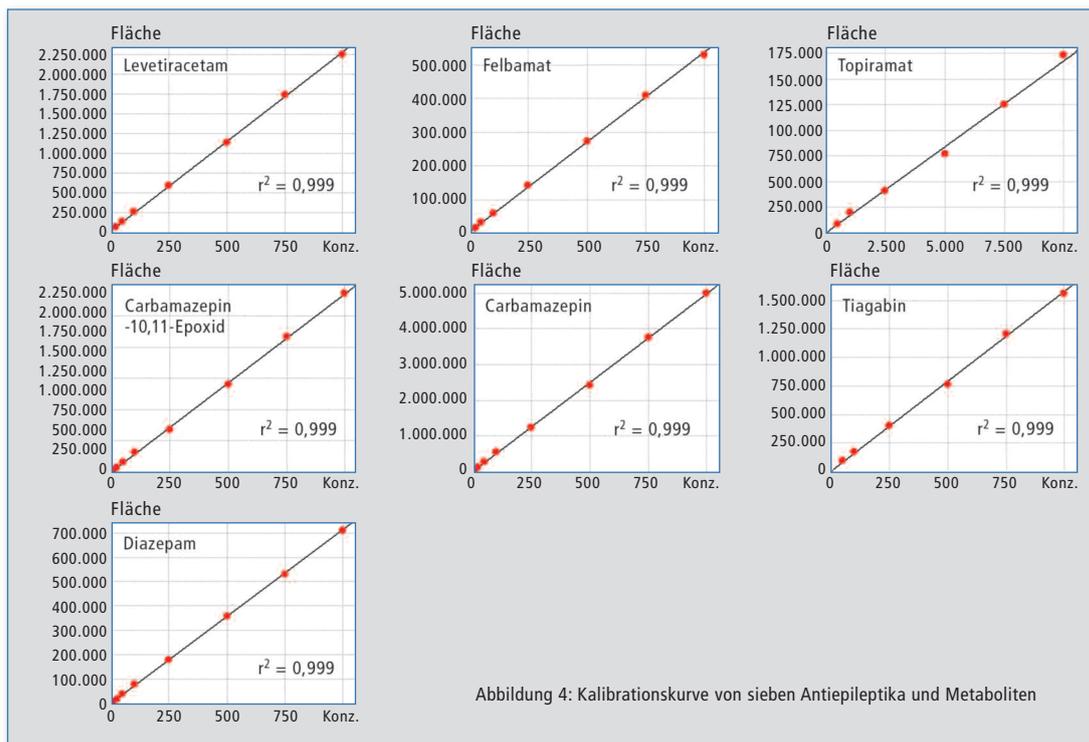


Abbildung 4: Kalibrationskurve von sieben Antiepileptika und Metaboliten

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:

- Application News
- High-Throughput
- Optimization of Therapeutic Drug Monitoring





Vielzweckwerkzeug für Kleinigkeiten

AIM-9000 Infrarotmikroskop: automatisierte Mikroanalytik für Kontaminierungen und Mikropartikel



Abbildung 1: AIM-9000 kombiniert mit dem Shimadzu FTIR IRTracer-100

Die Infrarot-Mikroskopie ist das Glanzlicht der Molekülspektroskopie. Mit wenigen Handgriffen lassen sich komplexe Fragen über kleine Probenstücke lösen – „klein“ heißt im „Mikrometerbereich.“ Die Messtechnik, genauer: die Wellenlänge der verwendeten Strahlung, begrenzt die Probengröße.

Der mittlere Infrarotbereich von ca. $4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ kann nur mit Messflecken in der Größe von minimal $5 \mu\text{m}$ arbeiten, da $5 \mu\text{m}$ der Wellenzahl 2000 cm^{-1} in Verbindung mit Infrarot-Spektroskopie entsprechen.

In der Vergangenheit wurden Stichworte wie Produktverunreinigungen, Forensik oder Fehlstellenanalytik benutzt. In den heutigen Diskussionen wird das Thema der Mikropartikel und deren Identifikation angesprochen. Es interessieren dabei Partikel, die kleiner als $250 \mu\text{m}$ sind. Ein Beispiel sind Partikel, wie sie in Mägen von Tieren (zum Beispiel Seehunde, Delphine, Seevögel) gefunden werden oder Partikel in Lebensmitteln (schwarzer Partikel in Honig, Partikel auf einer Pizza oder in Abfüllflaschen). Die Aktualität dieses Themas trifft direkt den Anwendungs-

bereich des neuen Shimadzu AIM-9000, einem vollautomatischen FTIR-Infrarotmikroskop.

Gute Messparameter analysieren kleinste Stellen

Das AIM-9000 ist ein automatisiertes Fehlstellen-Analyse-System und ist für die automatisierte Findung oder Definition von Messstellen, Messungen und Identifikation der Spektren optimiert. Um kleinste Stellen analysieren zu können, muss das Mikroskop entsprechend gute Messparameter aufweisen.

Das AIM-9000 hat ein Signal-Rausch-Verhältnis von 30.000 : 1. Es kann Hochgeschwindigkeitsmessungen für 3D- oder 4D-Messungen (Mapping/Rasterung) durchführen und direkt anzeigen. Ein wertvoller Vorteil für die Anwender ist das gleichzeitige Messen und Beobachten der Probe.

Natürlich ist das Mikroskop mit zahlreichen weiteren Optionen erhältlich, wie Polarisatoren für die Beobachtung und Messung oder Weitbereichsobjektiven, ATR- (Abgeschwächte Totalreflexion) und „Grazing angle“-Objektiven (Streifwinkel) und mehr.

AIMsolutions Software und Bibliotheken

Die Kontrolle der Automatisierung im AIM-9000 erfolgt durch die AIMsolutions Software. Sie erlaubt die Abfolge der Fehlstellensuche, der Messung und der Identifikation. Die AIMsolution nutzt für die Identifikation unter anderem die Shimadzu Standard-Bibliothek mit 12.000 Spektren,



Dem Fehler auf der Spur: Höchste Empfindlichkeit, automatische Zoom-Funktion und automatische Erkennung von Verunreinigungen

die „Tap-water contaminants Library“, „Thermal-damaged plastic library“ sowie Sadtler und STJ-Bibliotheken. Die erwähnte Fehlstellensuche ist ein automatisiertes Suchen von auffälligen Regionen in der Probe.

Abhängig von der Größe der Fehlstelle können entsprechende Aperturen gesetzt werden.

Kompatibel mit verschiedenen Detektoren

Das AIM-9000 funktioniert in Verbindung mit den Shimadzu FTIR-Spektrophotometern IRtracer-100 und IRAffinity-1S. Zur Detektion der IR-Strahlung (auch Wärmestrahlung genannt) kann je nach benötigter Wärmeempfindlichkeit das Mikroskop mit verschiedenen Detektoren ausgerüstet werden. Für hochempfindliche Messungen stehen zwei MCT-Detektoren mit unterschiedlichen Messbereichen zur Auswahl und für einfache unempfindliche Messungen ein TGS-Detektor.

Die Vorteile des TGS-Detektors liegen in seinem weiten Messbereich. Für seinen Betrieb wird kein flüssiger Stickstoff benötigt. Der Nachteil ist deutlich im niedrigen Signal-Rausch-Verhältnis zu sehen.

Redet man beim TGS-Detektor von einem Verhältnis 100:1, so wird dies zu 30.000 : 1 mit dem empfindlicheren MCT-Detektor (Kühlung des Detektors mit flüssigem Stickstoff erforderlich). Wichtig bei diesem Kennparameter ist die betrachtete Fläche von 100 µm im Quadrat.

Fazit

Das neue Shimadzu AIM-9000 Infrarot-Mikroskop kann vollau-

tomatisiert Blenden setzen, gefundene Probenstellen finden, messen und analysieren. Der Arbeitsaufwand der Mikroskopie wird dadurch zeitlich reduziert. Das Ergebnis ist die Abbildung des Probenarbeitsfeldes, Infrarotspektren und Identifikationen der Materialien, die die Fehlstellen ausmachen.



Letzlich, eine Weitbereichssicht auf Mikroprobenanalysen



Drei Schritte zur Mikroanalytik



330 x digitale Vergrößerung im sichtbaren Bereich Automatisierte Fehlstellenerkennung Fehlstellenanalyse-Programm

Abbildung 2: Drei Schritte zum Erfolg für unterschiedlichste Aufgabenstellungen

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: 5.920 · Englisch: 6.930

© Copyright
Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, August 2016. Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Redaktion gestattet.

Windows ist Warenzeichen der Microsoft Corporation. ©2016 Apple Inc. Alle Rechte vorbehalten. Apple, das Apple Logo, Mac und Mac OS sind Warenzeichen von Apple.



Verschleppungsfreie TOC-Bestimmung in der Prozessanalytik

Praxisbeispiel Kläranlage: hohe Anforderungen an Gerät und Probennahmetechnik



Der TOC (Total Organic Carbon) ist ein Maß für die organische Verunreinigung von Abwasser. Er kann als Indikator dienen, um industrielle Prozesse präzise und effizient zu steuern. Neben der TOC-Analyse im Labor ist der Prozess-Analysator mehr und mehr gefragt.

Mit einem TOC-4200 können mittels Messstellenumschaltung bis zu sechs Probenströme überwacht werden – selbst bei Probenströmen unterschiedlicher Konzentrationsniveaus.

Praxisbeispiel Kläranlage

In industriellen Reinigungs- und Kläranlagen werden verschiedenste Verfahren eingesetzt, um anfallende Abwässer in mehreren Teilprozessen zu reinigen (zum Beispiel biologische oder Filtrationsverfahren). Dabei liefert der Summenparameter TOC wichtige Informationen über die verbleibende organische Verunreinigung und somit über die Effizienz der Anlage. Im Zulauf solcher Anlagen können TOC-Konzentrationen von deutlich über 1.000 mg/l

sowie hohe Salzfrachten erwartet werden. In biologischen Zwischenstufen werden gelöste organische Inhaltsstoffe abgebaut. An dieser Stelle zugegebene Flockungs- oder Fällungsmittel verändern die

Probenzusammensetzung (Matrix) zusätzlich.

Im Auslass solcher Reinigungsanlagen hat das Wasser zumeist einen TOC-Gehalt von unter

Strom	S #1	S #2
Matrix	Reinstwasser	3 % NaCl-Lösung
Sollkonzentration	1 mg/l	1.000 mg/l
Parameter	NPOC	NPOC
Säurezugabe	100 µl	100 µl
Injektions Volumen	150 µl	50 µl
Verdünnung	Keine	Faktor 10

Tabelle 1: Matrix und Messbedingungen der zwei Probenströme

50 mg/l. Die Probenmatrizes und Messbereiche dieser Probenströme unterscheiden sich somit stark. Sollen diese mit nur einem Analytator überwacht werden, so stellt dies hohe Anforderungen an Gerät und Probennahmetechnik.

