

Mineralölverbindungen in Papier und Karton

Untersuchung zur Zusammensetzung
der aromatischen Mineralölfraktion

Der Neue ist da

PPSQ-50 Proteinsequenzierer mit
höherer Sensitivität

Produktivität neu definiert

GCMS-QP2020 eröffnet neue
Horizonte





APPLIKATION

Mehr Leistung durch Atomic Booster – optimierte Empfindlichkeit des AA-7000F 4

Der Schlüssel zum Erfolg – Headspace-GC-MS bestätigt: ICN wird durch Lactoperoxidase gebildet 6

Mini-Schachfigur aus Elfenbein? – Identifikation von Elfenbein mit Hilfe der Infrarotspektroskopie 10

Methodenentwicklung für die SFC – Robuste, zuverlässige Alternative zur konventionellen LC 12

Kannst Du knicken ... Emissionsmessungen von Knicklicht in Partyarmbändern 14

PRODUKTE

Produktivität neu definiert – GCMS-QP2020 eröffnet neue Horizonte 2

Neue Lösung für UV-VIS-NIR-Bereich – ISR-1503 Serie 8

Phthalsäureester schnell aufgespürt mit dem Py-Screener 16

Neugeborenen-Screening – Neonatal Solution Software 18

Der Neue ist da – PPSQ-50 Proteinsequenzierer 20

AKTUELLES

Neuer Einsatz für den TOC-Parameter – Prüfung von Kunststoffverpackungen in der pharmazeutischen Industrie 9

Gesucht: Kluge Köpfe! – Das lab4you-Hochschulprogramm von Shimadzu 21

Mineralölverbindungen in Papier und Karton – Untersuchung zur Zusammensetzung der aromatischen Mineralölfraction 22

MÄRKTE



Chemical, Petrochemical, Biofuel and Energy



Clinical



Environment



Food, Beverages, Agriculture



Pharmaceutical



Plastics and Rubber

Produktivität neu definiert

GCMS-QP2020 eröffnet neue Horizonte



Seit der Einführung der QP2010-Serie Anfang 2000 hat sich Shimadzu zu einem Hauptakteur in der Massenspektrometrie entwickelt. Nach einer ganzen Reihe neuartiger Produkte und Technologien (siehe Kasten) führt Shimadzu jetzt das neue GCMS-QP2020 ein, das alle her-

ausragenden GCMS-Eigenschaften kombiniert und den Anwendern neue Horizonte eröffnet.

Drei Wahlmöglichkeiten beim Trägergas

Mit den integrierten Fast GC-MS Technologien ist der Einsatz von Wasserstoff als Trägergas bei GC-MS von Shimadzu bereits etabliert. Das neue GCMS-QP2020 bietet nun mit Stickstoff eine dritte Wahlmöglichkeit zusätzlich zu Helium und Wasserstoff.

SmartSIM verkürzt die Methodenentwicklung und verbessert die Empfindlichkeit

Anwender eines GC-MS-Triple-Quadrupols von Shimadzu sind mit der SmartMRM-Technik vertraut, die die Entwicklung von Analysemethoden außerordentlich vereinfacht. Das GCMS-QP2020 erlaubt den Zugang zur gleichen Funktionalität, SmartSIM ge-





Abbildung 1: GCxGC-qMS (ZX2-2010)

nannt, wodurch die Entwicklungszeiten reduziert und die Empfindlichkeit der gewählten Methode verbessert wird. Dies geschieht durch Optimierung der festgelegten Fenster für die SIM-Analyse und Erhöhung der möglichen Anzahl von Verbindungen, die sich während eines Laufs analysieren lassen.



Abbildung 2: MDGCMS (MDC)

Die LabSolutions-Insight-Plattform beschleunigt die Sichtung quantitativer MS-Daten

Heute wird die Laboreffizienz durch hochautomatisierte Massenspektrometrie-Plattformen vorangetrieben, die in großem Umfang Daten von hoher Qualität liefern.

Manuelle Datenauswertung kann jedoch die Probendurchlaufzeiten begrenzen, die Produktivität vermindern und so eine Art Flaschenhals bilden. Um den Anstieg des Durchsatzes zu unterstützen, der derzeit von den meisten Routine-labors verlangt wird, beschleunigt die LabSolutions-Insight-Plattform die Sichtung der quantitativen Massenspektrometriedaten und eröffnet einen neuen Ansatz für den ausnahme-basierten Datenreport.

Das intuitive Design macht den Einsatz einfach und ist leicht an die individuellen Arbeitsabläufe im Labor anpassbar.

Durch eine Auswahl konfigurierbarer Kennzeichnungskriterien, die auf Qualitätsregeln gemäß Industriestandard basieren, lassen sich schnell die zu sichtenden Peaks identifizieren. Auf einen Mausklick werden automatisch die gekennzeichneten Peaks zur Überprüfung angezeigt.

Die LabSolutions-Insight-Plattform unterstützt die Datensichtung über Netzwerk, wodurch neue Möglichkeiten der Datenerfassung geschaffen werden, und ermöglicht mehrere Anzeigefenster für zwei Monitore.

Abbildung 3: LabSolutions-Insight

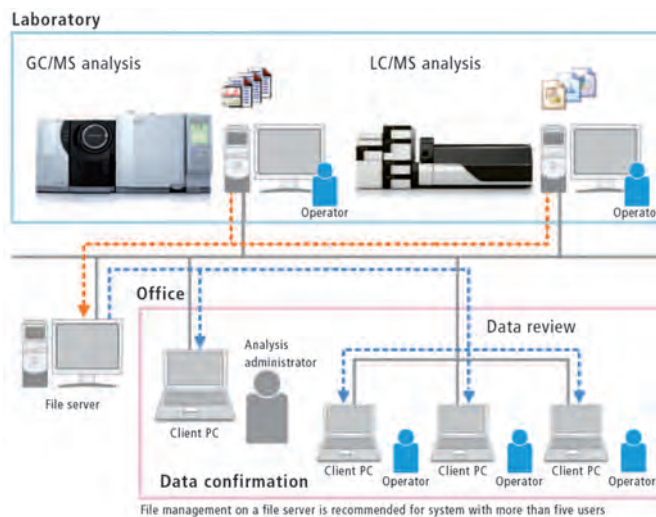


Abbildung 4: LabSolutions-Insight-Umgebung

GC-MS-Produktlinien von Shimadzu in Kürze

Vollständig kompatible GC-MS-Systeme

Shimadzu präsentierte als erster Hersteller eine Lösung, die die Nutzung der Massenspektrometer für normale und Fast-GCMS-Analysen ermöglicht und Kapillarsäulen von 0,32/0,25/0,15/0,1 mm Innendurchmesser ohne Änderung der Hardware unterstützen. In Zusammenarbeit mit dem Team von Professor Luigi Mondello an der Universität von Messina (Italien) wurde ein Handbuch über die Fast GC erstellt, in dem die kritischen Systemparameter für eine gute Fast GC-Analyse ausführlich diskutiert werden.

GCxGC-qMS bekannt als Comprehensive GC-MS

Durch Einführung des schnell scannenden GCMS mit 10.000 amu/s und

später 20.000 amu/s ohne Spektrenverzerrung gelang Shimadzu ein neuer Durchbruch. Zusammen mit der Chromsquare-Software zur GCxGC-Datenverarbeitung lassen sich komplexe Proben wie Erdölextrakte, Aromen- und Duftproben sowie Umwelt- und Lebensmittelproben einfach screenen, um unterschiedliche Stoffklassen nachzuweisen oder neue Substanzen in komplexen Natur-extrakten zu identifizieren.

MDGCMS multidimensionale Technologie

Dieses einzigartige Werkzeug erlaubt es der Lebensmittel- und Aromen-industrie, gekaufte Rohmaterialien auf Verfälschungen zu überprüfen. Wenn es mit Schnüffeldetektoren in der ersten und zweiten Dimension

gekoppelt wird, ist MDGCMS ein hervorragendes System, um Geschmacksstoffe zu bearbeiten, zum Beispiel in Wein und Kaffee. MDGCMS mit zwei Öfen und einem Deans Switch verhindert jegliche Verschiebung der Retentionszeit, wenn ein Zeitfenster des Chromatogramms ausgewählt wird, um zur weiteren Auftrennung in die zweite Dimension überführt zu werden.

„Twin Line MS“

Dank des zweistufigen Turbomolekularpumpenaufbaus erlaubt diese Konfiguration die Montage von zwei Säulen mit unterschiedlicher Polarität auf nur einem GC-MS-System. So wird ein Austausch von Säulen und damit die Unterbrechung des Vakuums vermieden, wenn Co-Elutionen

aufgelöst werden müssen, oder unterschiedliche Probentypen, die entweder verschiedene Säulen oder Injektionssysteme benötigen, auf dem gleichen Gerät analysiert werden sollen.

Leistungsfähige Technologien und Zubehör

Entwicklung eines Hochleistungs-Quadrupols, einzigartige Konfiguration der Ionenquelle mit Abschirmplatten und zwei Filamenten sowie Overdrive-Linsen vervollständigen die flexibelste derzeit verfügbare GC-MS-Plattform.

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:

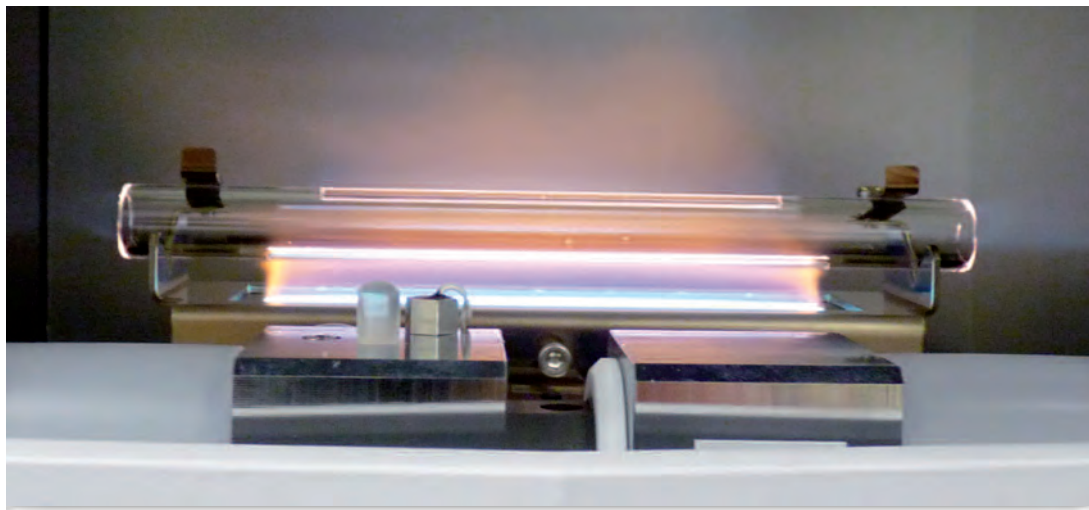
- Applikations-Handbuch Fast GC/GCMS





Mehr Leistung durch Atomic Booster

WizAard Software und Atomic Booster optimieren Empfindlichkeit des AA-7000F



Die Flammen-AAS ist eine der schnellsten Methoden der Element-Analytik. Häufig spielt aber auch die Empfindlichkeit der Messmethode eine entscheidende Rolle. Wie lässt sich diese optimieren? Hier verschiedene Vorgehensweisen im Überblick – anhand des Flammen-Atomabsorptions-Spektrophotometers AA-7000F.

Um die Empfindlichkeit zu optimieren, werden häufig die Zusammensetzung der Flamme wie auch ihre Beobachtungshöhe variiert. Diese beiden Parameter der Probenzusammensetzung individuell anzupassen, ist Bestandteil eines automatisierten Optimierungsprozesses in der zugehörigen WizAard Software.

Schnelle Methodenerstellung mit WizAard-Software

Die WizAard-Software beinhaltet die gesamte Steuerung des Geräts. Ebenfalls sind die grundlegenden Parameter zu den jeweiligen Elementen hier hinterlegt. Eine neue Methode zu erstellen, ist somit sehr effektiv gestaltet und benötigt nur wenig Zeit.

Insbesondere die Optimierung der Brennerkopfhöhe ist aufgrund der Flexibilität des Analysengeräts einfach durchzuführen. Es kann nicht nur im Flammenmodus gemessen werden, sondern auch im deutlich empfindlicheren Graphitrohrmodus. Diese Option lässt sich auch nachträglich implementieren.

Durch einen Motor lässt sich zwischen den verschiedenen Techniken wechseln (AAC: Automatic Atomizer Changer), ohne selbst Hand anlegen zu müssen – gesteuert durch die Software. Der gleiche Motor variiert die Brenner-

kopfhöhe und ist ohne Verwendung des Graphitrohrrohrs ebenfalls verfügbar. Vollautomatisch kann auch die Zusammensetzung der Flamme über die Software geregelt werden.

Optimierung der Brennerkopfhöhe

Bei der Flammen-AAS wird die flüssige Probe zunächst zerstäubt, und anschließend ist das Ziel der thermischen Energiezufuhr (Flamme), die Probe zu desolvatisieren und die vorhandenen Elemente (vorliegend als Ionen oder in chemischen Bindungen) zu ato-

misieren. Nur so kommt das Messprinzip zum Tragen.

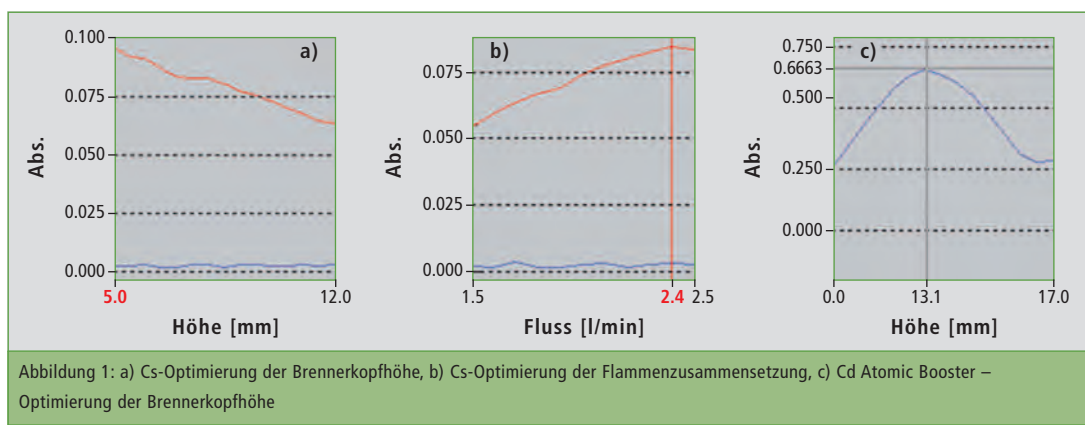
Elementspezifisches Licht wird durch die Flamme geführt. Die Flamme stellt also eine Messzelle dar, ähnlich wie die Küvette in der UV-VIS-Spektroskopie. Die in der Flamme vorliegenden Atome können nun das elementspezifische Licht absorbieren. Je mehr Atome vorhanden sind, desto stärker die Abschwächung. Neben der qualitativen Aussage kann so auch eine quantitative getroffen werden.

Je nach Eigenschaft des zu untersuchenden Elements liegen die Atome in unterschiedlicher Höhe in der Flamme vor. Beobachtet man die Flamme zu tief, wurden die Elemente noch nicht atomisiert und können nicht korrekt detektiert werden. Ist die Beobachtungshöhe zu hoch, können Atome bereits weiter angeregt/ionisiert vorliegen, wodurch diese ebenfalls nicht mehr detektiert werden.

Dieser Effekt kann durch die Probenmatrix zusätzlich beeinflusst werden. Ist zum Beispiel Organik wie Ethanol oder Methanol in der Probe enthalten, wird die Flamme generell heißer. Dies sorgt zum Beispiel dafür, dass die Flamme niedriger beobachtet werden muss, oder aber die Flussrate des Verbrennungsgases wird minimiert.

Beispiel Caesium

Um die Höhe zu optimieren, wird das Element Caesium (Cs) herangezogen. Dieses ist bei der Atomabsorptionsspektroskopie recht empfindlich, mit Nachweisgrenzen im zweistelligen ppb-Bereich.



Damit übertrifft es die ICP-OES bereits um ein Vielfaches (einstelliger ppm-Bereich). Möchte man noch niedrigere Cs-Gehalte bestimmen, ermöglicht dies zum Beispiel die Graphitrohr-AAS (zweistelliger ppt-Bereich).

Zur Optimierung der Brennerkopfhöhe wird bei gleichzeitiger Zerstäubung einer Cs-Standardlösung ein Intervall gewählt, innerhalb dessen die unterschiedlichen Brennerkopfhöhen angefahren werden. Zugehörig wird ein Messwert ermittelt (Abbildung 1a). In diesem Falle ist die niedrigste Beobachtungshöhe die beste Wahl, denn Cs ist thermisch sehr instabil, die Atome liegen bereits sehr nahe über der Brennerkopfhöhe vor.

