

Bodenbelastungen

Analyse von Pestizidrückständen

Ein leistungsstarker Workaholic

das LCMS-8045 mit UFMS-Funktionen

Neue Lösungen für morgen

Eröffnung European Innovation Center





APPLIKATION

Pestizide: Gefahr für Bienenvölker 2
 Analyse von Pestizidrückständen in Böden durch superkritische Fluide 6
 Neues Verfahren zur Formaldehyd-Bestimmung 8
 Wie zuverlässig sind additiv gefertigte Legierungen unter Ermüdungsbeanspruchung mit sehr hohen Lastspielzahlen? 10
 Bunt verpackt – mit viel Know-how 12
 TOC-Bestimmung einer PFOS-Lösung 15
 Komplettlösung für die Mykotoxin-Analytik 16
 E-Zigaretten – Schwermetalle in E-Flüssigkeiten und E-Dämpfen 18
 Arsen im Bier? Bestimmung von Schwermetallen in Bier mit ICP-MS-Spektrometrie 22

PRODUKTE

Ein leistungsstarker Workaholic – das LCMS-8045 mit UFMS-Funktionen 21
 Personensicherheit im modernen Verkehr – ein Metallsplan und fünf Minuten reichen aus 25

AKTUELLES

Mit MCERTS-Akkreditierung auf der sicheren Seite – Online-TOC-4200 beweist seine Stärken im Feldversuch 26
 Neue Lösungen für morgen – Eröffnung European Innovation Center 28

MÄRKTE

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

Pestizide: Gefahr für Bienenvölker

Höchstempfindliche und rasche Untersuchung mit der UHPLC-MS/MS auf Neonicotinoide, Fipronil und einige Metabolite in Honig



Im Rahmen dieser Studien hat die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (European Food Safety Authority = EFSA) eine Gefährdung der Bienen durch den Einsatz von Neonicotinoiden ermittelt. Drei unterschiedliche Insektizide stehen besonders unter Verdacht: Clothianidin, Imidacloprid und Thiamethoxam. Sie könnten akute und chronische Wirkungen auf das Verhalten der Bienen haben, auf ihre Larven sowie auf das Überleben und die Entwicklung von ganzen Bienenvölkern.

Demzufolge erließ die EFSA eine Einschränkung für den Einsatz von Thiamethoxam, Clothianidin und Imidacloprid. In einigen europäischen Ländern ist die Verwendung von Neonicotinoiden limitiert oder sogar verboten.

Um die Wirkung dieser Verbindungen auf Bienen und die Kontamination von Pollen und Honig besser zu untersuchen, bedarf es eines hochempfindlichen Analyseverfahrens. Zu diesem Zweck wurde eine UHPLC-MS/MS-

Neonicotinoide sind eine Gruppe von Insektiziden, die häufig zum Schutz von Getreide, Raps, Sojabohnen, Obst und Gemüse auf landwirtschaftlichen Anbauflächen eingesetzt werden. Diese Insektizide wirken auf das Zentralnervensystem von Insekten, führen zu Lähmungen und schließlich zum Tod. Die systemische Wirkung dieser Substanzen mit einer hohen Wirksamkeit gegen saugende Insekten und die sehr lange Wirkungsdauer haben sie weltweit zu beliebten Pflanzenschutzmitteln gemacht. Das erste kommerzielle Neonicotinoid, Imidacloprid, wurde von Shinzo Kagabu (Bayer Crop Science, Japan) hergestellt. Zurzeit gibt es etwa zehn als Neonicotinoide klassifizierte Moleküle (siehe dazu Tabelle 1).

Mittlerweile ist der Einsatz dieser Verbindungen umstritten, da sie im Verdacht stehen, eine Ursache für die Colony Collapse Disorder (CCD = Bienenvölkollaps) zu sein, eine bestimmte Form des

Bienensterbens bei Honigbienen. Da die Bestäubung durch Honigbienen für die Landwirtschaft von entscheidender Bedeutung ist, wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, um die Auswirkung von Neonicotinoiden auf die Gesundheit von Bienen einzuschätzen.



Abbildung 1: UHPLC-MS/MS-System

Acetamiprid	Commercialized by Scotts & Bayer Cropsciences
Clothianidin	Commercialized by Bayer Cropsciences
Imidacloprid	Commercialized by Bayer
Thiacloprid	Commercialized by Bayer
Thiamethoxam	Commercialized by Syngenta
Dinotefuran	Commercialized by Mitsui Chemicals
Nitenpyram	Commercialized by Jiangsu Sword Agrochemicals

Tabelle 1: Liste der kommerziellen Neonicotinoide

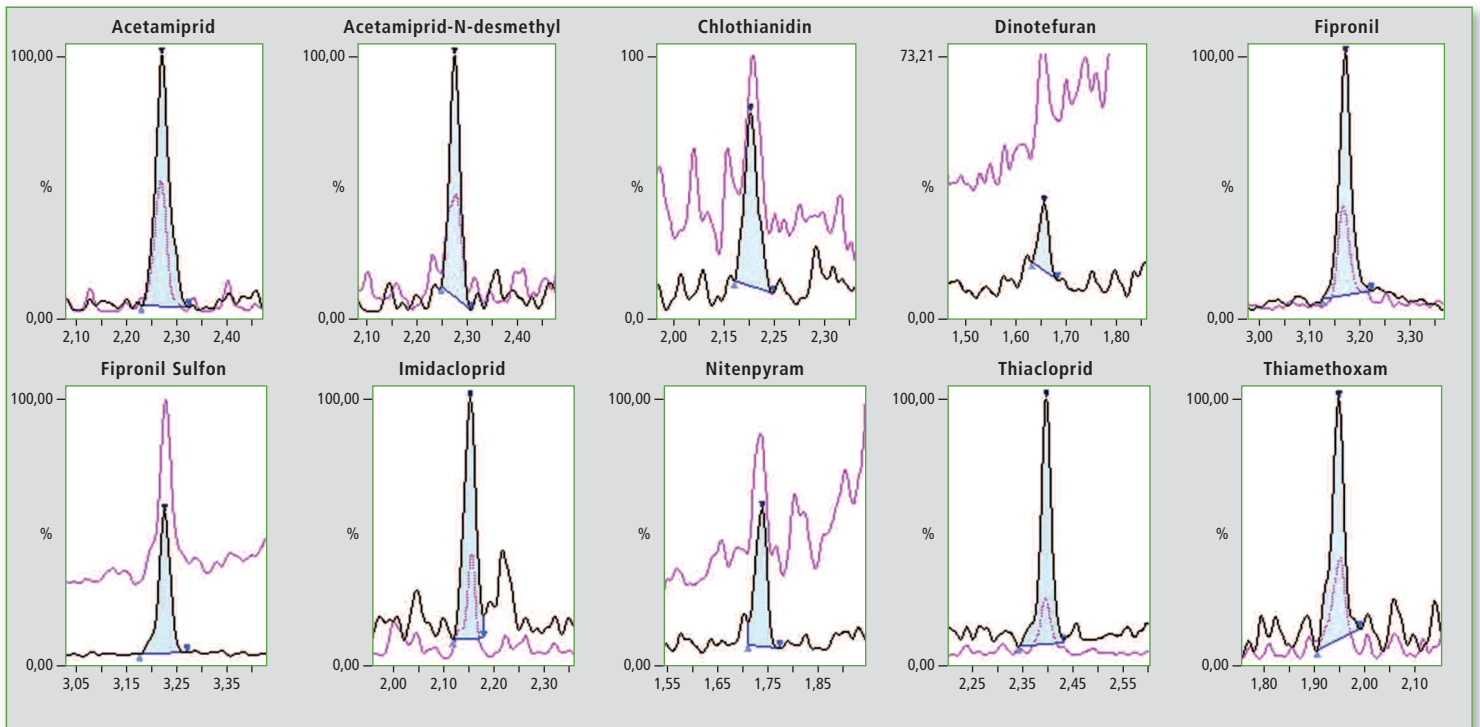


Abbildung 2: Massenspektren (Quantifier und Qualifier) der Zielsubstanzen an ihrer unteren Quantifizierungsgrenze

Analyse entwickelt, welche zusätzlich die bekannte und ebenfalls umstrittene Verbindung Fipronil einschloss. Fipronil gehört als Breitband-Insektizid chemisch zur Familie der Phenylpyrazole und führt auf ähnliche Weise wie die Neonicotinoide zu Störungen im Zentralnervensystem von Insekten.

Materialien und Methoden

Standards und Reagenzien

Alle Analysestandards wie auch die internen Standards Thiamethoxam-d3, Imidacloprid-d4 und

Chlothianidin-d3 wurden von Sigma-Aldrich bezogen. Die verwendeten Lösungsmittel sowie die mobile Phase und deren Additive wurden in LC-MS-Qualität (Biosolve) eingesetzt.

Probenaufbereitung

Die Extraktion der Proben wurde mit der QuEChERS-Methode (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe = schnell, einfach, billig, stabil und sicher) und einem zusätzlichen dispersiven Festphasenextraktionsschritt (dispersive Solid Phase Extraction =

Parameter	Wert
System	Nexera X2
Säule	ACE Super C18 100 x 2,1 mm 2 µm
Säulentemperatur	30 °C
Mobile Phase	A: Wasser + 0,05 % Ammoniak B: Methanol + 0,05 % Ammoniak
Flussrate	0,6 ml/min
Gradient	5 % B bis 100 % B in 3 min. 100 % B bis 5 % in 0,1 min. Gesamtzeit 6 Minuten
Injektionsvolumen	1 µl (POISE mode mit 10 µl Wasser)

Tabelle 2: UHPLC-Parameter

dSPE) durchgeführt. 5 g Honig (± 1 %) wurden in ein 50 ml-Polypropylenröhrchen eingewogen. 5 µl der internen Standardlösung mit einer Konzentration von 5 µg/ml jedes Analyten in Acetonitril, wurden dem Honig zugegeben und für zehn Minuten getrocknet. Nach Zugabe von 10 ml ultra-reinen Wassers wurden die Proben durch einminütiges Vortexen (Wirbelmischen) homogenisiert. Danach wurden 10 ml Acetonitril hinzugefügt, gefolgt von einminütigem Vortexen.

Eine Salzmischung (4 g MgSO₄, 1 g Natriumcitrat, 0,5 g Natriumcitrat-Sesquihydrat, 1 g NaCl, Biotage Q0020-15V) wurde den Proben hinzugefügt. Nach manuellem Schütteln wurden die Proben mit 3000 g für fünf Minuten bei 10 °C zentrifugiert.

Der Überstand (6 ml) wurde in ein mit 1200 mg MgSO₄, 400 mg PSA und 400 mg C¹⁸ (Biotage Q0050-15V) gefülltes 15 ml-Röhrchen überführt. Nach 5-minütiger Zentrifugation mit 3.000 g bei 10 °C wurde der Überstand zur Analyse in ein inertes Glasvial gegeben (Shimadzu LabTotal 227-34001-01).

UHPLC-MS/MS-Bedingungen

Die Analyse wurde mit einem Nexera X2 UHPLC-System durchgeführt, gekoppelt mit einem LCMS-8060 Triple-Quadrupol-Massenspektrometer, mit beheizter ESI-Ionenquelle für positive und negative Ionisation (Abbildung 1, Seite 2).

Die Zusammensetzung der mobilen Phase wurde optimiert, ▶

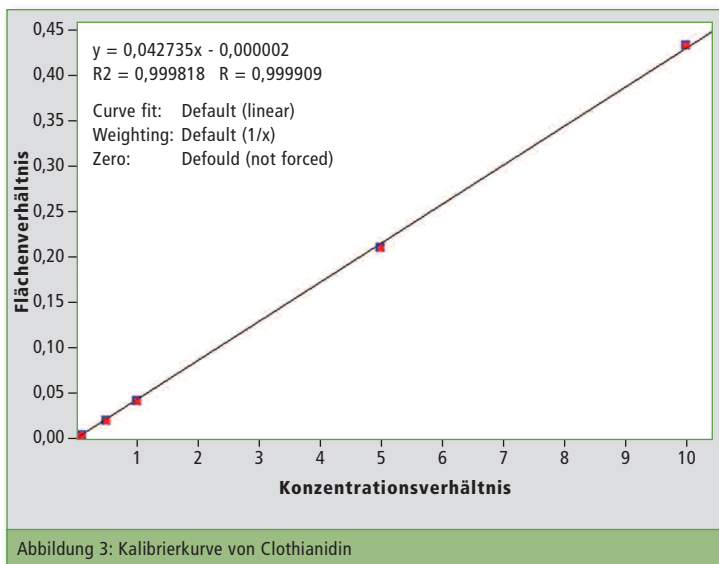


Abbildung 3: Kalibrierkurve von Clothianidin

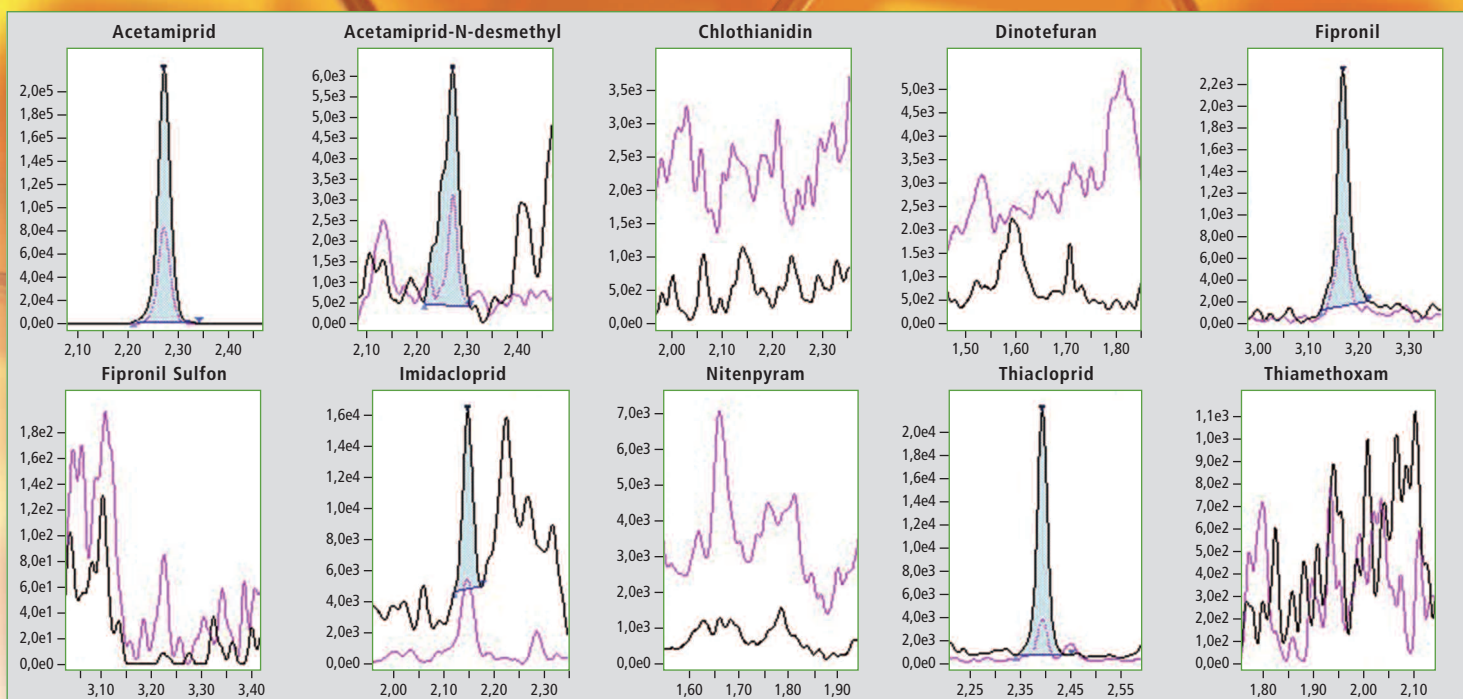


Abbildung 4: Massenspektren (Quantifier and Qualifier) der Zielsubstanzen in einer Honigprobe (Pyrenäen)

Parameter	Wert																																																																						
System	LCMS-8060																																																																						
Ionisierungs-Modus	Positive HESI																																																																						
Datenaufnahme-Modus	MRM																																																																						
MRM Übergänge	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Name</th> <th>MRM Quantität</th> <th>MRM Qualität</th> <th>ISTD Gruppe</th> <th>Polarität</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Acetamidrid</td> <td>223,1 > 126,0</td> <td>223,1 > 56,1</td> <td>2</td> <td>+</td> </tr> <tr> <td>Acetamidrid-N-desmethyl</td> <td>209,1 > 126,0</td> <td>211,1 > 128,0</td> <td>2</td> <td>+</td> </tr> <tr> <td>Clothianidin</td> <td>250,1 > 169,1</td> <td>250,1 > 132</td> <td>3</td> <td>+</td> </tr> <tr> <td>Dinotefuran</td> <td>203,0 > 114,0</td> <td>203,0 > 87,0</td> <td>1</td> <td>+</td> </tr> <tr> <td>Fipronil</td> <td>435,0 > 330,0</td> <td>435,0 > 250,0</td> <td>3</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Fipronil sulfone</td> <td>451,0 > 415,0</td> <td>451,0 > 282,0</td> <td>3</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Imidacloprid</td> <td>256,1 > 175,1</td> <td>258,1 > 211,1</td> <td>2</td> <td>+</td> </tr> <tr> <td>Nitenpyram</td> <td>271,0 > 126,0</td> <td>271,0 > 225,0</td> <td>3</td> <td>+</td> </tr> <tr> <td>Thiacloprid</td> <td>253,1 > 126,0</td> <td>253,1 > 90,1</td> <td>1</td> <td>+</td> </tr> <tr> <td>Thiamethoxam</td> <td>292,1 > 211,1</td> <td>292,1 > 181,1</td> <td>1</td> <td>+</td> </tr> <tr> <td>Thiamethoxam-D3</td> <td>295,1 > 214,05</td> <td>—</td> <td>1</td> <td>+</td> </tr> <tr> <td>Imidacloprid-D4</td> <td>260,1 > 179,1</td> <td>—</td> <td>2</td> <td>+</td> </tr> <tr> <td>Clothianidin-D3</td> <td>253,1 > 132,05</td> <td>—</td> <td>3</td> <td>+</td> </tr> </tbody> </table>	Name	MRM Quantität	MRM Qualität	ISTD Gruppe	Polarität	Acetamidrid	223,1 > 126,0	223,1 > 56,1	2	+	Acetamidrid-N-desmethyl	209,1 > 126,0	211,1 > 128,0	2	+	Clothianidin	250,1 > 169,1	250,1 > 132	3	+	Dinotefuran	203,0 > 114,0	203,0 > 87,0	1	+	Fipronil	435,0 > 330,0	435,0 > 250,0	3	-	Fipronil sulfone	451,0 > 415,0	451,0 > 282,0	3	-	Imidacloprid	256,1 > 175,1	258,1 > 211,1	2	+	Nitenpyram	271,0 > 126,0	271,0 > 225,0	3	+	Thiacloprid	253,1 > 126,0	253,1 > 90,1	1	+	Thiamethoxam	292,1 > 211,1	292,1 > 181,1	1	+	Thiamethoxam-D3	295,1 > 214,05	—	1	+	Imidacloprid-D4	260,1 > 179,1	—	2	+	Clothianidin-D3	253,1 > 132,05	—	3	+
	Name	MRM Quantität	MRM Qualität	ISTD Gruppe	Polarität																																																																		
	Acetamidrid	223,1 > 126,0	223,1 > 56,1	2	+																																																																		
	Acetamidrid-N-desmethyl	209,1 > 126,0	211,1 > 128,0	2	+																																																																		
	Clothianidin	250,1 > 169,1	250,1 > 132	3	+																																																																		
	Dinotefuran	203,0 > 114,0	203,0 > 87,0	1	+																																																																		
	Fipronil	435,0 > 330,0	435,0 > 250,0	3	-																																																																		
	Fipronil sulfone	451,0 > 415,0	451,0 > 282,0	3	-																																																																		
	Imidacloprid	256,1 > 175,1	258,1 > 211,1	2	+																																																																		
	Nitenpyram	271,0 > 126,0	271,0 > 225,0	3	+																																																																		
	Thiacloprid	253,1 > 126,0	253,1 > 90,1	1	+																																																																		
	Thiamethoxam	292,1 > 211,1	292,1 > 181,1	1	+																																																																		
	Thiamethoxam-D3	295,1 > 214,05	—	1	+																																																																		
Imidacloprid-D4	260,1 > 179,1	—	2	+																																																																			
Clothianidin-D3	253,1 > 132,05	—	3	+																																																																			
Dwell-Zeit	7 bis 16 ms abhängig von der Anzahl der gleichzeitigen Übergänge um sicherzustellen, dass 30 Punkte pro Peak vorhanden sind (max. Gesamtzeit 115 ms).																																																																						
Pausenzeit	1 msec.																																																																						
Quadrupol-Auflösung	Q1: Unit Q3: Unit																																																																						
Temperatur	HESI: 400 °C DL: 200 °C Heizblock: 400 °C																																																																						
Gasfluss	Interface: 10 l/min Zerstäuber: 3 l/min Trocknen: 5 l/min																																																																						

Tabelle 3: MS-Parameter

um die höchste Empfindlichkeit zu erzielen. Die Parameter der Ionquelle (Gasströme, Temperaturen) wurden ebenfalls mithilfe der Interface Setting Support Software (Shimadzu Corp.) optimiert.