ISP-Modul im TOC-4200

Kern der TOC-4200 Serie ist das ISP-Modul (Integrated Sample Pretreatment). Es besteht aus ei-



TOC-4200

nem 8-Wege-Ventil und einer Spritzenpumpe (Abbildung 1). Die durchgängige Verwendung von inerten Materialien vermindert hierbei das Risiko von Querkontaminationen. Neben der

automatischen Probenvorbereitung (Ansäuern und Ausblasen), ermöglicht diese Technik die Verdünnung, aber auch Sequenzen zu bestimmen zur Selbstreinigung des Moduls sowie der Probenzuleitung.

Die automatische Verdünnungsfunktion dient nicht nur der Messbereichserweiterung, sondern auch der Matrixreduzierung. Dies verringert den Wartungsaufwand und senkt die Betriebskosten für den Betreiber.

Probennahmetechnik

Fehlerhafte Messwerte entstehen oft schon durch Verschleppungseffekte in Probenzuleitung oder Probennehmer. Biologisches Wachstum und Ablagerungen in der Zuleitung stellen ein weiteres Kontaminationsrisiko dar.

Um dies zu minimieren, sollte die Probe mit einer Strömungsgeschwindigkeit > 1 m/s zum Probennehmer geleitet werden. Revisionsöffnungen und Ventile, um die Rohrleitung manuell oder sogar automatisch zu spülen, sollten eingeplant werden. Der Probennehmer sollte aus inertem Werkstoff konstruiert sein.

Automatische Spülschritte zwischen den einzelnen Probenentnahmen vermindern zusätzlich den Aufwand für den Betreiber. Um Probleme im laufenden Betrieb zu verringern, sollte bereits während der Projektierung ein

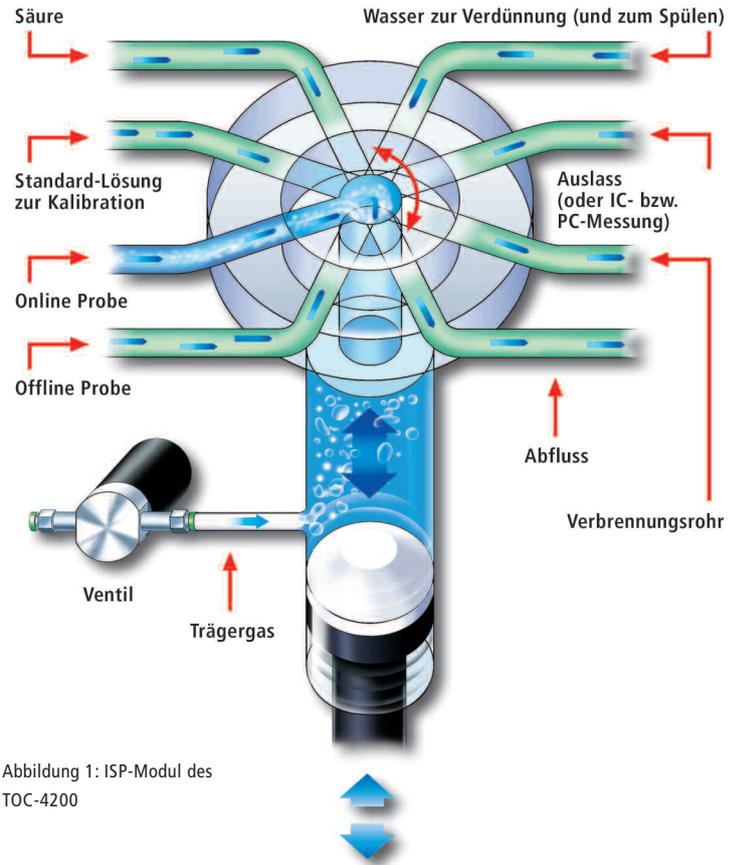


Abbildung 1: ISP-Modul des TOC-4200

besonderes Augenmerk auf die Probennahme gelegt werden.

Praxistest

In einem Praxistest wurden zwei Probenströme mit unterschiedlichen Matrizes und TOC-Gehalten analysiert (Tabelle 1). Um Verschleppungen zwischen den Probenströmen sichtbar zu machen, wurden diese abwechselnd jeweils 90 mal beprobt und analysiert.

Die Ergebnisse dieser abwechselnden Messung sind in der Abbildung 2 dargestellt. Aus den Messergebnissen für Strom 1 ergibt sich ein Mittelwert von $1,02 \pm 0,07$ mg/l TOC und für Strom 2, $992,7 \pm 13,32$ mg/l TOC.

Schlussfolgerung

Selbst bei signifikanten Unterschieden in Konzentration und Matrix der beiden Probenströme, arbeitet der TOC-4200 verschleppungsfrei, dank seiner inertem Konstruktion und automatisierter Reinigungsfunktionen.

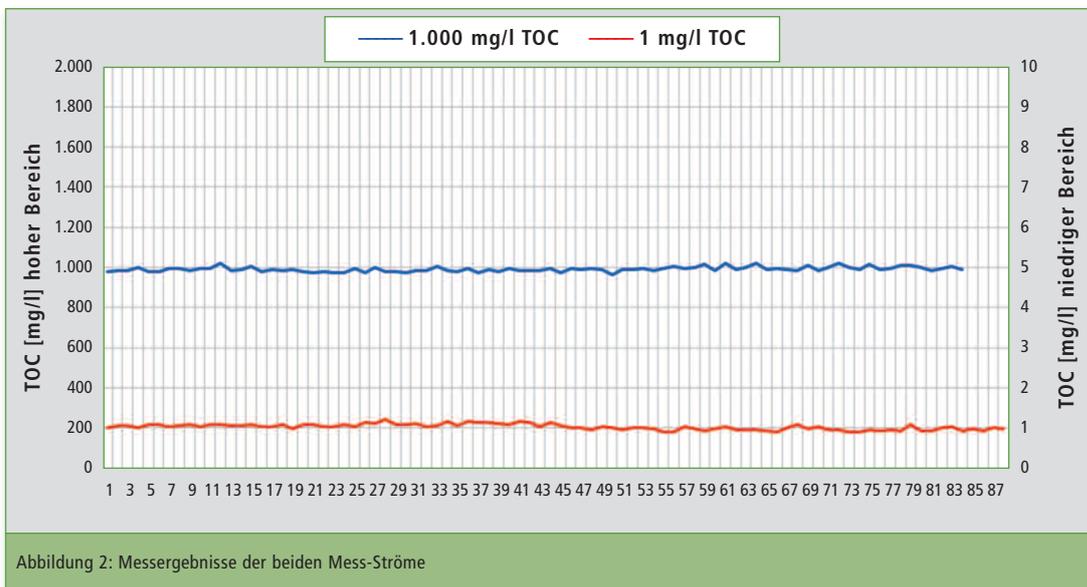


Abbildung 2: Messergebnisse der beiden Mess-Ströme



Katalysator versalzen?

TOC-Analytik salzhaltiger Proben



Abbildung 1: Bei 680 °C kristallisieren die Salze aus und rieseln durch das Verbrennungsrohr in die Salzfalle (Bild 1c). Die Abbildung zeigt den Katalysator vor der Messung und nach der Messung einer ca. 9%igen Salzlösung (600 Injektionen).

Die Bestimmung des TOC (Total Organic Carbon = gesamter organischer Kohlenstoff) hat seit Jahrzehnten seinen festen Platz in vielen Branchen. Ob in Umweltanalytik, pharmazeutischer- oder chemischer Industrie – überall dort, wo die Verunreinigungen durch organische Komponenten eine Rolle spielen, kommt die TOC-Bestimmung zum Einsatz.

Bei der meist genutzten Bestimmungsmethode wird die Probe zunächst mit einer Mineralsäure versetzt, um die anorganischen Kohlenstoffverbindungen, wie Carbonate oder Hydrogencarbonate, umzusetzen. Das dabei entstehende Kohlendioxid wird mittels Trägergasstrom entfernt. Anschließend wird ein Aliquot der vorbereiteten Probe auf einen heißen Katalysator injiziert.

Auch hier werden die organischen Komponenten zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt und von einem Trägergas zu einem NDIR-Detektor geleitet, der das entstehende CO₂ erfasst.

Problem: »Versalzen« des Katalysators

Während Wasser bei der Verbrennungsoxidation verdampft und die im Wasser enthaltenen organischen Substanzen vollständig zu Kohlendioxid umgesetzt werden, reichern sich Salze, wie Sulfate oder Chloride, mit jeder Injektion auf dem Katalysator an. Das „Versalzen“ des Katalysators oder des Verbrennungsrohrs ist eine der am häufigsten auftretenden Störungen bei der TOC-Analytik. Je nach Verbrennungstemperatur schmelzen die Salze und setzen die aktiven Stellen des Katalysators zu.

Rückstände der Schmelzen auf Glasbauteilen wie dem Verbrennungsrohr verursachen beim Abkühlen oder Aufheizen zerstörerische Spannungen. Proben mit hohen Salzgehalten erhöhen somit das Wartungsintervall und verringern die Standzeit des Analysators.

Lösung: Temperatur unterhalb der Salzschnmelzpunkte

Um solche Probleme gar nicht erst entstehen zu lassen, ist es wichtig, Verbrennungstemperaturen zu nutzen, die unterhalb der Schmelzpunkte der gängigen Salze liegen. Shimadzu hat bereits in den 1980er Jahren die 680 °C Verbrennungsmethode entwickelt. Die Analysatoren oxidieren die organischen Verbindungen in Kombination eines hocheffektiven Platinkatalysators bei einer Tempera-

tur von 680 °C. Wie man aus Tabelle 1 entnehmen kann, liegt die Temperatur damit unterhalb der Schmelzpunkte der gängigen Salze.

Die Analysatoren der TOC-L-Serie haben zudem ein integriertes Probenvorbereitungsmodul, das es ermöglicht, automatische Verdünnungen der Proben durchzuführen. Es kann nicht nur genutzt werden, um den TOC-Gehalt einer Probe zu verdünnen, sondern auch, um die Konzentration der Probenmatrix zu verringern.