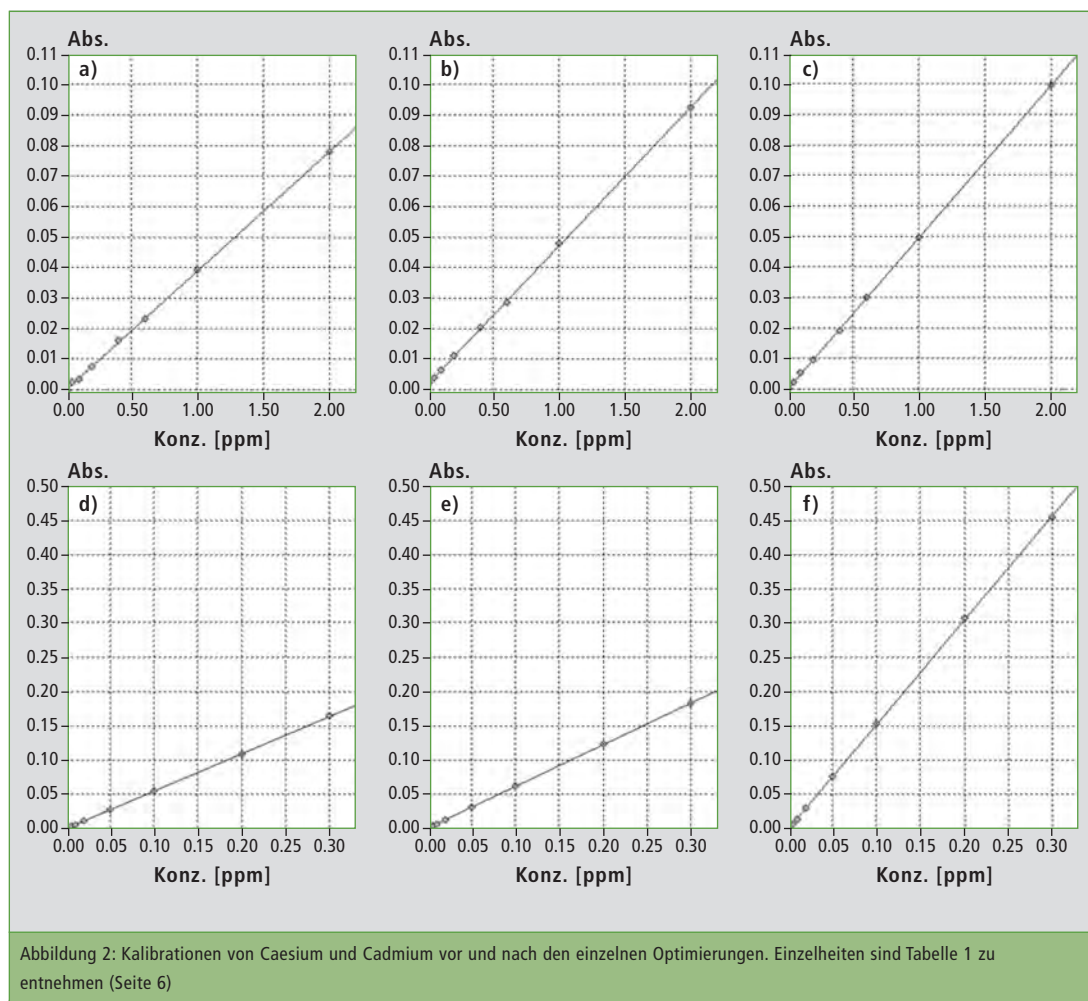
Optimierung der Flammenzusammensetzung

Für die Flamme werden grundlegend zwei verschiedene Gasgemische eingesetzt. In beiden Fällen ist Acetylen (C_2H_2) das Brenngas. Unterschiedlich ist das so genannte Oxidans, welches für niedrigere Flammentemperaturen Luft, und für höhere Temperaturen Lachgas (N_2O) ist. Für die meisten Elemente ist Luft bereits ausreichend, um freie Atome in der Flamme zu generieren. Lediglich für refraktäre Elemente mit hohen Dissoziationsenergien sind höhere Temperaturen zur Atomisierung nötig (zum Beispiel Aluminium oder Titan).

Für Cs wird die Luft-Acetylen-Flamme gewählt, wie es auch in der Software hinterlegt ist. Analog zur Optimierung der Brennerkopfhöhe wird hier ebenfalls ein Intervall gewählt, welches sich auf den Fluss des Brenngases (Acetylen) bezieht. Der aufgezeichnete Verlauf verdeutlicht, dass das Signal bei einem Fluss von 2,4 l/min ein Maximum aufweist (Abb. 1b). Dieser Parameter wird nun als Optimum in der Methode hinterlegt.

Auswirkungen auf die Nachweisgrenze – Caesium

Da sich nicht nur die Empfindlichkeit, sprich das höchste Mess-Signal, auf die Nachweisgrenze auswirkt, sondern auch die Schwankung der Signale, wird die Verbes-



serung der Nachweisgrenze zusätzlich anhand der Linearität der Kalibration ermittelt (DIN 32645). Beim Vergleich der Werte

die Einflüsse der einzelnen Schritte auf die Kalibration von Caesium in Abbildung 2 (a-c) nachempfunden werden.

schädigend erwiesen. Für den Menschen ist es physiologisch nicht notwendig (nichtessenzielles Element). Daher ist die Spurenanalyse dieses Elements von großer Bedeutung.

Um die Nachweisstärke für dieses Element mit dem AA-7000F zu verbessern, wurden die Optimierung der Flammenzusammensetzung und die der Brennerkopfhöhe vergleichbar zum Caesium durchgeführt, was zu unterschiedlich empfindlichen Kalibrationen führt (Abbildung 2 d, e). Auch beim Cadmium wird die Nachweisgrenze durch diese Schritte herabgesetzt. Anstelle von 1,5 µg/l können so 1,0 µg/l erreicht werden (Tabelle 1, Seite 6). Um bei diesem toxikologisch relevanten Element noch nachweisstärker zu werden, wird der Atomic Booster eingesetzt. Der Atomic Booster ist im Wesentlichen ein Quarzrohr, das über dem Austrittsspalt des Brenners im optischen Strahlengang positioniert wird. Das Rohr besitzt zwei schlitzförmige

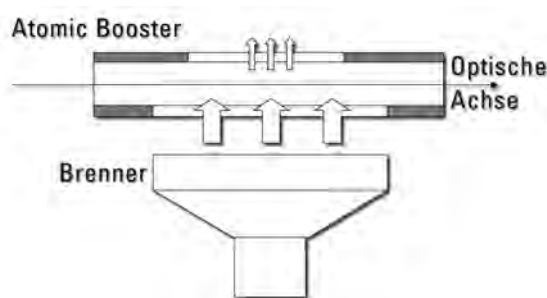


Abbildung 3: Prinzip des Atomic Boosters – die Verweilzeit der Atome in der optischen Achse wird erhöht

(Tabelle 1, Seite 6) wird deutlich, dass die Nachweisgrenze bereits durch das Variieren der Gaszusammensetzung deutlich optimiert wird. Die Brennerkopfhöhe anzupassen, bringt eine weitere Verbesserung der Nachweisgrenze mit sich, so dass im normalen Flammenbetrieb bereits Konzentrationen ab 0,011 mg/l nachgewiesen werden können. Visuell können

Atomic Booster – Optimierungen für Cadmium

Als Alternative zu Caesium wird Cadmium zur Optimierung herangezogen. Cadmium zählt zu den Schwermetallen und ist toxikologisch sehr bedenklich. Bereits in geringen Konzentrationen gilt es als giftig und hat sich als krebserregend sowie erbgut- und frucht-

gegenüberliegende Öffnungen in unterschiedlicher Länge. Durch die längere (größere) Öffnung tritt die Flamme in das Quarzrohr hinein. Ein Teil der Flamme kann das Quarzrohr anschließend durch die kürzere Öffnung verlassen. Da die Austrittsöffnung jedoch kleiner ist, wird ein weiterer Teil der Flamme im Strahlengang festgehalten, beziehungsweise verlässt das Quarzrohr durch die beiden offenen Enden (Abbildung 3). Somit werden die Verweilzeit der Atome im Strahlengang sowie die „Schichtdicke“ der Flamme erhöht.

Um einen maximalen Energie-durchsatz des elementspezifischen Lichts zu erreichen (gute Positionierung in der optischen Achse), muss hier ebenfalls die korrekte Brennerkopfhöhe eingestellt werden. Dazu wird der Lampenmo-

	Caesium	Cadmium
Standardbetrieb	0,018 mg/l (Abb. 2a)	0,00151 mg/l (Abb. 2d)
Nach optimierter Flammzusammensetzung	0,013 mg/l (Abb. 2b)	0,00096 mg/l (Abb. 2e)
Nach optimierter Brennerkopfhöhe	0,011 mg/l (Abb. 2c)	
Mit Atomic Booster	—	0,00052 mg/l (Abb. 2f)

Tabelle 1: AA-7000F – Nachweisgrenzen von Caesium und Cadmium vor und nach den einzelnen Optimierungen (Berechnet nach DIN 32645). Die zugehörigen Kalibrationen befinden sich in Abbildung 2.

aus auf Emission gestellt und das Maximum gesucht (Abbildung 1c). Die Messungen mit Atomic Booster finden bei einer Höhe von 13 mm statt.

Durch die Fokussierung der Flamme in der optischen Achse steigt die Empfindlichkeit deutlich an, erkennbar an der Kalibration (Abbildung 2f) im Vergleich zu den Messungen ohne Atomic Booster

(Abbildung 2 d, e). Dieser Anstieg der Empfindlichkeit hilft dabei, die Nachweisgrenze erneut um circa Faktor 2 herabzusetzen, womit die Nachweisgrenze der Flammen-AAS im ppt-Bereich liegt (0,52 µg/l).

Fazit

Durch verschiedene Vorgehensweisen lässt sich die Geräte-

Empfindlichkeit des AA-7000F schnell und einfach auf die vorliegende Probenmatrix anpassen und optimieren. Hierbei helfen die unterstützenden Funktionen der WizAard-Software zur automatischen Optimierung der Brennerkopfhöhe und Flammzusammensetzung. Nachweisgrenzen um 1 µg/l lassen sich so realisieren (Cadmium). Auch Caesium ist mit 11 µg/l sehr empfindlich.

Mittels Atomic Booster sind weitere Empfindlichkeitssteigerungen realisierbar. Das Prinzip dabei ist recht anschaulich und das Ergebnis spricht für sich: Die Nachweisgrenze wird halbiert und liegt mit 520 ng/l im ppt-Bereich.



Der Schlüssel zum Erfolg

Erst durch Headspace-GC-MS bestätigt: ICN wird durch Lactoperoxidase gebildet

Als ein Teil des angeborenen Immunsystems ist das Hämprotein Lactoperoxidase (LPO), für die Abwehr von Krankheitserregern in Schleimhäuten und Körpersekreten (zum Beispiel Speichel, Tränenflüssigkeit, Milch, Atemwegssekrete) wesentlich. Dieses Enzym oxidiert in Gegenwart von Wasserstoffperoxid Thiocyanat (SCN⁻) und diverse kleine Substrate (siehe Infobox) [1]. Das resultierende Hypothiocyanit (HOSCN/-OSCN) wirkt bakteriostatisch, tritt durch Zellmembranen hindurch und oxidiert spezifisch Thiole und Selenole. Somit werden intrazelluläre Proteine mit diesen funktionellen Gruppen effizient inaktiviert [2].

Die katalytischen und antimikrobiellen Eigenschaften der LPO nutzen auch Hersteller von Lebensmittel-, Kosmetik- und oralen Pflegeprodukten, indem sie LPO zusammen mit einem Wasserstoff-

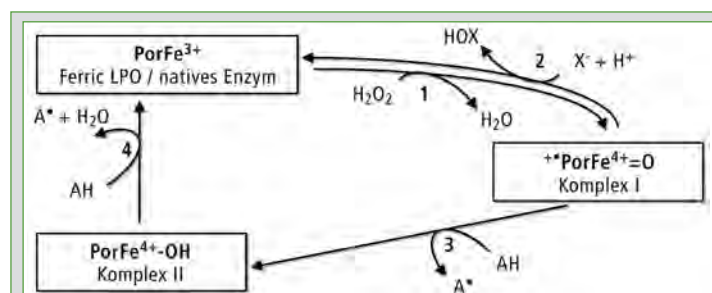
peroxid-generierenden System und (Pseudo-)Halogenen als Konservierungsmittel einsetzen [3,4]. In einigen dieser Systeme wird Iod als Halogen verwendet, da die entstehende Hypiodsäure (HOI) und andere reaktive Iod-Spezies wie I₂, I₂⁻ und I₂OH⁻ ein breiteres Angriffsspektrum bieten als HOSCN: Es werden auch Thioethergruppen oxidiert und Iod an Tyrosinreste addiert.

Im Gegensatz zum LPO-H₂O₂-SCN⁻-System ist die I⁻-enthaltende Präparation auch durch bakterizide und antivirale Eigenschaften gekennzeichnet [5]. Hieraus erwuchs die Frage, ob dabei bislang unbekannte reaktive Produkte der LPO generiert werden. Und tatsächlich konnten die Reaktionsprodukte des LPO-H₂O₂-SCN⁻/I⁻-Systems nach Vermutung aus den Ergebnissen der ¹³C-Kernspinresonanzspektroskopie mit Headspace-Gas-Chromatographie-

Massenspektrometrie (Headspace-GC-MS) bestätigt werden.

Vorgehensweise

Zunächst wurden die Komponenten der Grundsysteme bestehend aus LPO-S¹³CN⁻ oder I⁻ in Phosphatpuffer pH 7.0 gemischt, die Reaktion durch H₂O₂-Zusatz gestartet und die entstehenden Reaktionsprodukte mittels ¹³C-NMR analysiert. In einem zweiten Schritt erfolgte die kombinierte Anwendung von SCN⁻ und I⁻ in



Der Reaktionsmechanismus der Lactoperoxidase

Die LPO gehört zu der Gruppe der Hämperoxidasen, die unter Verwendung von H₂O₂ verschiedene organische und anorganische Substrate oxidieren. Die enzymatischen Aktivitäten werden als Halogenierungs- (zwei-elektronische Oxidation) und Peroxidasezyklus (ein-elektronische Oxidation) bezeichnet. Im Laufe des Halogenierungszyklus (Reaktionen 1 und 2) wird das native Enzym durch H₂O₂ zum Komplex I oxidiert, welcher SCN⁻ und I⁻ oxidiert. Die in neutrophilen Granulozyten vorkommende Myeloperoxidase vermag zusätzlich Cl⁻ und Br⁻ zu oxidieren. Im Falle des Peroxidasezyklus (Reaktionen 1, 3 und 4) werden zahlreiche organische Substrate wie zum Beispiel das im grünen Tee enthaltene Epicatechin zum entsprechenden Radikal oxidiert.

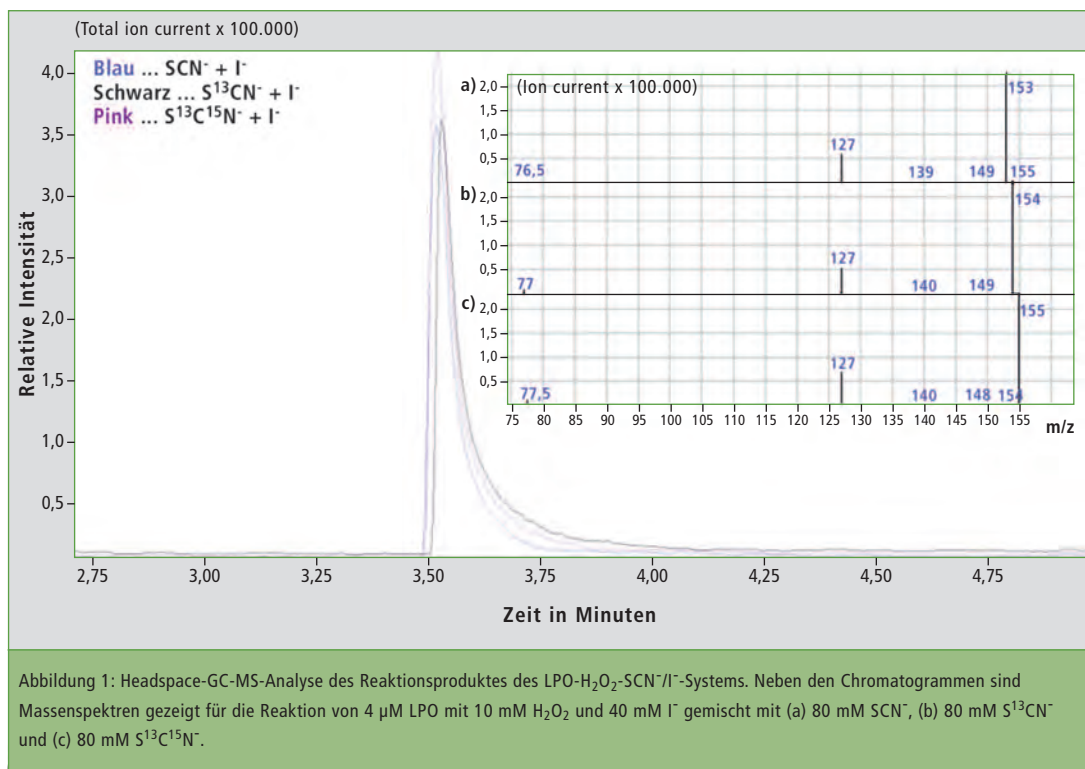


Abbildung 1: Headspace-GC-MS-Analyse des Reaktionsproduktes des LPO- H_2O_2 - SCN^-/I^- -Systems. Neben den Chromatogrammen sind Massenspektren gezeigt für die Reaktion von 4 μM LPO mit 10 mM H_2O_2 und 40 mM I^- gemischt mit (a) 80 mM SCN^- , (b) 80 mM S^{13}CN^- und (c) 80 mM $\text{S}^{13}\text{C}^{15}\text{N}^-$.

unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen. Dabei zeigte sich, dass bei einem Iod-Überschuss ein neues, bis dato für die LPO nicht bekanntes Reaktionsprodukt, gebildet wird. Weitere Analysen ergaben, dass zuerst Iodid oxidiert wird und dieses anschließend mit Thiocyanat zu Iodcyan (ICN) weiter reagiert [6].

Headspace-Analyse für den Nachweis von ICN

Um diese Vermutungen zu bestätigen, wurde eine zweite Nachweisttechnik angewandt. Da ICN leicht flüchtig ist, bot sich die Analyse der Proben mittels GC-MS an. Die herkömmliche GC-MS-Analyse mit Flüssiginjektion erwies sich jedoch als nicht anwendbar, da ein Lösemittelwechsel nach Eindampfen der wässrigen Probe aufgrund der Flüchtigkeit des vermuteten Reaktionsprodukts nicht sinnvoll erschien. Daher wurde die Headspace-Analyse für den Nachweis des ICN getestet.

Dieses Verfahren stellt eine elegante Alternative zu herkömmlichen GC-MS-Messungen dar, da so, analog zur NMR, keine weitere Aufarbeitung des Reaktionsansatzes notwendig war. Ein weiterer Vorteil bei der Analyse die-

ser Reaktion mit instabilen Produkten war der geringe Zeitaufwand für die Einbringung des Analyten ins System. Gemessen wurden die Proben mit einem GCMS-QP2010 Ultra und einem Headspace-Autosampler HS-20 von Shimadzu. Durch Erhitzen des Reaktionsgefäßes auf 60 °C konnte der Analyt direkt in den Gasphase überführt und eine gaschromatographische und massenspektrometrische Analyse abgeschlossen werden.

Fazit

In der Tat konnte gezeigt werden, dass es ab einem 1:2-Verhältnis von I^- zu SCN^- zu einer Produktion von ICN kommt (Abbildung 1a), während ein äquimolarer Einsatz beider Substrate nicht zu einer Produktbildung führte (nicht dargestellt). Dies liegt vermutlich darin begründet, dass die Geschwindigkeitskonstante für die Oxidation von I^- durch Komplex I der LPO gegenüber SCN^- nur halb so groß ist und somit dessen erforderliche Oxidation nicht katalysiert wird [7].

Die Bildung von ICN bei Iod-Überschuss konnte durch den Vergleich mit einem authentischen Standard bezüglich Retentionszeit und Massenspektrum bestätigt

werden (nicht dargestellt). Ferner wurden S^{13}CN^- (Abbildung 1b) und $\text{S}^{13}\text{C}^{15}\text{N}^-$ (Abbildung 1c) im genannten System vermessen und unterstützten die Identifikation von ICN. In den zugrunde liegenden Spektren wurden für das Molekül-Ion ICN^{++} Verschiebungen des m/z-Wertes von 152,9 auf m/z 153,9 und m/z 154,9 entsprechend der 1 u- und 2 u-Massenerhöhung der markierten Ionen festgestellt.