Ergebnisse

Kalibrierung

Die Kalibrierkurven wurden mit Acetonitril angesetzt, um Endkonzentrationen von 2,5 µg/ml (2,5 fg

auf der Säule) bis 5 ng/ml zu erhalten. Diese Konzentrationen entsprechen im Honig jeweils 5 ppt bzw. 10 ppb. Abbildung 3 (Seite 3) zeigt eine typische Eichkurve.

Wiederfindungsraten

Ein Blütenhonig aus dem örtlichen Supermarkt wurde einmal mit und einmal ohne Zugabe von 50 ppt Standardlösung extrahiert. Ein Blindextrakt (ohne Honig) wurde hergestellt, um Verluste oder un-

spezifische Interaktionen abzuschätzen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Alle berechneten Wiederfindungsraten lagen innerhalb der zulässigen Werte von 70 - 120 % nach EU SANTE/11945/2015.

Analyse der Realproben

Neun Honigproben, die im örtlichen Supermarkt gekauft wurden oder als Rohmaterial in Kosmetika

(Orangenhonig) verwendet werden, wurden als Unbekannte untersucht. Alle getesteten Honigsorten wiesen Konzentrationen auf, die weit unterhalb des maximal erlaubten Rückstandsgrenzwerts lagen. Aber dank der erreichten sehr hohen Empfindlichkeit konnten sogar niedrige Neonicotinoid-Konzentrationen quantifiziert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 wiedergegeben. Die typische Messung einer realen Honigprobe zeigt Abbildung 4.

Standard (ng/g)	Genauigkeit (%)
0,005	110
0,010	96,0
0,050	100
0,100	98,4
0,500	97,0
1,000	99,0
5,000	98,4
10,000	101

Tabelle 4: Konzentrationen der Kalibrations- und Genauigkeitsmessungen

Stabilität

Eine Thymianhonigprobe ohne nachweisbare Konzentration der Zielsubstanzen wurde vor der Extraktion mit je 50 ng/kg aller Analyten gespickt. Das erhaltene Extrakt wurde anschließend 150-mal nacheinander in das System injiziert.

Die in Abbildung 5 dargestellten Ergebnisse zeigen eine ausgezeichnete Signalstabilität, sogar bei diesen niedrigen Konzentrationen. Dies verdeutlicht, dass sich dank der Robustheit der Ionenquelle eine herausragende Empfindlichkeit aufrechterhalten lässt, selbst über lange Analysesequenzen mit Realproben.

Zusammenfassung

Es wurde eine Methode zur höchstempfindlichen Untersuchung von Honig entwickelt, die die interessantesten Neonicotinoide einschließlich Fipronil ab-

deckt. Die Probenaufbereitung war einfach und lieferte ausgezeichnete Wiederfindungsraten, unabhängig von der Honigsorte. Durch den verwendeten Injektionsmodus (POISE mode) konnte die Anwendung mühsamer Probenvorbereitungsschritte vermieden werden.

Die erreichte hohe Empfindlichkeit ermöglichte die Untersuchung von Realproben mit sehr niedrigen Insektizidkonzentrationen weit unterhalb des festgelegten Rückstandsgrenzwerts. Die vorgestellte Analysemethode dient als höchst effizientes Werkzeug einem besseren Verständnis der Einflüsse von Neonicotinoiden auf Bienenvölker.

Verbindung	Wiederfindungsrate	Verbindung	Wiederfindungsrate
Acetamidrid	78,8 %	Fipronil Sulfon	74,2 %
Acetamidrid-N-desmethyl	93,4 %	Imidacloprid	83,2 %
Chlothianidin	70,6 %	Nitenpyram	87,0 %
Dinotefuran	76,5 %	Thiacloprid	82,2 %
Fipronil	78,1 %	Thiamethoxam	75,6 %

Tabelle 5: Gemessene Wiederfindungsraten im Honig

Verbindung	LOQ (µg/kg)	Verbindung	LOQ (µg/kg)
Acetamidrid	0,005	Fipronil Sulfon	0,001
Acetamidrid-N-desmethyl	0,005	Imidacloprid	0,020
Chlothianidin	0,020	Nitenpyram	0,020
Dinotefuran	0,010	Thiacloprid	0,005
Fipronil	0,001	Thiamethoxam	0,005

Tabelle 6: Quantifizierungsgrenzen im Honig

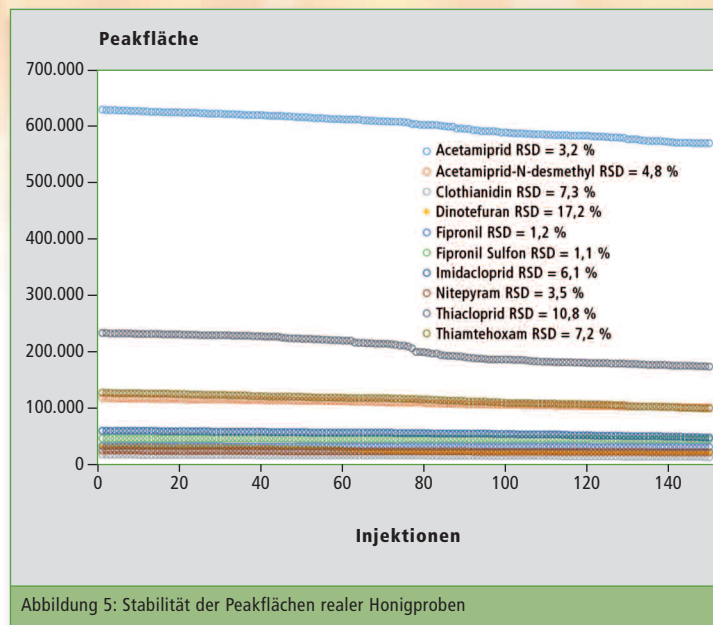


Abbildung 5: Stabilität der Peakflächen realer Honigproben

Literatur

Application note C140: Ultra-Sensitive and Rapid Assay of Neonicotinoids, Fipronil and Some Metabolites in Honey by UHPLC-MS/MS [LCMS-8060]

EU SANTE/11945/2015: Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residue analysis in food and feed. https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_11945.pdf

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:

- Application: Ultra-Sensitive and Rapid Assay of Neonicotinoids Fipronil and Some Metabolites in Honey by UHPLC-MSMS



Honig	Acetamidrid	Clothianidin	Imidacloprid	Thiacloprid	Thiamethoxam
Provence (cremig)	—	—	0,20	—	0,010
Italien (cremig)	0,15	—	0,17	—	—
Pyrenäen (flüssig)	0,38	—	0,043	0,020	—
Französisch-spanisch (cremig)	0,27	—	0,047	0,020	—
Thymian (flüssig)	—	—	—	—	—
Zitronenbaum (cremig)	1,7	—	0,15	0,033	—
Orangenbaum (flüssig)	1,2	—	0,62	—	—
Flowers (cremig)	0,14	—	0,055	0,39	—
Blüten (flüssig)	0,34	—	0,11	0,010	—

Honig	Dinotefuran	Nitenpyram	Acetamidrid-N-desmethyl	Fipronil	Fipronil Sulfon
Provence (cremig)	—	0,052	0,005	—	—
Italien (cremig)	—	0,040	—	—	—
Pyrenäen (flüssig)	—	—	0,015	0,004	—
Französisch-spanisch (cremig)	—	0,032	—	—	—
Thymian (flüssig)	—	—	—	—	—
Zitronenbaum (cremig)	—	—	0,020	—	—
Orange tree (flüssig)	—	0,024	0,018	—	—
Orangenbaum (cremig)	—	—	0,016	—	—
Blüten (flüssig)	—	—	0,006	—	—

Tabelle 7: Ergebnisse der Honigproben (Konzentrationen in µg/kg)



Bodenbelastungen auf den Grund gehen

Analyse von Pestizidrückständen in Böden durch superkritische Fluide



Durch intensive Landwirtschaft und dem damit verbundenen Pestizideinsatz finden sich Rückstände von Schädlingsbekämpfungsmitteln in unserem gesamten Ökosystem wieder. In den Jahren 2006 und 2007 wurden weltweit etwa 2,4 Megatonnen Pestizide eingesetzt, um Obst und Gemüse vor Insektenbefall und anderen Schädlingen zu schützen. Doch längst nicht alle Pflanzenschutzmittel wirken nur auf die anvisierten Schädlinge; oft genug sind auch unselektiv Nützlinge betroffen.

Gelangen resistente Insekten- und Pilzgifte über Luft und Wasser auch in die Nahrung von Mensch und Tier, entstehen weitere gesundheitliche Risiken. Sie reichen von einfachen Haut- und Augenreizungen bis hin zu Schäden am Nervensystem, hormonähnlichen



Bodenprobe mit Trocknungsmittel vermengen

In Extraktionsgefäß geben

Beladung des Rack-Changers

Abbildung 1: Probenvorbereitung für die SFE

Wirkungen oder gar möglichen Krebserkrankungen.

Der ökologische Fußabdruck des idealen Pestizids

Daher ist bei Entwicklung und behördlicher Zulassung neuer Pestizide deren ökologischer Fußabdruck in Form von Haltbarkeits- und Zersetzungsstudien bedeutend. Das ideale Pestizid soll möglichst selektiv und gezielt auf einzelne Schädlinge wirken und dabei

schnell und rückstandsfrei biologisch abbaubar sein. Da die Gruppe der Pestizide viele verschiedene Verbindungsklassen enthält, unterscheiden sie sich teilweise stark in ihrer chemischen Struktur und ihren Eigenschaften, was die Analytik dieser Verbindungen erschwert.

Für die Bestimmung von Pestizidrückständen in Böden ist darüber hinaus zunächst ein Extraktionsschritt notwendig. Klassischerweise erfolgt dieser Schritt durch

eine Flüssig-Flüssig-Extraktion. Diese ist jedoch oft zeitintensiv – auch durch die Verwendung spezieller Reagenzien und Laborgeräte.

Ein weiteres Problem ist oft die Gegenwart von Metallionen oder anderen ionischen Verbindungen, die die Analyse kontaminieren, sowie die Empfindlichkeit mancher Pestizide gegenüber äußeren Einflüssen wie Oxidation, exothermen Reaktionen oder anderen Effekten, die während der Flüssig-Flüssig-Extraktion zur teilweisen Zersetzung der Analyten führen können.

Superkritische Fluide zur automatisierten Extraktion von Pestiziden aus Böden

Um diese Probleme zu vermeiden, bietet die Extraktion mittels über-

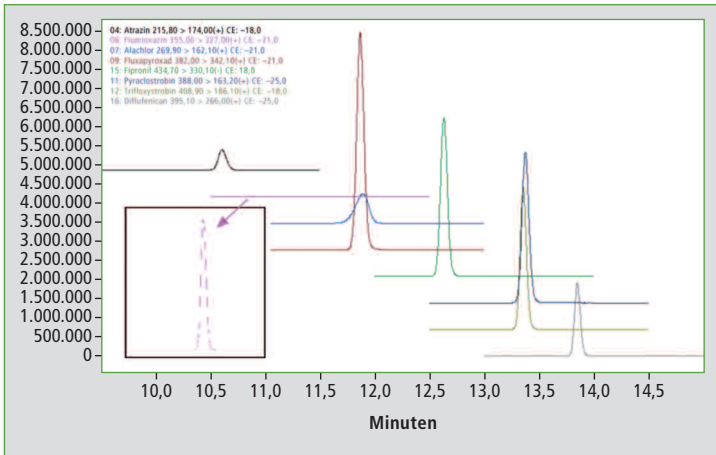


Abbildung 2: MRM-Chromatogramme der extrahierten Pestizide

kritischem Kohlendioxid (CO₂) eine schonende Alternative zur klassischen Flüssig-Flüssig-Extraktion. Überkritische Fluide vereinigen die Charakteristika von Gasen und Flüssigkeiten:

Sie haben eine niedrige Viskosität und diffundieren leicht – ähnlich den Gasen; sie sind aber auch gut löslich – ähnlich den Flüssigkeiten. Unter diesen Fluiden wird CO₂ am häufigsten für chromatographische Zwecke verwendet, da es neben seiner geeigneten physikochemischen Eigenschaften und einfachen Verfügbarkeit sehr inert, nicht toxisch und kostengünstig ist.

Die Extraktion mit überkritischem CO₂ (supercritical fluid extraction, SFE) vereint daher die guten Lösungseigenschaften der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit den exzellenten Diffusionseigenschaften von Gasen, sodass die zu extrahierende Probe optimal durchdrungen wird und die Analyten effizient extrahiert werden können. Durch die Verwendung des Kohlendioxids kann zusätzlich auf den Einsatz großer Mengen organi-

scher Lösungsmittel verzichtet werden, sodass der Lösungsmittelabfall vermindert wird.

Extraktion der Pestizide ohne aufwendige Probenvorbereitung

Für die Extraktion der Pestizide wurde das Nexera UC SFE System verwendet. Die analytischen Bedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Im Gegensatz zur Flüssig-Flüssig-Extraktion ist hierbei keine aufwendige Probenvorbereitung notwendig, sondern lediglich die Zugabe eines Trocknungsmittels, um Restfeuchtigkeit zu binden. Ein typischer Arbeitsablauf der Probenvorbereitung ist in Abbildung 1 dargestellt.

Durch den Autosampler mit Rack Changer können zudem bis zu 48 Proben vorbereitet und automatisiert abgearbeitet werden. Dadurch wird die Analyse nicht nur zeiteffizienter und kann auch über Nacht oder über das Wochenende durchgeführt werden, sondern es werden zusätzlich auch menschliche Fehler während der Probenvorbereitungsschritte minimiert.

System	Nexera UC SFE System
Extraktionsmittel	A: CO ₂ B: Methanol
Flussrate	5 ml/min
Extraktion	4 min (Statisch → dynamisch)
Extraktionstemperatur	40 °C
Rückdruck	150 bar
Trapping Säule	Shim-pack VP-ODS (50 mm x 4,6 mm, 5 µm)
Säulentemperatur	40 °C
Elutionsmittel	Acetonitril/Hexan 50/50 2 ml/min, für 2 min

Tabelle 1: Analytische Bedingungen für die Extraktion

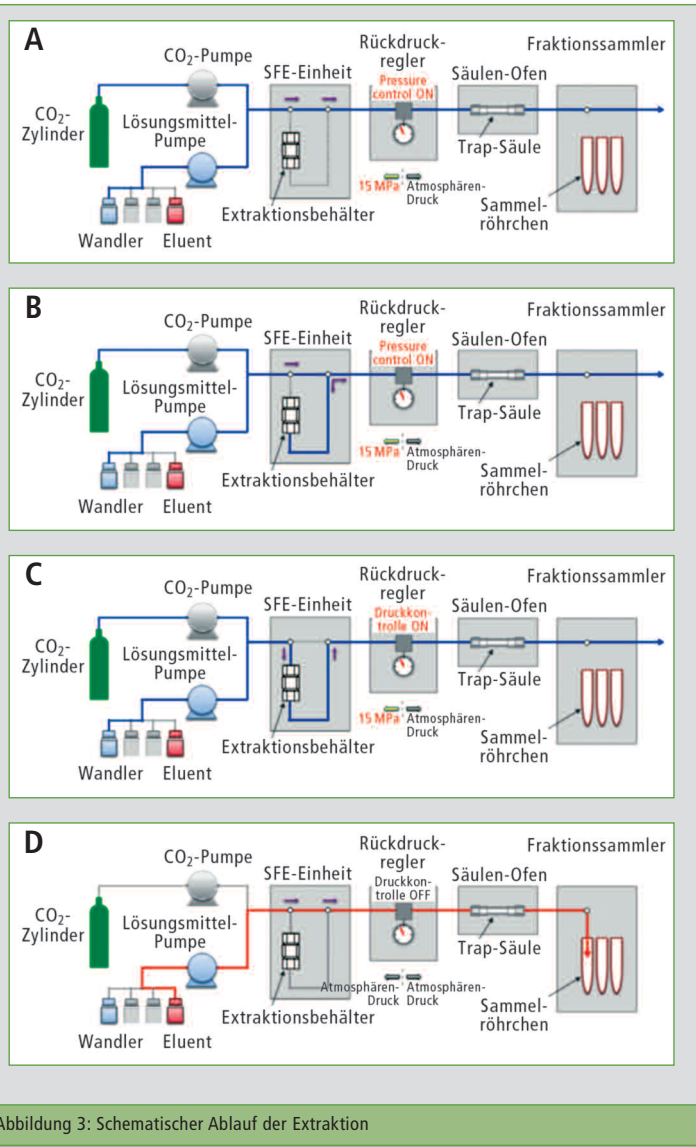


Abbildung 3: Schematischer Ablauf der Extraktion

Für die eigentliche Extraktion können die Gefäße auf bis zu 80 °C aufgeheizt werden. Währenddessen kann die Trapping-Säule gespült und equilibriert werden (Abbildung 3A). Mittels überkritischem Kohlendioxid und der optionalen Zugabe von organischen Modifiern werden die Analyten aus der Probe extrahiert und auf einer Trapping-Säule zurückgehalten (B). Wenn nötig, können weitere Spülschritte zur Aufreinigung des Extrakts auf der Säule erfolgen (C). Anschließend wird der Extrakt durch einen Eluenten wieder freigesetzt und im Fraktionssammler aufgefangen (D). Durch die Verwendung der Trapping-Säule sind auch mehrfache Extraktionsschritte möglich, ohne die Probe unnötig zu verdünnen, da die Freisetzung erst im Anschluss durch die Zugabe des Eluenten erfolgt.

Fazit

Die Extraktion der Pestizide mit der Nexera UC zeigt, dass auf eine aufwendige Probenvorbereitung verzichtet werden kann. Der Einsatz von überkritischem Kohlendioxid sorgt für eine effiziente Extraktion und vermeidet zudem den Einsatz großer Mengen organischer Lösungsmittel. Probengeber und Rack Changer automatisieren die Analyse; ihr Einsatz schließt den Einfluss menschlicher Fehler aus. Somit bietet die Nexera UC eine einfache und schnelle Methode für die Probenvorbereitung zur Rückstandsanalytik, um Bodenproben sicher auf Pestizidbelastungen untersuchen zu können.