Spezielle Kits für salzhaltige Proben

Manchmal erlaubt die geringe TOC-Konzentration in den Proben keine Verdünnung – Meerwasser oder reine Salzlösungen und Solen sind Beispiele dafür. Hierfür stehen spezielle Kits für salzhaltige Proben zur Verfügung. Sie bestehen aus einem Verbrennungsrohr mit besonderer Geometrie. Hierin werden unterschiedlich große Katalysatorkugeln eingesetzt, die ein grobmäsiges Keramikgitter hält (Abbildung 1a). Bei diesem Aufbau kristallisiert das Salz aus und rieselt durch die Füllung des Kataly-

satorrohrs sowie durch das Keramikgitter, ohne das gepackte Rohr zu verstopfen.

Unterhalb des Keramikgitters liegt die sogenannte Salzfall (Abbildung 1c). Hier reichert sich das rieselnde Salz nach und nach an. Erfahrungen zeigen, dass die Verwendung dieses Salzkits die Messung bis zur zwölffachen Probenmenge gegenüber einem herkömmlichen Katalysator ermöglicht. Es lassen sich beispielsweise etwa 2.500 Injektionen eines Meerwassers mit einem solchen Kit durchführen. Selbst die TOC-Analyse von hochkonzentrierter Natriumchlorid-Sole (28%ig) wird mit einem solchen Kit möglich.

Auch für die Online-Prozessanalyse

Die Verwendung des Kits für salzhaltige Proben ist aber nicht nur

für die Laboranalytik sinnvoll. Auch in der Prozessanalyse, wo Online-Analysatoren „rund um die Uhr“ arbeiten, können solche

Kits eingesetzt werden, um die Standzeiten der Systeme zu erhöhen. Die Kits haben sich gerade in der Abwasserkontrolle sehr bewährt.

Um in industriellen Prozessen Wasser einzusparen, wird ein Teil des Wassers aus dem Abwasser zurückgewonnen. Dadurch erhöhen sich oft-

mals die Salzgehalte in den Abwässern.

Fazit

Salzhaltige Proben versalzen den Katalysator bei der TOC-Bestimmung und verringern die Standzeit des Analysators. Eine Verbrennungstemperatur unterhalb der Schmelzpunkte der gängigen Salze verhindert das Schmelzen der Salze auf dem Katalysator.



TOC-L

Substanz	Schmelzpunkt
NaCl	801 °C
KCl	773 °C
Na ₂ SO ₄	888 °C
MgCl ₂	708 °C
CaCl ₂	782 °C
K ₂ SO ₄	1.069 °C

Tabelle 1: Schmelzpunkte gängiger Salze

Zusätzliche Kits zur Bestimmung von salzhaltigen Proben ermöglichen die störungsfreie Analyse von Proben mit hohen Salzgehalten, wie Meerwasser oder Solen, und erhöhen die Standzeiten des Analysensystems – im Labor sowie in der Online-Analytik.

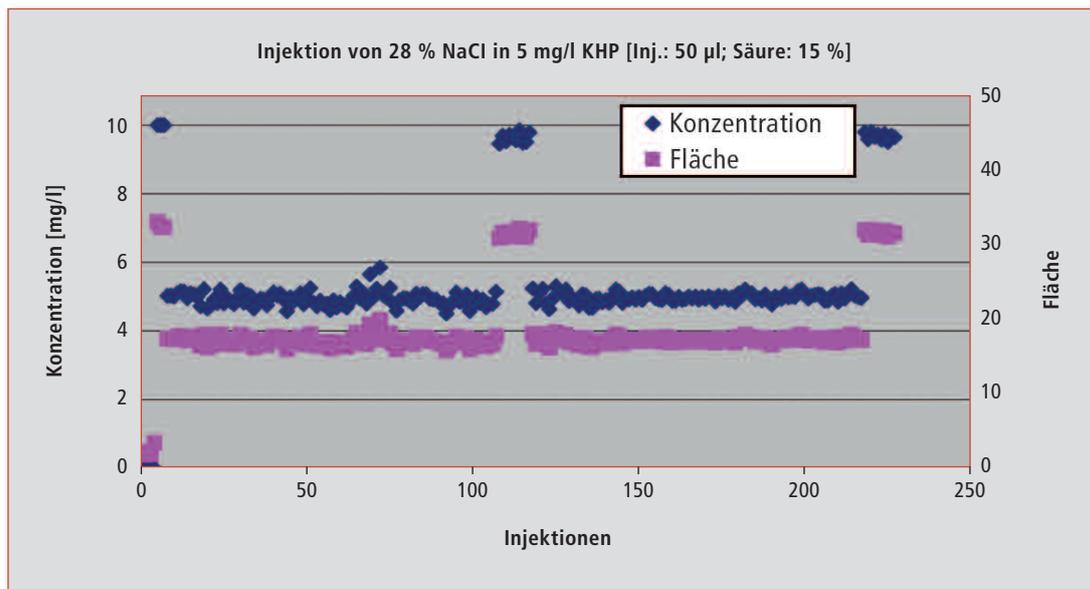


Abbildung 2: Das Beispiel zeigt die Injektionsfolge von 28%iger Natriumchlorid-Lösung mit einem Gehalt von 5 mg/l TOC. Selbst nach 220 Injektionen auf dem Kit für salzhaltige Proben bleiben die Analysenergebnisse stabil. Zu Beginn, nach 110 Injektionen, und zum Schluss wurde ein Wiederfindungsstandard zur Überprüfung gemessen. Zu Beginn der Mess-Serie wurde ein Blindwert ermittelt.



Anti-Aging für Batterien?

Methodenentwicklung mit LC-MS für Batterie-Elektrolyte

Carola Schultz vom MEET Batterieforschungszentrum an der Universität Münster ist die erste junge Wissenschaftlerin, die im Rahmen des lab4you-Projekts Gerätezeit in der Shimadzu Laborwelt für ihre Forschungsarbeit erhalten hat. Hier ein erster Einblick in ihr Thema:

Lithium-Ionen-Batterien werden tagtäglich genutzt, sei es in Laptops, Handys oder Digitalkameras. Auch in E-bikes und Elektroautos werden die Akkus vor allem wegen ihres geringen Gewichts verbaut, verglichen mit anderen Batterietypen wie zum Beispiel dem Bleiakku. Sie zeichnen sich durch ihre hohe spezifische Energie und Energiedichte aus. [1]

In Abbildung 1 ist das Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Batterie schematisch dargestellt. Die Kathode besteht oftmals aus Lithium-Übergangsmetalloxiden. Das Anodenmaterial ist meistens Graphit. Während des Ladevorgangs wandern die Lithium-Ionen von der Kathode durch den Elektrolyten zur Anode und werden



Handelsübliche Lithium-Ionen-Batterien

zwischen den Graphitschichten eingelagert. Die dazugehörigen Elektronen wandern über einen externen Stromkreis zur Anode. Beim Entladen kehrt sich der Prozess um, dabei wird nutzbarer Strom geliefert.

Anode und Kathode sind mit einem elektronisch isolierenden Separator voneinander getrennt. So schützt er die Zelle vor einem Kurzschluss, ist aber gleichzeitig durchlässig für Lithium-Ionen. Der Elektrolyt ermöglicht den Ionen-Transport zwischen Anode und Kathode.

Als Leitsalz befindet sich 1 M Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆) im Elektrolyten. Dieser

besteht aus zyklischen und linearen, organischen Carbonaten wie Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und/oder Diethylcarbonat (DEC). Die zyklischen Carbonate ermöglichen eine bessere Löslichkeit des Leitsalzes. Weil EC bei Raumtemperatur fest ist, wird es mit den linearen Carbonaten gemischt, sodass die Viskosität sinkt. [1] Die Strukturen der einzelnen Komponenten sind in Abbildung 2 gezeigt.

Wenn der Elektrolyt altert

Das Leitsalz, chemisch und thermisch instabil, unterliegt während des Lade- und Entladevorganges der sogenannten Alterung. Dabei kann eine Vielzahl an verschiedenen Alterungsprodukten entstehen. Als Beispiel ist die Bildung der Alterungsproduktgruppe Polycar-



bonate durch Alterung in Abbildung 3 gezeigt [3,4] und wird im Folgenden weiter untersucht.

Das Altern des Akkus kann wohl jeder bestätigen, der einen Akku schon länger besitzt. Die Lebensdauer ist begrenzt, da sich nach dem mehrfachen Laden und Entladen die Kapazität der Batterie verringert. Um die verursachenden Alterungsmechanismen zu verstehen und ihnen entgegenzuwirken, werden Analysemethoden benötigt, um Alterungsprodukte zu identifizieren und zu quantifizieren.

Im Rahmen des lab4you-Forschungsprogramms für junge Wissenschaftler war es das Ziel, eine solche Methode mittels LC-MS zu entwickeln. Der Fokus der Untersuchungen lag auf dem Elektrolyten. Für die Methodenentwicklung wurden folgende Massenspektrometer verwendet: LCMS-IT-TOF sowie das LCMS-8040 (Triplequadrupol LC-MS/MS).

Qualitative Untersuchungen mit dem LCMS-IT-TOF

Der Vorteil des LCMS-IT-TOF ist die Kombination einer 3D-Ionenfalle und eines Flugzeitmassenanalysators. Dies bietet eine hohe Massengenauigkeit sowie eine hohe Massenauflösung in allen MS und MSⁿ Modi.