Des Weiteren wurde das doppelt geladene Molekül-Ion bei m/z 76,5 (Abbildung 1a), 77,0 (Abbildung 1b) und 77,5 (Abbildung 1c) identifiziert. Ebenso wurden entsprechende Fragmente erkannt; so wurde zum einen in allen Spektren I^+ mit m/z 127,0 detektiert, zum anderen führte die Fragmentierung innerhalb der Dreifachbindung zur Bildung von IC^+ mit m/z 139,0 (SCN^- , Abbildung 1a) bzw. 140,0 (S^{13}CN^- und $\text{S}^{13}\text{C}^{15}\text{N}^-$, Abbildung 1b und 1c).

Die Headspace-GC-MS-Messungen bestätigten, dass die kombinierte Anwendung von SCN^- und I^- in einem H_2O_2 -aktivierten LPO-System zu einem neuen Produkt beiträgt. Inwiefern dieses Produkt die beschriebenen bakteriostatischen bzw. bakteriziden Eigenschaften von HOSCN oder HOI/I₂ ergänzt, muss nun in wei-

teren Untersuchungen abgeklärt werden.

Autoren

Denise Schlorke^a, Jörg Flemmig^a,
 Claudia Birkemeyer^b, Jürgen Arnhold^a

a) Institut für Medizinische Physik und
 Biophysik, Medizinische Fakultät,
 Universität Leipzig

b) Institut für Analytische Chemie,
 Fakultät für Chemie und Mineralogie,
 Universität Leipzig

Literatur

- [1] J. Flemmig, J. Gau, D. Schlorke, J. Arnhold, Exp. Opin. Therap. Targets 20 (2015) 11-15.
- [2] O. Skaff, D.I. Pattison, M.J. Davies, Biochem J. 422 (2009) 111-117.
- [3] K.D. Kussendrager, A.C.M. van Hooijdonk, Br J Nutr. 84 (2000) 19-25.
- [4] E. Seifu, E.M. Buys, E.F. Donkin, Trends Food Sci Technol. 16 (2005) 137-154.
- [5] F. Bafort, O. Parisi, J.P. Perraudin, M.H. Jijakli, Enzyme Res. 2014 (2014) 517164.
- [6] D. Schlorke, J. Flemmig, C. Birkemeyer, J. Arnhold, J Inorg Biochem. 154 (2015) 35-41.
- [7] P.G. Furtmüller, W. Jantschko, G. Regelsberger, C. Jakopitsch, J. Arnhold, C. Obinger, Biochemistry. 41 (2002) 11895-11900.

IMPRESSUM

Shimadzu NEWS, Kundenzeitschrift der
 Shimadzu Europa GmbH, Duisburg

Herausgeber

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

Redaktion

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

Gestaltung und Produktion

m/e brand communication GmbH GWA
 Düsseldorf

Auflage

Deutsch: 6.450 · Englisch: 6.930

© Copyright

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

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



Neue Lösung für UV-VIS-NIR-Bereich

ISR-1503 Serie mit großer Integrationskugel und drei Detektoren in zwei Weißstandard-Ausführungen

Durch das erfolgreiche Konzept der Drei-Detektor-Analytik für den UV-VIS-NIR-Bereich animiert, ist die große Integrationskugel der Shimadzu UV-3600 Plus Serie neu konzipiert worden. Sie misst 150 mm im Durchmesser, und wird wahlweise gefertigt mit BaSO₄ oder Spectralon® angeboten. Sie integriert

den NIR-Bereich, der empfindlich auf die Präsenz von oberflächengebundenem Wasser reagiert. Der Nah-Infrarotbereich zeigt keine Absorptionen von Wasser, wie es bei Bariumsulfat-Messungen in diesem Messbereich auftreten kann, wenn die Probe nicht in BaSO₄ eingebettet wird.

den Oberflächenstrukturen beeinflusst zu werden.

Durch die Konstruktion der Kugel ist es möglich, die Probe für eine Transmissions-Messung horizontal auf der Kugel zu platzieren, oder für die Reflexion in 0° oder 8° Einfallswinkel an der Seite (vertikal) unter der Kugel (horizontal). So lassen sich unterschiedliche physikalische Eigenschaften messen, wie totale Transmission, relativ gerichtete Reflexion und diffuse Reflexion der zu untersuchenden Probe.

Eigenschaften

- Wellenlängenbereich: 250 bis 2.300 nm
- Integrationskugel: 150 mm innerer Durchmesser
- Detektor: integrierte PMT-, InGaAs- und PbS-Detektoren
- Probepositionierungen: Transmission, 0° Reflexion – horizontal; 8-Grad Reflexion – vertikal
- Apertur Ratio: Reflexionsmessung (0°) 3 %
- Einfallswinkel: 0°/8°
- Material der Kugel: ISR-1503:

Die ISR-1503/1503F enthält einen Photomultiplier für den ultravioletten und sichtbaren Bereich sowie einen InGaAs-Detektor und einen gekühlten PbS-Detektor für den Nah-Infrarotbereich.

Hohe Stabilität in den Messungen

Die 150-mm-Integrationskugel lässt sich besonders gut für Proben mit starker Lichtstreuung und unebenen, rauen Oberflächen einsetzen. Die große Sphäre sammelt das stark reflektierte Licht ein und generiert eine hohe Stabilität in den Messungen ohne zu stark von



Abbildung 1: Ansicht der ISR-1503

drei Detektoren, die über den ganzen Messbereich zusammen gesteuert werden können: Einen PMT- (Photomultiplier Tube), InGaAs- und PbS-Detektor.

Das Design der Kugel wurde im Vergleich zu dem Vorgängermodell mehr in die sphärische Form gebracht, so dass selbst bei Anwesenheit eines dritten Detektors das Apertur-Verhältnis (Aperture Ratio) von kleiner als 3 % bei 0° Reflexion realisiert ist. Damit erfüllt diese Kugel die Vorgaben für Applikationen mit geringem Apertur-Verhältnis. Dieser Parameter wird von nationalen und internationalen Regularien wie EN, ASTM, und JISZ8722 „Methods of colour measurement – Reflecting and transmitting objects.“ festgelegt.

Die ISR-1503 gibt es in zwei Varianten:

- die ISR-1503 ist mit BaSO₄ ausgekleidet und
- die ISR-1503F mit Spectralon (Teflon), das keine Feuchtigkeit annimmt. Das ist ein Vorteil für

BaSO₄; ISR-1503F: Spectralon (Teflon)

Solarglas für Photovoltaik thermische Solarkollektoren

Mit der ISR-1503 Serie lassen sich Reflexionsspektren von festen Stoffen wie Pulver, Papier und Textilien messen. Transmissionsmessungen können von Flüssigkeiten und transparenten festen Stoffen durchgeführt werden.

Für die Solargläser werden Strukturen auf die Glasoberfläche gebracht. Eine Methode ist es, durch speziell ausgebildete Formgebungswalzen die Glasoberflächen beidseitig mit Muster zu prägen. Die Strukturen auf der Oberfläche sollen einen hohen solaren Transmissionsgrad für senkrechte Einstrahlung bewirken.

Erwünscht ist zudem ein minimaler Reflexionsverlust bei Einfallswinkeln der Sonnenstrahlung, die verschieden sind von der Senkrechten. Dies wird als Winkelfaktor deklariert. Ein hoher Winkelfaktor ergibt eine gute Energie-Erzeugungsbilanz.

Anbei die Messung eines beidseitig strukturierten Glases, mit Schichtdicke von ca. 5 mm. Die Messung erfolgte in Transmission (Abbildung 2). Die Basislinie in Transmission liegt bei 92 % Transmission. Dies entspricht der Lichtausbeute wie sie mit Flachgläsern in direkter Transmission gemessen werden. Flachgläser verlieren an jeder Oberfläche ca. 4 % Transmission unter der Bedingung der direkten Transmission.

Fazit

Mit der Integrationskugel mit einem Durchmesser von 150 mm lassen sich einfach und schnell die Glaseigenschaften einer strukturierten Glasprobe bestimmen. Die Kombination der Kugel bis hin zum NIR-Bereich lässt außerdem die Bestimmung der Wärmedurchlässigkeit zu. Mit einer ISR-1503 lassen sich diverse Transmission und Reflexionsparameter bestimmen; das Apertur-Verhältnis erlaubt es, dass die Messungen der strukturierten Oberflächen stabil sind.

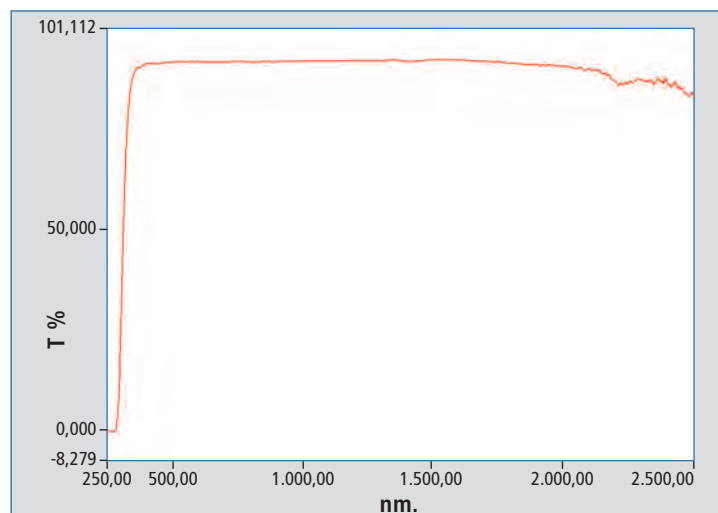


Abbildung 2: UV-VIS-NIR-Spektrum von einem strukturierten Glas gemessen mit ISR-1503F



Neuer Einsatz für den TOC-Parameter

Prüfung von Kunststoffverpackungen in der pharmazeutischen Industrie

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

Hierzu hat die United States Pharmacopeia zwei neue Kapitel (661.1 und 661.2) veröffentlicht, die ab dem 1.5.2016 gültig werden.

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

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

TOC-Bestimmung

Der TOC-Parameter als Indikator für extrahierbares organisches Material ist Teil der physio-chemischen Eigenschaften, die zu bestimmen sind. Dazu wird das eingesetzte Kunststoffmaterial eingewogen, mit Reinstwasser versetzt und anschließend erhitzt. Die eingesetzte Menge und die verwendete Extraktionstemperatur hängen vom zu prüfenden Kunststoff ab. Der TOC des Reinstwassers wird vom gemessenen Wert der Extraktionslösung abgezogen. Der so erhaltene TOC-Wert darf nicht über 5 mg/l sein.

Für die Prüfung des Verpackungssystems wird dieses mit Reinst-

wasser gefüllt, verschlossen und in einem Autoklaven erhitzt. Temperatur und Verweilzeit hängen vom verwendeten Kunststoff ab. Um den Blindwert zu bestimmen, wird Reinstwasser in einen Glaskolben gefüllt und auf die gleiche Temperatur erhitzt. Von beiden Lösungen wird der TOC bestimmt. Die Differenz der beiden gemessenen TOC-Werte soll 8 mg/l nicht überschreiten.

TOC-Bestimmung nach USP <643>

Die generelle TOC-Bestimmung ist in der USP <643> beschrieben. Die TOC-Systeme müssen zwischen dem anorganischen und organischen Kohlenstoff unterscheiden; das kann durch Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs (NPOC-Methode) oder durch separate Bestimmung (Differenzmethode) erfolgen. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,05 mg/l. Die Eignung des Systems muss in einem Systemeignungstest nachgewiesen werden.

In den kontrollierten Reinstwässern (Gereinigtes Wasser und Wasser für Injektionszwecke) darf der TOC den Wert 0,5 mg/l nicht überschreiten. In der vorliegenden Applikation kann der TOC-Wert höher sein. Daher ist hierfür ein linearer Bereich von 0,2 bis 20 mg/l TOC gefordert.

TOC-Bestimmung in pharmazeutischen Applikationen

In der TOC-Analytik haben sich zwei Oxidationstechniken durchgesetzt: die katalytische Verbrennung und die nass-chemische Oxidation. Die katalytische Verbrennung setzt die Kohlenstoffverbindungen mit Hilfe hoher Temperatur und einem Katalysator in CO_2 um; anschließend wird es mit ei-

nem NDIR-Detektor detektiert. Die nass-chemische Oxidation nutzt die Kombination von UV-Radiation und Persulfat zur Oxidation. Beide Methoden eignen sich zur TOC-Bestimmung in pharmazeutischen Applikationen.

Zwei TOC-Systeme für die Pharmazie

Shimadzu bietet zwei Systeme, die sich für den Einsatz in der pharmazeutischen Industrie hervorragend eignen:

Nutzt der TOC-V_{WP/WS} die nass-chemische Oxidation, so arbeitet der TOC-L_{CPH} mit der katalytischen Oxidationsmethode 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-L Serie – katalytische Oxidation bei 680 °C

Das ISP-Modul (Integrated Sample Pretreatment) für die TOC-L Serie reduziert den Arbeitsaufwand erheblich, da es Verdünnen, Ansäuern und Ausgasen übernimmt. Der Messbereich ist durch die automatische Verdünnung von 4 µg/l bis 30.000 mg/l erweitert.

Zusätzlich lässt sich nur die Verbrennungstechnik mit dem Modul TNM-L koppeln, so dass bei nur einer Injektion gleichzeitig der gesamtgebundene Stickstoff erfasst wird (simultane TOC/TN_b-Bestimmung). Hierbei wird auf die EN-konforme Bestimmung über Chemilumineszenz-Detektion zurückgegriffen. Die katalytische Verbrennung erfolgt hier bei

720 °C. Die simultane TOC/TN_b-Bestimmung ist besonders für die Reinigungsvalidierung interessant, da hier potenziell eine differenzierte Betrachtung zwischen Reinigungssubstanz und Produkt möglich ist.

TOC-V Serie – nass-chemische Oxidation

Die zentrale Technik der TOC-V Serie ist die kraftvolle Oxidation durch die Verbindung von Natriumpersulfat und der UV-Oxidation bei 80 °C. Da zur Bestimmung eine Persulfatlösung genutzt wird, ist es wichtig, dass sie keine Verunreinigungen enthält, die den eigentlichen Messwert verfälschen könnten. Der TOC-V_{WP} besitzt hierfür eine automatische Reagenzienvorbereitung, die eventuelle Verunreinigungen der Persulfatlösung beseitigt. Damit ist sichergestellt, dass der ermittelte TOC-Wert wirklich aus der Messprobe kommt – und nicht aus der verwendeten Reagenzienlösung. Zusammen mit dem großen Injektionsvolumen (bis zu 20,4 ml) und dem hoch empfindlichen NDIR-Detektor führt dies zu einer extrem niedrigen Detektionsgrenze und hervorragenden Reproduzierbarkeiten im unteren ppb-Bereich. Aus diesem Grund bietet sich der TOC-V_{WP/WS} besonders zur TOC-Bestimmung im Ultra-Spurenbereich an.

Zusammenfassung

Beide Gerätetypen mit ihren unterschiedlichen Oxidationsmethoden eignen sich für die TOC-Bestimmung nach der amerikanischen Pharmacopoeia, USP <643> und USP 661.1/661.2. Beide umfassen die geforderten Messbereiche: im unteren Bereich (0,5 mg/l) wie auch bis 20 mg/l. Die unterschiedlichen Messbereiche werden durch die Anpassung des Injektionsvolumens erreicht und dementsprechend kalibriert. Sonst sind keine weiteren Anpassungen erforderlich.

Literatur

Quelle: www.usp.org

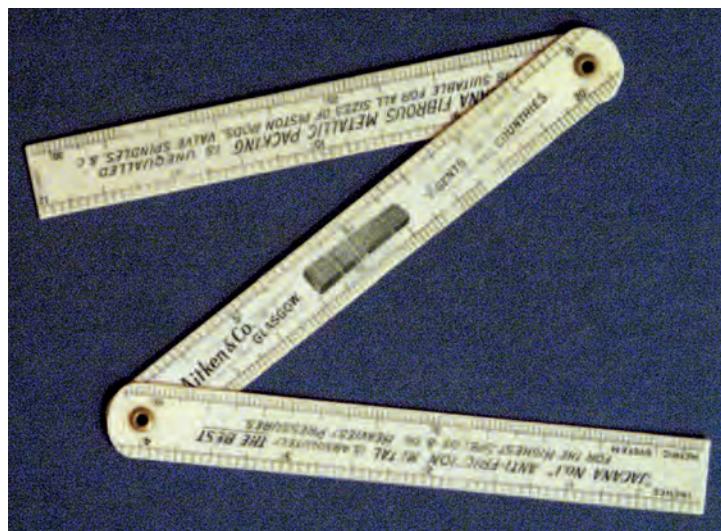


Abbildung 1: Ein Zollstock, der um 1900 produziert wurde

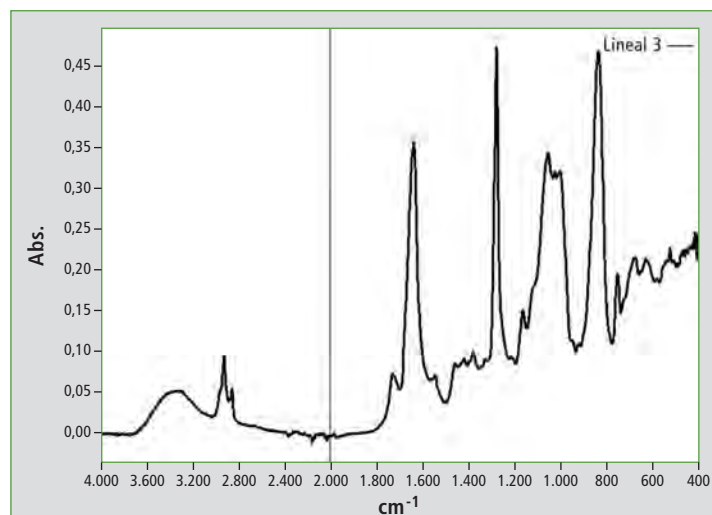


Abbildung 2: Infrarot-Reflexionsspektrum einer ATR-Messung von der Oberfläche eines Zollstocks aus Nitrocellulose

Mini-Schachfigur aus Elfenbein?

Identifikation von Elfenbein mit Hilfe der Infrarotspektroskopie

Es gab eine Zuckerfabrik „Sugarfactory Oriente“ auf der Karibik-Insel Puerto Rico, die von 1895 bis 1910 existierte. Nach der Auflösung der Fabrik gingen viele Erbstücke in die Hände der nächsten Generationen über und gelten als Antiquität.