Neues Verfahren zur Formaldehyd-Bestimmung

Vollautomatisierte Analyse mit Barriere-Ionisations-Discharge-Detektor

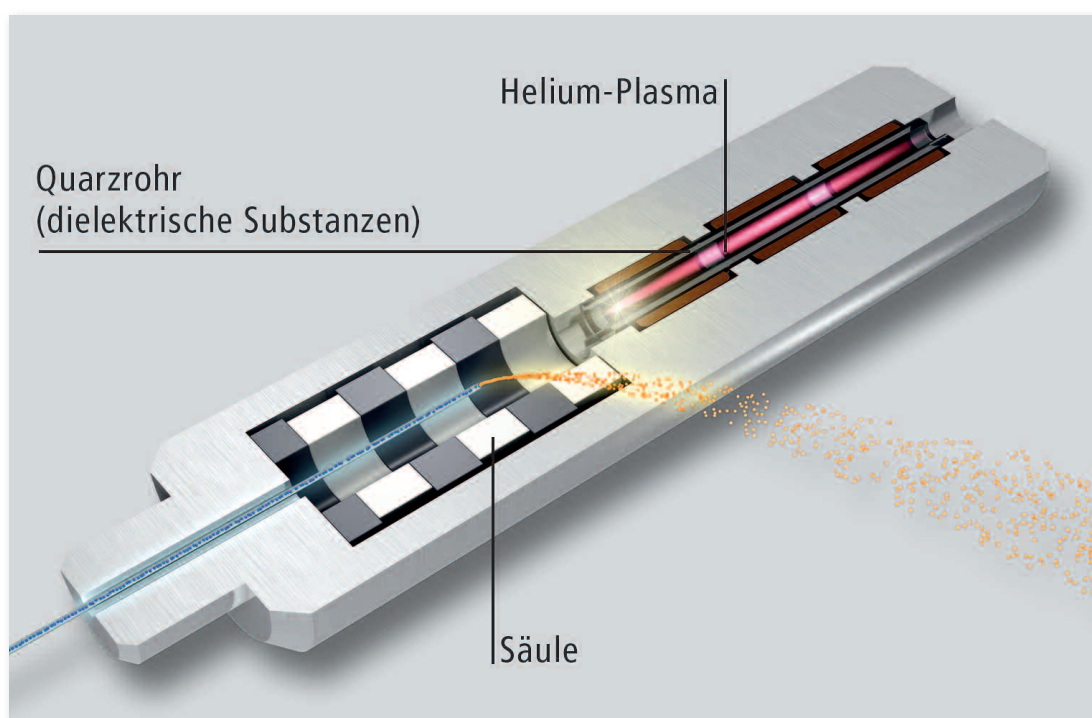


Abbildung 1: Schematische Darstellung des BID-Detektors. Im oberen Bereich (rot dargestellt) wird ein Heliumplasma erzeugt. Die dabei emittierten Photonen ionisieren die Probe (unterer Bereich). Die Probe kann den Plasmabereich durch das interne Strömungsmanagement nicht erreichen/kontaminieren und strömt seitlich aus.

Das in diesem Artikel vorgestellte vollautomatisierte Verfahren beruht auf einer Headspace-Probennahme mit anschließender gas-chromatographischer Trennung der Komponenten. Zur Detektion wird ein Heliumplasma verwendet, wodurch eine Nachweisgrenze von unter 0,2 mg/l erreicht wird.

Formaldehyd (chem. korrekt: Methanal) ist das kurzkettigste aller Aldehyde. Mit einer molaren Masse von 30,03 g/mol und einem Siedepunkt von -19 °C handelt es sich um ein Gas, das sehr gut in Wasser löslich ist. Ursprünglich wurde Formaldehyd hauptsächlich

als Konservierungsmittel eingesetzt. Als Bestandteil in Klebstoffen nahm die Verwendung in Holzwerkstoffen erheblich zu, zum Beispiel für Möbel und den Innenausbau. Seit Juni 2014 wird Formaldehyd in die Kategorie 1B nach CLP-Verordnung eingestuft. Das Gefährdungspotenzial wurde damit als „wahrscheinlich karzinogen beim Menschen“ eingestuft [1].

Formaldehyd ist heute eine weit verbreitete Chemikalie. Sie dient als Ausgangsstoff für verschiedene Polymere, wird Kleidungsstücken zugesetzt und fungiert in diversen Produkten als Konservierungsmittel.

Neues Verfahren ohne Derivatisierung

Aufgrund der Toxizität gibt es für alle Bereiche definierte Grenzwerte, die nicht überschritten werden sollen. Um diese zu kontrollieren, wurden verschiedene Verfahren etabliert. Das hier vorgestellte Verfahren kommt dabei ohne die sonst übliche Derivatisierung aus. Die Probe wird lediglich in ein Headspace-Gefäß überführt und luftdicht verschlossen. Im nächsten Schritt erfolgt eine Inkubation der Probe bei 80 °C für 20 min. Dabei stellt sich zwischen den Aldehydkonzentrationen in flüssiger und gasförmiger Phase ein Gleichgewicht gemäß dem Verteilungskoeffizienten ein. Der Autosampler entnimmt 1 ml der Gasphase und überführt das Volumen auf die gas-chromatographische Trennsäule.

Entscheidend für die Quantifizierung des Formaldehyds ist eine vollständige Abtrennung von Luft und Wasser.

Neben Formaldehyd können mit dem Verfahren auch andere Analyten in einem Schritt gemessen werden, wie etwa länger-kettige Aldehyde (hier gezeigt bis zum Butyraldehyd). Die Detektion erfolgt über einen Barriere-Ionisations-Discharge-Detektor (BID) von Shimadzu (Abbildung 1).

Der BID arbeitet mit einem Heliumplasma, durch das die Probe ionisiert wird. Die Energie der Ionisierung ist dabei so hoch (17,7 eV), dass praktisch jede Substanz detektiert und der Detektor als universell bezeichnet werden

kann (Ausnahme: Helium und Neon).

Robuster, wartungsfreier Detektor

Zwei neue Techniken machen diesen Detektor extrem robust und wartungsfrei. Zum einen wird das Heliumplasma durch eine dielektrische Barriere von den Elektroden abgeschirmt, wodurch diese nicht vom Plasma angegriffen werden. Zum anderen ist der Plasmabereich durch das Strömungsmanagement strikt vom Ionisierungsbereich getrennt (vergleiche Abbildung 1).

Das verhindert eine mögliche Kontamination des Plasmas durch die Probe. Um die Eignung des Detektors zum Formaldehydnachweis zu überprüfen, wurde ein Konzentrationsbereich von 0,5 - 50 ppm der Aldehyde in Wasser kalibriert.

Als Trennsäule diente eine 30 m Shimadzu Rt-U-Bond PLOT-Säule mit einem Innendurchmesser von 0,53 mm und eine Filmdicke von 20 µm. Einzelheiten der Messmethode sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Ergebnis

Das Ergebnis dieser Messungen ist als Chromatogramm dargestellt

(Abbildung 2). Die Messung dauert insgesamt etwa 15 min. Formaldehyd ist ausreichend vom Luft- und Wasser-Peak separiert – eine Grundvoraussetzung für die exakte Quantifizierung. Formaldehyd eluiert nach etwa 1,5 min. Das Detektionslimit dieser Methode beträgt für Formaldehyd 170 µg/l (ppb).

Die längerkettigen Aldehyde können aufgrund der besseren Detektor-Response mit deutlich höherer Empfindlichkeit nachgewiesen werden. Einzelheiten der statistischen Auswertung (Korrelationskoeffizient, relative Standardabweichung und MDL) für die einzelnen Komponenten können Tabelle 2 entnommen werden.

Die relative Standardabweichung ist mit 6,6 % bei einer Konzentration von 0,5 ppm für Formaldehyd etwas höher als für die anderen Komponenten. Das ist darauf zurückzuführen, dass es aufgrund der steten Hintergrundbelastung eine Herausforderung ist, eine formaldehydfreie Probe herzustellen. Andererseits ist Formaldehyd so flüchtig, dass die Probenpräparation ein kritischer Schritt ist, bei dem leicht Analyt verloren gehen kann. Als dritter Punkt spielt auch die Chromatographie eine Rolle.

Wie in Abbildung 2 (unten) gezeigt, sitzt der Formaldehyd-Peak

Instrumente	Tracera und HS-20
Inkubations-Temperatur	80 °C
Inkubations-Zeit	20 Minuten
Agitations-Stärke	3 (von 5)
Druck im Proben-Vial	90 kPa (relativ)
Proben-Temperatur	150 °C
Proben-Volumen	1 ml
Injektor-Temperatur	150 °C
Teilungsverhältnis	1 : 3
Gas- und Fluss-Geschwindigkeit	Helium 60 cm/sek
Zeit Ofen-Programm	15,25 min
Detektion	Helium Ionisation (BID)
Detektor-Temperatur	180 °C

Tabelle 1: Details der Instrumenten- und Methodenparameter

Komponente	R ²	RSD (bei 0,5 ppm)	MDL (ppm)
Formaldehyd	0,9992	6,6 %	0,17
Acetaldehyd	0,9998	1,5 %	0,02
Propionaldehyd	0,9997	1,3 %	0,03
Butylaldehyd	0,9988	2,3 %	0,05

Tabelle 2: Statistische Daten der Methode. Korrelationskoeffizient der Kalibration, relative Standardabweichung bei einer Konzentration von 0,5 ppm sowie berechnetes Detektionslimit der untersuchten Komponenten

auf dem auslaufenden Luft-Peak, was die Präzision der Flächenberechnung etwas verschlechtert.

Fazit

Die Methode ist hervorragend geeignet, um Formaldehyd sowie andere kurzkettige Aldehyde zu bestimmen, ohne dass weitere nennenswerte Schritte zur Probenvorbereitung erforderlich wären. Durch die Kombination des Headspace-Autosamplers HS-20 mit dem BID-Detektor sind alle Schritte vollautomatisiert, was die Analyse robust und einfach gestaltet.

Die Reproduzierbarkeit ist sehr gut, das Detektionslimit hervorragend.

Literatur

[1] Umweltbundesamt, <https://www.umweltbundesamt.de/themen/gesundheit/umwelteinfluesse-auf-den-menschen/chemische-stoffe/formaldehyd>

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

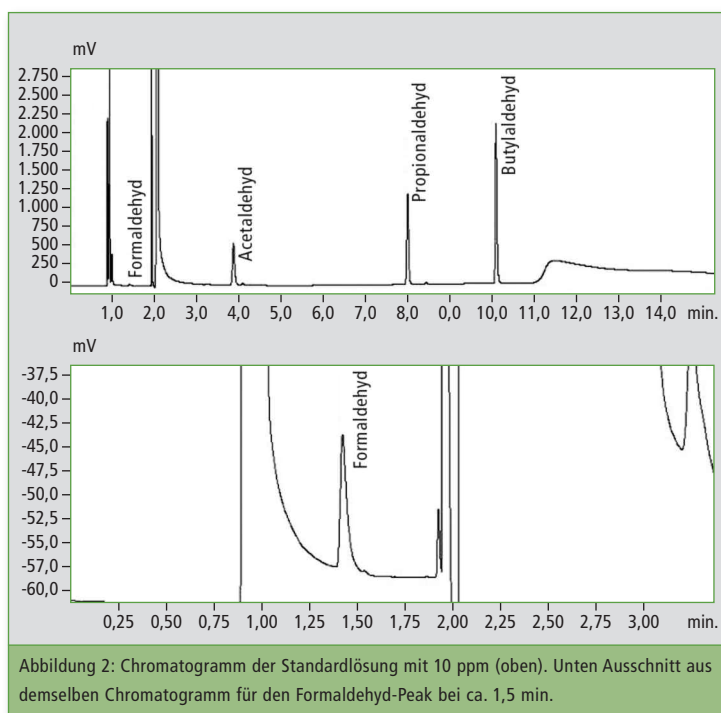
Redaktion
Uta Steeger
Telefon: +49 (0)203 76 87-410
Ralf Weber, Maximilian Schulze

Gestaltung und Produktion
m/e brand communication GmbH GWA
Düsseldorf

Auflage
Deutsch: 5.770 · Englisch: 4.510

© Copyright
Shimadzu Europa GmbH, Duisburg,
März 2017. Nachdruck, auch auszugsweise,
nur mit Genehmigung der Redaktion
gestattet.

Windows ist Warenzeichen der Microsoft Corporation. ©2017 Apple Inc. Alle Rechte vorbehalten. Apple, das Apple Logo, Mac und Mac OS sind Warenzeichen von Apple.





Wie zuverlässig sind additiv gefertigte Legierungen unter Ermüdungsbeanspruchung mit sehr hohen Lastspielzahlen?

Ultraschall-Ermüdungsprüfsysteme USF-2000 und USF-2000A



Abbildung 1: Ultraschall-Ermüdungsprüfsystem USF-2000 (in Standardkonfiguration) von Shimadzu

Selektives Laserschmelzen (Selective Laser Melting, SLM) ist ein Verfahren für die additive Fertigung, das in den letzten Jahren weiterentwickelt wurde. Da der Fertigungsprozess u.a. eine hohe Gestaltungsfreiheit bietet, wird er zur Generierung von Strukturen im Leichtbau angewendet. Es ist möglich, die Topologie zu optimieren und damit eine Neukonstruktion von Bauteilen bei erheblicher Gewichtsreduktion umzusetzen. Die geforderte Ermüdungsfestigkeit muss jedoch gewährleistet werden, bevor SLM-Bauteile vor dem Hintergrund von Sicherheit und Wirtschaftlichkeit in der Automobil- und Luftfahrtindustrie eingesetzt werden können.

Prozessbegleitende mikrostrukturbasierte Bewertung der Leistungsfähigkeit

Obwohl die Leistungsfähigkeit von SLM-Bauteilen unter quasi-statischer Beanspruchung gegeben ist, wird deren Ermüdungsfestigkeit aufgrund prozessbedingter Porosität stark reduziert. Selbst eine (Rest-) Porosität kleiner 0,4 % beeinflusst die Zuverlässigkeit unter Ermüdungsbeanspruchung gravierend [1,2].

Um ein Ermüdungsversagen von SLM-gefertigten Strukturen zu verhindern, muss eine prozessbegleitende mikrostrukturbasierte Charakterisierung der Leistungsfähigkeit durchgeführt werden.

Mit neuen Testmethoden basierend auf Ultraschallermüdung wurden Ausfälle bei sehr großen Lastspielzahlen (Very High Cycle Fatigue, VHCF) für Beanspruchungen unterhalb der sog. „Dauerfestigkeitsgrenze“ festgestellt [3,4]. Einige Legierungen mit kubisch-raumzentrierten (Body-Centered Cubic, BCC) und kubisch-flächenzentrierten (Face-Centered Cubic, FCC) Gittersystemen zeigen darüber hinaus im HCF- bis VHCF-Bereich eine Verschiebung der Rissinitiation von der Oberfläche ins Werkstoffvolumen [5].

Herstellung und HCF-Ermüdungseigenschaften von SLM-AISI12

Mit Hilfe eines kommerziellen SLM-Systems wurden in inerter Argongas-Umgebung Proben der Aluminiumlegierung AISI12 hergestellt. Quasi-statische Zugfestigkeitsprüfungen wurden gemäß ISO 6892-1:2009 durchgeführt. Die Bewertung des HCF-Ermüdungsverhaltens wurde in Laststeigerungs- und Einstufenversuchen mit der Frequenz 20 Hz vorgenommen.

Die Ergebnisse der Prozessoptimierung, die Zug- und HCF-Ermüdungseigenschaften sowie die Mess- und Prüfmethodik, mittels derer prozessinduzierte Schäden und deren Auswirkung auf die Eigenschaften bewertet wurde, sind in der Literatur [1,2,6] aufgeführt. Die Untersuchungen dienen als Grundlage zur Bestimmung des Einflusses prozessinduzierter Defekte auf das VHCF-Ermüdungsverhalten bei sehr hohen Lastspielzahlen bis 1E9.

Neue Experimentalmethodik mit Ultraschallermüdung – Prüfsystem USF-2000

Die Untersuchungen zur Ermittlung der Ermüdungsfestigkeit im VHCF-Bereich wurden mit dem Ultraschall-Ermüdungsprüfsystem USF-2000 des Unternehmens Shimadzu bei der Frequenz 20 kHz und dem Lastverhältnis -1 durchgeführt, d.h. rein wechselnd (ohne Mittellast). Abbildung 1 zeigt eine Übersichtsaufnahme des Prüfsystems USF-2000.

Proben mit der in Abbildung 2 gezeigten Geometrie wurden am Gewindeende im Prüfsystem

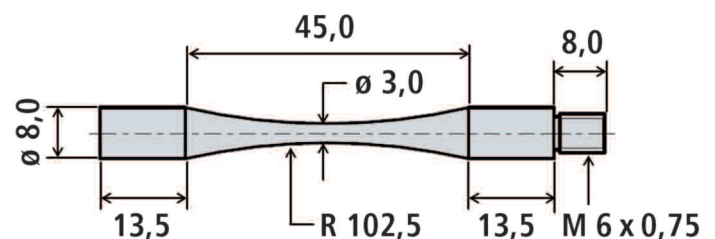


Abbildung 2: Probengeometrie für die Aluminiumlegierung AISI12

fixiert und sind am unteren Ende frei. Im Prüfsystem schwingt ein piezoelektrischer Kristall als Aktuator bei 20 kHz. Designgemäß führt dies zur maximalen Beanspruchung in der Probenmitte und maximalen Auslenkung am freien Probenende.

Um durch Verformung bei hoher Prüffrequenz induzierte Temperaturerhöhungen zu vermeiden, wurden die Proben mit einem geeigneten Impuls-Pause-Verhältnis geprüft und zusätzlich mit Druck-

poren auf. Die Reduzierung großer Poren ist auf den Entgasungsprozess in der Produktionskammer durch das Vorheizen zurückzuführen. Abbildung 4 repräsentiert Wöhlerkurven für beide AlSi12-Chargen im Bereich hoher bis sehr hoher Lastspielzahlen. Die Versuchsergebnisse verdeutlichen, dass ein Ermüdungsbruch im VHCF-Bereich für beide Chargen auftreten kann und dass die Ermüdungsfestigkeit von Proben mit BPH um ca. 45 % über der von Proben ohne BPH liegt.

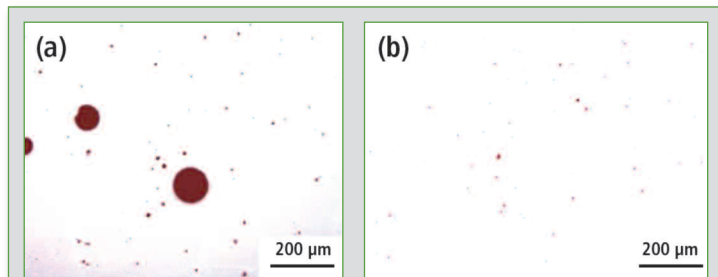


Abbildung 3: Mikrostrukturaufnahmen für AlSi12-Proben der Charge I ohne Base Plate Heating (BPH) (a) und der Charge II mit BPH (b)

luft gekühlt. Zur Bestimmung der Ermüdungsfestigkeit bei $1E9$ Lastwechseln kam das Treppenstufenverfahren zur Anwendung.

Versagt eine Probe, wird die Beanspruchung im nächsten Versuch abgesenkt. Wird die Grenzlastspielzahl erreicht, wird im nächsten Versuch die Beanspruchung gesteigert. Das Probenversagen wird im Prüfsystem anhand der Änderung der Resonanzfrequenz detektiert und der Versuch automatisch beendet.

Mikrostruktur und VHCF-Ermüdungseigenschaften von SLM-AlSi12

Zwei Chargen der Legierung AlSi12 wurden untersucht: Für Charge I wurde auf das Vorheizen der Bodenplatte (Base Plate Heating, BPH) im SLM-System verzichtet, wohingegen Proben der Charge II mit beheizter Bodenplatte bei 200 °C gefertigt wurden. Abbildung 3 zeigt Mikrostrukturaufnahmen der zwei Chargen.