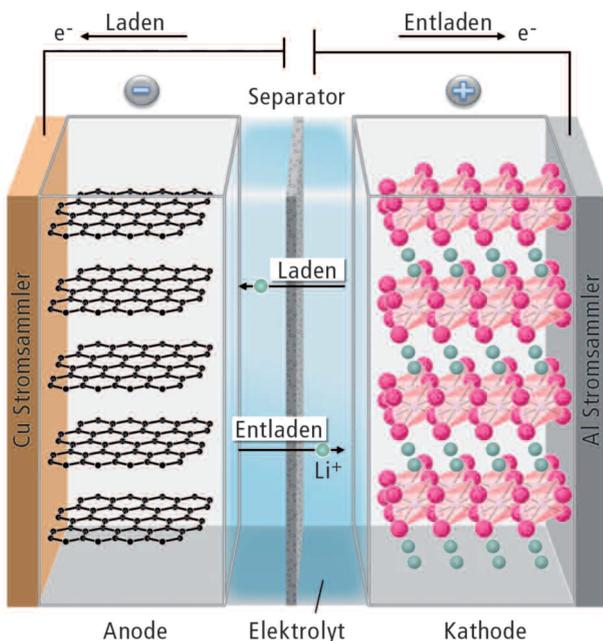


Abbildung 1: Schematisches Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Batterie

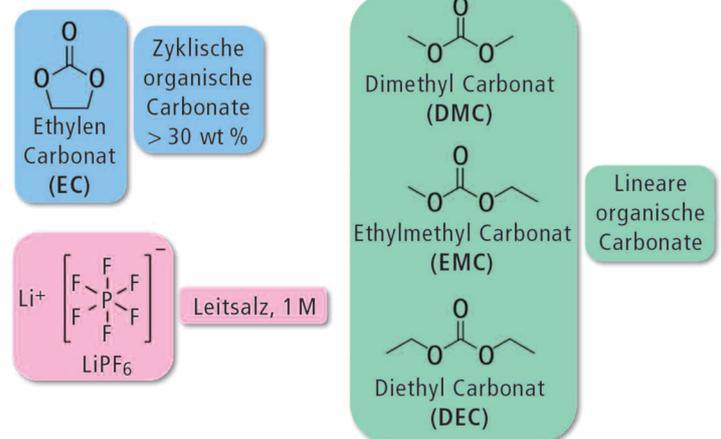


Abbildung 2: Strukturen der Hauptkomponenten eines Elektrolyten

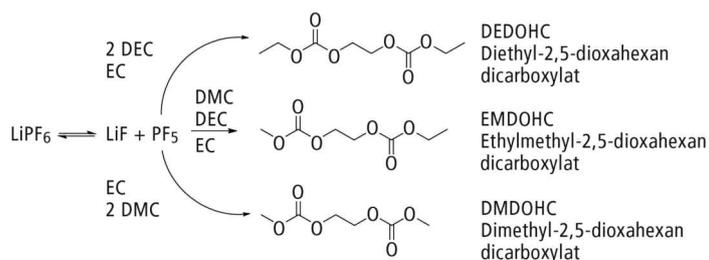


Abbildung 3: Entstehung von carbonatbasierten Alterungsprodukten

Mit dem LCMS-IT-TOF wurden die Alterungsprodukte qualitativ untersucht, also die Strukturen mit Hilfe der MSⁿ Funktion aufgeklärt. Als Beispiel für die Strukturaufklärung vieler Alterungsprodukte mittels MSⁿ ist das Fragmentierungsmuster von Diethylphosphat (DEP) in Abbildung 4 mit den dazugehörigen Spektren gezeigt. Trotz des Molekulargewichts von 154 amu konnte die Struktur von DEP mit Hilfe einer MS⁴-Analyse aufgeklärt werden. Im MS¹ wird das Hauptmolekül mit m/z = 155,046 detektiert. Im MS² konnte der Verlust einer C₂H₄ Gruppe und m/z = 127,015 gemessen werden. Eine weitere C₂H₄ Gruppe wurde im folgenden Fragmentierungsschritt abgespalten. Die entstandene Phosphorsäure im MS³ mit m/z = 98,985 wird bei einem letzten Fragmentierungsschritt dehydratisiert, was zum Molekül m/z = 80,972 im MS⁴ führt.

Weitere Alterungsprodukte im Rahmen des lab4you-Programms identifiziert

Da es für längst nicht alle Alterungsprodukte kommerziell erhältliche Standards gibt, ist die MSⁿ Funktion für die Strukturaufklärung essenziell wichtig und nützlich. So konnten während des lab4you-Programms viele Alterungsprodukte identifiziert werden, welche nicht als Reinsubstanzen verfügbar sind. Als Beispiel dafür sind in Tabelle 1 einige Polycarbonate aufgeführt, die in thermisch gealterten (60 °C) Elektrolyten sowie in extrahierten Elektrolyten aus zyklisierten Batterien detektiert wurden.

Anhand dieser Substanzklasse an polymerisierten Alterungsprodukten, wird deutlich, dass sie die Funktion einer gealterten Batterie verändern, da sie die Leitfähigkeit in Elektrolyten senken und des-

sen Viskosität erhöhen. Weiterhin sind organisch basierte Elektrolyte mit LiPF₆ sehr wasserempfindlich. Schon der kurzzeitige Kontakt eines Elektrolyten mit der Luft sorgt für das Entstehen vieler Al-

terungsprodukte, wie beispielsweise DEP, dessen Strukturaufklärung in Abbildung 4 (Seite 14) gezeigt ist. Beim Laden und Entladen einer Batterie sowie höheren Temperaturen (ab 55 °C) entstehen Alterungsprodukte, was unter anderem in dieser Studie mit verschiedensten Alterungsprozeduren der Batterien und Elektrolyte gestützt werden konnte.

Quantitative Untersuchungen mit dem LCMS-8040

Mit Hilfe des LCMS-8040 Triplequadropol-Massenspektrometers

wurden die Hauptbestandteile des Elektrolyten wie auch die kommerziell erhältlichen Alterungsprodukte im MRM-Modus quantifiziert. Zusätzlich wurde die Strukturaufklärungsarbeit vom LCMS-IT-TOF hiermit bestätigt und durch den Massenbereich - welcher beim Triplequad auch für Massen < m/z = 50 verfügbar ist - erweitert.

Quantifiziert wurden insgesamt neun Substanzen, Hauptbestandteile als auch Alterungsprodukte. Diese waren EC, DMC, EMC, DEC, DDMOHC, DEDOHC, ▶

Struktur	Ion	m/z	Formel
	[M+H] ⁺ [M+NH ₄] ⁺ [M+Na] ⁺	179,05 196,08 201,04	C ₆ H ₁₀ O ₆
	[M+H] ⁺ [M+NH ₄] ⁺ [M+Na] ⁺	193,07 210,09 215,05	C ₇ H ₁₂ O ₆
	[M+H] ⁺ [M+NH ₄] ⁺ [M+Na] ⁺	207,09 224,11 —	C ₈ H ₁₄ O ₆
	[M+H] ⁺ [M+NH ₄] ⁺ [M+Na] ⁺	267,07 284,09 289,05	C ₉ H ₁₄ O ₉
	[M+H] ⁺ [M+NH ₄] ⁺ [M+Na] ⁺	281,09 298,11 303,07	C ₁₀ H ₁₆ O ₉
	[M+H] ⁺ [M+NH ₄] ⁺ [M+Na] ⁺	295,10 312,13 317,08	C ₁₁ H ₁₈ O ₉
	[M+H] ⁺ [M+NH ₄] ⁺ [M+Na] ⁺	— 372,11 377,07	C ₁₂ H ₁₈ O ₁₂
	[M+H] ⁺ [M+NH ₄] ⁺ [M+Na] ⁺	369,10 386,13 391,08	C ₁₃ H ₂₀ O ₁₂
	[M+H] ⁺ [M+NH ₄] ⁺ [M+Na] ⁺	— 400,14 405,10	C ₁₄ H ₂₂ O ₁₂

Tabelle 1: Polycarbonate, die mittels LCMS-IT-TOF in elektrochemisch und thermisch gealterten Batterie-Elektrolyten detektiert wurden

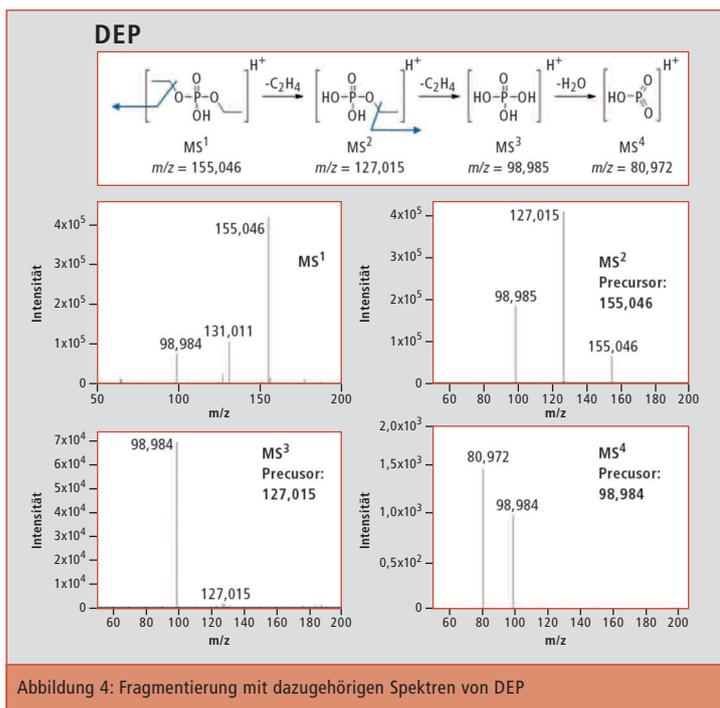


Abbildung 4: Fragmentierung mit dazugehörigen Spektren von DEP

Triethylphosphat (TEP), Dimethylphosphat (DMP) und DEP. Als Säule wurde eine C18-Pentafluorophenyl Phase (2,1 mm x 100 mm; Partikelgröße 2 µm) gewählt, das Laufmittel bestand aus Wasser, versetzt mit 0,1 % Ameisensäure, und Methanol. Mit dieser Säulen- und Laufmittelkombination konnten alle Substanzen voneinander getrennt werden und die Quantifizierung dieser neun Substanzen in verschiedenen Elektrolyten durchgeführt werden.

Fazit

Die Methodenentwicklung für die Identifizierung, Auftrennung und Quantifizierung von Elektrolyt-Komponenten sowie deren Alterungsprodukten mittels LCMS-IT-TOF und LC-MS/MS konnte erfolgreich abgeschlossen werden.

Diese Methode hilft, das Altern von Batterien zu verstehen und kann somit der „Anti-Aging“ Forschung für Batterien beitragen.

Meine Erfahrung mit dem lab4you-Forschungsprogramm

Aufgrund der interessanten Arbeit kann ich das lab4you-Forschungsprogramm allen weiterempfehlen. Dadurch ergibt sich die einmalige Möglichkeit, die eigene Forschung mit den Geräten in der Shimadzu Laborwelt zu entwickeln. So können speziell die Geräte genutzt werden, die für die entsprechenden Analyten und das gewünschte Ziel bestmögliche Ergebnisse liefern. Hierbei sowie bezüglich der verfügbaren Messzeit bietet die Laborwelt von Shimadzu viel mehr Möglichkeiten als die meisten Universitäten bieten können.

Die Arbeit war frei gehalten, es wurden keine Vorgaben gemacht, sodass ich alles selbst entscheiden durfte. Das hat sich auf meine Forschung

positiv ausgewirkt, erfordert aber natürlich auch eine sehr genaue Planung des Projekts im Voraus.

Nicht nur die vielen Möglichkeiten für mein Forschungsprojekt haben mir gut gefallen, auch die fachliche Betreuung durch die Mitarbeiter in Bezug auf die Geräte war natürlich vor Ort beim Hersteller hervorragend. Falls Probleme auftraten oder ich Fragen zur Technik hatte, wurde mir sofort von den stets freundlichen und hilfsbereiten Produktspezialisten oder dem Service-Team geholfen. Insgesamt hatte ich eine tolle Zeit bei Shimadzu, die mir ertragreiche Ergebnisse, nette Erfahrungen und natürlich interessante Einblicke in die Arbeitswelt gegeben hat.