Jetzt in der dritten Generation kam die Frage nach der Wertigkeit der Gegenstände auf. Die Originalität der Objekte ist bestätigt; sie sind aus natürlichen Materialien, die heute nicht mehr verwendet werden dürfen (zum Beispiel Elfenbein; hier gilt das „Washingtoner Artenschutzgesetz“). Oder die Gegenstände sind aus Werkstoffen aufgebaut, die durch weniger brennbare, preiswertere oder evtl. haltbarere Substanzen ersetzt wurden. Alter und Echtheit sind ein Kriterium, um diese Gegenstände als Antiquität einzustufen. Für das Alter gilt: mindestens 100 Jahre, seltener wird auch mehr als 50 Jahre genannt.

Natürlicher Werkstoff oder Imitat?

Historische Werkstoffe können ein Kriterium sein, um Antiquitäten als wirklich alt zu bestimmen

und als nicht nachgemacht zu identifizieren. In Tabelle 1 ist eine Liste von Plastikvarianten aus der Vergangenheit wiedergegeben. Es wurde mit Naturmaterialien gearbeitet wie Kautschuk, Leinöl oder Kasein. Aus Cellulose und Salpetersäure wurde Nitrocellulose hergestellt. Diese Seide wurde auch als Chardonnay-Seide bekannt.

Durch Zusatz von Kampher als Lösungsmittel war es möglich, aus der Nitrocellulose die ersten Ther-

moplaste (Celluloid) herzustellen. Sie waren nicht so leicht entzündlich und dienten dann für die Produktion zahlreicher Gebrauchsgegenstände oder als Ersatzstoff (Imitat) für die Herstellung von Objekten, die sonst aus Elfenbein, Bernstein, Horn oder Perlmutter gefertigt wurden.

Celluloid oder Perlmutter oder ..?

Der in Abbildung 1 gezeigte kleine Zollstock (mit metrischer und

Inch-Skalierung) stammt von dem Unternehmen Aikten Co. Sie sowie Mirrlees Watson aus Glasgow belieferten um 1900 die Zuckerfabriken in Amerika mit Maschinen. So gelangte dieser Zollstock auf dem Seeweg von Schottland über New York nach Arecibo, Puerto Rico, zur Zuckerfabrik Oriente und später nach dem Verkauf der Fabrik nach Bremen.

Um herauszufinden, ob dieser Zollstock aus dem Material Cel-

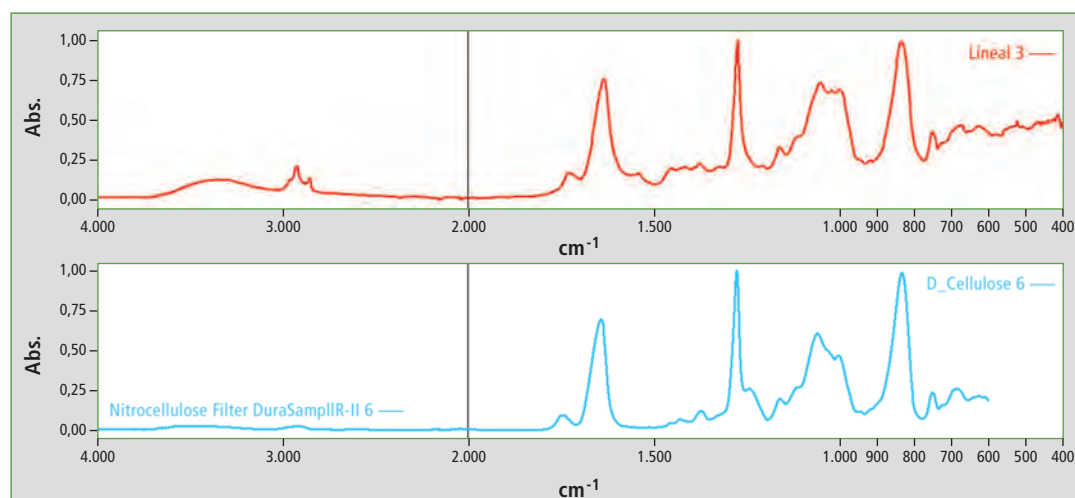


Abbildung 3: Suchergebnis für die Oberfläche des Zollstocks – es wird Nitrocellulose gefunden



Abbildung 4: Mini-Schachfigur aus einem Walrosszahn geformt, abgebildet mit einem 1-Cent-Stück, um die Größe der Figur zu visualisieren

luloid besteht, wurde mit Hilfe einer Diamant-ATR Einheit ein Infrarotspektrum von der Oberfläche der Zollstockprobe aufgenommen (Abbildung 2). Dazu wurde der Zollstock in eine ATR-Einheit eingespannt und die Oberfläche an das Diamantfenster der Einheit gedrückt. In der Abbildung 1 ist der Zollstock zu sehen und in der Abbildung 2 das Spektrum der Oberflächenmessung dieses Gliedermaßstabs. Mit Hilfe der Bibliothekssuche lässt sich das Spektrum eindeutig der Nitrocellulose zuordnen (Abbildung 3).

Horn, Zahn oder Knochen?

Ein anderes interessantes Thema ist Elfenbein, das in der Vergangenheit oftmals für Kleinodien

verwendet wurden. Die Quellen von Elfenbein beschränkten sich nicht nur auf Elefantenzähne und Hörner von Nashörnern, sondern betreffen auch im Wasser lebende Tiere, wie die Walrösser mit ihren langen Stoßzähnen. Das Legat aus Puerto Rico enthielt auch eine Mini-Schachfigur aus einem Walrosszahn (Abbildung 4; zum Größenvergleich fotografiert neben einer 1-Cent-Münze).

Von der Unterseite der Figur wurde ein Partikel gelöst und diese Probe mit der ATR-Spektroskopie untersucht. Das erhaltene Infrarotspektrum weist anorganische Signale auf. Da Elfenbein hart ist, findet man im ATR-Spektrum zudem das Rauschen im Bereich der Diamantabsorption. Es ver-

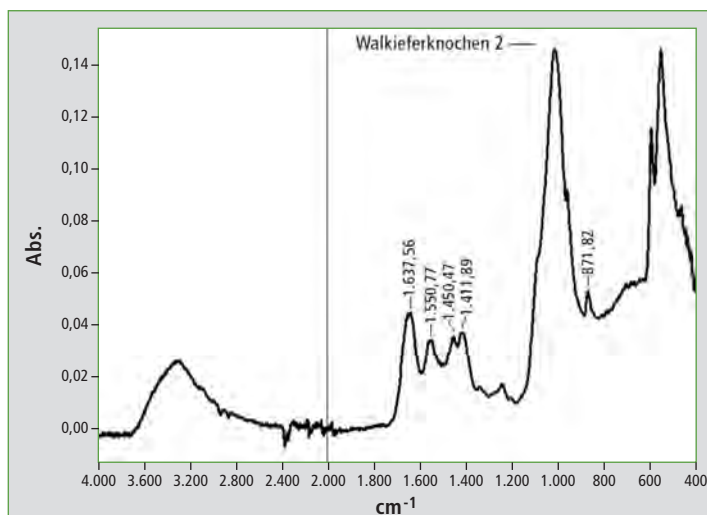


Abbildung 5: ATR-Infrarotspektrum von Walrosselfenbein, aufgenommen mit einer Diamant basierenden Einfach-Reflexionseinheit

Jahr	Name	Ausgangsstoffe
1839	Kautschuk	Naturkautschuk mit Schwefel vulkanisiert
1860	Linoleum	Leinöl
1865	Celluloid	Nitrocellulose und Kampfer
1885	Nitroseide	Cellulose und Salpetersäure
1897	Galalith	Kasein und Formaldehyd
1910	Bakelit	Phenol und Formaldehyd
1913	PVC	Vinylchlorid

Tabelle 1: Zeitliche Zuordnung der „frühen“ Kunststoffe (early plastics)

stärkt das CO₂-Signal aus der Luft bei 2.300 cm⁻¹ und das Rauschen durch Wasserdampf aus der Luft bei 3.500 und 1.600 cm⁻¹. Dieser Rauscheffekt entsteht, wenn das Material das Messfenster nicht vollständig abdecken kann.

Die Suche des Infrarotspektrums führte zu Apatit in den eingesetzten Infrarotspektren-Bibliotheken.

Dieses Ergebnis ist korrekt, da Zahn- oder Knochenmaterialien Apatit enthalten. Nach gängiger Literatur handelt es sich um Hydroxylapatit, ein Calciumphosphatmineral, das je nach Funktionalität in unterschiedlicher Konzentration in Knochen, Huf, Horn oder Zahn gefunden wird. In Abbildung 7 (Seite 12) sind die Spektren von unterschiedlichen Quellen (Pferdehuf, Walkieferknochen, Apatit und die Schachfigur) zu sehen.

Die gezeigten Spektren sind keine Reinsubstanzen, sondern als natürliche Stoffe eine Summe aus verschiedenen Substanzen. Dem Spektrum des Apatits ist als ein weiterer natürlicher Stoff das Kollagenspektrum addiert. Sowohl der Apatit-Bereich (1.200 - 800 cm⁻¹) als auch der Protein-Bereich (1.700 - 1.400 cm⁻¹) lassen sich zur konkreten Beurteilung des natürlichen Materials einsetzen. ♦

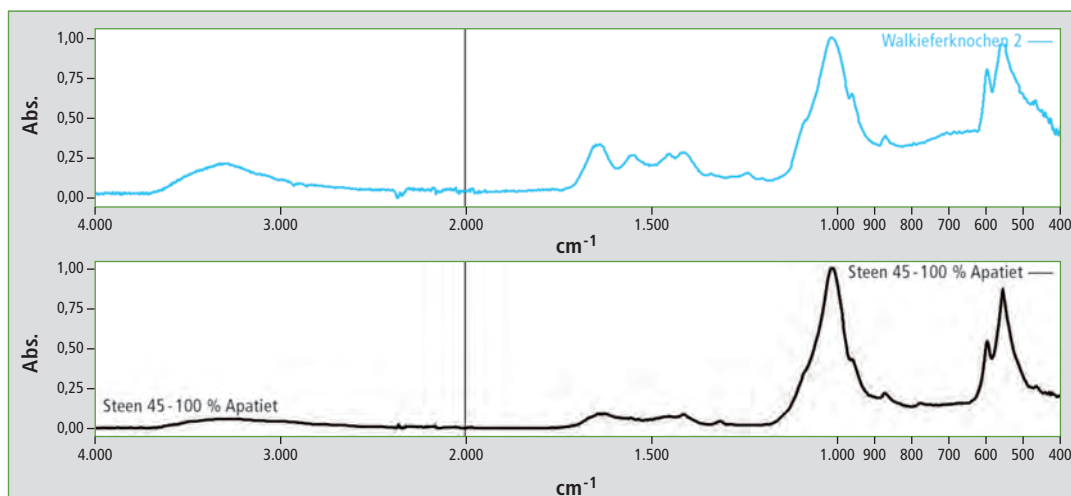


Abbildung 6: Ergebnis der Bibliothekssuche, Infrarotspektrum von Apatit (1.430, 860 cm⁻¹ Carbonatbanden, 1.050 Phosphatbande) mit Spuren von Proteinanhaftung (1.660, 1.550 cm⁻¹)

Es hilft, Horn, Zahn und Knochen zu unterscheiden und bestimmte Signale können zur Altersbestimmung verwendet werden. [1]

Die Messungen wurden mit einem Shimadzu IRTracer-100 und einer Specac Quest Diamant-Einheit durchgeführt. Die Probenauf­fläche des Diamantfensters beträgt etwa 2 mm im Durchmesser.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie können natürliche und künstlich hergestellte Materialien direkt analysiert werden. Die Identifikation kann schnell unter Einsatz von Spektrenbibliotheken erfolgen. Somit lassen sich in kürzester

Zeit zum Beispiel antike Objekte auf ihre Materialbeschaffenheit überprüfen. Bei Elfenbein und Holz sind Aussagen über das Alter möglich.

Literatur

- [1] „Die Anwendung der spektroskopischen Analyse auf die Datierung von organischen Materialien ist patentiert.“
It. Patent Nr. 01266808 – G. Matthaes, 1993

Vielen Dank an Bernhard Westphäling für das interessante Thema, die Beratung und seine Mitwirkung als Co-Autor.

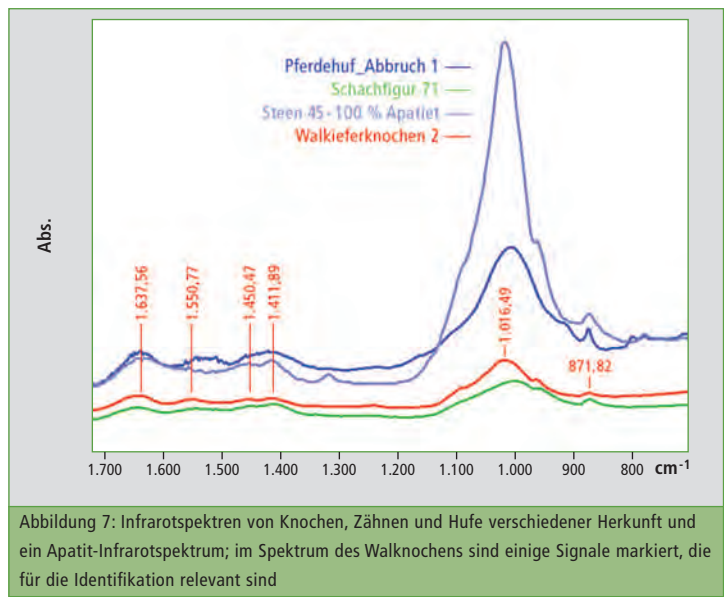


Abbildung 7: Infrarotspektren von Knochen, Zähnen und Hufe verschiedener Herkunft und ein Apatit-Infrarotspektrum; im Spektrum des Walknochens sind einige Signale markiert, die für die Identifikation relevant sind



Einfache Methodenentwicklung für die SFC

Robuste, zuverlässige Alternative zur konventionellen LC

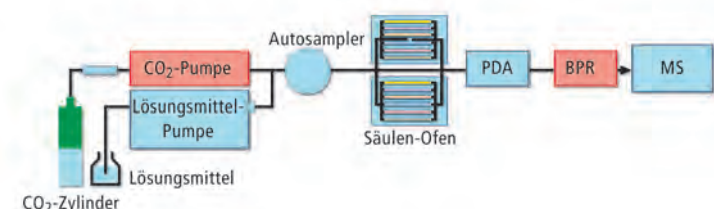


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Nexera UC Method-Scouting-Systems

Bereits im späten 18. Jahrhundert wurde entdeckt, dass schwere nicht-flüchtige organische Substanzen sich in manchen anorganischen Gasen lösen, und zwar wenn die Gase oberhalb ihres kritischen Punktes, also in superkritischem Zustand vorliegen. 1957 gab es dann die ersten Ideen, diese Gase als mobile Phase in der Chromatographie einzusetzen. In den frühen 90er Jahren zeigte sich, dass durch Zugabe von polaren Lösungsmitteln eine Kontrolle der Retentionszeiten erreicht werden konnte. Somit war die moderne Superkritische Flüssigkeits-Chromatographie (SFC) geboren.

In der überkritischen Flüssigkeits-Chromatographie (SFC) wird so

genanntes „überkritisches“ Kohlenstoffdioxid als mobile Phase verwendet. Überkritisches CO₂ beschreibt einen fluiden Zustand von Kohlenstoffdioxid, wobei es über seiner kritischen Temperatur von 31,1 °C und über dem kritischen Druck von 73,8 bar gehalten werden muss. In diesem überkritischen Zustand wird die Dichte des Mediums stark von Änderungen der Temperatur und des Drucks beeinflusst und seine physikalischen und thermischen Eigenschaften liegen zwischen denen der Gas- und der Flüssigphase. Kompressibilität und Diffusionskoeffizient des überkritischen Lösungsmittels sind höher, während die Viskosität gegenüber der reinen Flüssigkeit verringert ist.

Schnelle, effiziente chromatographische Trennung

Durch die Verwendung von „überkritischem“ CO₂ wird die chromatographische Trennung daher schneller, effizienter, günstiger und umweltfreundlicher als bei Benutzung giftiger organischer Lösungsmittel, z.B. Hexan, Heptan oder Chloroform, wie sie in der Normalphasen-HPLC üblich sind. CO₂ im überkritischen Zustand ist unpolar und die Lösemittelstärke wird oft durch Zusatz eines polaren CO-Eluenten erhöht.

Sobald ein zusätzliches organisches Lösungsmittel zugesetzt wird, ist die mobile Phase nicht

wirklich „überkritisches“, wird aber trotzdem zumeist als solche bezeichnet. Viele Lösungsmittel sind mit CO₂ mischbar (z.B. MeOH,



Abbildung 2: GUI der Method Scouting Solution für die Nexera UC

EtOH [Wasserstoffbrückenbindungen], ACN [Dipole]) und bieten zusätzliche Wechselwirkungen. Dadurch bewirken sie kontrollierbare Veränderung der Retention und liefern eine wertvolle Möglichkeit, die Selektivität einer Trennung zu beeinflussen.

Method Scouting für automatisierte Methodenentwicklung

Die Methodenentwicklung mit dem Nexera UC-System wird durch die Method-Scouting-Option sehr vereinfacht. Sie ermöglicht schnelles Testen von bis zu zwölf Trennsäulen zusammen mit bis zu vier zusätzlichen Lösungsmitteln neben CO₂ (schematische Darstellung Abbildung 1). Die zugehörige Method-Scouting-Solution-Plattform erstellt sämtliche Scouting-Methoden automatisch, entsprechend einiger vordefinierter Methodenparameter (Abbildung 2). Es können hierbei die verschiedenen Kombinationen der Modifier mit unterschiedlichen Säulen und auch mit variablen Gradienten überprüft werden.

Trennung chiraler Komponenten

Eine sehr gute Anwendung hierfür ist eine Trennung von chiralen Komponenten, welche häufig die besten Trennungen mit der SFC zeigen. Für zwei neu entwickelte Substanzen (PS 101 und PS 132) mit jeweils einem Stereozentrum ist mit Hilfe des Nexera UC Method-Scouting-Systems sehr schnell und einfach eine gute Trennung erhalten worden.

Hierfür ist zunächst der Modifier Methanol und Methanol mit 0,1 % Ameisensäure jeweils bei 40 °C Säulentemperatur, einer Flussrate von 2,0 ml/min und einem angelegten Druck von 150 bar nach der Säule und dem Detektor für verschiedene Säulen ausprobiert worden. Es wurden sechs verschiedene chirale Trennsäulen getestet: Lux Amylose-1 und -2, Lux Cellulose-1 bis -4, alle in den Dimensionen 250 x 4,6 mm mit der Partikelgröße 5 µm. Die einzelnen Chromatogramme zur Probe PS 101 sind in Abbildung 3 zu sehen, hierbei zeigt die Säule Lux Cellulose-3 mit großem Abstand die deutlichste Trennung der beiden Enantiomere.