Ein Unterschied im Porenanteil der Proben ohne und mit BPH ist deutlich zu erkennen, d.h. Proben mit BPH weisen keine großformatigen, ermüdungskritischen Gas-

Ergebnissen bei reiner Wechselbeanspruchung, d.h. beim Lastverhältnis -1, kann somit der Einfluss von statischen Mittelbeanspruchungen auf die VHCF-Ermüdungsfestigkeit für verschiedene Lastverhältnisse charakterisiert werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Entwicklungen bei Ultraschallschwingprüfsystemen erweitern den Stand der Technik bedeutend. Dies ermöglicht detaillierte Untersuchungen unter betriebsrelevanten Bedingungen und Lebensdauern vor dem Hintergrund von Sicherheit und Wirtschaftlichkeit. Damit existieren sehr leistungsfähige Werkzeuge, um u.a. die Wirkung von SLM-Verfahrensparametern auf das resultierende funktionale Leistungsvermögen in einem breiten Spektrum fundiert zu ermitteln.

Autoren

M.Sc. Shafaqat Siddique, Dipl.-Phys. Gerrit Frieling, Prof. Dr.-Ing. Frank Walther
Technische Universität Dortmund
Fachgebiet Werkstoffprüftechnik (WPT)
Baroper Str. 303, D-44227 Dortmund
www.wpt-info.de

Neue Experimentalmethodik mit Ultraschallermüdung und Mittellastaufbringung – Prüfsystem USF-2000A

Um die Ermüdungsfestigkeit im VHCF-Bereich unter gleichzeitig einwirkender Mittelbeanspruchung bestimmen zu können, steht das Ultraschall-Ermüdungsprüfsystem USF-2000A von Shimadzu zur Verfügung (Abbildung 5). Neben den vorstehenden

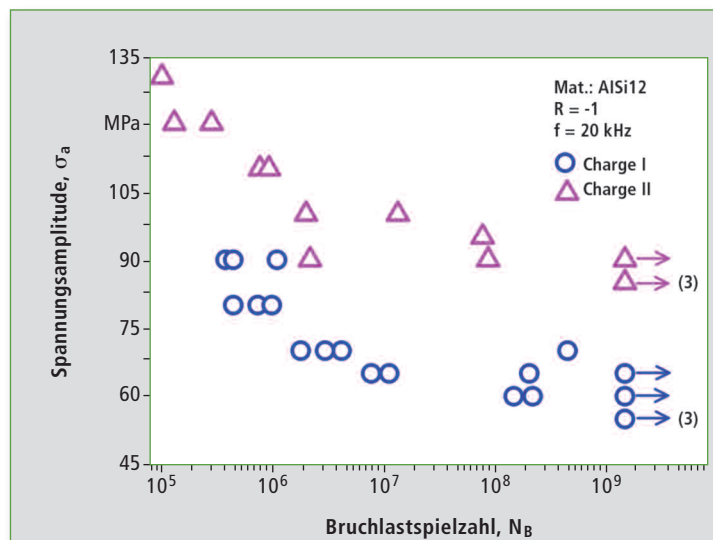


Abbildung 4: Wöhlerkurven für AlSi12-Proben der Charge I ohne BPH und der Charge II mit BPH



Abbildung 5: Ultraschall-Ermüdungsprüfsystem USF-2000A (mit Mittellastaufbringung)

Referenzen

- [1] Siddique, S.; Imran, M.; Walther, F.: Very high cycle fatigue and fatigue crack propagation behavior of selective laser melted AlSi12 alloy. *International Journal of Fatigue* 94 (2017) 246-254.
- [2] Siddique, S.; Walther, F.: Fatigue and fracture reliability of additively manufactured Al-4047 and Ti-6Al-4V alloys for automotive and aerospace applications. *Innovative Design and Development Practices in Aerospace and Automotive Engineering*, Eds.: R. P. Bajpai, U. Chandrasekhar, ISBN: 978-981-10-1770-4 (2016) 1925.
- [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.



Bunt verpackt – mit viel Know-how

Risiken bedruckter Lebensmittelverpackungen



Plastikverpackungen werden für alle Arten von Lebensmitteln eingesetzt, wobei gilt: Verpackung ist nicht gleich Verpackung. Die Anforderungen, die von Produzenten und Konsumenten an die Lebensmittelverpackung gestellt werden, sind vielfältig.

Der Hauptzweck der Verpackung besteht darin, die Lebensmittel vor schädlichen Umwelteinflüssen wie Licht, Sauerstoff und mikrobiellem Zerfall zu schützen um eine lange Haltbarkeit zu gewährleisten. Außerdem spielen auch Sicherheit, Transporteigenschaften und Recyclingfähigkeit eine große Rolle. Abgesehen davon dient die Verpackung jedoch auch als Werbefläche und soll für den Konsumenten ansprechend gestaltet und leicht handhabbar sein. Um den

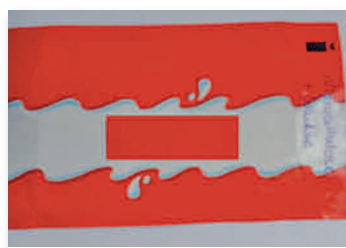


Abbildung 1: Bild der Probe Nr. 01

verschiedenen Ansprüchen gerecht zu werden, sind Verpackungsmaterialien für Lebensmittel zunehmend komplex aufgebaut. [1]

Identifizierung bedruckter Folien mittels FTIR-Spektroskopie

Der diesem Artikel vorausgegangene Artikel aus der Shimadzu News 3/2016 (Seite 6 - 9) beschäftigte sich mit der Untersuchung

transparenter, farbloser Kunststoffverpackungen, die in der Lebensmittelindustrie zum Einsatz kommen. In diesem Rahmen wurden 32 verschiedene Verpackungen unterschiedlicher Herkunft vorgestellt und mit der FTIR-Spektroskopie analysiert. Die eingesetzte Messtechnik ermöglichte eine zerstörungsfreie Untersuchung von Oberflächen bis zu 2 µm Schichtdicke.

Im Fokus der folgenden Betrachtungen steht die Untersuchung von Lebensmittelverpackungen und deren aufgedruckten Informationen. Darunter zählen zum Beispiel Firmenlogos, Produktinformationen und marketing-relevante Designs. Insgesamt wurden 50 Proben neu erfasst, unter denen zwei Kategorien von Verpackungen differenzierbar sind, die ver-

schiedene Arten von Informationen preisgeben:

1. Aufdrucke
2. Unterdrucke.

Analyse in zwei Schritten

Die Gruppe der Aufdrucke umfasst 15 der 50 erfassten Proben, also einen Anteil von 30 %. Sie sind dadurch charakterisiert, dass die aufgedruckte Information auf der obersten Polymerschicht aufliegt. Die Gruppe der Unterdrucke dominiert mit 35 von 50 Proben (70 %). Sie umfasst die Verpackungen, bei denen die aufgedruckte Information durch eine weitere Polymerschicht nach außen hin abgeschirmt ist.

Alle Proben wurden im ersten Schritt mit der FTIR-Spektroskopie auf deren Kunststoffzusammensetzung untersucht. Gemessen wurde die Absorption mit einer Diamant-ATR-Einheit im IRTracer. Die Methode beruht darauf, dass durch das Eindringen des IR-Strahls in die Probe die Intensität des reflektierten Lichtes gegenüber dem eingestrahnten abgeschwächt wird.

Im Anschluss daran wurden ausgewählte farbige Stellen > 1 cm mit dem EDX-8000P gezielt auf das Vorhandensein anorganischer Bestandteile untersucht, wie sie in Pigmenten und Füllstoffen häufig zum Einsatz kommen. Die energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse ermöglicht, die Elemente von Kohlenstoff bis Uran zu bestimmen und detektiert auch Konzentrationen im unteren ppm Bereich einwandfrei. Dabei erfolgt die Analyse wie bei der FTIR-Spektroskopie zerstörungsfrei und erfordert keine Probenvorbereitung.

Insgesamt wurden im Rahmen dieser Untersuchungen 199 IR-Spektren und 60 EDX-Spektren

aufgenommen. Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 1 für zehn ausgewählte Proben exemplarisch dargestellt.

Proben, deren Hauptkomponenten nicht eindeutig identifiziert werden konnten, sind als „unbekannt“ bezeichnet.

Eine exemplarische Probe im Detail

Im Folgenden wird die Probe Nr. 01 beispielhaft erläutert. Es handelt sich dabei um eine dreifarbig bedruckte Folie, die als Umverpackung für einen Schokoladenriegel dient. Mit dem IR-Tracer wurden Spektren der farbigen Stellen auf der Außenseite der Folie aufgenommen.

Die Spektren der Abbildungen 2 und 3 lassen darauf schließen, dass es sich bei der Außenseite der Folie um bedruckte Cellulosefasern handelt. Im Spektrum der rot bedruckten Fläche ist neben den Cellulosefasern auch Cellulosenitrat zu sehen. Dieses wird häufig als Bindemittel für flüssige Druckfarben verwendet, die zum Bedrucken von Verpackungsmaterialien eingesetzt werden. Demnach handelt es sich bei der roten Farbe um einen Aufdruck.

Im zweiten Schritt wird nun die EDX-Analyse genutzt, um Rückschlüsse auf die Elementzusammensetzung zu ziehen. Dabei werden zunächst der rote Bereich der Folie und dann die Unterseite der Folie untersucht. Wie in Abbildung 4 (Seite 14) zu erkennen ist, enthält die Folie keine signifikan-

Nr.	Probe	Innen	Aussen	Druck	Recycling-symbol	EDX (>10 ppm)
01	Schokoladenriegel	Cellulose, Acrylat	Nitrocellulose / Cellulose	Aufdruck	—	Si, Ti, S, Al, Fe
02	Fruchtgummi	PP	PP	Unterdruck	Symbol	Ti, Al, Si, P
03	Obst	PP	PP, PA	Aufdruck	—	Ti, Al, Si, P
04	Nüsse	PE	PET	Unterdruck	07 PET, Alu, PE	Al, Ti, Fe, S, Si
05	Zwieback	PP	PP	Unterdruck	—	Ca, Ti, Si, Al
06	Kaffee	PP	PP	Unterdruck	—	Ti, Al, Si, P, S
07	Kaffee	PP	PP	Unterdruck	—	Ti, Al, Si, P, S
08	Möhren	unbekannt	unbekannt	Unterdruck	kompostierbar	Ti, Si, Al
09	Crossaints	PE	PET	Unterdruck	07	Ti, Si, Al, S
10	Snickers	PP	PA	Unterdruck	—	Ti, Si, Al, P, S, K

Tabelle 1: Identifizierte Hauptpolymere zehn bedruckter Lebensmittelverpackungen und deren anorganische Bestandteile

ten Anteile an Metallen. Das bedeutet, dass es sich bei dem roten Farbstoff um eine organische Verbindung handelt.

Im Anschluss wird die Metallfolie auf der Innenseite von Probe Nr. 01 betrachtet. Dazu wird die Folie von der Schicht aufgeklebter Cellulosefasern separiert und getrennt analysiert. Da es sich bei dem Metall um das leichte Element Aluminium handelt, wird das Spektrum im Vakuum und mit einer Anregungsenergie von 15 kV aufgenommen. Auf diese Weise wird die Absorption von Röntgenfluoreszenzstrahlung durch die Luft verhindert und somit die Intensität des Aluminium-Signals erhöht.

Neben Aluminium finden sich jedoch auch größere Mengen an Eisen, die bei einer Anregungsenergie von 50 kV detektiert werden können.

Die Aluminiumfolie ist zusätzlich noch mit einer Polymerschicht behaftet, welche den Kontakt des

Aluminiums mit dem Schokoladenriegel verhindern soll, um die Kontamination der Schokolade zu vermeiden. Dies geht aus dem IR-Spektrum der abgetrennten Aluminiumfolie hervor. Es ist wichtig sicherzustellen, dass Lebensmittel nicht mit Aluminium kontaminiert werden, da dieses ein Gesundheitsrisiko darstellt (siehe Absatz: Gesundheitsrisiko durch Aluminium?).

Druckfarben und Verpackungsmaterial

Unter den 15 Proben mit Aufdruck enthalten neun Proben Cellulosenitrat. Die anderen Druckfarben enthalten zum Teil Acrylate, Polystyrolanteile oder andere noch nicht identifizierte Bestandteile. Abbildung 6 (Seite 14) gibt einen Überblick über die bedruckten Verpackungsmaterialien der 50 untersuchten Proben. Nicht erfasst sind die nicht identifizierten Bestandteile.

Polypropylen (PP) tritt unter den bedruckten Verpackungsmateri-

alien am häufigsten auf. In mehr als 50 % der Proben ist PP enthalten, während Polyethylen (PE) und PET (Polyethylenterephthalat) nur in jeweils ca. 20 % der Proben enthalten ist. Auffällig ist, dass Polyesterol (PS) nur einmal als bedruckte Verpackung erscheint. Von den 50 untersuchten Verpackungen setzen sich 17 Stück aus zwei oder mehr Hauptkomponenten zusammen, wobei zu beachten ist, dass hier nur die Oberflächen mit einer Schichtdicke von 2 µm berücksichtigt wurden.

Es ist nicht auszuschließen, dass sich durch eine Untersuchung des Querschnitts von Verpackungsfolien weitere Komponenten identifizieren lassen. Dieses bedeutet im Umkehrschluss, dass das Recycling von Kunststoffen durch die Komplexität der Verpackungsmaterialien zu einer echten Herausforderung wird. ♦

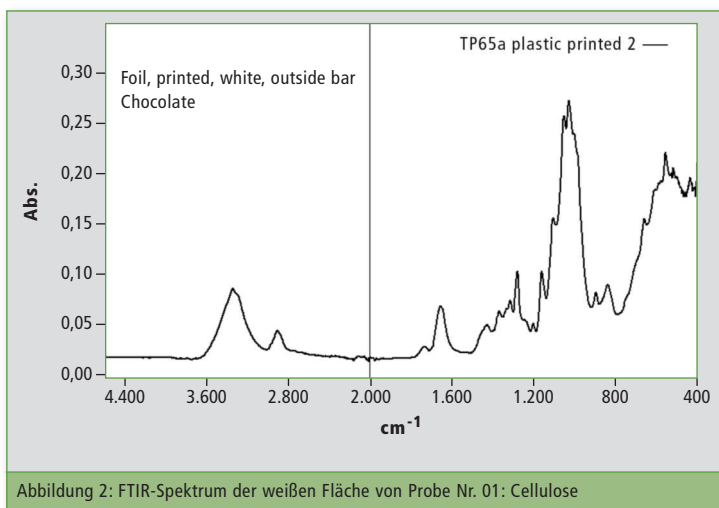


Abbildung 2: FTIR-Spektrum der weißen Fläche von Probe Nr. 01: Cellulose

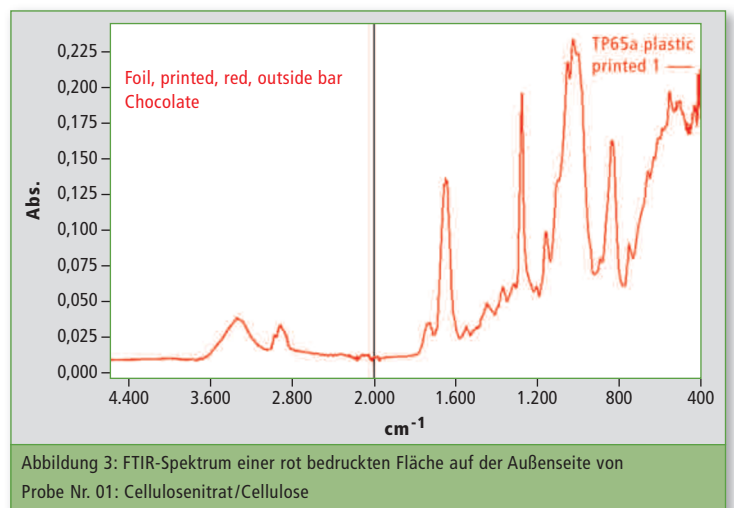


Abbildung 3: FTIR-Spektrum einer rot bedruckten Fläche auf der Außenseite von Probe Nr. 01: Cellulosenitrat/Cellulose

Risiken durch Druckfarben in Lebensmittelverpackungen

Druckfarben, mit denen Papp- und Plastikverpackungen von Lebensmitteln bedruckt sind, stehen schon seit längerem im Fokus der Untersuchungsämter, weil Schadstoffe aus den Druckfarben in die Lebensmittel gelangen können. Gemäß der entsprechenden Verordnung dürfen Lebensmittelbedarfsgegenstände keine Inhaltsstoffe oder Bestandteile in gesundheitsgefährdenden Mengen an Lebensmittel abgeben. Auch dürfen sie zu keiner unvermeidbaren Veränderung des Lebensmittels führen und keine geruchliche oder geschmackliche Beeinträchtigung bewirken. Lebensmittelbedarfsgegenstände sind deshalb unter Einhaltung dieser Anforderungen nach guter Herstellungspraxis herzustellen [3].

Schadstoffe in Lebensmitteln

In einer Vielzahl von Lebensmitteln werden heute Schadstoffe gefunden, die entlang der gesamten Herstellungs- und Handelskette in Lebensmittel eingetragen werden können. Mögliche Quellen sind in

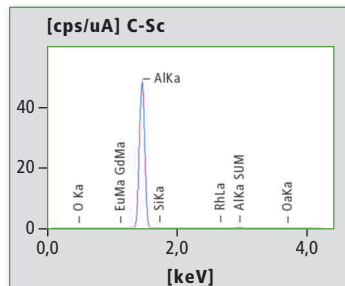


Abbildung 5: EDX-Spektrum der abgetrennten Aluminiumfolie von Probe Nr. 01 (Anregungsenergie 15 kV)

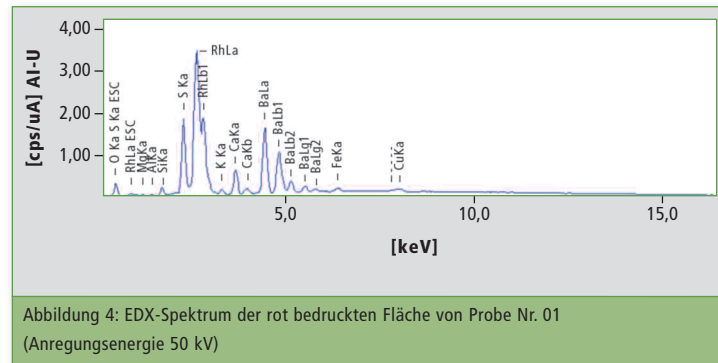


Abbildung 4: EDX-Spektrum der rot bedruckten Fläche von Probe Nr. 01 (Anregungsenergie 50 kV)

erster Linie Verpackungsmaterialien, aber auch Treibstoffe, Abgase, Schmieröle, Staub binder, Antihafmittel, und vieles mehr.

Die Vielfalt an Kontaminationsquellen stellt die Analytik vor große Herausforderungen, Schadstoffe in Lebensmitteln zu identifizieren und zu quantifizieren. Laut Zentrum der Gesundheit gehen ca. 100.000 Substanzen von Verpackungen in Nahrungsmittel über [4].

Gesundheitsrisiko durch Aluminium?

Aluminium kann über Trinkwasser sowie Lebensmittel und deren Verpackungen in den menschlichen Körper gelangen.

Ob Getränke- und Konservendosen, Verschlüsse von Glasflaschen, Tetra Paks, Verpackungen von Fertiggerichten oder Folien: Aluminium schützt Lebensmittel vor Umwelteinflüssen und zeichnet sich durch sein geringes Gewicht aus.

Nachteilig ist jedoch, dass Aluminium unter dem Einfluss von säurehaltigen Getränken wie Fruchtsäften und koffeinhaltigen Softdrinks, aber auch Salz löslich ist und somit in Lebensmittel und Getränke eingebracht wird.

Aluminium steht im Verdacht das Nervensystems zu schädigen, hat negativen Einfluss auf die Knochenentwicklung, und wird mit Krebs und Alzheimer in Verbindung gebracht. Die qualitative und quantitative Analyse von Aluminium in Lebensmittelverpackungen lässt sich mit einem energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Spek-

trometer (Shimadzu EDX-8000P) durchführen.

