

GIT

LABOR- FACHZEITSCHRIFT

3

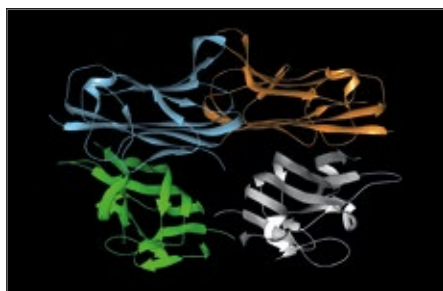


Schwerpunkt:
Chromatographie



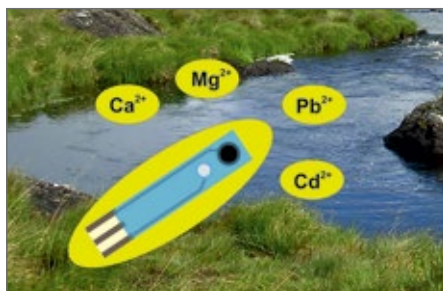
Liquid Handling

Seite 40



Proteomik

Seite 50



Umwelt, Wasser, Energie

Seite 53



Prozessanalytik & Sensoren

Seite 56



Molekulare Diagnostik

Seite 79

QUO VADIS



Arbeitspferde für die Chromatographie

Mit dem chinesischen Neujahrsfest 2014 hat das ‚Jahr des Pferdes‘ Einzug gehalten. Ein guter Zeitpunkt, um einen näheren Blick auf die Arbeitspferde im

chromatographischen Labor zu werfen, speziell auf GC-MS und LC-MS. Das Potential der der Quadrupol- und Ion Trap MS war bereits früh offensichtlich und hat sich auch bis heute oftmals bestätigt, woraus sich die hohe Bedeutung als Kopplungsmethode für die Chromatographie ergibt; sei es in der Spurenanalytik, der Qualitätskontrolle, der qualitativen oder quantitativen Analytik. Doch auch das Entwicklungspotential ist weiterhin gegeben.

Seite 18



VORWORT

Farbschreibung

Dr. A. Kusserow

3

MAGAZIN

Life Science im Verein Deutscher Ingenieure

Bioraffinerien Klassifikation und Nachhaltigkeitsbewertung

Dr. M. Follmann

6

Lesenswert

Chromatographie für Profis
S. Kromidas

8

Nachrichten

10

Branchenverband Spectaris – Laborforum 2014

Dr. M. Friedrich

13

GIT LABORBUCH

Dünnschichtchromatographie

14

TITELBEITRAG

Verbrennungsaufschluss und Ionenchromatographie

Die Halogen- und Schwefelbestimmung in komplexen Matrices
D. Hemmler et al.

16

QUO VADIS

Arbeitspferde für die Chromatographie

Dynamisch und kraftvoll mit Quadrupol- und Ion Trap MS

Dr. H.-J. Hübschmann

18

SCHWERPUNKT

Schlüssel zur Polymercharakterisierung

Zweidimensionale Chromatographie

Dr. W. Radke

28

Automatisierte Methodenentwicklung

Multikomponentenanalyse für 12 ausgewählte Zytostatika
T. Hetzel et al.

32

Natrium-Verunreinigungen in Kraftstoffen

Ionenchromatographie zur Natrium-Bestimmung im Spurenbereich
J. Trick et al.

36

FACHARTIKEL

Alles dicht?

Dichtheit von Headspace-Vials für die Gaschromatographie
K. Schallschmidt et al.

40

Extractables- und Leachables-Studien

Einfluss der Sterilisation auf das Ergebnis von E&L-Studien
Dr. T. Sögding

44



Schwerpunkt: Chromatographie

SCHWERPUNKT

► **Schlüssel zur Polymercharakterisierung 28**
Die Aufklärung der Zusammensetzung von komplexen Polymeren und Copolymeren sind eindimensionale chromatographische Verfahren nur bedingt geeignet. Zweidimensionale Trennungen weisen einen erheblich höheren Informationsgehalt auf und sind der Schlüssel zum Verständnis komplexer Polymersysteme.