Ein sehr ähnliches Ergebnis in Bezug auf die beste Trennung auf der Säule Lux Cellulose-3, zeigt auch die Probe 132 in Abbildung 4. Hierbei ist bei beiden Trennungen die einfachste und beste Variante eine isokratische Lösungsmittelzusammensetzung über den gesamten Lauf mit 30 % MeOH + 0,1 % Ameisensäure. Die Detektion hierbei kann über einen Pho-

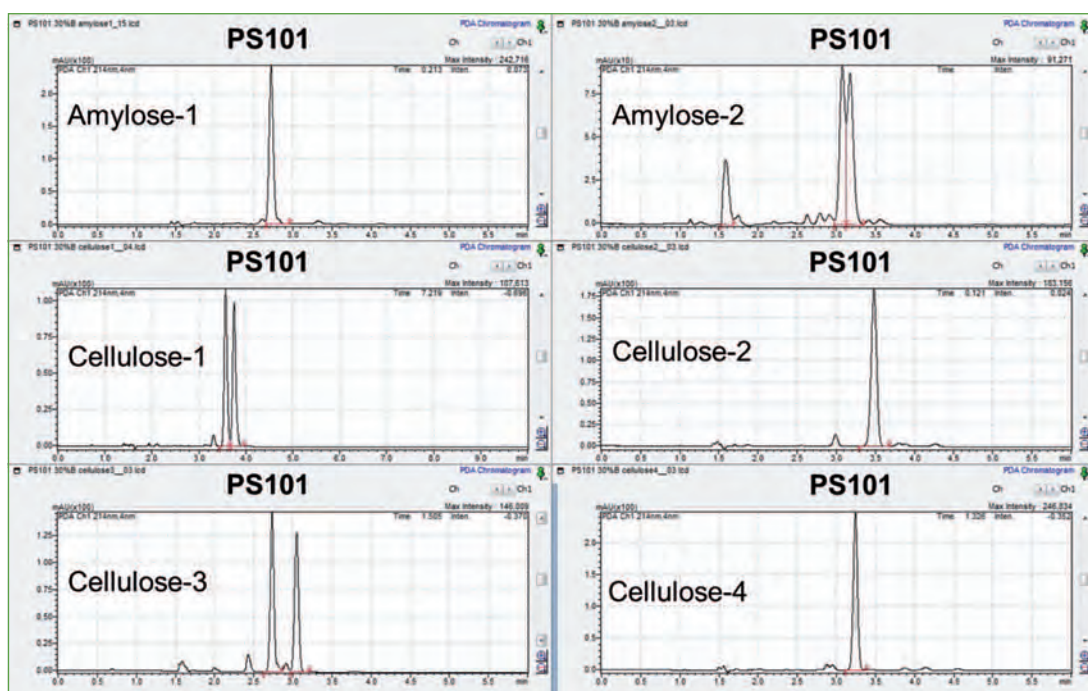


Abbildung 3: Chromatogramme von PS 101 auf verschiedenen Säulen

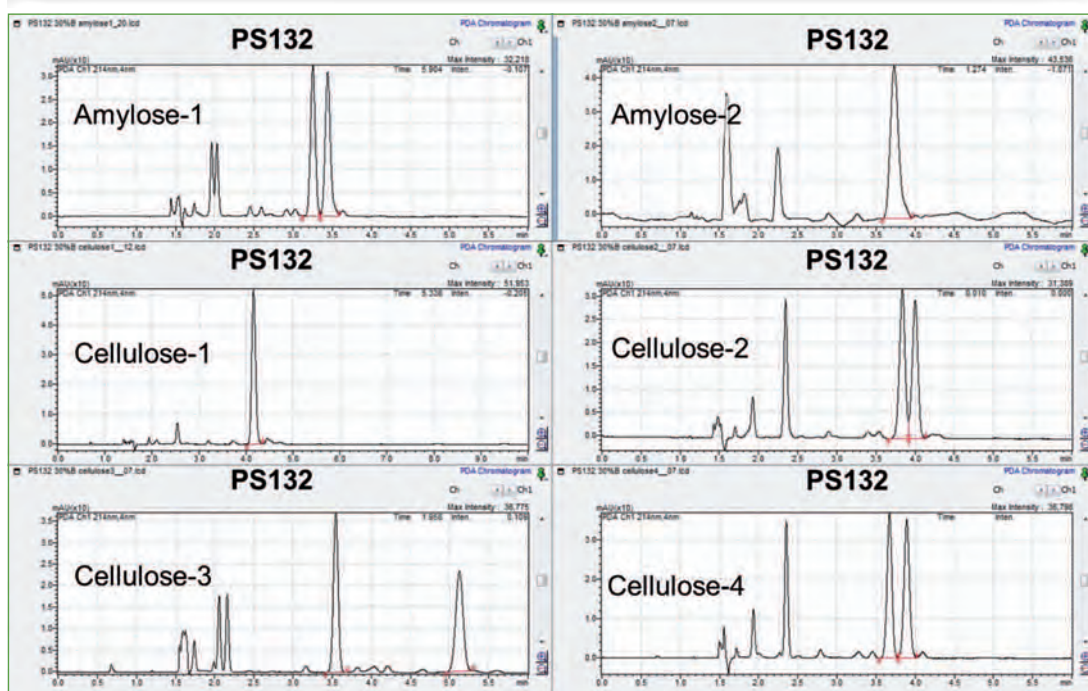


Abbildung 4: Chromatogramme von PS 132 auf verschiedenen Säulen

todiodenarray-Detektor (PDA/DAD) sowie mit einem Massenspektrometer (LC-MS) erfolgen.

Fazit

Eine sehr schnelle und einfache Methode zum Screening und zur Trennung von chiralen Komponenten auf verschiedenen Säulen ist in kurzer Zeit entwickelt worden. Dazu wird ein System benutzt, welches das Testen von bis

zu zwölf Säulen zusammen mit vier Modifiern als Zusatz zu CO₂ erlaubt. Die Methode ist hinsichtlich Trennung und Empfindlichkeit optimiert.

Auch das simultane Aufnehmen eines UV- oder PDA-Signals mit einem Massensignal über einen LC-MS-Detektor ist in einem Lauf möglich. Eine Selektivität von > 1,5 mit einer RSD < 2 % für die Retentionszeit ist für alle

gezeigten Komponenten erzielt worden.

Die Entwicklung einer SFC-Trennmethode ist mit diesem Geräteaufbau sehr ähnlich im Vergleich zur HPLC-Methodenentwicklung. Wie an diesem Beispiel gezeigt, ist die Technik der Superkritischen Chromatographie eine robuste, zuverlässige und einfache Alternative zur seit vielen Jahrzehnten eingesetzten konventionellen LC.



Kannst Du knicken ...

Emissionsmessungen von Knicklicht in Partyarmbändern

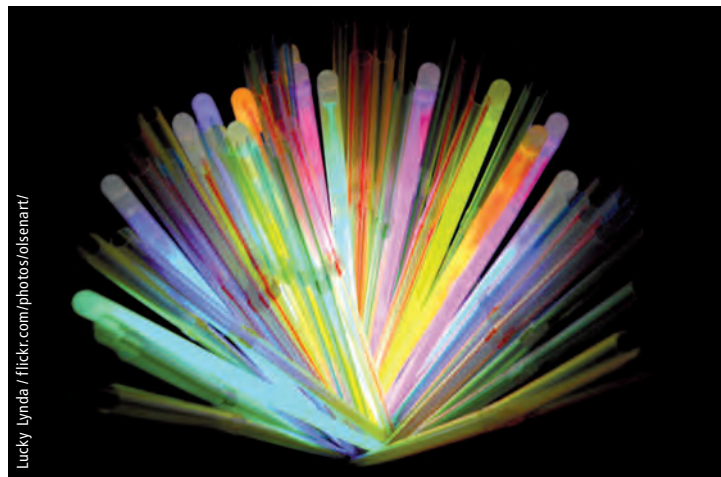


Abbildung 1: Leuchtstäbe als Basis von Leuchtarmbändern

Sie dürfen nicht bei Großveranstaltungen fehlen, wie Konzerten, Karnevalssitzungen oder Silvesterparties – und selbst nicht bei Geburtstagsfeiern. Höherwertig verarbeitet, werden sie in professionellen Tauchprozessen zur Ausleuchtung eingesetzt oder generell als Lichtquelle, wenn keine andere zur Verfügung steht. Sie machen buntes Licht und gute Laune, sie leuchten kontinuierlich oder flackern, ihre Leuchtkraft hält mal kürzer, mal länger: Leuchtstäbe (Abbildung 1).

All diesen Leuchtstäben ist gemein, dass sie dank der Kraft einer Chemilumineszenz leuchten und keine externe Energie (Steckdose) benötigen. Von Chemi- oder Chemolumineszenz wird geredet, wenn durch das Zusammenbringen von Chemikalien eine Lichtreaktion (Lumineszenz) ausgeht. Üblicherweise bestehen einfache Leuchtstäbe (Knicklichter) aus einem Polymerschlauch, der mit Farbe und Lösemittel gefüllt ist. In dieser Füllung befindet sich der Glaskörper mit weiteren Chemikalien, die als Auslöser für die chemische Reaktion benötigt werden.

Welche Substanzen und Chemikalien befinden sich in den Leuchtstäben; welche Eigenschaften haben sie; könnten sie gefährlich sein, wenn sie in Kinderhände geraten?

Reaktionsflüssigkeiten mit Spektroskopie identifiziert

Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie konnte mit wenig Aufwand das Polymer als Polyethylen-Hülle identifiziert werden. Dazu wurde die abreagierte Flüssigkeit eines Leuchtstabs auf das ATR-Messzubehör gebracht. Die gelbliche, ölige Flüssigkeit wurde mit einer Einfach-Reflexionseinheit gemessen. Die Suche in Infrarotspektren-Bibliotheken identifiziert

zierte als besten Treffer für dieses Öl ein Dimethylphthalat für das rechte und, der Vollständigkeit halber, den Polymerschlauch als Polyethylen im linken Spektrum, wie es in der Abbildung 2 zu sehen ist.

Als Lösungsmittel für die Ester, wie Butylbenzoat (Benzoesäurebutylester), werden Phthalsäureester verwendet (zum Beispiel Dimethylphthalat). Dies stimmt mit der Identifikation der öligen Flüssigkeit überein, wie mit FTIR gefunden. Die untersuchten Leuchtstäbe sollen nach Packungsangabe den Stoff Butylbenzoat enthalten. Diese Substanz ist ein Ester der Butylbenzoesäure und damit eine der Chemikalien für den hier diskutierten chemischen Prozess. Für die Lumineszenz wird nur eine geringe Menge dieses Ausgangsstoffs benötigt. Lumineszenzen sind sehr intensiv.

Was passiert in den Leuchtstäben?

Nach Anweisung knickt man den Polymerstab. Das dabei entstehende Knack-Geräusch verursacht der

Glaskörper im Inneren. Danach leuchtet der Polymerstab intensiv.

Je nach eingesetzten fluoreszierenden Chemikalien können unterschiedliche Farben erhalten werden. Es läuft eine chemikalische Umsetzung ab; diese Reaktion wird als „Peroxyoxalat-Chemilumineszenz“ bezeichnet. In Abbildung 3 wird diese Reaktion an dem Beispiel von Diphenyloxalat gezeigt.

Der Ester setzt sich mit Wasserstoffperoxid zu Phenol und einem kurzlebigen und energiereichem 1,2-Dioxetanedion um, das angesichts der fluoreszierenden Farbe zu CO_2 reagiert. Ein Elektron bewegt sich dabei in das nächste unbesetzte Molekülorbital der fluoreszierenden Chemikalie. Dieser Vorgang wird möglich, da das Elektron auf die π -Elektronenwolke der Farbe (Tabelle 1, Farbstoffe) trifft.

Die Farbe reagiert, in dem in der Elektronenwolke ein Elektron auf ein energetisch höheres unbesetztes Orbitalniveau gehoben wird (angeregter Singulett-Zustand). Von dieser energetischen Ebene fällt es in den Grundzustand unter Aussendung von Photonen ($h \cdot \nu$) zurück [1]. Dieser Lumineszenzeffekt kann mit Hilfe der Emissionsmessung im sichtbaren spektralen Bereich analysiert werden. In Tabelle 1 sind einige der Farb-

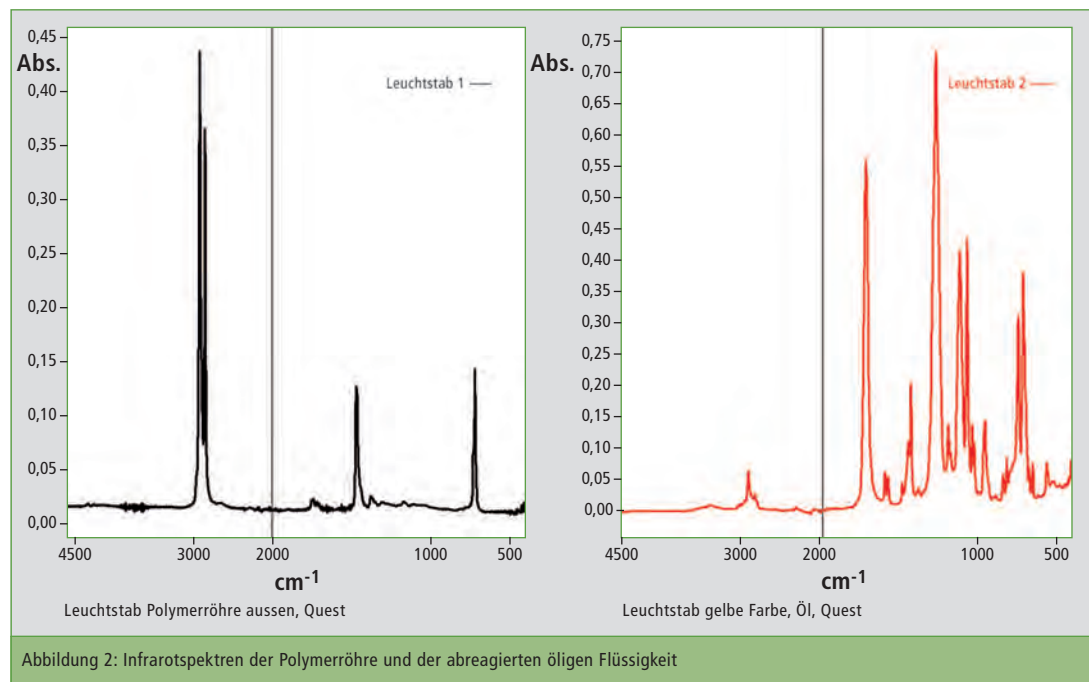


Abbildung 2: Infrarotspektren der Polymerröhre und der abreagierten öligen Flüssigkeit

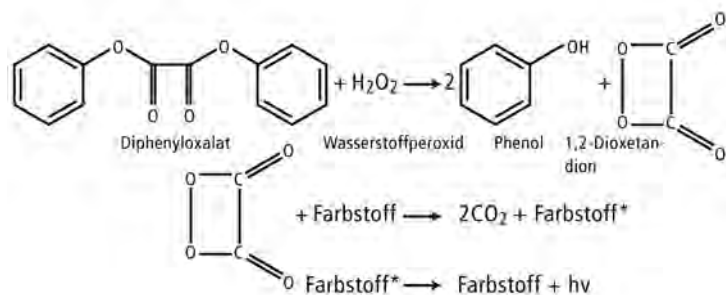


Abbildung 3: Chemische Reaktion der Substanzen in einem Leuchtstab

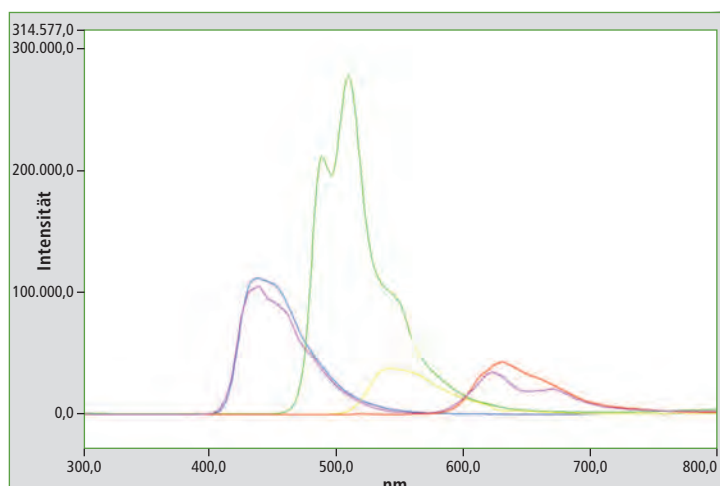


Abbildung 4: Emissionsspektren von fünf Knickbändern, die Spektren sind in der Zielfarbe dargestellt

stoffe für diese Anwendung aufgelistet.

Wie kann man die Chemilumineszenz erfassen?

Mit dem Fluoreszenzgerät RF-6000 lassen sich diese Emissionen aus chemischen Reaktionen messen. Es können die Lumineszenzen qualifiziert sowie zeitabhängig beobachtet werden.

Zu diesem Zweck wird der Lichtquellenbereich auf der Anregungsseite der Optik des RF-6000 ausgeblendet. Die zweite Optik zur Emissionsmessung kann nun eingesetzt werden, um die Lichtemission des Leuchtstabes zu messen. Da die Leuchtstäbe sehr intensiv sind, wird die Emissionsoptik mit optischen Filtern (Mesh-Filter) abgeschwächt, um den Detektor mit der Lichtintensität nicht zu

stark zu belasten. Weil die in dieser Applikation verwendeten Knicklichter höher sind als der Probenraum, wurde in diesem ein kleiner Deckel oberhalb der Probenposition entfernt. Um Fremdlichteinfall während der Messung zu vermeiden, wurde die Öffnung mit einem schwarzen Tuch abgedeckt.

Es sind nacheinander alle in einem Paket vorhandenen Armbänder (hier fünf) gemessen worden, in den Farben blau, gelb grün, rot, und pink-lila. Die Zuordnung der

kontinuierlich über die Zeit bis zu einem konstanten Wert (Abbildung 5, Gesamtzeit acht Stunden) nach ca. 170 Minuten abnimmt.

Fazit

Die Leuchtstäbe, die unter anderem als Partyarmbänder eingesetzt werden, sollten nicht in Kinderhände fallen. Die in den Polyethylenschläuchen enthaltenen Chemikalien riechen stark und färben Textilien ein. Außerdem befinden sich in dem Polymerschlauch nach dem Knicken Glassplitter. Der

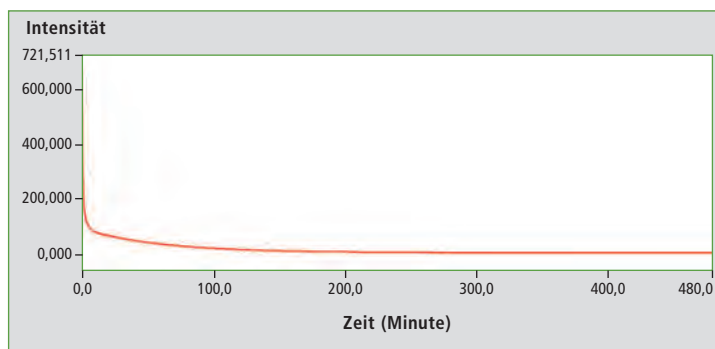


Abbildung 5: Kinetik der Lumineszenz eines roten Leuchtstabs, betrachtet über die Zeit von acht Stunden. Der Kurvenverlauf zeigt die Abnahme der Intensität gegen die Zeit.