Zusammenfassung und Ausblick

Abschließend kann festgehalten werden, dass die FTIR die Untersuchung der Oberfläche von Verpackungsmaterialien aller Art ermöglicht. Die EDX ergänzt dabei die Identifizierung mit FTIR und eignet sich darüber hinaus zur Detektion von kritischen Inhaltsstoffen wie zum Beispiel den RoHS-Elementen. Ein Vorteil ist, dass sowohl die FTIR- als auch die EDX-Spektroskopie eine zerstörungsfreie und schnelle Analyse der Kunststoffe ermöglichen.

Nachdem nun transparent, farblose und bedruckte Lebensmittelverpackungen im Vordergrund standen, soll in folgenden Untersuchungen auf die nicht-transparenten, farbigen Verpackungen eingegangen werden, in denen weitere Schadstoffe wie Schwermetalle und organische Substanzen wie Mineralöle zu erwarten sind.

Die Mineralölrückstände unterteilen sich in gesättigte Mineralöle (MOSH) und aromatische Mineralöle (MOAH), die im Verdacht

stehen organschädigend beziehungsweise krebserregend zu sein. Mineralöle können aus frischen Druckfarben von Papier- und Kunststoffverpackungen direkt auf die Lebensmittel übergehen, insbesondere dann, wenn die Verpackungen beschriftet oder bedruckt werden. Die Analytik der MOSH/MOAH- Kontamination in Lebensmitteln und Lebensmittelverpackungen erfolgt mit chromatographischen Verfahren wie der im DIN EN 16995: 2016-05 – Entwurf [4] beschriebenen on-line HPLC-GC-FID Methode. Sie wird in einem Folgeartikel in der Shimadzu News 2/2017 erscheinen.

Literatur

- [1] Lebensmittelbedarfsgegenstände, BM für Ernährung und Landwirtschaft: http://www.bmel.de/DE/Ernaehrung/SichereLebensmittel/Lebensmittelbedarfsgegenstaende/Lebensmittelbedarfsgegenstaende_node.html (06.07.2016)
- [2] <https://www.zentrum-der-gesundheit.de/schadstoffe-in-verpackungen-ia.html> (03.08.2016)
- [3] Fachgruppe Druckfarben im Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e.V.: „Merkblatt: Flüssige Druckfarben“ <http://www.lackindustrie.de/druckfarben/allgemeine-informationen/Seiten/uebersichtsseite.aspx> (20.12.16)
- [4] DIN EN 16995:2016-05 – Entwurf: Titel (deutsch): Lebensmittel- Pflanzliche Öle und Lebensmittel auf Basis pflanzlicher Öle – Bestimmung von Mineralölen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen (MOSH) und aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (MOAH) mit on-line HPLC-GC-FID; Deutsche und Englische Fassung prEN 16995:2016

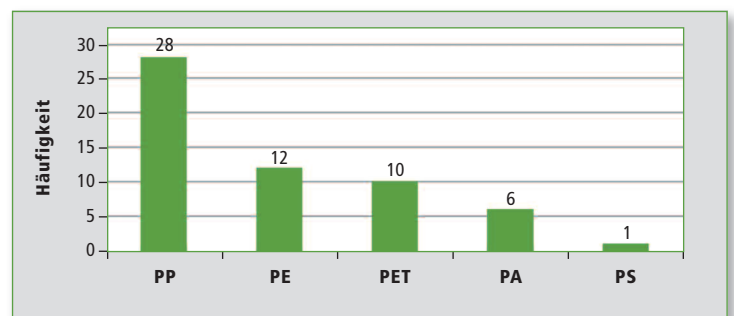


Abbildung 6: Häufigkeit verschiedener Kunststoffe unter den untersuchten Proben



TOC-Bestimmung einer PFOS-Lösung

Vergleich nass-chemischer Oxidation und Verbrennungsmethode

Perfluorooctansulfonat (PFOS) ist eine nicht natürliche organische kettenförmige Verbindung aus acht Kohlenstoffatomen mit Fluoratomen an jedem Kohlenstoff und eine Sulfonsäure-Gruppe. Die Besonderheit von PFOS liegt darin, dass die perfluorierte Gruppe unpolar ist, die polare anionische Gruppe ist dagegen hydrophil. Es ist damit ein Tensid, das in Öl, aber auch Wasser löslich ist.

Probe	TOC (theoretisch)	TC-Messergebnis	IC-Messergebnis	TOC berechnet (TC-IC)	Wiederfindung
10 mg/l PFOS	1,921 mg/l	1,898 mg/l	0,058 mg/l	1,840 mg/l	95,8 %
5 mg/l PFOS	0,961 mg/l	0,959 mg/l	0,038 mg/l	0,921 mg/l	95,8 %

Tabelle 1: Ergebnisse der TOC-Bestimmung mittels Differenzmethode

Probe	TOC (theoretisch)	TC-Messergebnis	IC-Messergebnis	TOC berechnet (TC-IC)	Wiederfindung
10 mg/l PFOS	1,921 mg/l	0,085 mg/l	0,077 mg/l	0,008 mg/l	0,4 %
5 mg/l PFOS	0,961 mg/l	0,079 mg/l	0,064 mg/l	0,014 mg/l	1,5 %

Tabelle 2: Ergebnisse der TOC-Bestimmung von PFOS mit TOC-V_{WS}

TOC-L_{CPH} wie auch mit einem TOC-V_{WS} bestimmt.

Zwei Methoden zur TOC-Bestimmung

Shimadzu bietet zwei TOC-Systeme, die unterschiedliche Oxidationsmethoden verwenden. Nutzt der TOC-V_{WP/WS} die nass-chemische Oxidation, so arbeitet der TOC-L_{CPH} mit der katalytischen Verbrennungsmethode bei 680 °C. Sie unterstützen mit ihren großen Messbereichen von 0,5 µg/l bis 30.000 mg/l jede Anwendung – vom Reinstwasser bis zu höher belasteten Wässern (zum Beispiel in Reinigungsvalidierung, Extraktionslösungen bis zu Abwasser).

TOC-Bestimmung von PFOS mit TOC-L_{CPH}

Zur Probenvorbereitung wurde PFOS in Reinstwasser gelöst und anschließend verdünnt, um eine Lösung von 5 mg/l PFOS (ent-

spricht 0,961 mgC/l) und 10 mg/l PFOS (entspricht 1,921 mgC/l) zu erhalten. Tenside, wie das PFOS, neigen zur Schaumbildung, daher wurde zur TOC-Bestimmung die Differenzmethode verwendet.

Messsystem: TOC-L_{CPH} mit Standardkatalysator
Messmethode: Differenzmethode (TOC = TC - IC)
Kalibrierkurve: TC: 0 - 3 mg/l (2-Punkte); IC: 0 - 3 mg/l (2-Punkte)

TOC-Bestimmung von PFOS mit TOC-V_{WS}

Messsystem: TOC-V_{WS}
Messmethode: Differenzmethode (TOC = TC - IC)
Kalibrierkurve: TC: 0 - 3 mg/l (2-Punkte); IC: 0 - 3 mg/l (2-Punkte)

Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die Oxidationskraft der nass-chemischen Oxidation nicht aus-

reicht, um sehr stabile Verbindungen wie das PFOS zu knacken. Für solche Verbindungen ist die starke Oxidationskraft der katalytischen Verbrennung bei 680 °C der TOC-L Serie gefragt.

Dies unterstreicht die unterschiedlichen Anwendungsbereiche beider Analytoren. Die Stärken der TOC-V Serie (nass-chemische Oxidation) liegen in der extrem niedrigen Nachweisgrenze und der hervorragenden Reproduzierbarkeiten im unteren ppb-Bereich. Aus diesem Grund bietet er sich der TOC-V_{WP/WS} besonders zur Bestimmung im Ultra-Spurenbereich an.

Der Vorteil der Verbrennungsmethode liegt in dem hohen Oxidationspotenzial, besonders wenn sich sehr stabile Verbindungen und/oder Partikel in der Probe befinden. Außerdem können simultane TOC/TN_b-Messungen durchgeführt werden.

Der Anwendungsbereich der TOC-L Serie ist somit vielfältiger und umfasst alle TOC-Bereiche (außer dem Ultra-Spurenbereich < 20 µg/l TOC).



Abbildung 1: TOC-L

PFOS ist extrem stabil durch die starke Kohlenstoff-Fluorbindung und damit umweltsensibel, bioakkumulierbar und für Säugetiere giftig. Das Europäische Parlament hat im Oktober 2006 beschlossen, die Verwendung von PFOS auf wenige Einsatzbereiche einzuschränken.

Aufgrund seiner Struktur ist PFOS ein gutes Beispiel, die unterschiedlichen Oxidationspotenziale der nass-chemischen Oxidation sowie der Verbrennungsmethode in der TOC-Bestimmung aufzuzeigen. Für diese Applikation wurde der TOC-Gehalt einer PFOS-Lösung mit einem

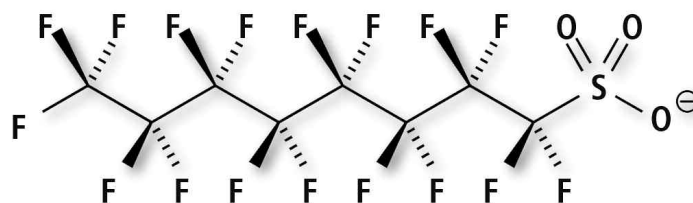


Abbildung 2: Perfluorooctansulfonat



Komplettlösung für die Mykotoxin-Analytik

Mycotoxin-Screening-System misst zehn Schimmelpilzgifte in nur 14 Minuten

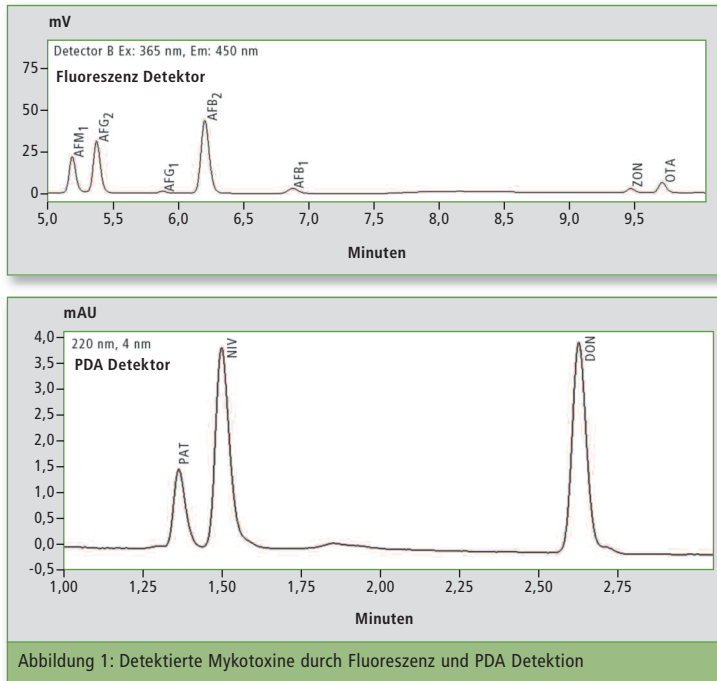


Abbildung 1: Detektierte Mykotoxine durch Fluoreszenz und PDA Detektion

Es ist gesundheitsschädlich, genotoxisch und krebserregend. Es ist eine der gefährlichsten Substanzen in Lebensmitteln: das Aflatoxin B1. In der Nahrung kommt es von allen Aflatoxinen am meisten vor [1]. Es zählt zu den Mykotoxinen, also von Pilzen produzierten Stoffwechselprodukten [2]. Die Mykotoxin-Analytik in Lebensmitteln ist daher essenziell, um eine gesunde Ernährung für Mensch und Tier gewährleisten zu können.

Mykotoxine werden in unterschiedliche Gruppen unterteilt. Aflatoxine werden von Schimmelpilzen der Spezies *Aspergillus* produziert. Sie bevorzugen ein warmes, feuchtes Klima. Daher findet man sie oft in Rohstoffen aus den

Subtropen und Tropen, wie Erdnüssen, Baumwolle, Gewürzen oder Pistazien. Außerdem können sie durch Pilzbefall an der Ernte entstehen. Daher können sie auch in Bier vorhanden sein.

Ochratoxin entsteht durch die *Penicillium* und *Aspergillus* Spezies und wird häufig in Getränken wie Bier und Wein gefunden. Patulin entsteht in verschimmelten Früchten und Gemüse. Zearalene wird durch die *Fusarium* Spezies in Getreide gebildet, Aflatoxin M1 findet man in Milchprodukten.

Mykotoxine werden nicht durch hohe oder tiefe Temperaturen zerstört; Kochen, Einfrieren oder die menschliche Verdauung haben

	NIV	DON	AFB ₁	ZON	OTA	PAT	AFM ₁
EU Richtlinie [µg/kg]	Keine Angabe	500 - 1.750	2 - 12	20 - 400	2 - 10	25 - 50	0,05

Tabelle 1: EU-Richtlinien: Grenzwerte der Mykotoxine

Zusätzlich gilt als Richtlinie, dass die Aflatoxine B1, B2, G1 und G2 zusammen nicht den Richtwert 4 - 15 µg/kg überschreiten dürfen.

Mykotoxin-Bestimmung in Saft und Bier

Es wurden verschiedene Getränke untersucht, um die Funktionalität des Mykotoxin-Screening-Systems zu prüfen. Dabei wurden Apfelsaft, Traubensaft und verschiedene Chargen Bier untersucht. Als Detektoren wurden ein Fluoreszenz-Detektor sowie simultan ein PDA-Detektor verwendet. Mit dieser Kombination werden alle zehn Mykotoxine mit höchster Empfindlichkeit detektiert.

kaum einen Einfluss auf die Substanzen. Durch diese Eigenschaften ist es notwendig, Mykotoxine in Lebensmitteln zu untersuchen, um die Verbraucher zu schützen.

Einfache Komplettlösung

Das „Mycotoxin-Screening-System i-Series Solution Package“ von Shimadzu bietet hierfür eine Komplettlösung in einem einzigen Paket. Dabei können zehn Mykotoxine simultan in nur 14 Minuten gemessen werden. Das System ist ausgelegt für die Bestimmung von Mykotoxinen in Getreide, wie beispielsweise Weizenmehl oder Reismehl, sowie in Äpfeln und Milch. Die Probenvorbereitung, die Analyse sowie die Auswertung sind einfach verständlich, schrittweise erklärt und bilden somit eine einfache Lösung für die Nutzer.

Für die Arbeit mit dem System sind keine tiefen analytischen oder chromatographischen Kenntnisse notwendig. Ein weiterer Vorteil ist die Kombination von einem Fluoreszenzdetektor und einem PDA-Detektor (Photo Diode Array). Dadurch ist kein aufwendiger Derivatisierungsschritt notwendig, und die Mykotoxine können einfach und effizient vermessen werden.

Die zehn Mykotoxine (Aflatoxin B1, B2 [AFB₁, AFB₂], G1, G2 [AFG₁, AFG₂], M1 [AFM₁], Ochratoxin A [OTA], Zearalene [ZON], Deoxynivalenol [DON], Nivalenol [NIV] und Patulin [PAT]) werden mit dem System überprüft. Dabei kann festgestellt werden, ob die Konzentration dieser Mykotoxine ober- oder unterhalb der europäischen Richtlinien liegt. Diese Richtlinien sind die strengsten der Welt und in Tabelle 1 dargestellt. [3-5]

Messparameter:

- Instrument: LC-2040C 3D (Shimadzu)
- Säule: Shim-pack GIST C18 (3,0 mm x 75 mm I.D., 2 µm); Shimadzu
- Mobile Phase:
 - A: 20 mmol/l Natriumphosphat Puffer pH 2,5 (10 mmol NaH₂PO₄ und 10 mmol H₃PO₄)
 - B: Acetonitril
 - C: Methanol
- Flussrate: 1,0 ml/min
- Injektionsvol.: 10 µl
- Ofentemp.: 55 °C

t [min]	B [%]	C [%]
0	5	0
2,3	9	0
2,31	15	15
6,5	15	20
6,51	35	15
10,0	35	15
10,01	5	0

Tabelle 2: Verwendeter Gradient

Detektion:

- Fluoreszenz: RF-20AXS:
- Ex: 365 nm and 320 nm
- Em: 450 nm and 465 nm
- PDA: D2 at 190 - 500 nm, Reference at 350 nm

Probenvorbereitung

Die Getränkeproben wurden ohne und mit Mykotoxinen versetzt gemessen. Dazu wurden 4 g des jeweiligen Getränks mit 21 ml Acetonitril vermengt. Das Gemisch wurde über eine Multifunktions-

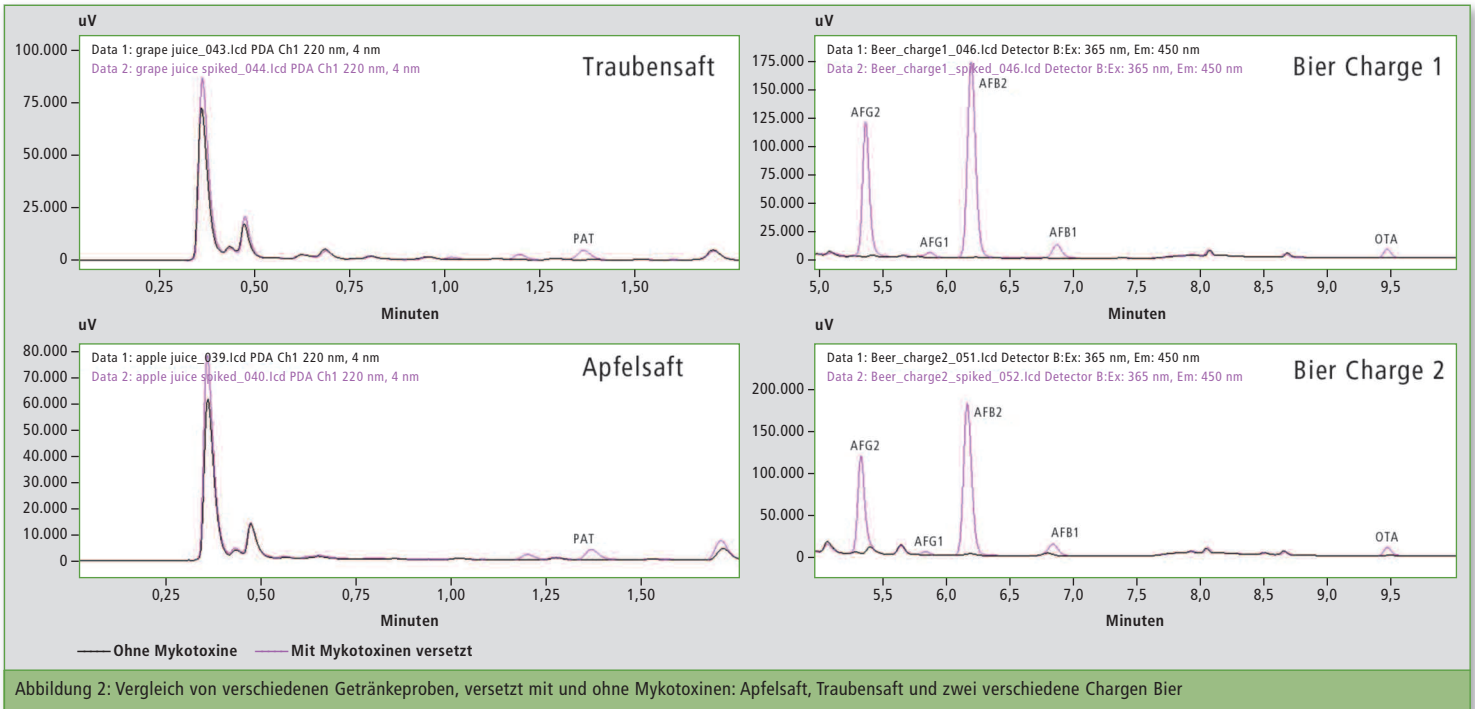


Abbildung 2: Vergleich von verschiedenen Getränkeproben, versetzt mit und ohne Mykotoxinen: Apfelsaft, Traubensaft und zwei verschiedene Chargen Bier

kartusche (MultiSep 228) aufgereinigt. 4 ml der aufgereinigten Lösung wurden gesammelt und mit Stickstoff eingedampft. Danach wurde die Probe in 400 µl Wasser/Acetonitril (95/5, v/v) wieder gelöst und direkt analysiert. Standardlösungen mit allen zehn Mykotoxinen in Konzentrationen der EU-Richtlinien und in zehnfacher Konzentration wurden hergestellt.