► **Automatisierte Methodenentwicklung 32**
Wurde früher üblicherweise Einzelkomponentenanalytik unterschiedlicher Substanzklassen betrieben, so entwickelt sich der Trend heute in Richtung Multikomponentenanalysen. Eine möglichst große Anzahl von Substanzen unterschiedlicher Polarität soll gleichzeitig in einem Lauf untersucht werden.

► **Natrium-Verunreinigungen in Kraftstoffen 36**
Die Na-Bestimmung in Diesel-, Biodiesel und Ottokraftstoffen mit der Ionenchromatographie (IC) erfordert ein automatisiertes Verfahren mit integrierter inline-Matrixeliminierung.

Peptid-Nanopartikel 46
Wirkstoffverabreichung und Gentherapie mit Hilfe eines neuen Biomaterials
Dr. T. B. Schuster et al.

Peptidbinder für Targetproteine 50
Kombination von zwei verschiedenen Techniken
B. Münster et al.

Auf der Suche nach Metallionen 53
Ionenselektive Dickschichtelektroden für die Umweltanalytik
Dr. J. Schwarz et al.

Mit Licht messen 56
Optisches Nachweissystem für die Marker-freie Multiparameteranalyse
D. Pergande und H. Heidrich

Nachweis aktinischer Keratosen 60
Entwicklung eines Fluoreszenzensors zur Diagnostik
Prof. Dr. T. Beuermann und D. Geörg

Kolloidale Lego-Bausteine 64
Weiche, oberflächenstrukturierte Nanopartikel und ihre Anwendung
Dr. A. Gröschel und Prof. Dr. A. Müller

Modifizierte Tonminerale 68
Adsorber für textile Filtermedien
Prof. M. Rabe et al.

Chemie unter der Sonne 72
Neue photoaktive Materialien für Energiekonversion und Umweltschutz
Jun.-Prof. Dr. R. Bernánek und S. Neubert

Die 3D-Zellkultur 76
Ein Schutz für die Achillessehne der Wirkstoff- Forschung?
Dr. U. Fernekorn

Kernmagnetische Resonanz 79
Vielfältige Anwendungen in der Strukturbiochemie neurodegenerativer Erkrankungen
M. Schwalbe und M. Zweckstetter

ANALYTICA MARKTPLATZ

Produktneuheiten 83

15 MINUTEN 92

BUYERS GUIDE 93

Bekanntgabe unseres Gewinners

Das richtige Bild aus unserem Gewinnspiel der GIT Labor-Fachzeitschrift 1/2014 hat gefunden:

Dr. Göran Key vom Max-Planck-Institut für molekulare Biomedizin, Münster.

Wir gratulieren zum Gewinn: „Nanomaterials“ von Dieter Vollath.

Viel Freude beim Lesen!

asecos®



Sicherheit auf dem Tablett serviert:

Profi-Instandhaltung und Miete von Sicherheitsschränken.

BESUCHEN SIE UNS:



analytica 2014
1.-4. APRIL | MESSE MÜNCHEN

Halle B2, Stand 115

»» www.asecos.com

Verbrennungsaufschluss und IC

Die Halogen- und Schwefelbestimmung in komplexen Matrices

D. Hemmler, S. Kaufmann, C. Emmenegger, D. Schmitz und A. Steinbach

Combustion IC (CIC) steht für die automatisierte Kombination von Verbrennungsaufschluss und Ionenchromatographie. In einem einzigen Analysenschritt ermöglicht die CIC den parallelen Nachweis von Halogenen und Schwefel in komplexen Matrices. Die Methode erfordert weder eine separate Methodenentwicklung für die Verbrennung noch einen internen Standard für die Quantifizierung.

Neben der in diesem Artikel vorgestellten Halogen- und Schwefelanalytik in Polymeren und festen Brennstoffen eignet sich die CIC auch für Proben aus dem Pharma-, Umwelt- und Lebensmittelbereich. Die einzige Voraussetzung ist, dass die Proben brennbar sind. Auch Gase können mit einem speziellen Modul analysiert werden. Ohne vorherige Methodenentwicklung für die Verbrennung kann das System den Halogen- und Schwefelgehalt vom ppm- bis in den Masseprozentbereich bestimmen.