Farben ist subjektiv; daher ist es ratsam, die erhaltenen Spektren aus dem sichtbaren Spektralbereich mit einer Farbbestimmungsoftware zu verarbeiten. Danach sieht man die Farbe pink-lila eindeutiger, beurteilt nach normgerechten Farbskalen.

Die Emissionsspektren der fünf Leuchtstäbe sind in Abbildung 4 wiedergegeben. Die Farben der Spektren wurden gemäß dem Erscheinungsbild der Lumineszenz gewählt.

Polymerschlauch selber ist sehr dick, lässt sich aber mit einer Schere aufschneiden. Unter normalen Bedingungen bleibt alles in dem Schlauch und kann nach der Benutzung entsorgt werden. Die Farben der Chemilumineszenz lassen sich mit dem RF-6000 bestimmen und die Leuchtzeit stimmt mit den Zeiten auf der Verpackungsangabe überein. Hier eine Zeitspanne von ca. acht Stunden, wobei die Intensität, wie die Zeitkurvenmessung – die Kinetik – zeigt, in den ersten Minuten deutlich abnimmt.

Lumineszenzabklingkurve eines Leuchtstabs

Beworben mit einer Leuchtdauer von ca. acht Stunden, wurde eine entsprechende kinetische Untersuchung gestartet. Hierzu wurde ein Knicklicht direkt nach der Aktivierung der Lumineszenz bei bekannter Lumineszenzwellenlänge (629 nm für Rot) zur Messung in den Probenraum gegeben. Es zeigte sich, dass innerhalb der ersten Sekunden und Minuten die höchste Leuchtkraft erreicht wird. Die Emission nimmt zunächst sehr stark ab und geht in ein schwaches Leuchten über, das

Stoff	Struktur	Farbe
9,10-Bis(phenylethynyl)anthracen	<chem>c1ccc(cc1)C#Cc2ccc3c(c2)c4ccccc4c5ccccc35</chem>	Grün
Rubren (5,6,11,12-Tetraphenyl-naphthalen)	<chem>c1ccc2c(c1)c3ccccc3c4c2c5ccccc5c6ccccc46</chem>	Gelb
Rhodamin B	<chem>CCN(CC)c1ccc2c(c1)c3ccccc3c(=O)c4ccccc24</chem>	Rot

Tabelle 1: Fluoreszierende Farbstoffe – Beispiele für rot, grün und gelb, die Ringsysteme und die Mehrfachbindungen, sind Quellen für energiereiche π-Elektronenwolken

Literatur

- [1] C.V. Stevani, S.M. Silva, W.J. Baader, Eur. J. Org. Chem., 2000, 4037
- [2] Shimadzu LAAN-A-RF-E003, application News No. 493, „Measuring Peroxyoxalate Chemiluminescence Using a Spectrofluorophotometer“

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:

- Applikation: Measuring Peroxyoxalate Chemiluminescence Using a Spectrofluorophotometer





Gefährdende Phthalsäureester schnell aufgespürt mit dem Py-Screener

EU-Richtlinie RoHS II verbietet die Verwendung von vier Phthalsäureestern in Elektro- und Elektronikgeräten ab Juli 2019

Weltweit werden jährlich Millionen Tonnen Weichmacher verarbeitet, um spröde Materialien weich, biegsam und verformbar zu machen. Das mit Abstand wichtigste Anwendungsgebiet sind Kunststoffe, insbesondere Produkte aus PVC, wobei der größte Teil zur Herstellung von Folien und Kabeln eingesetzt wird. Als Weichmacher nutzt die Industrie chemisch sehr unterschiedliche Stoffe, mengenmäßig überwiegen gegenwärtig noch die als Phthalate bezeichneten Ester der Phthalsäure.

Wofür werden Phthalate verwendet?

Außer als Weichmacher in Kunststoffen wie PVC, Nitrocellulose oder synthetischem Gummi, kommen Phthalate auch in vielen anderen Bereichen des täglichen Lebens zum Einsatz. Sie dienen als Träger-substanzen für Duftstoffe in Parfums, Deodorants und anderen Körperpflegemitteln. Sie sind Komponenten in Nagellacken und Haarsprays. Sie werden auch als Formulierungsmittel in Pestiziden, als industrielle Lösemittel und Schmierstoffe und als Additive in der Textilindustrie verwendet. Sie können in zahlreichen weiteren Erzeugnissen wie Spielzeug oder auch Arzneimitteln enthalten sein, beispielsweise als Überzüge von Filmtabletten oder Weichmachern in Gelatine-Kapseln (Deutsche Apotheker-Zeitung).

Phthalate werden zur äußeren Weichmachung eingesetzt, das bedeutet der Weichmacher wird nicht



Abbildung 1: Pyrolyse-GCMS-QP2010 Ultra

kovalent in das Polymer eingebunden, sondern tritt nur über seine polaren Gruppen mit dem Polymer in Wechselwirkung und erhöht so die Beweglichkeit zwischen den Polymerketten. Aufgrund der fehlenden chemischen Bindung können die Phthalate wieder relativ leicht aus dem Kunststoff herausgelöst werden beziehungsweise allmählich heraus migrieren. Sie gelangen dabei in die Umwelt und aus verschiedenen Produkten in den Hausstaub – oder auch in die Nahrung.

Gesundheitliche Risiken

Schon seit einiger Zeit sorgen die Phthalate hinsichtlich ihrer potenziellen Gesundheitsgefährdung für negative Schlagzeilen. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass das Risiko der einzelnen Verbindungen sehr unterschiedlich ist. Nach der Länge der veresterten Alkylketten werden sie in nieder- beziehungsweise hochmolekulare Verbindungen unterschied-

den. Die niedermolekularen Phthalate, zu denen beispielsweise das Di-(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP), das Dibutylphthalat (DBP), das Benzylbutylphthalat (BBP) und das Diisobutylphthalat (DIBP) gehören, stehen im Verdacht eine endokrinologische (hormonähnliche) Wirkung zu haben. Diese Substanzen, auch endokrine Disruptoren genannt, stören den Hormonhaushalt und können gesundheitliche Störungen hervorrufen, wenn sie in ausreichender Konzentration in den Organismus von Mensch und Tier gelangen. Derzeit wird insbesondere die Wirkung von Stoffen diskutiert, die in das Sexualhormonsystem eingreifen.

Es wird vermutet, dass sie die Fortpflanzungsfähig-

keit sowie die Entwicklung von Kindern im Mutterleib oder in bestimmten Entwicklungsphasen wie der Pubertät beeinträchtigen können. Auch ein Einfluss bei der Entstehung bestimmter Tumore wird diskutiert.

Phthalat-Verbote in Europa

In Europa gibt es bereits viele Verbote für Phthalate. So dürfen die nach der EU-Chemikalienverordnung REACH (2009) inzwischen als fortpflanzungsgefährdend eingestuften Weichmacher DEHP, DBP und BBP nicht in Konzentrationen über 0,1 Massenprozent in Spielzeug und Babyartikeln für Kinder unter drei Jahren vorhanden sein. Dieser Grenzwert gilt auch für andere Phthalate (DINP, DIDP, DNOP), deren Verwendung weitestgehend untersagt ist in Spielzeug und Babyartikeln, die dazu geeignet sind, von den Kindern in den Mund genommen zu werden. Weiterhin dürfen einige Phthalat-Weichmacher nicht in Gemischen für den privaten Endverbraucher oder in kosmetischen Mitteln enthalten sein. Die Verwendung von Phthalaten in Kunststoffen für Lebensmittelverpackungen wurde EU-weit eingeschränkt.

Schließlich dürfen Unternehmen die Phthalate DEHP, BBP, DBP und DIBP aufgrund von Regelungen in REACH ab dem 21.02.2015 nur noch nach einer schwierig zu erlangenden Ausnahmegenehmigung (Zulassung) herstellen oder verwenden. Darüber hinaus hat die EU-Kommission diese vier Phthalate mit in die Liste der Stoffe aufgenommen, deren Gebrauch die RoHS II Richtlinie beschränkt (Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elek-



Abbildung 2: Werkzeugsatz zur Probenvorbereitung



Abbildung 3: Spezielle Auswerte-Software: Zur schnelleren, optischen Identifizierung werden abweichende Konzentrationen von Indikatorsubstanzen farblich markiert.

tronikgeräten – Directive on the Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment). Auch hier gilt eine zulässige Höchstkonzentration von 0,1 Massenprozent pro Substanz. Die vorgesehene Übergangsfrist läuft für die meisten Gerätegruppen am 22.07.2019 aus. Für medizinische Geräte, Kontroll- und Messinstrumente gilt eine längere Frist bis 2021.

Schnelles Aufspüren von Phthalaten in Polymermaterial

Aufgrund der aktuellen Gesetzgebung ist eine schnelle und unkomplizierte Identifizierung von Phthalaten in Polymeren gefragt. Bisherige Standardmethoden (z.B. EN 14372, ISO 8124-8, ISO 14389 – Analyse von Phthalaten in Spielzeug, Babyartikeln und Textilien) basieren auf einer flüssigen Probenvorbereitung, das bedeutet: Extraktion der Probe mit organischem Lösemittel über mehrere Stunden und anschließender Analyse mit einem gekoppelten Gas-Chromatograph-Massenspektrometer (GC-MS). Der hier vorgestellte „Py-Screener“ ist eine Screening-Methode für Phthalate, die ohne Lösemittelextraktion auskommt, eine hervorragende Selektivität bietet und die Erweiterung der Methode auf neue Zielmoleküle.

Das Py-Screener-System

Das Screening wird mit einem gekoppelten Pyrolyse-GC-MS-System durchgeführt. Dazu wird ein

Aliquot der Polymerprobe (ca. 500 µg) direkt in dem Pyrolyseofen platziert. Mit einem speziellen Aufheizprogramm werden die semi-volatilen Phthalate aus dem Polymer extrahiert. Die desorbierten Phthalate werden mit dem

bequem über Nacht gemessen werden. Zur schnellen Auswertung der erhaltenen Daten werden diese in tabellarischer und graphischer Übersicht dargestellt, in der Überschreitungen definierter Grenzwerte farblich gekennzeichnet sind. Die analytischen Standards,

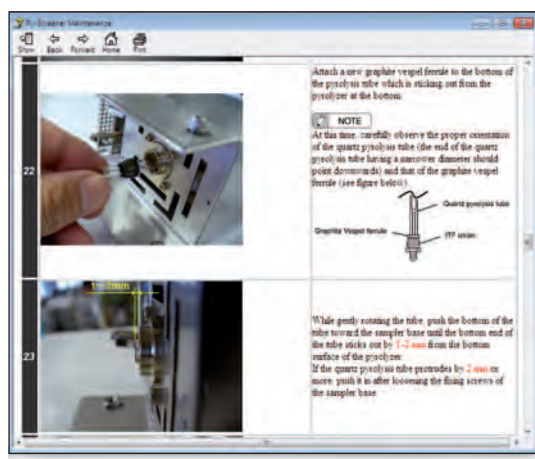


Abbildung 4a und 4b: Beispiele aus dem Maintenance Navigator

inerten Trägergas in den Gas-Chromatograph transportiert, dort auf einer analytischen Säule getrennt und anschließend mit einem Massenspektrometer detektiert.

Zum Screening System gehört eine ausführliche Video-Anleitung, um die analytischen Standards und Polymerproben vorzubereiten. Da bei der Pyrolyse-GC-MS die Flüssigextraktion entfällt, wird mit einem Cutter ein kleines Stück von der Polymerprobe abgeschnitten, direkt in einen Probeniegel gegeben und gewogen. Die speziell für das Screening der Phthalate entwickelte Software stellt alle notwendigen, bereits optimierten

die zur Quantifizierung der Phthalate und zur Überprüfung der Geräteempfindlichkeit benötigt werden, können bequem und einfach mit dem Micro-Puncher des Sample Toolkits aus dem Standardmaterial in definierter Größe ausgestanzt werden.

Der so genannte „Maintenance Navigator“ unterstützt durch ausführliche Beschreibungen, umfassende Bilder und ein Video regelmäßige Wartungsarbeiten oder die Fehlersuche.

Bei Bedarf lässt sich das Py-Screener-System auch auf die anderen GC-MS-gängigen Verbindungen

Methoden- und Geräteparameter zur Verfügung sowie Sequenzen zur Probepreparation und die fertige Quantifizierungsmethode inklusive Report-Template.

Zusammenfassung

Das Screening-System „Py-Screener“ stellt ein umfassendes Paket zur Verfügung, bestehend aus einem Toolkit zur Probenvorbereitung, Standards für die Analyse von Phthalsäureestern sowie einer speziellen Auswertesoftware. Videos zur exakten Vorbereitung der Standards und Testproben sowie zu regelmäßigen Wartungsarbeiten an Pyrolysator und GC-MS runden das System ab. Mit der vollständigen Py-Screener-Methode ist das Identifizieren von Phthalaten in Polymeren auch für ungeübte Anwender schnell und selbstständig erlernbar.

Literatur

Amtsblatt der Europäischen Union 4.6.2015, Delegierte Richtlinie (EU) 2015/836 der Kommission vom 31. März 2015 zur Änderung von Anhang II der Richtlinie 2011/65/EU des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Liste der Stoffe, die Beschränkungen unterliegen.

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:

- Brochüre: Py-Screener
- Applikation: Analysis of Phthalate Esters using the Py-Screener
- Technical Report: Comparison of Screening Method (Py-GC/MS) and Quantitative Method (Solvent Extraction-GCMS) for Phthalate Esters Analysis





Neugeborenen-Screening – nur wenige Blutstropfen für eine gesunde Entwicklung

Neonatal Solution Software für die schnelle Auswertung der Screening-Daten



Abbildung 1: Das Tandem-Massenspektrometer LCMS-8050

Wenige Tage nach der Geburt wird in Deutschland das Blut von Neugeborenen auf seltene Stoffwechselstörungen untersucht. Bleiben solche Erkrankungen unentdeckt, kann das zu massiven Schädigungen der Gesundheit bis hin zum Tod im Säuglingsalter führen. Einige der Untersuchungen werden mittels der Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS) durchgeführt. Das Software-Paket „Neonatal Solution“ unterstützt die schnelle und routinierte Auswertung der Messergebnisse.

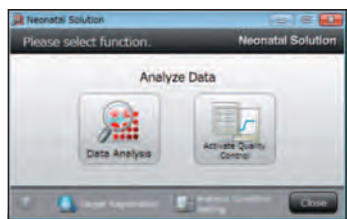


Abbildung 2: Startfenster der Neonatal Solution Software

Frühzeitige Diagnose von Stoffwechselstörungen

Das Neugeborenen-Screening ist eine medizinische Präventionsmaßnahme, um endokrine und metabolische Krankheiten bei Neu-

geborenen möglichst frühzeitig sicher zu erkennen und effektiv zu behandeln. Diese flächendeckende Reihenuntersuchung wurde 2005 in das nationale Vorsorgeprogramm aufgenommen und seitdem wird jedes neugeborene Kind in Deutschland mit schriftlicher Zustimmung der Eltern auf derzeit zwölf Erkrankungen (siehe Kasten) untersucht.

Zu diesen Krankheiten gehören Störungen im Aminosäurestoffwechsel wie die Phenylketonurie (PKU) oder die Ahornsirupkrankheit, sowie Mängel im Fettsäureabbau bei denen der Transport und die Oxidation von Fettsäuren in den Mitochondrien gestört sind (MCAD- und VLCAD-Mangel; medium- und very-long-chain acyl CoA Dehydrogenase Mangel; Defekte im Carnitinzyklus). Das Screening umfasst unter anderem auch Erkrankungen wie die vergleichsweise häufig vorkommende Hyperthreose, eine Überfunktion der Schilddrüse, oder die sehr seltene Galaktosämie, bei der sich zu viel Galaktose im Blut befindet. Die meisten dieser Erkrankungen lassen sich mit einer speziellen Diät, mit Vitaminen oder Hormonen gut behandeln.

Erweitertes Screening durch Tandem-Massenspektrometrie

Die entscheidende Wendung in dieser Problematik (siehe auch

Kasten Seite 19) brachte die Einführung der Tandem-Massenspektrometrie in die Routineanalytik. Mit Hilfe dieser Technik können in einer Probe gleichzeitig eine große Anzahl von Störungen des Aminosäure-Stoffwechsels, des Stoffwechsels der organischen Säuren und des Fettsäureabbaus in einem Analysenlauf identifiziert werden. Damit konnte nicht nur die Anzahl der untersuchten Markersubstanzen (Metabolite) erhöht, sondern auch wesentlich mehr Neugeborene mit Stoffwechselerkrankungen identifiziert und therapiert werden. Gleichzeitig nahm die Anzahl der falschpositiven Testergebnisse deutlich ab. Bereits 2002 forderte die Scree-

Liste der Zielerkrankungen

- Adrenogenitales Syndrom (AGS)
- Ahornsirupkrankheit (MSUD)
- Biotinidasemangel
- Carnitinstoffwechseldefekte
 - Carnitin-Palmitoyl-Transferase-I-Mangel (CPT-I)
 - Carnitin-Palmitoyl-Transferase-II-Mangel (CPT-II)
 - Carnitin-Acylcarnitin-Translokase-Mangel
- Galaktosämie
- Glutaratazidurie Typ I (GA1)
- Hypothyreose
- Isovalerialanizidämie
- Long-Chain-3-OH-Acyl-CoA-Dehydrogenase-Mangel (LCHAD)
- Medium-Chain-Acyl-CoA-Dehydrogenase-Mangel (MCAD)
- Very-Long-Chain-Acyl-CoA-Dehydrogenase-Mangel (VLCAD)
- Phenylketonurie (PKU) und Hyperphenylalaninämie (HPA)

Alle überprüften Stoffwechselstörungen sind auf angeborene Enzymdefekte zurückzuführen. Durch die fehlenden oder nur unzureichend gebildeten Enzyme kommt es im Organismus zu Abbaustörungen, besser gesagt: einer Anreicherung von toxischen Stoffwechselzwischenprodukten, kleine organische Säuren, die Vergiftungen und in Folge irreversible Organschäden hervorrufen.

Eine der häufigsten angeborenen Stoffwechselstörungen ist die Phenylketonurie, eine Störung des Aminosäurestoffwechsels, die unerkannt zu physischen und geistigen Entwicklungsstörungen führt. Mit einer rechtzeitig begonnenen eiweißarmen Diät lassen sich jedoch die genannten Symptome verhindern.

ning-Kommission der Deutschen Gesellschaft für Kinder und Jugendmedizin, den Einsatz der Massenspektrometrie als Standardmethode beim Neugeborenen-Screening.