Einfaches Screening nach EU-Richtlinien

In Abbildung 1 ist das Chromatogramm mit der Standardlösung aus allen Mykotoxinen gezeigt. Alle zehn Mykotoxine wurden erfolgreich voneinander getrennt – in weniger als 14 Minuten. In allen mit Mykotoxinen versetzten Getränken wurden die Schimmelpilzgifte trotz der komplizierten Matrix identifiziert (Abbildung 2).

Alle Realproben ohne Mykotoxinzugabe zeigten keine Mykotoxine auf bzw. in unbedenklichen Bereichen unterhalb der EU-Richtlinien. Um dies zu prüfen, reicht eine simple Einpunktkalibrierung, welche mit den Konzentrationen der EU-Richtlinien durchgeführt wird. Bei der Auswertung der Proben wird automatisch angezeigt, ob die Signale der Mykotoxine unter- oder oberhalb der EU-Richtlinien liegen.

Abbildung 3 zeigt die beiden Chromatogramme der zwei verschiedenen Chargen Bier. Hier wird deutlich, dass sich die beiden Chargen voneinander unterscheiden. In Charge 2 sind einige Signale trotz gleicher Probenvorbereitung höher als bei Charge 1, was darauf hindeutet, dass in diesem Bier mehr Mykotoxine vorhanden sind.

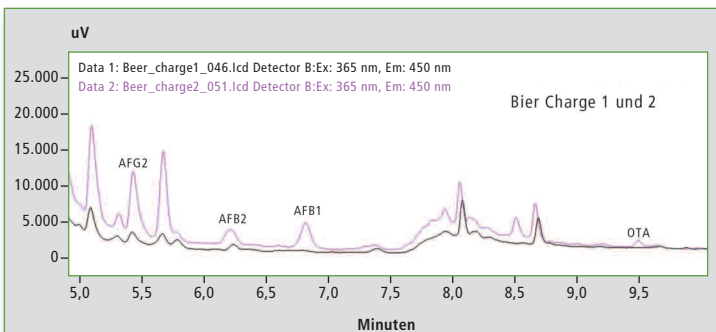


Abbildung 3: Vergleich von Bier aus Charge 1 und Charge 2 ohne Mykotoxine

	NIV	DON	AFG ₂	AFG ₁	AFB ₂	AFB ₁	ZON	OTA	PAT	AFM ₁
LOD [pg]	80	10	0,025	4	0,0002	0,0025	25	0,1	13	0,25
LOQ [pg]	200	20	0,075	12	0,0005	0,0075	75	0,3	50	0,75

Tabelle 3: Bestimmte Detektions- und Quantifizierungsgrenzen (LOD und LOQ) der Methode

Die Konzentrationen sind jedoch unterhalb der EU-Grenzwerte und somit unbedenklich.

Die Bestimmungsgrenzen (LOD) sowie die Quantifizierungsgrenzen (LOQ) der einzelnen Mykotoxine wurden bestimmt und sind in Tabelle 3 aufgelistet. Entsprechend den Bedingungen der Probenvorbereitung unterschreiten sie die Richtlinien der EU.

Fazit

Das Mykotoxin-Screening-System misst mit hoher Empfindlichkeit, so kann an Realproben bestimmt werden, ob die Mykotoxingehalte unterhalb der EU-Grenzwerte liegen. Zudem ist das Screenen schnell und einfach, so dass zehn Mykotoxine in nur 14 Minuten detektiert werden. Die Ergebnisse und der Report werden direkt nach der Messung automatisch erstellt und sind sofort zugänglich.

Literatur

[1] European Food Safety Authority (<http://www.efsa.europa.eu/de/topics/topic/afatoxins>)

[2] Richard JL, J. Food Microbiol. 119 (1-2): 3-10 (2007).
 [3] EU: Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 (consolidated version 2010-07-01). Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.
 [4] EU: Commission Regulation (EC) No 165/2010 of 26 December 2010 amending Regulation (EC) No 1881/2006. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs as regards aflatoxins.
 [5] EU: Commission Regulation (EC) No 105/2010 of 5 February 2010 amending Regulation (EC) No 1881/2006. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs as regards ochratoxin A.



E-Zigaretten – Schwermetalle in E-Flüssigkeiten und E-Dämpfen

ICP-OES-Technologie für die Umsetzung der Verordnungen der Tabakwarenrichtlinie

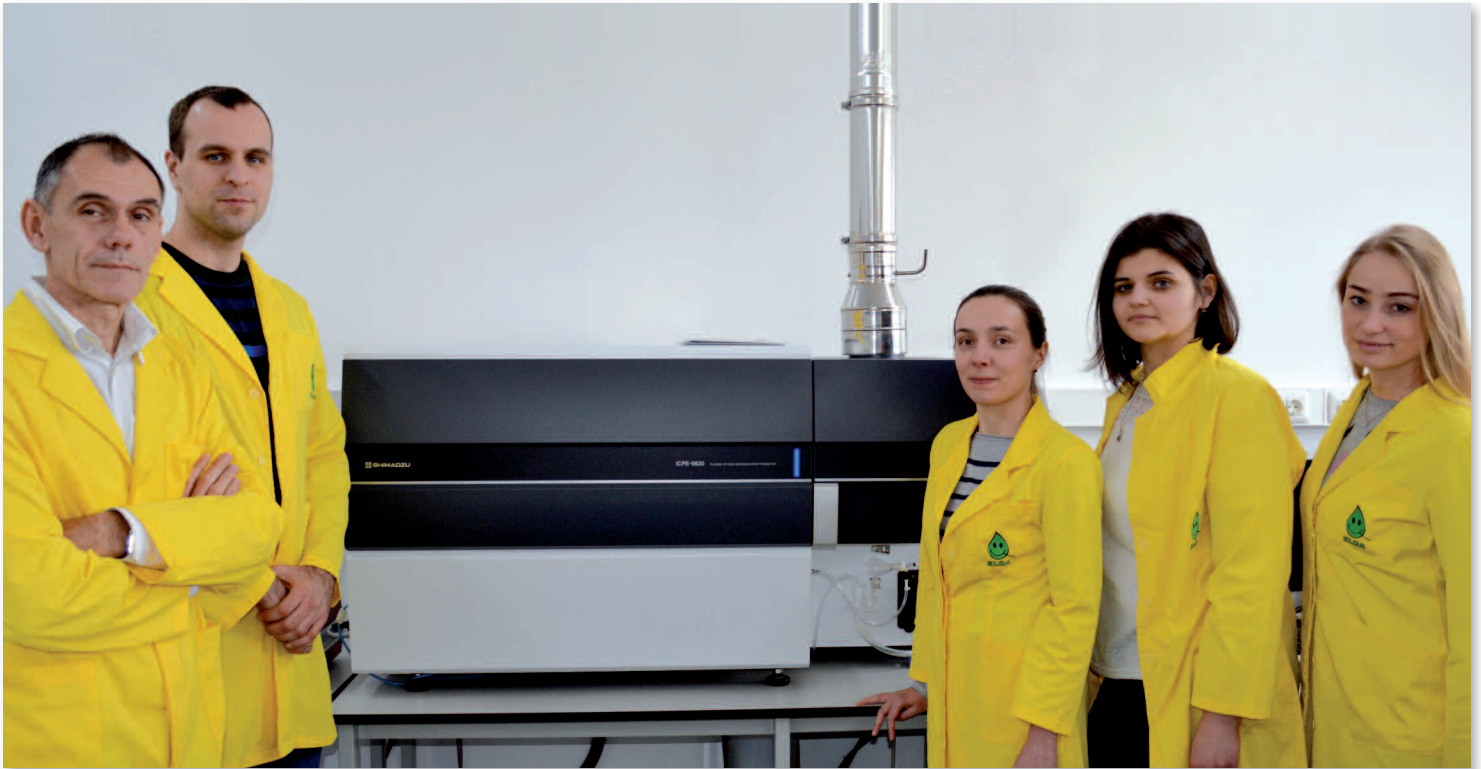


Abbildung 1: ELDA-Mitarbeiter neben einem ICP-9820

Die Herstellung von E-Flüssigkeiten wächst in Europa schnell und exponentiell, insbesondere in Großbritannien, Frankreich und Deutschland. Anders als konventionelle Zigaretten verbrennen E-Zigaretten zur Geschmackslieferung keinen Tabak. Stattdessen enthalten sie einen Aromastoff auf flüssiger Basis, die so genannte E-Flüssigkeit, die

durch ein elektrisches Element thermisch verdampft und vom Raucher inhaliert wird.

E-Flüssigkeiten bestehen üblicherweise aus Nikotin, Propylenglycol, Glycerin und Aromen. Ihre Zusammensetzungen variieren zwischen und innerhalb der weltweiten Hersteller, so dass ein Bedarf für Qualitätskontrolle be-

steht, um unerwarteten Schaden und toxische Wirkungen zu vermeiden.

Neben möglichen organischen Abbauprodukten ist schon früher über das Vorhandensein elementarer Spurenverunreinigungen in einigen E-Flüssigkeiten oder E-Dämpfen/Aerosolen berichtet worden. Jede Komponente einer

E-Flüssigkeit kann elementare Verunreinigungen enthalten und als Kontaminationsquelle dienen. E-Zigaretten haben diverse Metallkomponenten, die sich in direktem Kontakt zur E-Flüssigkeit befinden, zum Beispiel der Clearromizer, der an der E-Zigarettenbatterie angebrachte Tank zur Bereithaltung der E-Flüssigkeit. Daher können, je nach Zusam-

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	Y
Wellenlänge / nm	396,153	193,759	226,502	267,716	224,700	259,940	184,950	231,604	220,353	271,581	371,030
View mode	Axial										
Brenner	Minibrenner										
Radio frequency power	1,20 kW										
Plasma-Gas	10 l/min										
Auxiliary-Gas	0,60 l/min										
Carrier-Gas	0,70 l/min										
Exposure time	30 Sek.										
Condition	Wide range										

Tabelle 1: Messbedingungen

zusammensetzung der Gerätematerialien, potenzielle Toxine austreten.

Tabakwarenrichtlinie (Tobacco Products Directive = TPD)

Im Mai 2016 trat die Tabakwarenrichtlinie 2014/40/EU (TPD) in Kraft, die Regelungen rund um die E-Zigaretten trifft. Artikel 20 der TPD verpflichtet Hersteller und Importeure von elektronischen Zigaretten und Nachfüllbehältern, eine Mitteilung über die Produkte, die sie vermarkten wollen, an die zuständigen Behörden der Mitgliedstaaten einzureichen. Die Mitteilung muss Inhaltsstoffe und Emissionen auflisten, die durch den Gebrauch der Produkte entstehen.

Je nach Materialzusammensetzung der E-Zigaretten sollen Informationen bezüglich der Emissionen von Aluminium, Chrom, Eisen, Nickel und Zinn bereitgestellt werden, auch über andere Metalle wie Blei und Quecksilber, falls sie verwendet werden. Bis Mai 2017 müssen alle an Kunden verkauften Produkte vollständig der TPD entsprechen.

Jeder EU-Mitgliedstaat kann weitere Einschränkungen vornehmen, aber sie müssen alle die zentralen Regeln von Artikel 20 der TPD erfüllen. Norm XP D90-300-2 AFNOR (Frankreich) gibt die Maximalkonzentration von Schwermetallen in E-Flüssigkeiten wie folgt vor: Blei (Pb) 10 mg/l, Arsen (As) 3 mg/l, Cadmium (Cd) 1 mg/l, Quecksilber (Hg) 1 mg/l Antimon (Sb) 5 mg/l.

Gleichzeitige Bestimmung von Schwermetallen

Für die gleichzeitige quantitative Bestimmung von Schwermetallen in E-Flüssigkeiten und E-Dämpfen ist die ICP-OES (induktiv gekoppeltes Plasma – optische Emissionsspektrometrie) die Methode der Wahl.

Das ICPE-9820 von Shimadzu erreicht einen weiten dynamischen Bereich von ppb bis Prozent, aufgrund der axialen und radialen Möglichkeiten der Plasmabeobachtung, der hohen Empfindlichkeit und des großen Probendurchsatzes. ▶

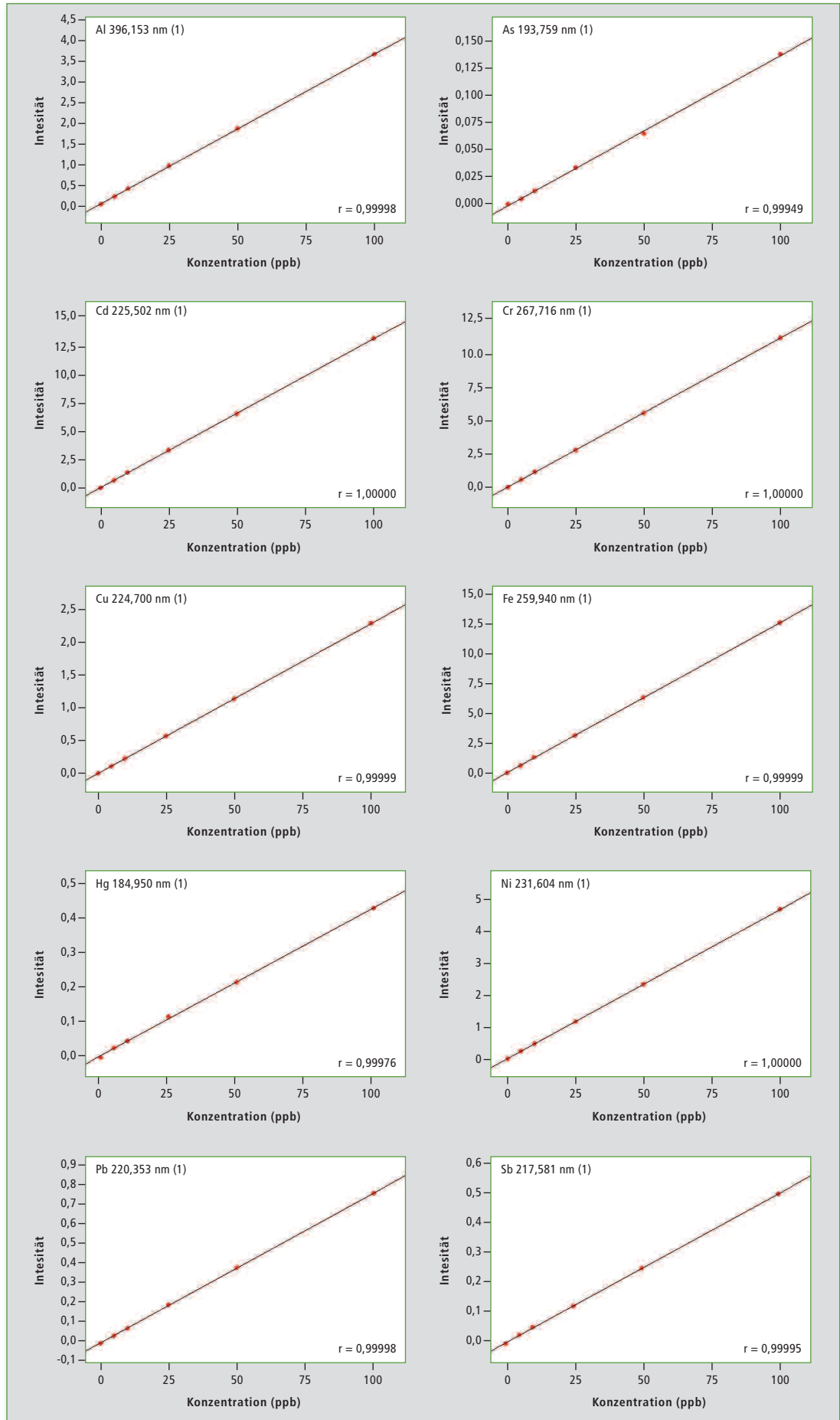


Abbildung 2: Mit einem ICPE-9820 erhaltene Metall-Eichkurve

Probe	E-Flüssigkeit, Nikotingehalt 18 mg/ml	E-Dampf, Nikotingehalt 18 mg/ml
Element	Metallanteile (µg/l)	Metallanteile (µg/10 Zug)
Al	142,00	0,015
As	ND	ND
Cd	24,05	0,003
Cr	16,55	0,001
Cu	77,00	0,008
Fe	162,50	0,053
Hg	ND	ND
Ni	51,00	0,004
Pb	ND	0,002
Sb	ND	ND

Tabelle 2: Auswahl von Ergebnissen zur Metallquantifizierung mit einem ICPE-9820; ND (nicht detektiert)

Ein ICPE-9820 ist mit einer Vakuum-Hochleistungsoptik ausgestattet und nutzt einen 1024 x 1024 Pixel CCD-Detektor (Charge Coupled Device). Dieses System ermöglicht eine gleichzeitige Erfassung von Spektraldaten über den gesamten Wellenlängenbereich von 167 nm bis 800 nm; alle Element-Angaben und Wellenlängen stehen den Anwendern zur Verfügung, ohne dass irgendwelche zusätzlichen Messungen erforderlich wären. Wegen der hochentwickelten Vakuumtechnik des ICPE-9820 ist selbst der Spülvorgang überflüssig. Dadurch werden jegliche zusätzlichen Betriebskosten wie der Verbrauch von Argon komplett vermieden.

Probenaufbereitung

Aufgrund der hohen Viskosität und der organischen Matrix wurden die E-Flüssigkeitsproben verdünnt und die Messung unter Verwendung der Eichkurvenmethode mit einem internen Standard durchgeführt. 0,5 g einer E-Flüssigkeitsprobe wird eingewogen und auf 25 ml mit 2 % Salpetersäure aufgefüllt, mit einem Zusatz von 50 µl aus 50 ppm Yttrium als interner Standard.

Ein Aliquot wird mit einem ICPE-9820 plus Minibrenner mit

geringer Strömung analysiert, wodurch der Plasmagasverbrauch auf 10 l/min und weniger reduziert wird.

Für die Metallemissionsanalyse der E-Zigaretten wird das entstehende Aerosol von einer LM4E-Rauchmaschine mit elektrostatischer Abscheidung gesammelt, die das menschliche Rauchverhalten modelliert und an E-Zigaretten angepasst wurde. E-Zigaretten wurden verraucht basierend auf der CORESTA-empfohlenen Methode Nr. 81 mit dem folgenden **Rauchverlauf:** 55 ml **Rauchvolumen:** 3 Sekunden **Rauchdauer:** 30 Sekunden Rauchintervall bei einem rechteckig verlaufenden Rauchprofil.

Die elektrostatische Abscheidung wird zweimal mit 2%-iger Salpetersäure gewaschen, um damit ein Gesamtvolumen von 25 ml zu erhalten. Der interne Standard wird gleichermaßen zugefügt. Ein Aliquot wird mit einem ICPE-9820 und den in Tabelle 1 aufgelisteten Messbedingungen analysiert.

Ergebnisse

Nach Aufstellung von Eichkurven über sechs Konzentrationsstufen erfolgte die quantitative analytische Bestimmung für Aluminium,

Arsen, Cadmium, Chrom, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Nickel, Blei und Antimon. Dieser Ansatz zielt auf alle in E-Flüssigkeiten und in den Aerosolen der meisten E-Zigaretten zu erwartenden Metalle.

Abbildung 1 zeigt alle Eichkurven mit Multi-Elementstandards von 5 µg/l bis 100 µg/l, die eine ausgezeichnete Linearität für eine gleichzeitige ICP-OES aufwiesen. Viele E-Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Nikotingehalten wurden geprüft.

Tabelle 2 zeigt ausgewählte Ergebnisse für Metallanteile in E-Flüssigkeit und E-Dampf bei hohem Nikotingehalt (18 mg/ml). Die Metallanteile für die vorliegende E-Flüssigkeit entsprechen alle den zuvor ermittelten Daten und der durch den AFNOR-Standard definierten Maximalkonzentration.