Interessierte Nachwuchswissenschaftler können sich noch bis 31.10.2016 um einen lab4you-Laborplatz für ihre Forschungen bei Shimadzu bewerben. Näheres unter: www.shimadzu.eu/lab4you

Autor

Carola Schultz, MEET Batterieforschungszentrum Universität Münster

Literatur

[1] Winter, M. and J.O. Besenhard, *Wieder-ladbare Batterien. Chemie in unserer Zeit*, 1999. 33(5): p. 320 - 332 (1999).

[2] V. Kraft, M. Grützke, W. Weber, J. Menzel, S. Wiemers-Meyer, M. Winter, S. Nowak, *Journal of Chromatography A* 1409: 201 - 209 (2015).

[3] T. Sasaki, T. Abe, Y. Iriyama, M. Inaba and Z. Ogumi, *Journal of Power Sources*, 150, 208 (2005).

[4] C. Schultz, V. Kraft, M. Pyschik, S. Weber, F. Schappacher, M. Winter, S. Nowak, *Journal of the Electrochemical Society* 162, Nr. 4: A629 - A634 (2015).

... Nicht verpassen! Begrenzte Teilnehmerzahl ... Nicht verpassen! Begrenzte Teilnehmerzahl ...

Pyrolysis GC-MS User Meeting

6. Oktober 2016, in der Shimadzu Laborwelt, Duisburg

Nutzen Sie die Gelegenheit zum fachlichen Austausch mit Experten aus Forschung und Industrie über die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der Pyrolyse-GC-MS.

Die ganztägige Veranstaltung bietet ein abwechslungsreiches Programm mit Vorträgen aus der Praxis sowie aktuellen Informationen zu Gerätetechnik und Applikationen. Nutzen Sie auch die Mög-



lichkeit, an einer Führung durch die Shimadzu Laborwelt teilzunehmen – High-End-Testflächen für die gesamte instrumentelle Analytik auf über 1.500 qm.

In den Pausen bietet sich ausreichend Zeit für Erfahrungsaustausch und Diskussionen.

Melden Sie sich rechtzeitig an, denn die Anzahl der Teilnehmer ist begrenzt. Anmeldeschluss ist

der 31. August 2016. Wir freuen uns darauf, Sie zu diesem besonderen Ereignis in Duisburg zu begrüßen!

Zur Registrierung und für weitere Informationen nutzen Sie bitte folgenden Link:

bit.ly/pyrolysis-day
www.shimadzu.eu



Metallische Verunreinigungen in pharmazeutischen Verpackungen

Inhalte und Umsetzung der USP 661.1 bezüglich extrahierbarer Elemente



ICPE-9820

In der pharmazeutischen Industrie werden Kunststoffverpackungen in vielfältiger Form verwendet – z. B. für Infusionsbeutel, Flaschen, Kartuschen oder vorgefüllte Spritzen. Für diese besonderen Einsätze müssen sie auf ihre Eignung geprüft werden.

Hierzu hat die United States Pharmacopeia zwei neue Kapitel (661.1 und 661.2) veröffentlicht, die seit dem 1.5.2016 gültig sind:

- Kapitel 661.1 beschreibt eine Charakterisierung und Prüfung der einzelnen Kunststoffmaterialien für die Herstellung der Plastikverpackungen
- Kapitel 661.2 handelt von der notwendigen Prüfung des endgültigen Verpackungssystems, da Verpackungen oft aus mehr als einem Kunststoffmaterial bestehen.

Die Charakterisierung erfolgt über die Identifikation und die Ermittlung der Biokompatibilität, der physio-chemischen Eigenschaften und extrahierbaren Elemente.

Shimadzu bietet zur Ermittlung physio-chemischer Parameter geeignete TOC-Systeme an, das TOC-V und TOC-L, wie in Ausgabe 01/2016 bereits berichtet wurde. Erweitert wird nun die Übersicht für die Untersuchung

extrahierbarer Metalle vorgestellt.

Normative Vorgaben

Im Gegensatz zu den TOC-Untersuchungen als Indikator für extrahierbares organisches Material, werden die extrahierbaren Metalle

nur im Kapitel 661.1 spezifisch untersucht, also für die Ausgangsmaterialien (Kunststoffe) zur Herstellung der Verpackungen beziehungsweise der Verpackungssysteme. Kapitel 661.2, das die fertigen Verpackungssysteme untersucht, setzt dabei voraus, dass nur nach USP 661.1 konforme Ausgangsmaterialien zur Fertigung verwendet werden.

Anwendung

Im Kapitel 661.1 werden diverse Extraktionslösungen eingesetzt, die je nach zu untersuchendem Elementen oder Kunststoff-Art variieren. Bei diesen Ausgangsmaterialien wird unterschieden zwischen drei Gruppen:

1. Polyethylen (PE), Polyolefin (PO) und Polypropylen (PP)
2. Polyethylenterephthalat (PET) und glycogen-modifiziertes PET (PETG)
3. Polyvinylchlorid (PVC).

Am aufwendigsten sind hier die Untersuchungen für die Gruppe 2, PET und PETG. Denn gleich zwei verschiedene Extraktionslösungen müssen eingesetzt werden: die Säureextraktion und die alkalische Extraktion.

Bei der Säureextraktion werden 20 g Untersuchungsmaterial zu-

sammen mit 0,1 N Salzsäure (HCl) für fünf Stunden bei 50 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird diese Lösung innerhalb von vier Stunden auf die Elemente Aluminium, Barium, Kobalt, Mangan, Titan und Zink untersucht. Die Kunststoffe dürfen hierbei nicht mehr als 1 µg/g (1 ppmw) des jeweiligen Elements abgeben, was 0,4 mg/l in der Extraktionslösung entspricht.

Des Weiteren wird das PET und PETG noch auf Antimon und Germanium untersucht. Hier werden gleiche Grenzwerte wie für die zuvor genannten Elemente vorgeschrieben. Der Extraktionsprozess jedoch unterscheidet sich, denn hier wird die alkalische Extraktion angewendet: 20 g Untersuchungsmaterial werden mit 50 ml einer 0,01 N Natriumhydroxyldlösung bei ebenfalls 50 °C für fünf Stunden erwärmt, mit der gleichen anschließenden Haltbarkeit der Lösung von vier Stunden.

Instrumentell-analytische Umsetzung

Neben den oben aufgeführten Elementen und Grenzwerten sind für die anderen Stoffklassen teilweise niedrigere Grenzwerte vorgeschrieben. In den Extrahierlösungen kann so der Grenzwert für zum Beispiel Chrom bei 20 µg/l liegen, oder für Titan, Vanadium und Zirkonium bei 40 µg/l.

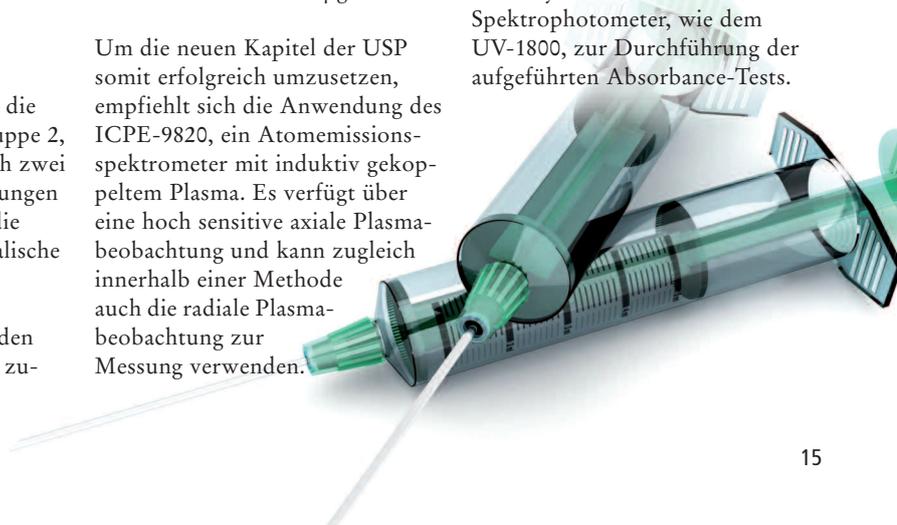
Um die neuen Kapitel der USP somit erfolgreich umzusetzen, empfiehlt sich die Anwendung des ICPE-9820, ein Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma. Es verfügt über eine hoch sensitive axiale Plasma-beobachtung und kann zugleich innerhalb einer Methode auch die radiale Plasma-beobachtung zur Messung verwenden.

Denn neben den Spurenelementen muss beispielsweise auch Calcium bestimmt werden, welches in der PVC-Stoffklasse bis zu 35 mg/l in der Extraktions-Lösung vorliegen darf.

Das ICPE-9820 bietet neben der vollen Flexibilität im Messbereich zusätzlich ein besonders wartungsarmes Echellé-Spektrometer. Um jederzeit den vollständigen Messbereich optimal ausnutzen zu können (167 - 800 nm), werden herkömmliche Systeme kontinuierlich mit Argon oder Stickstoff gespült. Durch eine ausgeklügelte Vakuum-Technik beim ICPE-9820 ist dieser Spülvorgang nicht mehr nötig, wodurch diese zusätzlichen Verbrauchskosten komplett entfallen.

Fazit

Das ICPE-9820 ist ideal zur Umsetzung der USP 661.1 und 661.2 geeignet. Darüber hinaus bietet Shimadzu auch das ICPMS-2030, ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma, oder alternativ das Atomabsorptions-Spektrophotometer AA-7000 an. Alle Geräte können dabei in einer sicheren Laborinfrastruktur gemäß FDA CFR 21 Part 11 betrieben werden. Erweitern lässt sich das Paket neben dem TOC beispielsweise auch um das IRAffinity-1S zur Identifikation der Polymere oder einem UV-VIS Spektrophotometer, wie dem UV-1800, zur Durchführung der aufgeführten Absorbance-Tests.





Gesunde Fette in Chips und Würstchen?