Die Neonatal Solution Software erleichtert die routinemäßige Datenauswertung

Den Neugeborenen wird am dritten Lebenstag Blut aus der Ferse abgenommen, auf vorgefertigte Filterpapierkarten getropft und noch am Abnahmetag an das jeweilige Screeninglabor geschickt.

Mit einem Tandem-Massenspektrometer können aufgrund der hohen Spezifität in kürzester Zeit über 20 Metabolite bestimmt werden, wie Aminosäuren oder Acylcarnitine. Aufgrund kontinuierlich verbesserter Geräteempfindlichkeit kann inzwischen auf eine zeitintensive Probenvorbereitung wie die Derivatisierung verzichtet werden. Auch eine chromatographische Trennung der Markersubstanzen ist aufgrund der Selektivität der MS/MS-Technik nicht erforderlich. Bei einer Analysendauer von weniger als zwei Minuten ist damit auch ein hoher täglicher Probendurchsatz kein Problem.

Die Menge der akquirierten Daten ist enorm und ein übersichtliches sowie effektives Datenmanagement dringend erforderlich. Mit der Auswerte-Software Neonatal Solution lassen sich extrem große Datenmengen schnell und einfach bearbeiten. So kann der Anwender bestimmte Markersubstanzen auswählen und selektiv nur für diese Substanzen eigene Auswertemethoden erstellen.

Konzentrationen, Peak-Flächen sowie Konzentrationsquotienten für Indikatorsubstanzen können einfach aus den LC-MS/MS Analysedaten berechnet werden. Zur

The screenshot shows the 'Neonatal Solution' software interface. On the left, there is a 'Setting File' dialog with fields for 'File name' and 'Updated date'. The main window displays a table with columns for 'Data', 'Time', 'Unit', 'Min', 'Max', 'Phe', 'Tyr', 'C1', 'C2', 'C3', 'C4', 'C5', 'C6', 'C7', 'C8', 'C9', 'C10', 'C11', 'C12', 'C13', 'C14', 'C15', 'C16', 'C17', 'C18', 'C19', 'C20'. The table contains numerical data for various markers, with some cells highlighted in yellow and red to indicate values exceeding permitted or caution ranges.

Display data file names

If a component exceeds the permitted range, a color will be assigned to the displayed data file name.

Color assigned depending on permitted range

Red: If the warning value is exceeded
Yellow: If the caution value is exceeded

Abbildung 3: Neonatal Solution: Zur schnelleren, optischen Identifizierung werden abweichende Konzentrationen von Indikatorsubstanzen farblich markiert.

schnellen optischen Identifizierung auffälliger Konzentrationen gibt es die Möglichkeit, Grenzwerte für jede Markersubstanz zu definieren, bei einer Überschreitung der Grenzwerte erfolgt eine farbliche Kennzeichnung der abweichenden Werte (Abbildung 3).

Zusammenfassung

Mit dem Neugeborenen-Screening können Erkrankungen, die klinisch noch gar nicht sichtbar sind, frühzeitig diagnostiziert und behandelt werden. Auch wenn nicht in allen Fällen mögliche Krankheitsfolgen vollständig verhindert werden können, so sorgt doch eine rechtzeitige Therapie zumeist für eine weitgehend normale Entwicklung.

An die Screening-Labore werden in puncto Qualität und Schnelligkeit hohe Anforderungen gestellt, da die Proben noch am Eingangstag analysiert werden müssen. Derzeit können acht der insgesamt zwölf untersuchten Erkrankungen mit der LC-MS/MS-Analytik gescreent werden. Die Software Neonatal Solution ermöglicht mit speziell auf die Auswertung der Screening-Daten zugeschnittenen Funktionen eine schnelle und effektive Bearbeitung der großen Datenmengen.

Historisches

Bereits 1934 entdeckte der norwegische Arzt Ivar Asbjørn Følling bei geistig behinderten Patienten eine vermehrte Ausscheidung von Phenylbrenztraubensäure im Urin, die er mit Eisen(III)-chlorid nachwies („Fölling-Probe“). Es dauerte fast 20 Jahre bis der deutsche Kinderarzt Horst Bickel bewies, dass die schweren Entwicklungsstörungen, der später als Phenylketonurie bekannten Krankheit, mit einer phenylalaninarmen Diät vermieden werden können. Wie sich rasch zeigte, ist der langfristige Erfolg dieser diätetischen Behandlung entscheidend davon abhängig, dass damit vor dem Auftreten von klinischen Symptomen begonnen wurde.

Anfang der 60er Jahre entwickelte der amerikanische Mikrobiologe Robert Guthrie einen einfach durchzuführenden, bakteriologischen Test auf Phenylalanin. In Deutschland wurden seit 1969/70 flächendeckend alle Neugeborenen mit dem nach Guthrie benannten Test auf erhöhte Phenylalanin-Blutspiegel getestet. Als weitere angeborene Stoffwechselkrankheit wurde die Galaktosämie in das Screening-Programm aufgenommen. Im Laufe der Jahre kamen weitere Krankheiten wie Thyreotropin-Screening auf angeborene Hypothyreose und das Screening auf 17-OH-Progesteron (AGS) hinzu. Die Behandlungserfolge bei den positiv getesteten Kindern sprachen für sich, der Bedarf wuchs und es stellte sich heraus, dass immer mehr Erkrankungen prinzipiell präsymptomatisch, also vor Ausbruch der Erkrankung, therapierbar wären, doch es fehlten effektive Screening-Methoden für die frühzeitige Diagnose.

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

Literatur

Gudrun Heyn: Ein lebensrettender Test; Pharmazeutische Zeitung 23/2009, Erik Harms, Bernhard Olgemöller: Neugeborenen-Screening auf Stoffwechselerkrankungen und Endokrinopathien; Deutsches Ärzteblatt, 2011, Jg. 108, Heft 1-2, 11 ff



Weitere Informationen zu diesem Beitrag:

- Broschüre: Neonatal Solution
- Applikation: Simultaneous Analysis of Amino Acids and Acylcarnitines in DBS (Dried Blood Spot) with LCMS-8040





Die Sequenzierung von Proteinen durch Edman-Abbau ist eine bewährte Methode und nach wie vor beliebt in vielen Laboren. In manchen Bereichen der Proteomik, wie bei der Entwicklung von neuen Medikamenten auf Proteinbasis, ist diese Methode der Proteincharakterisierung sogar ein Muss.

Mit der neuen Proteinsequenzierer-Serie PPSQ-50 hat Shimadzu nun die erfolgreiche PPSQ-Serie weiterentwickelt. Beliebte Eigenschaften wie die Robustheit, Reproduzierbarkeit oder die niedrigen Laufkosten wurden beibehalten, aber gleichzeitig konnte mit einem weitaus sensitiveren Detektor die Empfindlichkeit deutlich erhöht werden.

Die neue Software LabSolutions PPSQ zur Steuerung von Gerät

Der Neue ist da

PPSQ-50 Proteinsequenzierer mit höherer Sensitivität

und Datenauswertung bietet neben der gewohnt einfachen Handhabung nun auch optional die Konformität mit den 21 CFR Part 11 Richtlinien der amerikanischen Lebensmittelüberwachungs- und Arzneimittelzulassungsbehörde (FDA). Wie gehabt, gibt es zwei Versionen: Den PPSQ-51A mit einem Reaktor und den PPSQ-53A mit drei Reaktoren, der es ermöglicht, bis zu drei Proben gleichzeitig ins Gerät zu stellen und dann sequenziell abarbeiten zu lassen. Dies erlaubt eine mög-

lichst gute Auslastung des Systems zum Beispiel über Nacht oder das Wochenende.

Sequenzierung nach Edman

In der Haupteinheit des PPSQs wird die N-terminale Aminosäure eines Proteins oder Peptids, das auf einer Membran immobilisiert ist, durch die Edman-Reaktion derivatisiert und abgespalten. Das verbliebene Protein oder Peptid steht für den nächsten Zyklus zur Verfügung, sodass nach und nach

alle Aminosäuren vom N-Terminus aus analysiert werden.

Die PTH-Aminosäure wird währenddessen in die HPLC-Einheit injiziert und dort chromatographisch über die spezifische Retentionszeit jeder Aminosäure und den Abgleich mit einem Standard identifiziert. Da die Trennung über eine C18-Säule isokratisch erfolgt, kann die verwendete mobile Phase kontinuierlich im Kreis gepumpt und wiederverwendet werden. Dies spart nicht nur Kosten für die Anschaffung sowie die Entsorgung des Laufmittels, sondern ermöglicht einen schnellen Start auch wenn das System längere Zeit nicht genutzt wurde, da die Einstellung eines Gradienten nicht nötig ist. Ein weiterer Vorteil der isokratischen Analyse ist die Stabilität der Basislinie und der Retentionszeiten.

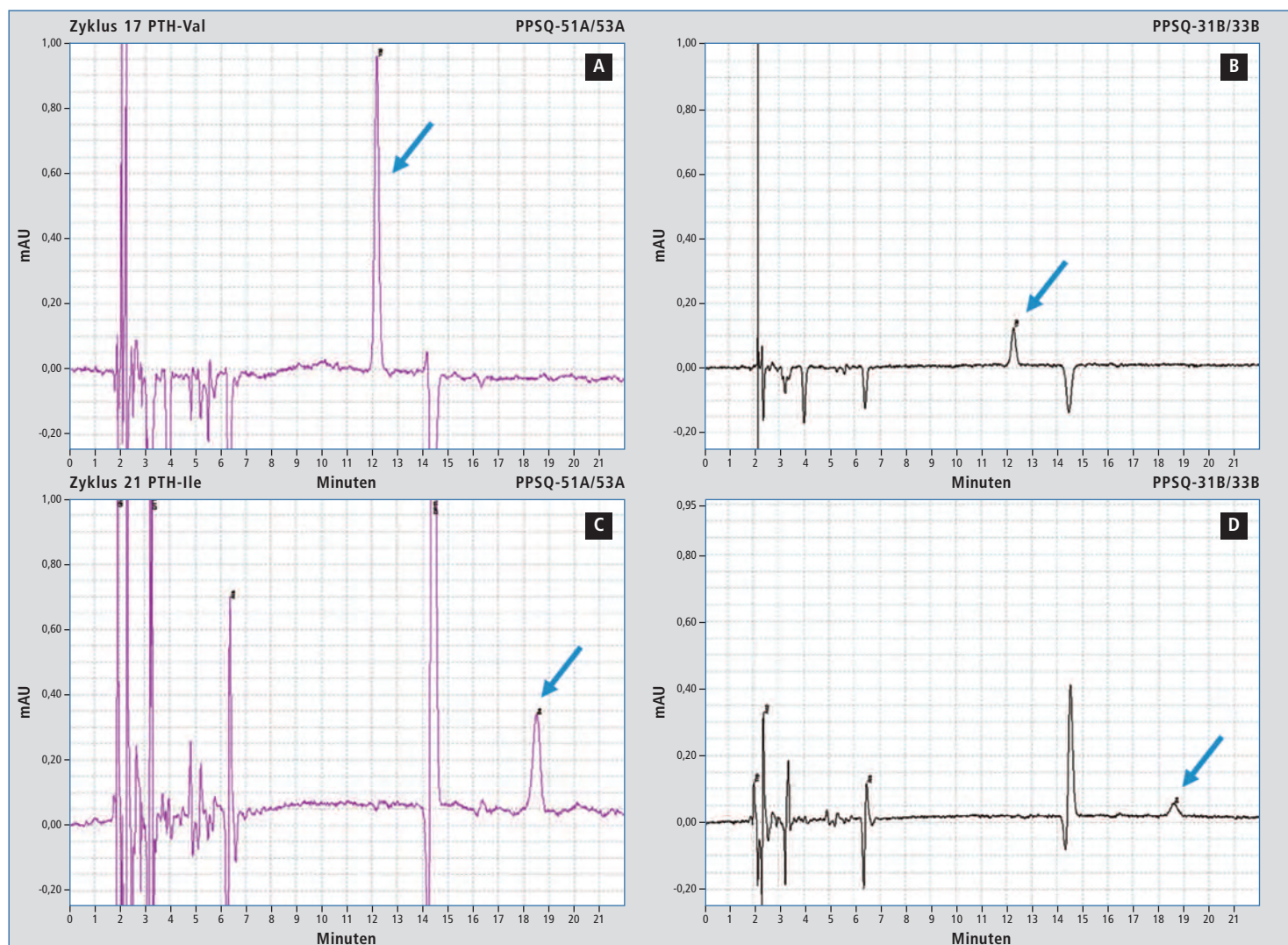


Abbildung 1: Gezeigt sind die Differenzchromatogramme einer Tandem-Analyse von Pferde-Myoglobin (10 pmol) nach Edman-Abbau mit dem Detektor des PPSQ-50 (A, C) und des PPSQ-30 (B, D)

Erhöhte Sensitivität – auch nachrüstbar

Das Design des neuen PPSQ-50 (Abbildung 2) ist etwas kompakter als bei der Vorgängerserie und benötigt daher weniger Platz auf der Laborbank. Des Weiteren erlaubt der neue Detektor eine deutlich sensitivere Detektion als noch bei der PPSQ-30 Serie.

Abbildung 1 zeigt eine Tandem-Analyse, bei der die Probe sowohl von dem neuen Detektor als auch von dessen Vorgängermodell analysiert wurde. Man kann gut erkennen, dass die Detektion mit dem neuen Detektor deutlich empfindlicher ist. Dadurch kann man selbst von Proben, die nur in geringer Menge vorhanden sind, eine möglichst lange Sequenz bestimmen. Da die Trennsäule, das Laufmittel und die analytischen Bedingungen gleich geblieben sind, ist es möglich bereits erworbene Geräte der PPSQ-30 Serie aufzurüsten und so ebenfalls von der erhöhten Sensitivität zu profitieren.



Abbildung 2: PPSQ-50 Proteinsequenzierer. Das kompakte Design benötigt weniger Platz auf der Laborbank.

Software-Lösungen für das regulierte Umfeld

Die neuentwickelte Software LabSolutions PPSQ vereinigt die Steuerung des Geräts sowie die Datenauswertung. Die bedienerfreundliche Software ermöglicht neben der automatischen Sequenzbestimmung auch das Reprozessieren der Chromatogramme, das

Übereinanderlegen mehrere Chromatogramme oder auch einen Subtraktionsmodus, der Differenzchromatogramme von zwei aufeinanderfolgenden Chromatogrammen für eine einfache und schnelle Bestimmung der Sequenz zeigt.

Die LabSolutions PPSQ ist in drei verschiedenen Ausführungen er-

hältlich. Zum einen die klassische Version (LabSolutions PPSQ) sowie eine Version mit integrierter Datenbank (LabSolutions PPSQ DB), die beide für stand-alone-Geräte genutzt werden können. Neu ist dabei die Möglichkeit, konform mit den 21 CFR Part 11 Richtlinien der amerikanischen FDA zu arbeiten. Dies umfasst Sicherheitseinstellungen, eine Benutzerverwaltung, die Historisierung („audit trail“) sowie die sichere Speicherung der Daten in einer Datenbank. Des Weiteren gibt es eine Client Server-Lösung (LabSolutions CS), die es erlaubt das Gerät in ein Netzwerk einzubinden, sodass die Datenauswertung von einem beliebigen Rechner innerhalb des Netzwerks erfolgen kann. Für Bestandskunden, die bereits mit einem PPSQ-30 arbeiten, besteht die Möglichkeit auf diese neue Software umzusteigen, was dank der dadurch erreichten Konformität Arbeiten im regulierten Umfeld erleichtert.

AKTUELLES

Gesucht: Kluge Köpfe!

Das lab4you-Hochschulprogramm von Shimadzu

lab4you student program
One click to your success!

Need free lab space for your research?
Apply to win personal time in our high-end Laboratory World

2015 hat Shimadzu das lab4you-Studenten-Programm gestartet. Es richtet sich an alle Talente, die für ihre Forschungsarbeiten analytisches Equipment benötigen.

lab4you fördert junge Naturwissenschaftler mit herausragenden Forschungsprojekten, indem ihnen Nutzungszeit aller aktuellen (U)HPLC- und (U)HPLC/MS/

MS-Ausrüstungen in der Shimadzu Laboratory World in Duisburg zur Verfügung gestellt wird. Aus ganz Europa wurden zahlreiche Bewerbungen eingereicht, was die Entscheidungsfindung zu einer echten Herausforderung machte.

Aus diesem Grund gibt die lab4you-Jury nicht nur einem, sondern zwei Nachwuchs-Wissen-

schaftlern die Gelegenheit, ihre Forschung in den Laborräumen von Shimadzu voranzubringen.

Die Forscher sind:

Carola Schultz, Doktorandin am MEET Batterie Forschungszentrum (Universität Münster, Deutschland) auf den Kompetenzfeldern Analytik & Wiederaufbereitung sowie Alterung & Sicher-

heit. Ihr Forschungsziel ist die Untersuchung von Elektrolyten organischer Lithiumionen Batterien (LiB) mit Hilfe von HPLC-UV/VIS und HPLC-MS.

Katarzyna Brama, Doktorandin an der Technischen Universität Warschau, Polen. Ihre Arbeit umfasst Metallkomplexe und Untersuchungen von Bioliganden in Tomaten- und Gartenkresse-Extrakten mittels gekoppelter Techniken.

Sie wird sich auf die Identifikation von Metallkomplexen mit Hilfe von HILIC ESI MS/MS konzentrieren und neue Bestimmungsmethoden zur Chelatbildung durch Pflanzen in natürlichen Proben unter Einsatz von HPLC mit Fluoreszenznachweis erproben.

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:
www.shimadzu.eu/lab4you





Mineralölverbindungen in Papier und Karton

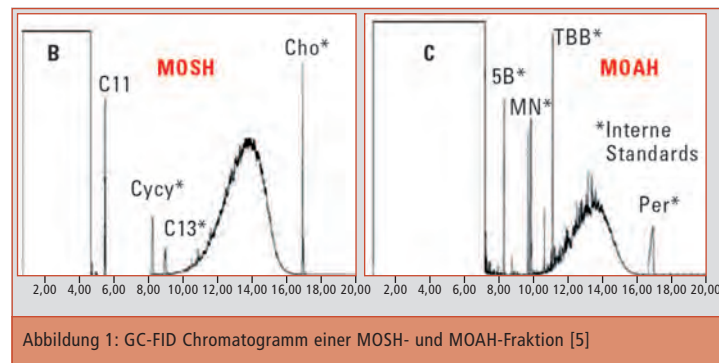
Untersuchung zur Zusammensetzung der aromatischen Mineralölfraction

Ein zurzeit heftig diskutiertes Thema im Zusammenhang mit Papier- und Kartonverpackungen für Lebensmittel und Hygieneartikel sind gesättigte und aromatische Mineralölkohlenwasserstoffe (MOSH – Mineral Oil Saturated Hydrocarbons und MOAH – Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons). Die MOSH-Fraktion besteht aus linearen und verzweigten Alkanen sowie alkylsubstituierten Cycloalkanen, wogegen sich die MOAH-Fraktion aus alkylierten polyaromatischen Kohlenwasserstoffen mit bis zu vier aromatischen Ringen zusammensetzt. Der Hauptfokus liegt dabei auf der aromatischen Fraktion, da diese unter Verdacht steht potenziell krebserregend und erbgutschädigend zu sein [1]. Das Ausmaß der aromatischen Fraktion beträgt ca. 15 - 30 % der gesamten Mineralölfraction.