Fazit

Ein ICPE-9820 ist bestens für die TPD-Umsetzung geeignet, da es den Anwendern eine einfache und zuverlässige Metallanalyse in einem einzigen Lauf innerhalb weniger Minuten ermöglicht. Darüber hinaus stellen Minibrenner und Vakuumoptik sicher, dass die Betriebskosten auf einem Minimalniveau bleiben. E-Flüssigkeitshersteller müssen die Qualitätskontrolle der Produkte verbessern, um die Kunden vor potenziellen negativen Auswirkungen zu schützen.

Weitere Untersuchungen mit dieser Analysetechnik sollten mehr Informationen über Emissionsprüfungen in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung von E-Zigaretten liefern.

ELDA Ltd. ist in Europa der führende Hersteller von E-Flüssigkeiten für elektronische Zigaretten. Mit dem Miteigentümer und Vorstandsvorsitzenden Dario Marenic wurde der Anspruch formuliert, höchste Qualität und intensive Aromen zu entwickeln mit Rezepturen, die zu den besten am Markt zählen.

2016 erhielt ELDA zahlreiche Auszeichnungen: Auf der VaporFair-Messe in Frankfurt für das beste Verdampfungsprodukt; auf der Expovape-Messe in Madrid, Spanien für das innovativste Produkt der gesamten E-Flüssigkeitsindustrie; auf der Vape-Expo in Moskau für die beste europäische E-Flüssigkeit.

Ebenfalls 2016 richtete das Unternehmen eine neue Produktionsanlage und ein Labor zur vollständigen

Analyse von E-Flüssigkeit und elektronischen Zigaretten ein. Auf dieser Basis stellten ELDA in Zusammenarbeit mit Shimadzu die Einhaltung der hohen Maßstäbe der neuen TPD-Gesetzgebungen sicher.

Laut ELDA gab es für lange Zeit keine gesetzlichen Regelungen für E-Zigaretten. „Es ist gut, dass dieser Markt stärker reguliert wird. Da wir neben anderen Geräten von Shimadzu auch das ICPE-9820 haben, sind wir glücklich, dass wir zuverlässige Systeme einsetzen können, um Informationen über Element-Verunreinigungen in E-Flüssigkeiten sammeln und Emissionsprüfungen zur Qualitätskontrolle durchführen zu können – in dem Bestreben, unsere Endverbraucher zu schützen.“



Ein leistungsstarker Workaholic

Vielseitig, belastbar, durchsatzsteigernd – das LCMS-8045 mit UFMS-Funktionen



Abbildung 1: Das LCMS-8045 von Shimadzu

Das LCMS-8045 Triple-Quadrupol-Massenspektrometer ist der Neuzugang in der renommierten UFMS-Produktlinie (Ultra-Fast Mass Spectrometry = ultraschnelle Massenspektrometrie). Es basiert auf der UFMS-Plattform mit beheizter ESI-Quelle, schnellem Polaritätswechsel und hoher Scangeschwindigkeit. Das LCMS-8045 ist speziell zugeschnitten für Labore, die anspruchsvolle Routine-Analytik inklusive präziser Quantifizierung durchführen, etwa für die Lebensmittelsicherheit, die Umweltprüfung und die Analyse klinischer Proben. Das System bietet hohe Empfindlichkeit und Stabilität zu einem sehr guten Preis-Leistungsverhältnis.

Das LCMS-8045 mit modifiziertem Ioneneinlass-System und verbesserter Kollisionszellentechnologie erzielt eine größere Effizienz, eine hohe Genauigkeit und Zuverlässigkeit für quantitative Analysen. Zusätzlich weist die Ionenquelle ein kabel- sowie schlauchloses Gehäuse auf und die Desolvatisierungskapillare lässt sich austauschen, ohne das Vakuum zu brechen. Dies führt zu, einer einfacheren Wartung, einer längeren Lebensdauer und niedrigeren Betriebskosten.

Höherer Durchsatz selbst für die anspruchsvollsten Matrices

Als Mitglied der UFMS-Serie von Shimadzu kann das LCMS-8045

mit einer Reihe ultraschneller Technologien aufwarten, etwa der einzigartigen Scangeschwindigkeit von 30.000 u/sec ohne einen Verlust an Massengenauigkeit, oder dem Polaritätswechsel innerhalb von 5 msec. Diese Funktionen gewährleisten einen höheren Probendurchsatz mit hoher Reproduzierbarkeit selbst für anspruchsvollste Matrices.

Das LCMS-8045 wird über die LabSolutions-Softwareplattform von Shimadzu im Einzelgeräte-Modus gesteuert oder in einer Client/Server-Umgebung. Die intuitiv zu bedienende Software vereinfacht die Gerätekontrolle, bietet vielfältige Möglichkeiten der Datenbearbeitung und die Integration in gesetzliche Auflagen wie FDA 21 CFR Part 11. Zahlreiche Zusatzfunktionen bedienen individuelle Kundenanforderungen, wie anwendungsspezifische Methodenpakete (Lipidmediatoren, Pestizide, Veterinärprodukte ...), Bibliotheken und frei zugängliche Auswertesoftware für die Quantifizierung.

Sollten bestimmte Anwendungen eine höhere Empfindlichkeit erfordern, lässt sich das LCMS-8045

zum höchst-empfindlichen LCMS-8060 aufrüsten.

Analysen rund um die Uhr

Das neue LCMS-8045, das Herzstück der erfolgreichen UFMS-Familie, ist eine kostengünstige Lösung für alle Labore mit Routineanwendungen. Es ist der vielseitige Workaholic innerhalb der LC-MS/MS-Produktlinie, konzipiert für Analysen rund um die Uhr. Die beheizte ESI-Ionenquelle, ein Hochtemperatur-Heizblock, die beheizte Desolvatisierungskapillare, das Trocknungsgas sowie die Fokussieroptik – alle gemeinsam maximieren die Empfindlichkeit und minimieren gleichzeitig die Kontamination. Das sorgt für einen kontinuierlichen Betrieb im Labor mit zuverlässiger Datenerfassung, selbst für komplexe Matrices wie biologische Flüssigkeiten oder Lebensmittelextrakte.

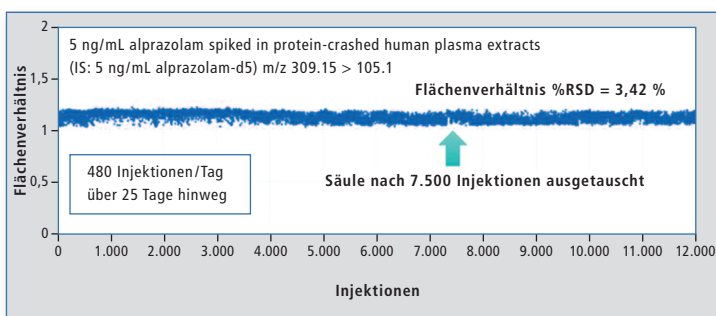


Abbildung 2: Gerätstabilitätstest des LCMS-8045

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:

• www.shimadzu.eu/lcms-8045





Arsen im Bier?

Bestimmung von Schwermetallen in Bier mit ICP-MS-Spektrometrie

Bier dürfte eines der ältesten alkoholhaltigen Getränke der Welt sein. Schon 4000 Jahre vor Christus brauten Chinesen und Ägypter Bier. Für die Kelten in Europa war es das bevorzugte Getränk im Altertum.

Seit dem 16. Jahrhundert gibt es in Europa Standards, um Qualität, Frische, Aussehen und Geschmack des Biers sicher zu stellen, etwa das deutsche „Reinheitsgebot“ von 1516 oder das königliche Dekret von 1495 in Frankreich. Louis Pasteur, einer der berühmtesten Wissenschaftler im 19. Jh. begann seine Karriere mit der Erforschung von Verbesserungsprozessen bei der Bierherstellung. Derzeit gibt es durch das breite Interesse an Bier mit seinen vielfältigen Variationen über 6.500 Brauereien in Europa.

Die Qualitätsstandards für die Bieranalyse werden von der Mittel-europäischen Brautechnischen

Anaysenkommission (MEBAK) definiert sowie der European Brewery Convention (EBC), der europäischen Brauerei-Dachorganisation. Sie vertreten in Europa die technischen und wissenschaftlichen Interessen auf dem Brauereisektor. Diese Vorschriften umfassen die Bestimmung zahlreicher Elemente (zum Beispiel: Arsen (As), Calcium (Ca), Kupfer (Cu), Natrium (Na), Kalium (K) oder Anionen (wie Nitrat und Sulfat) ebenso wie organische Verbindungen (Ethanol, Glycerin) und andere, etwa Pestizidrückstände [1]. Um das höchste Qualitätsniveau zu halten, müssen einige chemische Untersuchungen durchgeführt werden, wobei verschiedene Analysetechniken zum Einsatz kommen, um potenzielle Schadstoffe zu quantifizieren.

Permanente Bierkontrolle

Heute werden die gesundheitlichen Auswirkungen von Spuren-

Abbildung 1: Das ICPMS-2030

elementen und ihre maximale Konzentration im Bier ständig überwacht. Spurenelemente im Bier zu bestimmen ist bedeutsam, da sie im menschlichen Organismus essenziell oder auch toxisch sein können und zudem einen Einfluss auf den Brauprozess selbst haben. Die Verteilung der Elemente zeigt

jedoch deutliche Unterschiede bedingt durch die natürlichen Quellen aus Boden, Wasser, Getreide, Hopfen und Hefe. Auch anthropogene Quellen wie Umweltverschmutzung spielen eine Rolle oder die landwirtschaftliche Behandlung mit Düngemitteln, Pestiziden und Fungiziden.

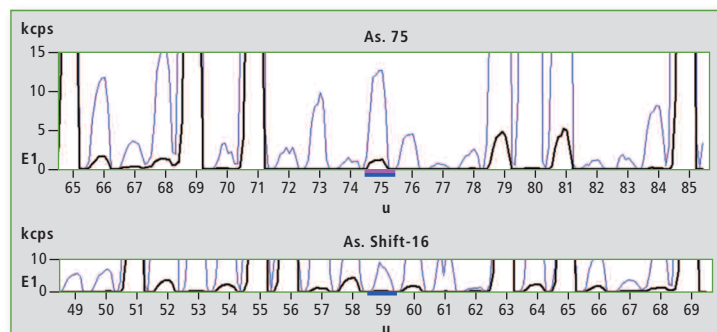


Abbildung 2: Darstellung des Entwicklungsassistenten in der LabSolutions ICP-MS-Software für 75 As in einer Bierprobe. Der dunkle Graph entspricht dem DBG-Modus, und der blaue zeigt den DBN-Messmodus.



Metallgehalt im Bier

Nicht zuletzt kann der Metallgehalt im Bier während des Produktionsverlaufs bzw. der Bierherstellung, der Konservierung und der Abfüllung beeinflusst werden. Dieser Einfluss ist größer als erwartet, da während des Bierherstellungsprozesses Rohprodukte sowie verarbeitete Produkte oft langen Kontakt haben mit Materialien wie Edelstahl, Kupfer, Glas und anderen Betriebsmitteln.

Wichtig ist die Kupferbestimmung, da hohe Konzentrationen des Metalls nachteilig sind für die kolloidale Stabilität und den Geschmack des Biers. Dasselbe gilt für Zink, das ein essenzielles Spurenelement für Hefe ist, indem es Stoffwechselprozesse wie Protein-

synthese und Nukleinsäuremetabolismus beeinflusst. Übliche Konzentrationsniveaus von Kupfer und Zink liegen im Bier bei 0,2 mg/l [2].

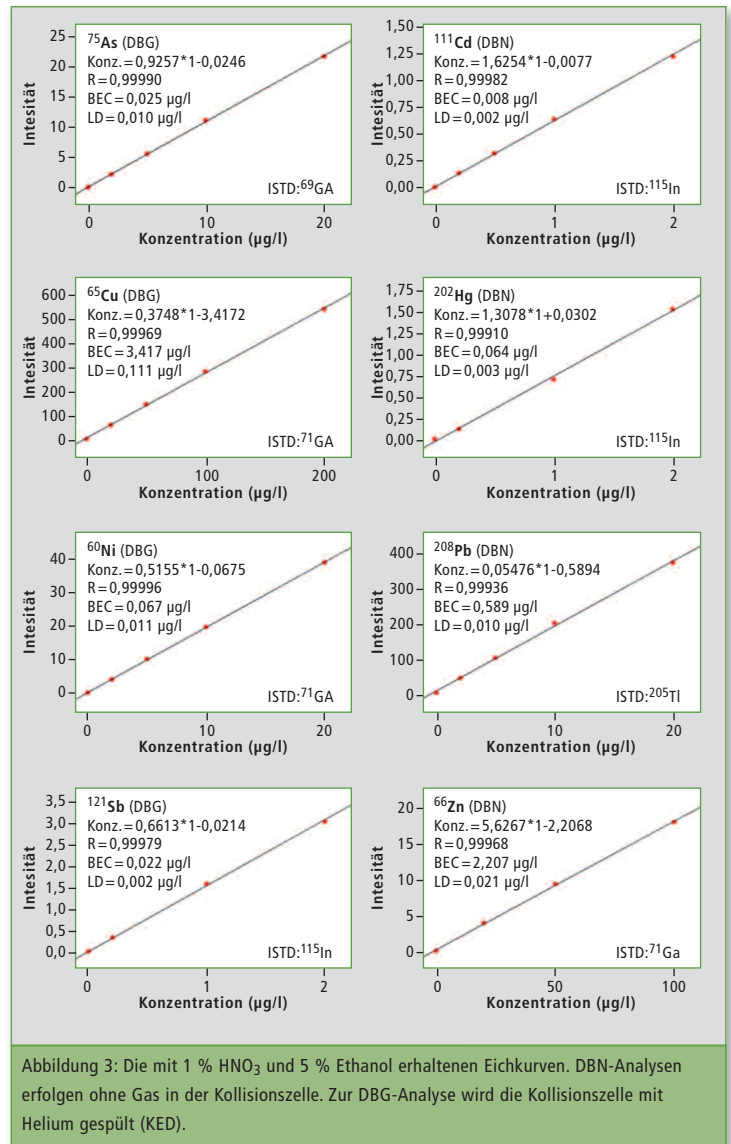
Darüber hinaus ist die Bestimmung von Arsen, Antimon, Cadmium und Blei wichtig, da diese Elemente toxisch sind, wenn im Bier oder Brauwasser vorhanden. Als Quellen kommen kontaminierte Rohmaterialien oder technische Verfahren infrage.

Durch Kieselguhr-Filtermaterial freigesetztes Arsen

Arsen wird im Bier durch Kieselgur oder Kieselerde abgegeben, das als Filtermaterial verwendet wird; es dient dazu, Hefe, Hopfen und andere Partikel zu entfernen

Parameter	Setting
RF generator power	1,2 kW
Plasma gas	8 l/min
Auxilliary gas	1,1 l/min
Carrier gas	0,7 l/min
Nebulizer type	MicroMist
Sampling depth	5 mm
Spray chamber temperature	5 °C
Coll. cell gas flow (He) DBG made only	6 ml/min
Quantified isotopes	⁷⁵ As, ¹¹¹ Cd, ⁶⁵ Cu, ²⁰² Hg, ⁶⁰ Ni, ²⁰⁸ Pb, ¹²¹ Sb, ⁶⁶ Zn
International Standards (ISTD)	⁶⁹ Ga, ⁷¹ Ga, ¹¹⁵ In, ²⁰⁵ Tl

Tabelle 1: ICPMS-2030-Messparameter



und dem Bier ein kristallklares Aussehen zu geben. Kieselerde besteht aus versteinerten Überresten von Diatomeen, einer Algengattung mit hartem Außenskelett, die vor Millionen von Jahren lebte. Kieselerde ist zur Filterung von Bier und Wein weit verbreitet und findet sich als Zutat auch in anderen Produkten, wie von Professor Mehmet Coelhan vom Forschungszentrum Weihenstephan für Brau- und Lebensmittelqualität dargestellt [3].

Zur simultanen quantitativen Multielement-Bestimmung im Bier ist ein ICP-MS (Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma) das bevorzugte Gerät für die Qualitätskontrolle, aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit (Spurennachweis), seines breiten dynamischen Bereichs und des hohen Probendurchsatzes. Das

ICPMS-2030 von Shimadzu ist ein einfach zu bedienendes und schnelles System und erfüllt die genannten Anforderungen. Des Weiteren kann das ICPMS-2030 mit seinem einzigartigen Eco-Modus in Kombination mit „Minitorch“ die Betriebskosten um mehr als die Hälfte reduzieren.

Die Octopol-Kollisionszelle garantiert eine hohe Genauigkeit für alle Messungen der Elemente. Mit Helium als Gas und dem „Kinetic Energy Discrimination“-Prinzip (KED) unterdrückt diese Zelle die meisten spektroskopischen Interferenzen (polyatomare Störungen). ♦

Element	Becks	König	Erdinger	Bitburger	St. Bernardus
⁷⁵ As	2,05	3,49	2,39	1,46	0,39
¹¹¹ Cd	0,07	0,05	0,07	0,08	0,15
⁶⁵ Cu	29,10	28,70	40,50	38,20	22,40
²⁰² Hg	0,26	0,09	8,72	0,10	0,08
⁶⁰ Ni	2,25	5,62	1,53	2,58	4,47
²⁰⁸ Pb	—	—	> LQ	—	—
¹²¹ Sb	0,39	0,19	2,15	0,45	0,55
⁶⁶ Zn	5,28	23,90	5,04	2,83	29,20

Tabelle 2: ICPMS-2030-Ergebnisse für jede Bierprobe

Die effiziente Interferenzunterdrückung und die gesteigerte Empfindlichkeit werden durch eine gekühlte Zyklon-Kammer und die genau kontrollierte Torch-Positionierung erreicht. Außerdem speichert das ICPMS-2030 alle sich aus der Probenmessung ergebenden Massen.

Der Entwicklungsassistent der LabSolutions ICP-MS-Software kann die optimalen Parameter für jedes Element in der Probe vorschlagen. Methodenentwicklung war niemals einfacher und schneller.

Versuchsaufbau mit dem ICPMS-2030

In der experimentellen Arbeit wurden fünf Biere untersucht: St. Bernardus Abt 12 aus Belgien und aus Deutschland Becks Gold, König Pilsener, Erdinger und Bitburger Pils.

Dank des ICPMS-2030-Systems konnte eine Bieranalyse ohne jegliche Probenaufbereitung durchgeführt werden. Alle zu analysierenden Proben wurden lediglich mit Ultraschall entgast. Nach dieser Behandlung wurden sie direkt in das ICPMS-2030 eingesaugt.

Acht verschiedene Elemente wurden gleichzeitig quantifiziert: Ar-

sen (As), Cadmium (Cd), Kupfer (Cu), Quecksilber (Hg), Nickel (Ni), Blei (Pb), Antimon (Sb) und Zink (Zn). Die Analysebedingungen sind in Tabelle 1 (Seite 23) zusammengefasst.

Für jedes zu prüfende Element enthalten die Eichkurven fünf Punkte im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 200 µg/l in einer Matrix-angepassten Lösung aus 1 % Salpetersäure und 5 % Ethanol.

Die Bierproben wurden dreifach gemessen und drei von ihnen zur Qualitätskontrolle (Becks, König und St. Bernardus) dotiert mit 0,5 ppb, 5 ppb bzw. 50 ppb in Abhängigkeit von der Elementkonzentration. Eine interne Standardlösung mit 1 % Salpetersäure (⁶⁹Ga, ⁷¹Ga, ¹¹⁵In, ²⁰⁵Tl) wurde mit der Probe online gemischt, bevor sie in den Zerstäuber eingesaugt wurde.

Wie in Abbildung 3 (Seite 23) gezeigt, liegen alle Korrelationskoeffizienten r bei 0,999 oder besser.