Eine neue Methode für Extraktion, Aufschluß und Analyse von Fett in Lebensmittelproben

Die EU-Verordnung Nr. 1169/2011 des europäischen Parlaments verlangt ab 2016 eine detaillierte Nährwertangabe von Lebensmitteln, insbesondere die Unterscheidung von Fett in gesättigte und ungesättigte Fettsäuren [1]. Diese Unterscheidung ist für den Konsumentenschutz bedeutsam. Beispielsweise empfehlen die amerikanische „Dietetic Association“ (ADA), die „European Food Safety Authority“ (EFSA) und die amerikanische „Academy of Nutrition and Dietetics“, weniger als 35 % des täglichen Energiebedarfs durch Fett abzudecken; gemäß ADA sollten weniger als 20 % einfach-ungesättigte Fettsäuren sein (MUFA).

Die Bestimmung des Gesamtfettgehalts sowie der ungesättigten und gesättigten Fettsäuren in Nahrungsmitteln wird nach Methoden durchgeführt, die auf ISO-Standards basieren. Je nach Lebensmittelart werden Techniken wie die Röse-Gottlieb- oder die Weibull-Stoldt-Extraktion eingesetzt, um den Gesamtfettgehalt zu bestimmen [2, 3].

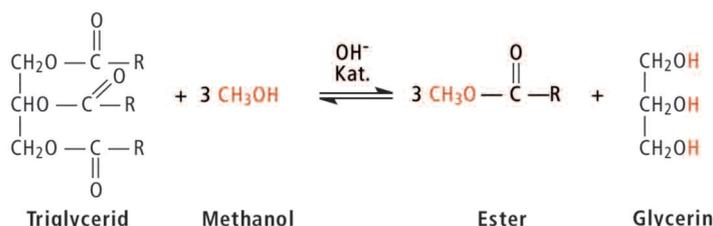


Abbildung 1: Alkalische Umsetzung eines Triglycerids mit Methanol zum Ester [5]

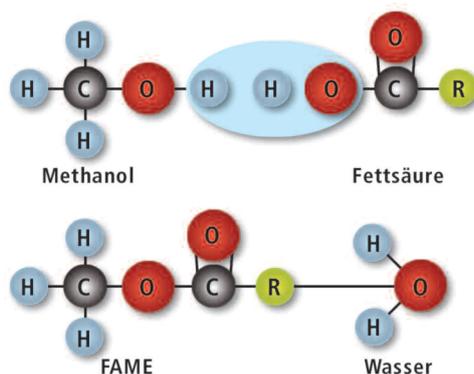


Abbildung 2: Saure Umsetzung einer Fettsäure zum Ester mit Methanol unter Bildung von Wasser [6]

Die nachfolgend beschriebene Analyse gesättigter und ungesättigter Fettsäuren wird mit Hilfe der Gas-Chromatographie (GC-FID) vorgenommen. Diese Analyse erfordert eine Umsetzung von Fettsäuren in Fettsäuremethylester (FAMES) entsprechend der ISO-Norm [4].

Ungesättigte Fettsäuren sind empfindlich gegenüber Oxidationsvorgängen, die durch Luftkontakt

ausgelöst und durch Hitze beeinflusst werden. Daher wurde ein schonender zweistufiger Mikrowellenablauf entwickelt, der für unterschiedliche Nahrungskomponenten in einem geschlossenen System durchgeführt wird. Dieses neue Mikrowellenverfahren ist schneller, preisgünstiger und umweltfreundlicher als das herkömmliche ISO-Verfahren.

Es wird angenommen, dass die oxidationsempfindlichen ungesättigten Fettsäuren im Mikrowellen-

verfahren schonender behandelt und damit die Oxidation minimiert wird, was zu einem besseren Analyseergebnis von ungesättigten Fettsäuren führt.

Methoden

Konventionelles ISO-Verfahren
Das konventionelle Standardverfahren basiert auf der ISO-Extraktionstechnik (ISO 8262) zur Gesamtfettbestimmung in Milch und Milchprodukten gemäß Weibull-Berntrop und der Umsetzung von Fettsäuren in Fettsäuremethylester (FAMES) entsprechend der ISO-Methode (DIN EN ISO 12966-2). Die ISO 8262-Methode dient als die Basis und korreliert mit dem Weibull-Stoldt-Extraktionsverfahren zur Bestimmung des Gesamtfettgehalts in Lebensmittelproben.

Das ISO-Extraktionsverfahren nach Weibull-Stoldt basiert auf einem Verseifungsaufschluss mit Hilfe von Salzsäure und Wasser, was an Proteine gebundenes Fett in Nahrungsmittelproben freisetzt. In einer nachfolgenden heißen Filtration wird das freigesetzte Fett im Filter zurückgehalten. Er wird bis zur Neutralität gewaschen und anschließend getrocknet. Zum Schluss wird das Fett mit einem geeigneten Lösungsmittel in einem Soxhlet-Extraktor extrahiert, was mehrere Stunden dauert. Danach wird das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand getrocknet. Die Gesamtfettbestimmung erfolgt durch Wiegen des getrockneten Fetts.

Auf Grundlage des ISO-Verfahrens zur Probenaufbereitung für eine GC-Analyse erfordert die Umsetzung von Fettsäuren zu Fettsäuremethylestern (FAMES)



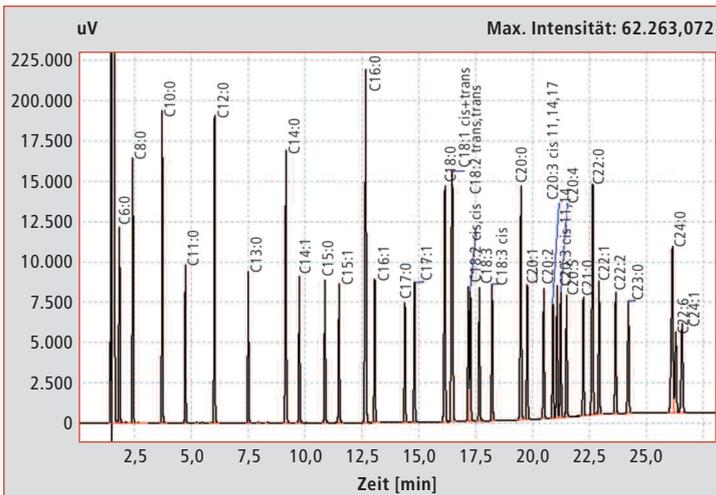


Abbildung 3: Chromatogramm der im 37-Standard-Mix-identifizierten FAMES

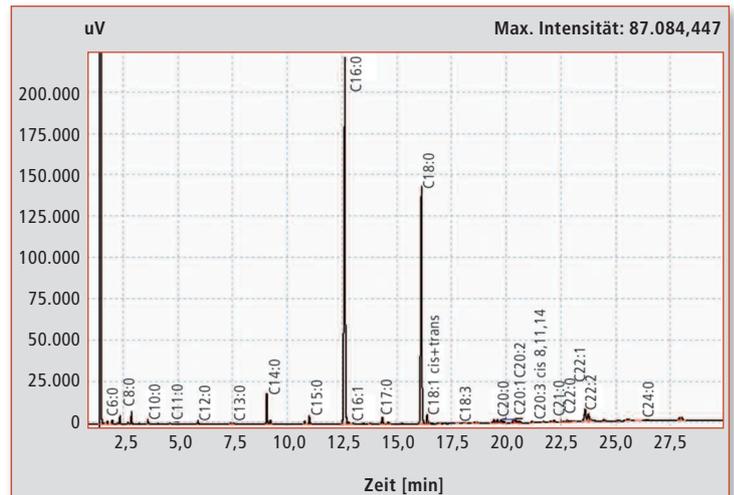


Abbildung 4: Chromatogramm von Fettsäuren in einer Wurstprobe; Derivatisierung gemäß ISO-Verfahren und identifizierte FAMES

eine Folge alkalischer und saurer Derivatisierungsschritte in wasserfreier methanolischer Umgebung.

Eine alkalische Umsetzung erzeugt FAMES von Fettsäuren, die als Triglyzeride gebunden sind, und die Verseifung von freien Fettsäuren. Eine nachfolgende saure Umsetzung überführt schließlich die übrigen verseiften Fettsäuren in FAMES. Die Reaktionsgleichungen sind in Abbildung 1 und 2 dargestellt.

Mikrowellenverfahren

Das neue Mikrowellenverfahren zur Fettbestimmung ist für das Mikrowellensystem Discover SP-X® (CEM, Kamp Lintfort)

entwickelt worden. Es besteht aus einer Mikrowellenextraktions-(MEM) und einer Mikrowellen-Derivatisierungsmethode (MDM).

Die MEM wurde auf Basis der Weibull-Stoldt-Technik entwickelt und extrahiert das Gesamtfett in einer Nahrungsmittelprobe innerhalb eines geschlossenen Systems unter definierten Bedingungen bei gleichzeitiger Mikrowellenbestrahlung.

In einem geschlossenen System (einschließlich MDM) wird die Umsetzung der extrahierten Fettsäuren unter Mikrowellenbestrahlung durchgeführt. Die Umsetzung von Fettsäuren zu Fettsäure-

methylestern (FAMES) für eine nachfolgende GC-Analyse erfordert ebenfalls eine Folge von alkalischen und sauren Derivatisierungsschritten in wasserfreier methanolischer Umgebung.

GC-Analyse

Die Analyse der FAMES der Lebensmittelproben wurde mit einem GC-2010 Plus AF Gas-Chromatograph mit FID-Detektor (Shimadzu Europa GmbH, Duisburg) durchgeführt.

Der Einfluss des Verfahrens zur Probenaufbereitung und zur Derivatisierung auf den Anteil ungesättigter Fettsäuren am Gesamtfettgehalt der Nahrungsmittelproben muss untersucht werden. Um den Gehalt ungesättigter und gesättigter Fettsäuren bei beiden Methoden zu vergleichen, wird die Gesamtsumme aller Fettsäure-Peakflächen berechnet (= 100 %). Peakflächen von ungesättigten und gesättigten Fettsäuren werden dann zusammengefasst, und das Verhältnis ungesättigter zu gesättigten Fettsäuren wird ermittelt. Dieser Ablauf wurde auf beide Verfahren, ISO- und Mikrowellenverfahren, angewendet.

Experimenteller Teil

ISO-Verfahren

Extraktionsmethode:

Die Nahrungsmittelprobe wird in einem 600 ml Becherglas eingewogen, in der Erwartung, dass ein

Fettgesamtwegicht von 2 bis 3 g vorhanden sein wird. Der Probe werden 100 ml Wasser und 150 ml Salzsäure (25 Gewichts-%) zugegeben.