Die Methode

Das CIC-System besteht aus einem Combustion und Absorber Modul sowie dem Ionenchromatographen (Abb. 1). Ersteres enthält eine Verbrennungseinheit und einen Probengeber (ABD, Automatic Boat Drive), der die festen und flüssigen Proben in den Verbrennungsreaktor schiebt. Die Steuerung der Verbrennungseinheit erfolgt automatisch: Das im Pyrolyseofen während der

Verbrennung erzeugte Licht wird mittels Lichtleiter zu einem optischen Sensor geleitet, der die Lichtintensität misst. Als Regelgröße steuert diese den Vorschub des Probenschiffchens. Die Verbrennungsdauer wird automatisch so eingestellt, dass die Probe vollständig und ohne Russbildung verbrennt, die Probe jedoch die Verbrennungseinheit nicht länger als nötig belegt. Je nach Art und Menge der Probe passt das System die Vorschubparameter an.

Der Verbrennungsaufschluss erfolgt in Anwesenheit von Wasserdampf. Dieser sorgt dafür, dass die entstehenden gasförmigen Halogen- und Schwefelverbindungen (HX , X_2 , SO_x) vollständig von der Absorptionslösung aufgefangen werden. Durch die Steuerung des Wassereintrags in der Absorbereinheit können Über- und Unterdosierung bzw. eine unvollständige Überführung der Verbrennungsgase vermieden werden.

In der Absorptionslösung sorgt Wasserstoffperoxid (z. B. 90 mg/l) dafür, dass alle Schwefelverbindungen in Form von Sulfat vorliegen. Wasserstoffperoxid, das als Oxidationsmittel dient, stört jedoch die Chromatographie, weshalb es über eine kombinierte Inline-Anreicherung mit Matrixeliminierung innerhalb des Liquid Handlings entfernt wird. Nach der Trennung und der sequentiellen Suppression erfolgt die Leitfähigkeitsdetektion. Parallel dazu verbrennt bereits die nächste Probe.

Neben der Aufgabe, die Verbrennungsgase in der Absorptionslösung aufzufangen und vor der Chromatographie daraus das Wasserstoffperoxid zu entfernen, übernimmt das Liquid Handling

zudem die automatische Kalibrierung (durch intelligente Partial-Loop-Injektionstechnik) mit nur einem Multiionenstandard. Die Software steuert das Gesamtsystem, wertet alle Daten aus und erstellt einen FDA- und GLP-konformen Report.

Die Entwicklung des Geräts basiert auf einer Zusammenarbeit von Analytik Jena und Metrohm; die Verbrennungseinheit stammt von Analytik Jena während Liquid Handling und die IC von Metrohm sind.

Vorteile der Matrixeliminierung

Die Halogen- und Schwefelbestimmung ist mit oder ohne Matrixeliminierung möglich. Kationische und neutrale Störkomponenten werden auf der Anionenanreicherungssäule nicht zurückgehalten und eluieren innerhalb der Totzeit. Überschüssiges Wasserstoffperoxid verursacht diverse Störpeaks, die den Fluoridpeak überlagern. Mit der Inline-Matrixeliminierung verschwinden diese Störungen und der Fluoridpeak wird wieder auswertbar (Abb. 2).

Combustion IC in internationalen Normen

Mit der Combustion IC lässt sich der Halogen- und Schwefelgehalt in allen brennbaren Probenmatrices analysieren – egal ob fest, flüssig oder gasförmig. Nicht zuletzt deshalb verweisen viele internationale Normen (Tabelle 1, Crossmediabalken) auf die Combustion IC, wenn Halogene und