Darüber hinaus zeigen die niedrigen Werte der Nachweisgrenzen (Detection Limits = LD) die Leistungsfähigkeit und Routinetauglichkeit des ICPMS-2030 für die Spurenanalytik. Die Werte werden

von der LabSolution ICP-MS-Software nach der 3σ-Methode automatisch berechnet.

Die Ergebnisse sind für die einzelnen Biere in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Quantifizierungsergebnisse in Tabelle 2 zeigen, dass das ICPMS-2030 gut geeignet ist, simultan die verschiedenen, in Bierproben enthaltenen Elemente zu quantifizieren.

Um die Genauigkeit der Methode zu ermitteln, wurden drei der fünf Bierproben mit jedem Element in ausgewählten Konzentrationen gespiked (0,5 ppb, 5 ppb oder 50 ppb). Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 gezeigt und wie folgt berechnet:

$$\text{Wiederfindung (\%)} = \frac{\text{Wert nach Spike} - \text{ursprünglichen Wert}}{\text{ursprünglichen Wert}} \times 100$$

Fazit

Bier ist in den europäischen Ländern eines der bevorzugten alkoholischen Getränke mit einem statistischen Pro-Kopf-Verbrauch von etwa 68 Litern. Daher wird eine hohe Qualität erwartet, und eine fortlaufende Qualitätskontrolle ist unerlässlich.

Probe	Wiederfindungsrate (%)		
	Becks	König	St. Bernardus
⁷⁵ As	100 ¹	97 ¹	109 ¹
¹¹¹ Cd	113 ²	101 ²	92 ²
⁶⁵ Cu	99 ³	82 ³	92 ³
²⁰² Hg	93 ²	108 ²	112 ²
⁶⁰ Ni	84 ¹	95 ¹	85 ¹
²⁰⁸ Pb	95 ¹	92 ¹	99 ¹
¹²¹ Sb	84 ²	87 ²	94 ²
⁶⁶ Zn	92 ³	98 ³	97 ³

Tabelle 3: Wiederfindungsraten nach Dotierung im Bier: 1 versetzt mit 5 ppb. 2 versetzt mit 0,5 ppb. 3 versetzt mit 50 ppb.

Dennoch kann Bier eine bestimmte Anzahl von Schwermetallen wie Arsen, Blei und Cadmium in geringen Mengen enthalten. Hochempfindliche Analysewerkzeuge wie ein ICP-MS sind deshalb bestens geeignet, diese geringen Kontaminationen nachzuweisen, um dauerhaft höchste Bierqualität sicher zu stellen.

Literatur

- [1] Pfenninger, H.: Brautechnische Analysemethoden (1996)
- [2] J.S. Hough et al., Malting and Brewing Science (Springer US, 1982).
- [3] M. Coelhan et al., Am. Chem. Soc. "Widely Used Filtering Material Adds Arsenic to Beers" (2013), <https://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/newsreleases/2013/april/widely-used-filtering-material-adds-arsenic-to-beers.html>





Personensicherheit im modernen Verkehr

Ein Metallspan und fünf Minuten reichen aus



Abbildung 1: EDX-7000P/8000P

Motorverschleiß rechtzeitig zu diagnostizieren, ist eine Schlüsselgröße für die Sicherheit der Menschen in Flugzeug, Auto oder Bahn. Dabei spielt die Analyse von Motorölen eine große Rolle. Motoröle enthalten feine Abriebprodukte, wie Metallpartikel und Legierungen, in Form von Spänen. Die Elementanalyse dieser Teilchen erlaubt, sich abnutzende Motorkomponenten zu bestimmen. Die Messung der Konzentrationen der Hauptlegierungs-/Stahlanteile im Öl hilft dabei, das Ausmaß des Verschleißes abzuschätzen.

Prüflabore vieler großer Luftfahrtunternehmen setzen Röntgenfluoreszenz-Spektrometer zur schnellen Analyse von kleinen Metallspänen ein. Energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Spektrometer wie das EDX-7000P/8000P von Shimadzu (Abbildung 1) sind geeignete Werkzeuge für solche Analysen. Die EDX-7000P- und EDX-8000P-Geräte besitzen eine Bauartzulassung nach BfS (Sicherheitsstandards des bundesdeutschen Instituts für Sicherheit).

Beide Spektrometer sind mit einem automatischen Kollimator-

Umschaltssystem und mit einer Kamera zur Probenbeobachtung bei der lokalen Analyse und für Messungen kleiner Proben ausgestattet. Die hochentwickelte PCEDX-Navi-Software ist speziell für wenig erfahrene Anwender konzipiert.

Standardfreie quantitative Schnellanalyse kleiner Metallteilchen

Lassen sich EDX-7000P/8000P-Spektrometer erfolgreich zur standardfreien quantitativen und

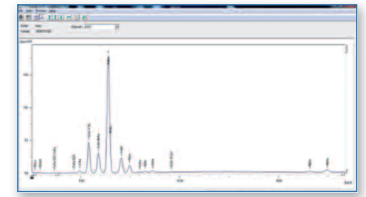


Abbildung 3: EDX-Spektrum eines GH2036-Spanes

ser für die Analyse ausgewählt. Ein Routine-Messverfahren für unbekannte Proben mit der FP-Technik wurde verwendet, da es in der Standard-Spektrometersoftware enthalten ist. Das Spektrum der Probe ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Gesamtanalysedauer inklusive der Probenplatzierung in der Zelle betrug weniger als fünf Minuten.

Fazit

Tabelle 1 zeigt die Analyseergebnisse, die eine hervorragende

Element	Konzentration, wt %	
	Quantifizierung	Zertifizierter Wert
Cr	12,84	12,87
Mn	8,156	8,23
Ni	7,65	7,85
V	1,369	1,39
Nb	0,49	0,49
Mo	1,097	1,14

Tabelle 1: Quantitative Bewertung der GH2036-Probe mit der FP-Technik

schnellen Elementanalyse von Metallteilchen einsetzen? In einem Experiment wurde eine Messung eines einzigen Edelstahlspans mit einem EDX-8000P durchgeführt, um die Leistungsfähigkeit von EDX-Spektrometern mithilfe der Basisparametermethode (Fundamental Parameters = FP) zu bewerten. Bei der Produktion von Ventilen für Flugzeuge, von Dieselmotoren für Autos und Zugmaschinen sowie von Motorenbefestigungen wird Edelstahl eingesetzt.

Übereinstimmung von Quantifizierung und zertifizierten Werten aufweisen. Die Analyseergebnisse zeigen, dass sich ein EDX-7000P/8000P erfolgreich für die standardfreie quantitative Schnellanalyse von kleinen Metallteilchen ohne Probenaufbereitung nutzen lässt.

Ein Edelstahlspan GH2036 (China) wurde unverändert ins Zentrum des Probenraums gegeben und ein Kollimator von 1 mm Durchmes-

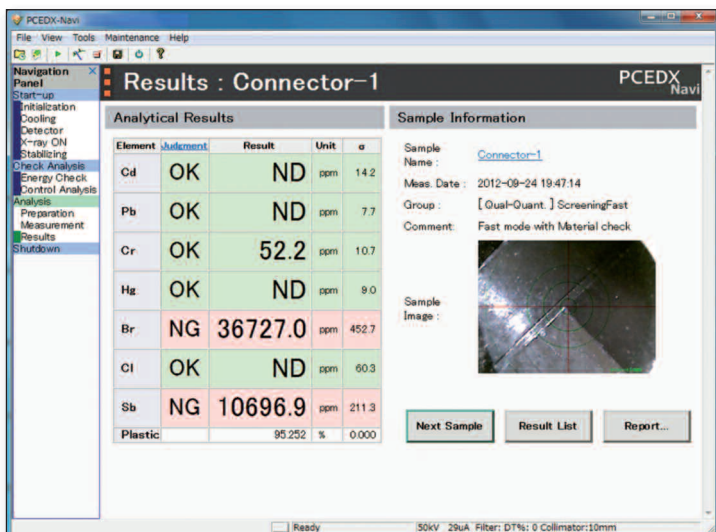


Abbildung 2: Probenbildschirm in PCEDX-Navi



Mit MCERTS-Akkreditierung auf der sicheren Seite

Online-TOC-4200 beweist seine Stärken im Feldversuch



MCERTS entwickelt sich zu einem von Organisationen weltweit geforderten Leistungs- und Zuverlässigkeitsstandard. Mit akkreditierten Geräten stellen Unternehmen und Behörden sicher, dass sie das Möglichste zum Schutz ihrer Umwelt tun. Laborversuche und ein 3-monatiger Feldtest unter Realbedingungen sind Voraussetzungen, um das Zertifikat zu erhalten.

TOC-4200

Der TOC-4200 ist ein leistungsfähiger Analysator, der mit einer katalytischen Verbrennung bei 680 °C arbeitet. Nachdem der Analysator automatisch den anorganischen Kohlenstoff entfernt hat, wird eine Teilmenge auf einen 680 °C heißen Platin-Katalysator injiziert. Hier werden alle vorhandenen organischen Verbindungen zu Kohlendioxid oxidiert. Das entstandene CO₂ wird durch einen Trägergasstrom zu einem hochsensitiven und CO₂-selektiven NDIR-Detektor geleitet und vermessen.

Anhand einer externen Kalibrierung wird die TOC-Konzentration berechnet. Die integrierte Verdünnungsfunktion lässt TOC-Analysen bis zu 20.000 mg/l zu, außerdem erlaubt es die automatische Verdünnung der Probe bei Messbereichsüberschreitung.

Die automatische Verdünnungsfunktion, die Selbstkontrolle der Kalibration und die optimierte Probenahme erlauben ein weitgehend selbstständiges Arbeiten des Messgeräts. Vielfältige Alarm- und Status-Signale erleichtern, Grenzwertüberschreitung oder Wartungsbedarf zu erkennen. Neben den herkömmlichen Möglichkeiten steht eine Modbus-Kommunikation zur Verfügung. Ein optionaler Webbrowser ermöglicht, das Gerät von jedem vernetzten Computer aus einzusehen.

Laborversuche

Die Leistungsdaten des TOC-4200 wurden in Laborversuchen ermittelt, etwa die mittlere Messab-

Dem TOC-4200 Online-TOC-Analysator wurde auf Basis der Leistungsstandards und Prüfverfahren für kontinuierliche Wasserüberwachungssysteme, Teil 2 (Online-Messsysteme) die MCERTS-Akkreditierung erteilt.

MCERTS ist das Zertifizierungssystem für Messeinrichtungen der Umweltagentur von England und Wales (UK). Es stellt Unternehmen Rahmenbedingungen und Qualitätsziele, um die Anforderungen der Behörde an deren Umweltüberwachung einzuhalten.



Messpunkt	1	2	3	4	5
Ref. Wert (ppm)	5	25	50	75	100
Messung 1	4,89	24,33	49,65	75,77	101
Messung 2	5,01	24,71	50,15	75,19	99,57
Messung 3	4,9	24,75	49,57	75,34	100,7
Messung 4	4,95	24,69	49,57	74,86	101,3
Messung 5	4,94	24,35	50,03	76,1	99,24
Messung 6	4,95	24,25	49,16	74,13	101,5
Mittelwert	4,94	24,51	49,69	75,23	100,55

Tabelle 1: Ergebnisse für den Messbereich 0 - 100 mg/l

weichung, Linearität und Wiederholbarkeit. Dazu wurde der TOC-4200 im Labor installiert und abhängig von den Messbereichen kalibriert. Dann wurden fünf Messpunkte je sechs Mal gemessen: 10, 25, 50, 75 und 100 % des jeweiligen Messbereichs.

Mittlere Abweichung

Zur Bestimmung der mittleren Messabweichung wurden für jeden Messpunkt die mittlere Abweichung zum Referenzwert errechnet. Der höchste Wert wird in den Zertifizierungsbericht eingetragen. Um den Test zu bestehen, muss dieser Wert unter 10 % liegen.

Die mittlere Abweichung für den Messbereich 0 - 100 mg/l liegt damit bei 1,99 %, damit wurde der Test für diesen Bereich erfüllt. Für die Bestimmung der Linearität wurde aus den Mittelwerten der Messpunkte eine lineare Gerade ermittelt. Anschließend wurde die Abweichung der gemessenen Daten zu der Geraden in % berechnet. Der höchste Wert darf 5 % nicht überschreiten.

Linearität

Für den Messbereich 0 - 100 mg/l liegt die Linearität bei -2,23 %, was den Test für diesen Bereich erfüllt. Für die Wiederholbarkeit wurden aus den gemessenen Daten jedes Messpunkts die Standardabweichung und die relative Standardabweichung berechnet. Auch hier darf der höchste Wert 5 % nicht überschreiten.

Wiederholbarkeit

Die Wiederholbarkeit für den Messbereich 0 - 100 mg/l liegt bei 0,93 %, damit wurde der Test für diesen Bereich bestanden. Zusätzlich wurden die Messungen für die weiteren Messbereiche 0 - 500 mg/l, 0 - 1.000 mg/l und 0 - 10.000 mg/l durchgeführt. Alle erhaltenen Werte lagen unter den spezifizierten Grenzwerten.

Darüber hinaus wurden Daten bestimmt, um Drift, Matrixeinfluss und Reaktionszeit zu ermitteln.

Feldtest

Für den Feldtest wurden die Daten von drei Monaten einer Kundeninstallation in einer Abwasserapplikation ausgewertet (Messbereich 0 bis 100 mg/l). Ein besonderes Augenmerk lag hierbei auf den Betriebs- und Ausfallzeiten. Zu den Ausfallzeiten gehören Zeiten für Kalibration, Wartung, Service und Fehlerbehebung. Die daraus resultierende Verfügbarkeit sollte besser als 95 % sein. Der TOC-4200 erreicht 100 %.

Fazit – marktweit einzigartiger TOC

Der TOC-4200 erzielte im Feldversuch eine Verfügbarkeit von 100 % und hebt damit seine Robustheit und Zuverlässigkeit hervor. Er ist marktweit der einzige Online-TOC-Analysator mit katalytischer Verbrennungsoxidation mit MCERTS-Akkreditierung. Diese Technik ist ein klarer Vorteil für alle, die sich mit der Analyse von Wässern und Abwässern mit hohen Salzgehalten, Fest- oder Schwebstoffen beschäftigen sowie komplexen organischen Verbindungen.

Das Zertifikat (MC160311/00) wurde für die TOC-Messbereiche 0 - 100, 0 - 500, 0 - 1.000 und 0 - 10.000 mg/l erteilt.

Literatur

Product Conformity Certificate: MC160311/00

www.csagroupuk.org/wp-content/uploads/2017/02/MCERTSCertifiedProductsCWMSPart2.pdf

Messpunkt	1	2	3	4	5
Ref. Wert (ppm)	5	25	50	75	100
Messung 1	-2,25	-2,75	-0,70	1,02	0,99
Messung 2	0,20	-1,17	0,30	0,25	-0,43
Messung 3	-2,04	-1,01	-0,87	0,45	0,70
Messung 4	-1,01	-1,26	-0,87	-0,19	1,28
Messung 5	-1,21	-2,67	0,06	1,45	-0,77
Messung 6	-1,01	-3,09	-1,71	-1,17	1,48
Mittlerer Fehler (%)	-1,22	-1,99	-0,63	0,30	0,54

Tabelle 2: Mittlere Abweichung

Messpunkt	1	2	3	4	5
Ref. Wert (ppm)	5	25	50	75	100
Mittelwert	4,94	24,51	49,69	75,23	100,55
Wert der linearen Regressionsgeraden	5,012	25,06	50,12	75,18	100,24
Abweichung	-0,07	-0,55	-0,43	0,05	0,31
Abweichung in %	-1,46	-2,23	-0,87	0,07	0,31


Tabelle 3: Linearität

Wiederholbarkeit					
Messpunkt	1	2	3	4	5
Standardabweichung	0,043	0,226	0,357	0,694	0,935
Relative STD	0,87	0,92	0,72	0,92	0,93

Tabelle 4: Wiederholbarkeit

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:

- Product Conformity Certificate: MC160311/00



Neue Lösungen für morgen

Eröffnung European Innovation Center



Abbildung 1: Dr. Teruhisa Ueda (r./CEO Shimadzu Corporation) und Dr. Hiroki Nakajima (Leiter des European Innovation Center) bemalen die traditionelle „Daruma.“

Anfang März hat Shimadzu sein European Innovation Center eröffnet. In Anwesenheit von Dr. Teruhisa Ueda, Präsident und CEO der Shimadzu Corp., durchschnitten Duisburgs Oberbürgermeister Sören Link, Yasunori Yamamoto, Geschäftsführer von Shimadzu Europa, der japanische Konsul Ryuta Mizuuchi und Shuzo Maruyama, General Manager des Geschäftsbereichs Analytik & Messtechnik der Shimadzu Corp., symbolisch das Band. Zudem wurde in einer japanischen Zeremonie eine Daruma-Maske bemalt, die Glück oder Erfolg bringen soll. Zahlrei-

che Meinungsführer, Vordenker und Experten aus Märkten und Wissenschaft waren als Gäste geladen.

Das European Innovation Center ist ein innovationsorientierter Think Tank der akademisch-wissenschaftlichen und technischen Know-How verbindet, um neue Lösungen für morgen zu schaffen. Das European Innovation Center von Shimadzu ist dezentral angelegt, um Märkten und Wissenschaft räumlich nahe zu sein. Damit entsteht ein direkter Zugang zu Anwendern, Projekten und Testmöglichkeiten.

Klinische Anwendungen, Imaging, Lebensmittel und Verbundstoffe

Mit ihrer führenden Forschungskompetenz tragen Wissenschaftler europäischer Universitäten akademische Expertise zum Shimadzu European Innovation Center bei. In verschiedenen Projekten hat sich die Kooperation bereits seit vielen Jahren bewährt. Die wissenschaftlichen Schwerpunkte umfassen klinische Anwendungen, Imaging, Lebensmittel und Verbundstoffe mit einem Fokus auf neuen Methoden, Werkzeugen, Techniken, Diagnostik und Lösungen. Das European Innovation Center wird unter anderem dazu beitragen, analytische und medizinisch-diagnostische Forschung zu verbinden mit dem Schwerpunkt Gesundheit und Verbraucher- bzw. Umweltschutz weiter zu verbessern.

Innovationsorientierte Erforschung von vier Schwerpunkten

Bei klinischen Anwendungen, Imaging, Lebensmitteln und Verbundstoffen fokussiert das Shimadzu European Innovation

Center vier Schwerpunkte:

- Trends & Anforderungen: basierend auf europäischen Bedürfnissen und Nachfragen
- Anpassung & Entwicklung, d.h. Spezialzubehör und -vorrichtungen, Adaptionen, spezielle Software, neue und spezielle Methoden
- Analytische Umsetzung von Europäischen Richtlinien, wie offizielle Vorschriften und Normen oder lokalen Vorgaben für Grenzwerte von Gefahrstoffen
- Starke Kooperation: zwischen den Shimadzu Innovation Centers und dem Forschungs- und Entwicklungsteam von Shimadzu Corporation, um globale Lösungen gemäß weltweiten Anforderungen zu entwickeln.

Analysesysteme aus Chromatographie, Massenspektrometrie sowie Materialprüfung sind in die Forschungsprojekte der europäischen Wissenschaftler eingebunden. Weitere Shimadzu Innovation Center gibt es bislang in Maryland/USA, Singapur und Peking/ China, wo sie die Forschung und Entwicklung neuer Produkte unterstützen.

Shimadzu live

EBC European Brewery Convention	Euromedlab	CSI Conference
Ljubjana, Slovenien 14.05. - 18.05.2017 www.ebc2017.com	Athen, Griechenland 11.06. - 15.06.2017 www.athens2017.org	Pisa, Italien 11.06. - 16.06.2017 www.csi-conference.org
GAS Analysis	HPLC	Automotive testing expo
Rotterdam, Niederlande 13.06. - 15.06.2017 www.gasanalysevent.com	Prag, Tschechien 18.06. - 22.06.2017 www.hplc2017-prague.org	Stuttgart, Deutschland 20.06. - 22.06.2017 www.testing-expo.com/europe

@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