Das Becherglas wird mit einem Glasdeckel abgedeckt, und die Probe wird dann für 30 bis 60 Minuten gekocht. Nach dem Abschlussprozess wird die heiße Probe mit 100 ml Wasser verdünnt und in einem zweilagigen Rundfilter gefiltert, der zuvor mit heißem Wasser befeuchtet wurde. Anschließend werden Filter und Rückstände mit heißem Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Zuletzt werden Filterpapier und Rückstand in einem Ofen für eine Stunde bei 105 °C getrocknet. Die trockenen Filter werden dann in eine Extraktionshülle überführt und zuletzt in einen 250 ml Extraktionsaufsatz gegeben (Soxhlet-Apparatur).

Der Rundkolben der Soxhlet-Apparatur (250 ml) wird mit einem Lösungsmittelvolumen aufgefüllt, das dem 1,5-fachen des Volumens des Soxhlet-Aufsatzes entspricht. Die Temperatur des Lösungsmittels Petroläther beträgt 40 - 60 °C. Danach wird ein Rückflusskühler aufgesetzt, das Lösungsmittel zum Sieden gebracht und das Fett über drei bis sechs Stunden extrahiert. Danach wird die verbliebene Flüssigkeit vollständig in einem Rotationsverdampfer abgedampft. ♦

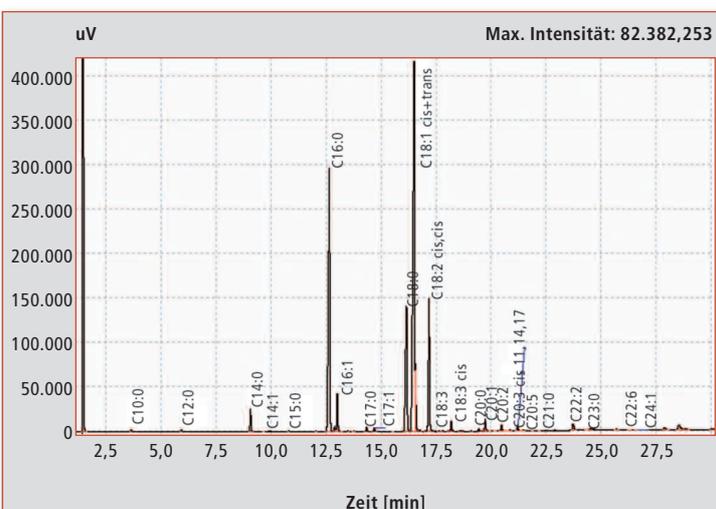


Abbildung 5: Chromatogramm von Fettsäuren in einer Wurstprobe; Derivatisierung gemäß Mikrowellenverfahren und identifizierte FAMES

Anschließend wird der geöffnete Kolben für eine Stunde bei 105 °C weiter getrocknet, um die Extraktionsflüssigkeit komplett zu entfernen. Der Kolben wird nach dem Abkühlen gewogen und der Gesamtfettgehalt bestimmt.

ISO-basierte Fettsäureumsetzung für GC-Analysen

Das extrahierte Fett wird in einen 10 ml Rundkolben überführt und 2 ml (0,2 mol/l) Natriummethanolat in Methanol zugegeben (8 g Natriumhydroxid werden in 1.000 ml Methanol gelöst). Sieden unter Rückfluss wird durchgeführt, bis die Lösung klar ist (5 bis 20 Minuten). Die Dauer der Siedeperiode hängt von der Kettenlänge der Fettsäuren ab: Je länger die Fettsäure, desto länger dauert der Siedeprozess. Danach wird der Kolben aus der Heizquelle entnommen und zwei Tropfen Phenolphthaleinlösung werden zugefügt.

Schwefelsäure (1 mol/l) wird anschließend der Methanollösung zugegeben, bis die Lösung klar ist; weitere 0,2 ml werden zugefügt. Der Kühler wird erneut installiert, und die Lösung wird unter Rückfluss für fünf Minuten gekocht. Wiederum wird die Lösung von der Heizquelle genommen und in Wasser heruntergekühlt. Nach Zugabe von 4 ml einer gesättigten Natriumchloridlösung wird gut geschüttelt. Anschließend wird 1 ml n-Hexan zugegeben und der Kolben erneut für 15 Sekunden geschüttelt. Die Lösung wird stehen gelassen bis beide Phasen getrennt sind. Erneut wird gesättigte Natriumchloridlösung zugegeben, bis die wässrige Phase das untere Niveau des Flaschenhalses erreicht, etwa 2 - 3 ml. Die obere Phase enthält nun die erzeugten FAMES.

Mikrowellenmethode

Extraktionstechnik:

0,5 g der Probe wird in ein 80 ml Glasfläschchen eingewogen und 3,5 ml Salzsäure (37 Gewichts-%), 7,5 ml Wasser und 5 ml n-Hexan zugegeben. Ein Rührfisch wird hineingegeben. Folgende Parameter werden am Discover SP-X eingestellt:

Endtemperatur: 115 °C
 Rampe: 4 Minuten
 Rührer: stark
 Haltezeit: 15 Minuten
 Leistung: 200 Watt

Das Lösungsmittel wird nach Aufschluss und Extraktion in eine zuvor gewogene Aluminiumschale überführt, um eine kalte Extraktion durchzuführen. Der Aufschluss im Fläschchen wird wiederum mit 5 ml n-Hexan versetzt und dann auf einem Magnetrührer für eine Minute gerührt. Danach wird die Lösung in die Aluminiumschale überführt. Diese kalte Extraktion wird drei- bis viermal wiederholt. Das Lösungsmittel mit dem extrahierten Fett wird im Heizofen für zwanzig Minuten bei 105 °C getrocknet und zuletzt die Schale gewogen. Die Berechnung des Gesamtfettgehalts erfolgt mit der folgenden Gleichung 1:

$$F[\%] = \frac{m_2 - m_1}{E} * 100$$

m_1 = Masse der leeren Schale in g
 m_2 = Masse der Schale mit getrocknetem Fett in g
 E = Masse der Probe in g

Zur Umsetzung (MDM) werden ein oder zwei Tropfen des getrockneten Fetts in einem Glasfläschchen mit 10 ml wasserfreier methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung (2,5 Gewichts-%) versetzt und ein Rührfisch zugefügt.

Die alkalische Derivatisierung benötigt folgende Parameter im Discover SP-X:

Endtemperatur: 90 °C
 Rampe: 5 Minuten
 Haltezeit: 10 Minuten
 Rührer: mittel
 Leistung: 200 Watt

Nach Ende der alkalischen Umsetzung wird das Fläschchen in einem Wasserbad heruntergekühlt. 14,25 ml Methanol und 0,75 ml Salzsäure (37 Gewichts-%) werden zugegeben, und eine saure Derivatisierung wird mit folgenden Parametern im Discover SP-X durchgeführt:

Endtemperatur: 120 °C
 Rampe: 5 Minuten
 Haltezeit: 6 Minuten
 Rührer: mittel
 Leistung: 200 Watt

Nach Umsetzungsende wird das Fläschchen in einem Wasserbad heruntergekühlt. 10 ml n-Hexan werden zugegeben, und das Fläschchen wird zweimal von unten nach oben gewendet.

Einen Überdruck zu erzeugen, muss vermieden werden. Das

FAME	Säure	Mit der Methode identifizierbar	
		ISO	Mikrowelle
C6:0	Capronsäure	x	
C8:0	Caprylsäure	x	
C10:0	Caprinsäure	x	x
C11:0	Undecansäure	x	
C12:0	Laurinsäure	x	x
C13:0	Tridecansäure	x	
C14:0	Myristicsäure	x	x
C14:1	Myristoleinsäure		x
C15:0	Pentadecanoicssäure	x	x
C15:1	cis-10-Pentadecanoicssäure		
C16:0	Palmiticssäure	x	x
C16:1	Palmitoleinsäure	x	x
C17:0	Heptadecanoicssäure	x	x
C17:1	cis-10-Heptadecanoic		x
C18:0	Stearinsäure	x	x
C18:1 cis+trans	Öl- und Elaidinsäure	x	x
C18:2 cis,cis	Linolsäure		x
C18:2 trans,trans	Linolensäure		
C18:3	α-Linolensäure	x	x
C18:3 cis	γ-Linolensäure		x
C20:0	Arachidinsäure	x	x
C20:1	cis-11-Gadoleinsäure	x	x
C20:2	cis-11,14-Gadoleinsäure	x	x
C20:3 cis11,14,17	cis-11,14,17-Gadoleinsäure		x
C20:3 cis 8,11,14	cis-8,11,14-Gadoleinsäure	x	
C20:4	Arachidonsäure		x
C20:5	cis-5,8,11,14,17-Eicosapentaensäure		x
C21:0	Heneicosansäure	x	x
C22:0	Behensäure	x	
C22:1	Erucasäure	x	
C22:2	cis-13,16-Docosadiensäure	x	x
C23:0	Tricosansäure		x
C24:0	Lignocerinsäure	x	
C22:6	cis-4,7,10,13,16,19-Docosahexaensäure		x
C24:1	Nervoninsäure		x

Tabelle 1: Identifizierte FAMES beider Verfahren im direkten Vergleich. Positive Befunde sind mit X markiert.

Glasfläschchen wird danach mit gesättigter Natriumchloridlösung bis oben gefüllt. Das Lösungsmittel muss mit einer Pipette in ein 10 ml GC-Fläschchen gegeben werden, das Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat (ca. 0,2 g) als Trockenmittel für mögliche Wasserrückstände enthält. Diese Lösung ist nun bereit für die FAMES-Analyse mit dem GC-FID.

GC-Analyse

Um die FAMES zu identifizieren und quantifizieren, wurde ein 37-Standard-Mix (Supelco) verwendet und in einem GC-2010 Plus AF mit FID-Detektor analysiert. Folgende Parameter wurden im GC eingestellt:

Injektor:	SPL (Split)
Injektionsvolumen:	1 µl
Injektionstemp.:	250 °C
Säulentyp:	FAME WAX
Innendurchmesser:	0,25 mm
Schichtdicke:	0,25 µm
Detektortemperatur:	250 °C
Mobile Phase:	Helium
Trägergas-Geschwindigkeit:	35 cm/sek.

Das Temperaturprogramm startet bei 130 °C mit einer Haltezeit von einer Minute. Danach wird kontinuierlich aufgeheizt mit einer Heizrate von 5 °C/Minute, bis eine Temperatur von 240 °C erreicht ist, die dann für 10 Minuten konstant gehalten wird. Die Gesamtdauer beträgt 33 Minuten.

Ergebnisse und Diskussion

Eine GC-Technik mit Flammenionisationsdetektion wurde für nahezu alle Fettsäure-FAMES-Derivate optimiert.

Von 37 im Standard-Mix vorhandenen Fettsäuren wurden 36 identifiziert. Die zwei Fettsäuren C18:1-cis und C18:1-trans konnten nicht getrennt werden, da sie koeluierten. Aber dies hat keinen Einfluss auf die Bewertung und Unterscheidung zwischen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, da beide koeluierten Fettsäuren ungesättigt sind.