Die Hauptquelle von Mineralölverbindungen in Papier und Karton sind Druckfarben, entweder direkt auf die Verpackung aufgebracht oder über den Recyclingprozess eingebracht, da Mineralöle während des Recycling-Prozesses nicht vollständig entfernt werden. Der Transfer von Mineralölkohlenwasserstoffen von der Packung in das Packgut erfolgt durch direkten Kontakt oder über die Gasphase, durch Verdampfung aus der Verpackung und Rekondensation im Packgut, wobei eine relevante Migration bis zu einer Kohlenstoffkettenlänge von n-C28 erfolgt.

Mineralölfraction migriert in Packgut

Der Anteil an Mineralölkohlenwasserstoffen < n-C28 in Papierprodukten beträgt bis zu 1.000 mg/kg [2], wovon bis zu 70 % in das Packgut migrieren können. Basierend auf der akzeptierbaren täglichen Aufnahme von 0,01 mg/kg



Körpergewicht, festgelegt 2002 durch das Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JEFCA), wurde unter Annahme von Standardbedingungen eines spezifischen Migrationslimits für MOSH von 0,6 mg/kg und für MOAH von 0,15 mg/kg Packgut definiert [3].

Die derzeitige analytische Bestimmung von MOSH und MOAH erfolgt überwiegend durch online oder offline gekoppelte Hochleistungs-Flüssigchromatographie mit Gas-Chromatographie-Flammen-

ionisationsdetektion und Large-Volume-Injection (HPLC-GC-LVI-FID) [4]. Dabei erfolgt eine Bestimmung der Gesamtkonzentration an MOSH und MOAH.

Die Large-Volume-Injection (LVI) mit FID-Detektion wird angewandt, um eine ausreichende Empfindlichkeit zu erreichen und eine Detektordiskriminierung zu vermeiden, führt jedoch dazu, dass die Fraktionen als nicht getrennte „Mineralölberge“ eluieren und eine Identifikation einzelner Verbindungen nicht möglich ist (Abbil-

dung 1). Anhand dieses Mangels an detaillierter Information über die MOAH-Fraktion ist es schwer, das genotoxische Potenzial der MOAH-Fraktion zu evaluieren, wodurch derzeit auch keine anerkannte Evaluierung vorhanden ist.

Mehrdimensionale GC erhöht Sensitivität und Selektivität

Eine Möglichkeit, Detailinformation über die Zusammensetzung der MOAH-Fraktion zu erhalten, liefert die mehrdimensionale Gas-Chromatographie. Besonders die sogenannte comprehensive GCx GC mit massenselektiver Detektion ist die Technik der Wahl, um Sensitivität und Selektivität zu erhöhen.

Zeitungen als Verursacher der Migration ins Packgut?

Zeitungen und Magazine dienen als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Recycling-Produkten für unterschiedlichste Anwendungen. Die darauf angewandten mineral-

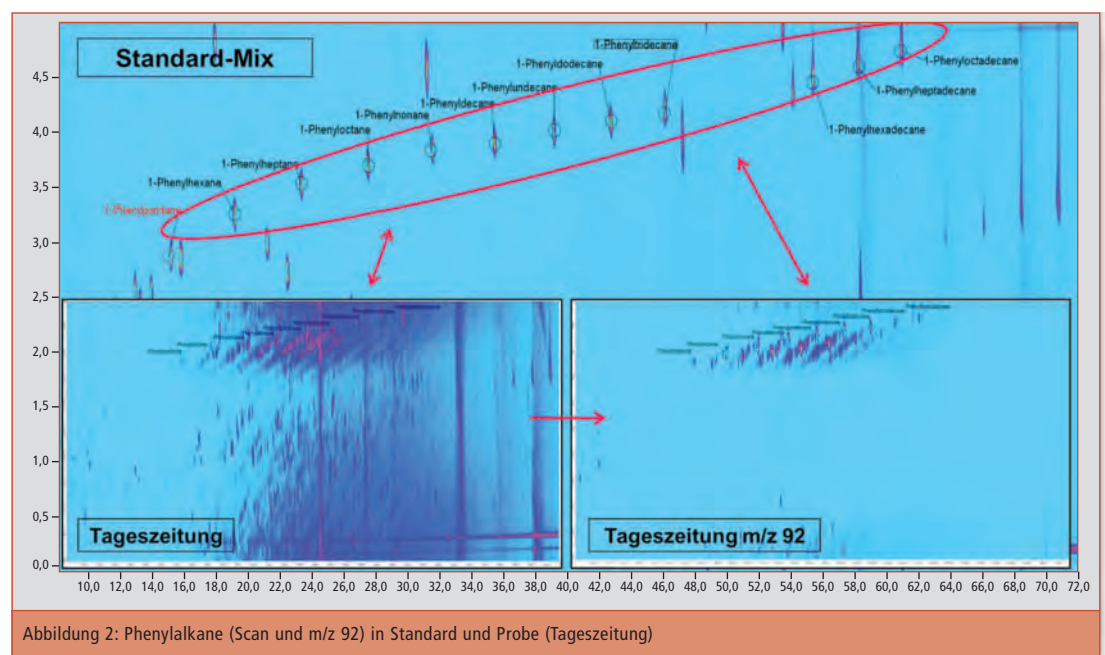


Abbildung 2: Phenylalkane (Scan und m/z 92) in Standard und Probe (Tageszeitung)

öhlhaltigen Farben werden als die Hauptverunreinigungsquellen in den Recycling-Produkten angesehen.

Als Ausgangsmaterial wurden diverse Tageszeitungen untersucht; daneben wurden unterschiedliche Verpackungspapiere (Frischfaser- und Recyclingkartons) analysiert.

Die Probenvorbereitung erfolgte durch Extraktion der Papierproben und einer Auftrennung von MOSH und MOAH mittels HPLC. Anschließend erfolgte eine GCx GC-MS-Analyse der MOAH-Fraktion auf einem Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra mit einem cryogenen Modulator von Zoex; Details der analytischen Parameter sind Tabelle 1 (S. 24) zu entnehmen.

Zur Identifikation einzelner Verbindungen diente ein Standardmix bestehend aus den internen Standards der MOSH/MOAH-Trennung [2, 5], alkylierten Aromaten und polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) als nicht alkylierten Markersubstanzen.

GCxGC-MS-Analyse identifiziert dominierende aromatische Substanzgruppe

Anhand der mehrdimensionalen GCxGC-MS-Analyse konnten lineare und verzweigte Phenylalkane als dominierende aromatische Substanzgruppe identifiziert werden. Eine eindeutige Identifizierung der Phenylalkane erfolgte dabei über den Standardmix, der lineare Phenylalkane mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C5 bis C18 enthielt (Abbildung 2).

Durch Extraktion des für die Phenylalkane charakteristischen Massenfragments m/z 92, zeigen sich ausgehend von den linearen Phenylalkanen diagonale Geraden unbekannter Verbindungen, die ebenfalls durch das Massenfragment m/z 92 gekennzeichnet sind. Die genaue Analyse dieser unbekannten Verbindungen ergab, dass alle Verbindungen auf einer Diagonalen zur linearen Markersubstanz das gleiche Massenfragment wie diese aufweisen. In Abbildung 3 ist dies am Beispiel von Phenylundecan dargestellt. Durch Extraktion des Fragments m/z 92 erkennt man die Diagonalen ausgehend von

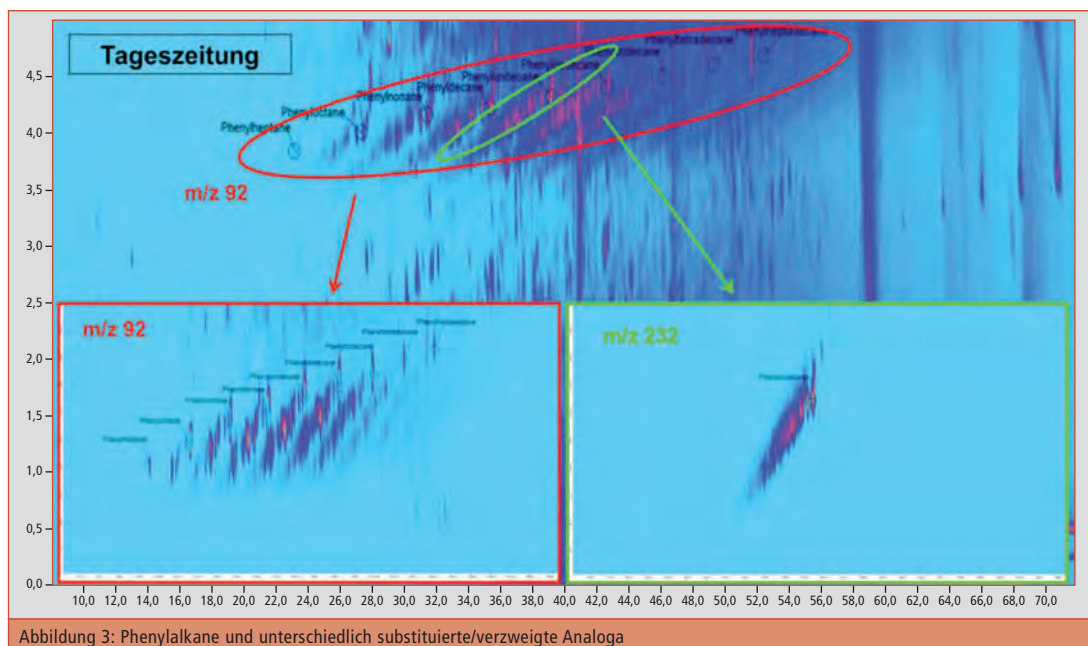


Abbildung 3: Phenylalkane und unterschiedlich substituierte/verzweigte Analoga

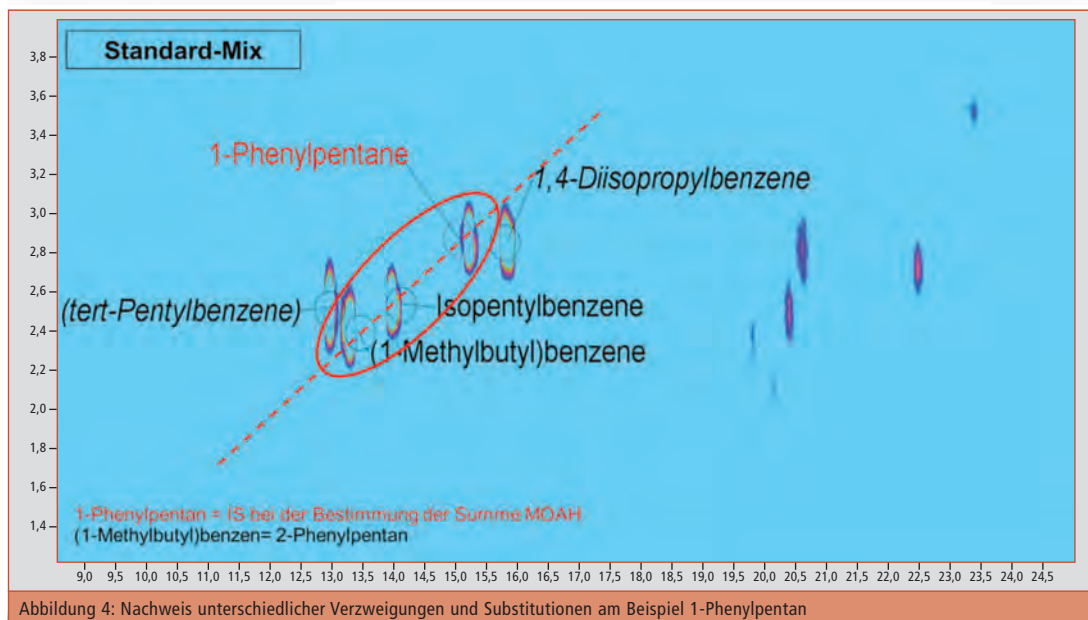


Abbildung 4: Nachweis unterschiedlicher Verzweigungen und Substitutionen am Beispiel 1-Phenylpentan

den linearen Phenylalkanen. Durch Extraktion des für Phenylundecan typischen Massenfragments von m/z 232 zeigt sich, dass alle Verbindungen auf einer Diagonalen durch dieselbe molekulare Masse charakterisiert sind.

Eine identische molekulare Masse deutet dabei auf unterschiedlich substituierte und verzweigte Analoga hin. Dies konnte auch durch eine Überprüfung der im Standardmix enthaltenen Verbindungen 1-Phenylpentan, Isopentylbenzen und (1-Methylbutyl)benzen gezeigt werden (Abbildung 4). Die Extraktion des charakteristischen molekularen Massenfragments m/z 148 ergab, dass diese drei Verbin-

dungen auf einer Geraden liegen (siehe gestrichelte Linie). Eine eindeutige Identifizierung der unbekannten unterschiedlich substituierten und verzweigten Analoga von linearen Phenylalkanen mit längerer Kohlenstoffkette ist jedoch aufgrund eines Mangels an vorhandenen erhältlichen Standards derzeit nicht möglich.

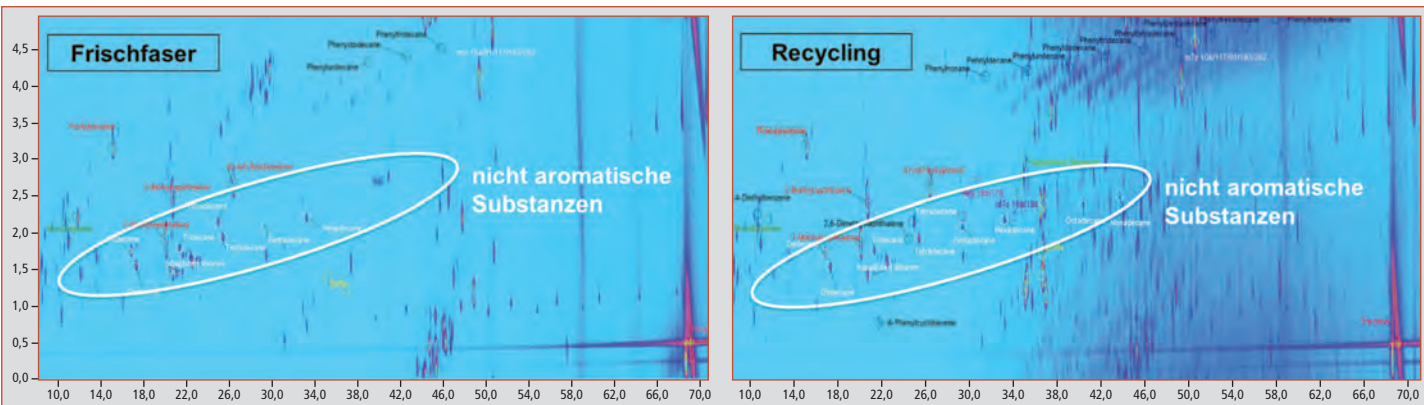
Mineralöle in allen Proben nachweisbar

Die Ergebnisse zeigten, dass alle Proben eine Verunreinigung mit Mineralölbestandteilen aufwiesen, wobei ein Vergleich von Frischfaser- und Recyclingproben zeigt, dass in Recycling-Proben ein we-

sentlich höherer Anteil an Mineralölverbindungen als in Frischfaserproben vorliegt (Abbildung 5).

Phenylalkane konnten in allen analysierten Proben nachgewiesen werden und stellen daher einen substantiellen Anteil der MOAH-Fraktion dar. Die höchsten Konzentrationen für diese Verbindungsgruppe wurden dabei in Tageszeitungen nachgewiesen, gefolgt von Recycling-Papieren.

In Frischfaserproben war die Konzentration erwartungsgemäß deutlich geringer, jedoch noch deutlich nachweisbar, was die Frage nach der Quelle bei Frischfaserprodukten aufwirft. ♦



Neben den Phenylalkanen und aromatischen Substanzgruppen wie Biphenylen und Diisopropylnaphthalenen wurden jedoch auch diverse nichtaromatische Verbindungen wie gesättigte Kohlenwasserstoffe und Terpene in der aromatischen MOAH-Fraktion identifiziert (Abb. 5). Vor allem gesättigte Kohlenwasserstoffe, die Bestandteil der MOSH-Fraktion sein sollten, können dabei bei der Bestimmung der Summenparameter an MOSH und MOAH zu falsch positiven Werten führen.

0 0

Analytische Parameter GCxGC-MS Analyse	
Säule 1. Dim.	Zebron HT1 (30 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm df)
Säule 2. Dim.	SGE BPX 50 (2,5 m x 0,15 mm i.d. x 0,15 µm df)
Injektor	OPTIC IV, 1 µl Splitless, 270 °C
Mod. Frequenz	5 s, 280° C Hot Jet Pulse 350 ms
Temp. Programm	50 °C (1 min) - 10 °C/min bis 120 °C - 2 °C/min bis 280 °C (5 min)
Trägergas	Helium 155 kPa Vordruck, konstanter Fluss
Ionenquellentemp.	200 °C
Interfacetemp.	270 °C
Solvent Cut Time	7 min
Datenaufnahme	scan 50 - 340 amu, 50 scans/s

.....

References

- [2] S. Moret, M. Scolaro, L. Barp, G. Purcaro, M. Sander, L.S. Conte, *Food Chem* 157 (2014) 471–475
- [3] M. Biedermann, K. Grob, *Eur Food Res Technol* 230 (2010) 785–796
- [4] M. Biedermann, K. Grob, *J Chromatogr A* 1255 (2012) 76–99
- [5] K. Fislier, F. Grundböck, K. Schön, O. Kapfenstein, K. Pfaff, C. Hutzler, A. Luch, K. Grob, *J Chromatogr A* 1271 (2013) 192–200

ESAS	Wire	analytica 2016
Eger, Ungarn 31.03. - 02.04.2016 www.esas2016.mke. org.hu	Düsseldorf, Deutschland 04.04. - 08.04.2016 www.wire.de	München, Deutschland 10.05. - 13.05.2016 www.analytica.de
ISCC	IFAT	automotive testing expo
Riva del Garda, Italien 29.05. - 03.06.2016 www.iscc.com	München, Deutschland 30.05. - 03.06.2016 www.ifat.de	Stuttgart, Deutschland 31.05. - 02.06.2016 www.testing-expo.com