Abbildung 4 zeigt das Chromatogramm einer Wurstprobe mit

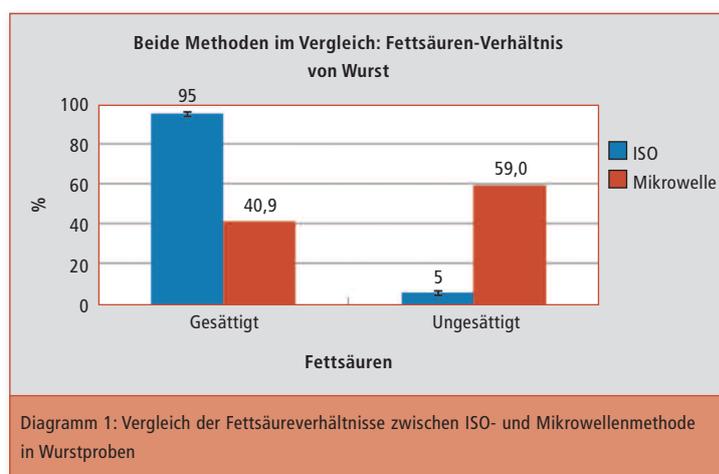
identifizierten FAMES, die gemäß dem ISO-Verfahren erzeugt wurden. Offensichtlich sind hauptsächlich Fettsäuren C16:0 und C18:0 vorhanden.

Im Vergleich zu den Ergebnissen des ISO-Verfahrens zeigt Abbildung 5 ein Chromatogramm derselben Probe nach Anwendung des Mikrowellenverfahrens.

Der Vergleich der Chromatogramme (Abbildung 4 und 5) zeigt einen signifikanten Unterschied in

kolade und Kartoffelchips beobachtet werden, wie in Diagramm 2 dargestellt.

Der Einsatz der Mikrowellenmethode hat in allen untersuchten Nahrungsmittelproben einen höheren Anteil ungesättigter Fettsäuren zu Tage gefördert. Dies bestätigt die Hypothese, dass das neue Mikrowellenverfahren die Oxidation ungesättigter Fettsäuren im Verlauf des Prozesses verhindert und dass aus der schoneren Bearbeitung höhere Aus-



den FAMES. Die Ergebnisse von C18:1-cis+cis mit Hilfe des Mikrowellenverfahrens sind signifikant höher als beim ISO-Verfahren.

Tabelle 1 zeigt, dass die Ergebnisse der ISO-Methode einen signifikanten Unterschied gegenüber der Mikrowellentechnik aufweisen. Für einen genaueren Vergleich werden die Peakflächen der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren herangezogen und im Diagramm 1 dargestellt, das den Unterschied der Fettsäureverhältnisse in Wurstproben zwischen ISO- und Mikrowellenmethode aufzeigt.

Der Vergleich beider Methoden zeigt, dass das Ergebnis an ungesättigten Fettsäuren mit der Mikrowellenmethode zehnmal höher ist als das mit der ISO-Methode. Diese erhöhten Ergebnisse bei den ungesättigten Fettsäuren konnten in gleicher Weise bei der Untersuchung anderer Nahrungsmittelproben wie Milchpulver, Scho-

beuten resultieren, wenn der neue Mikrowellenprozess zum Einsatz kommt.

Fazit

Aussagen über Lebensmittelproben werden stetig komplexer. Für Konsumenten sind die Angaben sehr wichtig und erfordern daher eine gewisse Transparenz. Die EU-Verordnung 1169/2011 verlangt detaillierte Angaben über Nahrungsmittelproben. Am wichtigsten ist die Unterscheidung des Gesamtfetts in gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, was für Konsumenten ein Topkriterium ist, um zwischen gesunder und ungesunder Nahrung zu unterscheiden, so dass es Gegenstand zweier Untersuchungen geworden ist. Die Bestimmung des Gesamtfettgehalts ebenso wie die von ungesättigten und gesättigten Fettsäuren ist in ISO-Normen geregelt.

Zwei Methoden wurden in dieser Arbeit entwickelt. Die erste ist ein

Verfahren für den Aufschluss und die Extraktion des Gesamtfettgehalts in einem geschlossenen Mikrowellensystem und basiert auf der Weibull-Stoldt-Technik. Nahrungsmittelproben aus verschiedenen Bereichen (Milchprodukte, Genussmittel, Fleisch und Gebäck) wurden ausgewählt, und die Durchführung der Gesamtfettbestimmung mit der Mikrowellenmethode in einem geschlossenen System wurde untersucht. Es stellte sich heraus, dass dies eine universelle Methodik ist, um den Gesamtfettgehalt für unterschiedliche Lebensmittelbereiche zu bestimmen.

Die zweite Methode stimmt mit der Mikrowellenmethode überein, ebenfalls in einem geschlossenen System zur Umsetzung von Fettsäuren in FAMES, welche dann in einem GC-FID-System analysiert werden. Der Einsatz der entwickelten Mikrowellenextraktionsmethode zeigt, dass die Technik bestens geeignet ist für die Bestimmung des Gesamtfettgehalts von Nahrungsmittelproben.

Mit der zweiten Methode wurden Lebensmittelproben auf 37 verschiedene Fettsäuremethylester analysiert. Dies ermöglicht, die DIN-Methodik für Abbau und Extraktion des Gesamtfettgehalts einer Nahrungsmittelprobe inklusive einer ISO-Technik zur Umsetzung von extrahierten Fettsäuren in FAMES mit dem entwickelten Mikrowellenverfahren zu vergleichen, bestehend aus der Mikrowellenextraktionsmethode (MEM) und der Mikrowellenderivatisierungsmethode (MDM).

Der Fokus dieses Vergleichs besteht im Verhältnis zwischen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren (Milchpulver, Schokolade, Wurst, Chips). Die Ergebnisse zeigen, dass das Fettsäureverhältnis zwischen ISO- und Mikrowellenverfahren unterschiedlich ist. Der Anteil ungesättigter Fettsäuren ist immer höher, wenn das Mikrowellenverfahren angewendet wird. ♦

Die höhere Ausbeute ungesättigter Fettsäuren bestätigt die Empfindlichkeit der ungesättigten Fettsäuren, die auf der Oxidation durch Luft und Hitzeeinfluss beruht.

Das DIN-Verfahren ist ein offenes System und benötigt Hitze über einen langen Zeitraum, was Einfluss auf die ungesättigten Fettsäuren hat (Oxidation). Das Mikrowellensystem ist ein geschlossenes System mit erheblich kürzerer Hitzeanwendung und reduzierter Oxidation von Fettsäuren. Das Mikrowellenverfahren stellt damit eine schonendere und vorzuziehende Methode dar, sofern es um ungesättigte Fettsäuren geht.

Für Sie gelesen

In Chromatography Today 5-6/16

Autoren

Marcel Pacheco-Moreno¹, Jürgen Schram¹,

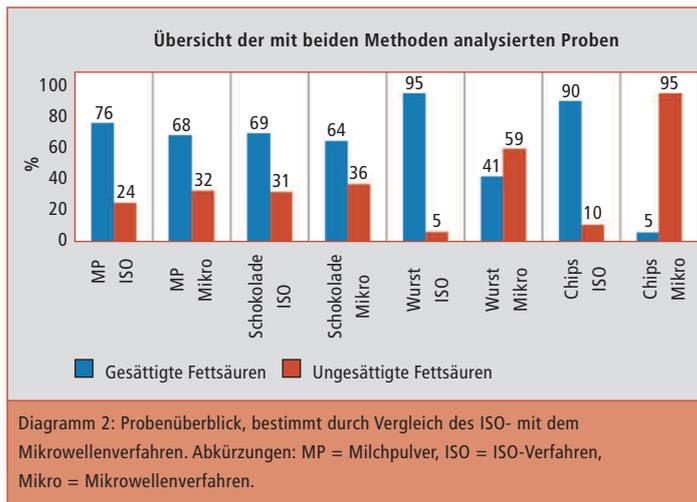


Diagramm 2: Probenüberblick, bestimmt durch Vergleich des ISO- mit dem Mikrowellenverfahren. Abkürzungen: MP = Milchpulver, ISO = ISO-Verfahren, Mikro = Mikrowellenverfahren.

Frank Scholten², Ulf Sengutta², Franz Kramp³, Uwe Oppermann³

- 1 University of Applied Sciences, Frankenring 20, D-47798 Krefeld, Germany
- 2 CEM GmbH, Carl-Friedrich-Gauß-Str. 9, D-47475 Kamp-Lintfort, Germany
- 3 Shimadzu Europa GmbH

Literatur

- [1]: Verordnung (EU) Nr. 1169/2011 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 25. Oktober 2011 betreffend die Information der Verbraucher über Lebensmittel und zur Änderung der Verordnungen (EG) Nr. 1924/2006 und (EG) Nr. 1925/ 2006 des Europäischen Parlaments.

- at <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:304:0018:063:de:PDF>>
- [2]: LFGB. Bestimmung des Gesamtfettgehalts in Fleisch und Fleischerzeugnissen – Gravimetrisches Verfahren nach Weibull-Stoldt. 3 (2014).
- [3]: Matissek, R., Steiner, G. & Fischer, M. Lebensmittelanalytik. (2010). doi:10.1007/978-3-540-92205-6
- [4]: Norm, D. Gas-Chromatographie von Fettsäuremethylestern Teil 2: Herstellung von Fettsäuremethylestern. 25 (Perinorm, 2011).
- [5]: Reaktionsmechanismus_Veresterung.gif (GIF-Grafik, 600 x 184 Pixel). at http://www.mn-net.com/Portals/4/images/Redakteure_Chroma/GC/Biodiesel-Reaktion-DE600.gif
- [6]: Veresterung_FAMES.jpg (JPEG-Grafik, 801 x 647 Pixel). at <http://www.mobilohnefosil.de/images/user/Biodiesel-Veresterung.jpg>



Shimadzu live

Dioxin	ISC	MSACL
Florenz, Italien 28.08. - 02.09.2016 www.dioxin2016firenze.org	Cork, Irland 28.08. - 01.09.2016 www.isc2016.ie	Salzburg, Österreich 12.09. - 15.09.2016 www.msac1.org
ILMAC	WOTS	
Basel, Schweiz 20.09. - 23.09.2016 www.ilmac.ch	Utrecht, Niederlande 04.10. - 07.10.2016 www.wots.nl	

@ShimadzuEurope

NEWS – gedruckt und digital

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

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

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