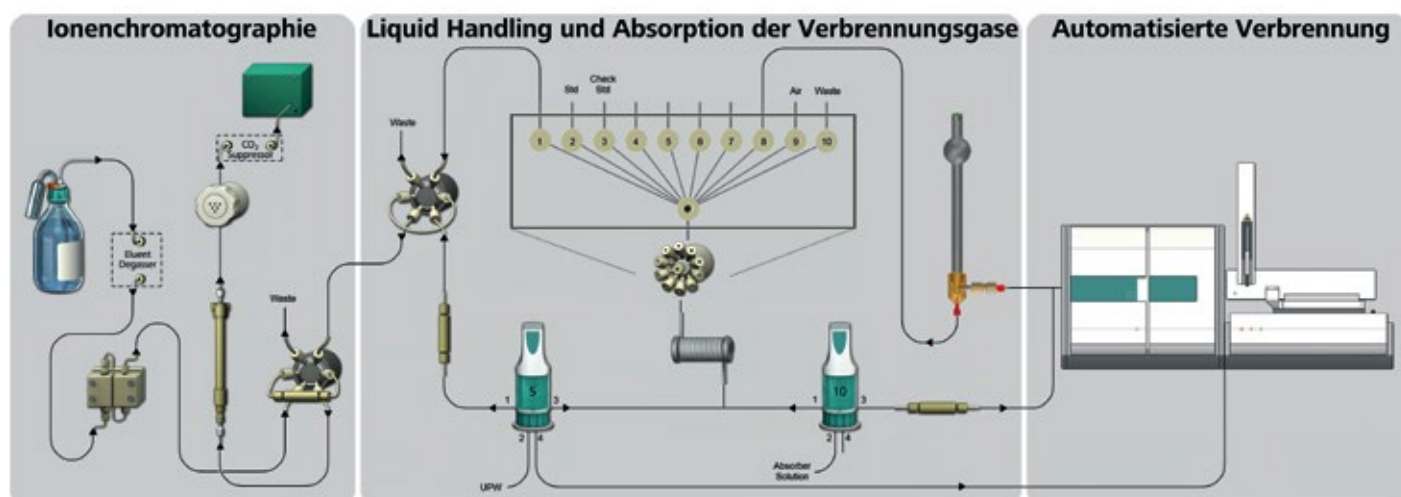


Abb. 1: Schema des Combustion-IC-Systems mit Verbrennung, Liquid Handling und Ionenchromatographie (v.r.n.l.)

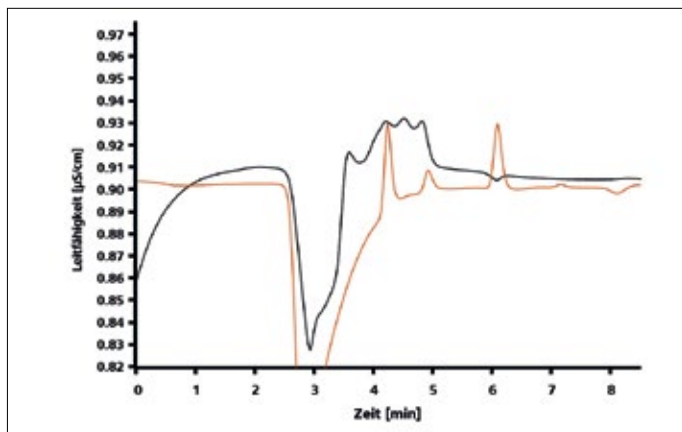


Abb. 2: Untergrundeinfluss von 90 mg/l Wasserstoffperoxid in der Absorptionslösung – einmal mit (rot) und das andere Mal ohne Inline-Matrixeliminierung (schwarz).

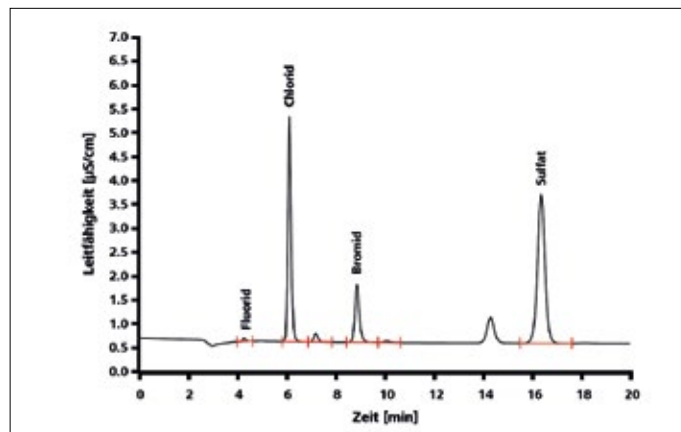


Abb. 3: Bestimmung von Halogenen und Schwefel im Polymerstandard ERM-EC680k. Säule: Metrosep A Supp 5 - 150/4,0, Eluent: 3,2 mmol/l Natriumcarbonat, 1 mmol/l Natriumhydrogencarbonat, 0,7 ml/min, Säulentemperatur: 30 °C, Probenvolumen 20 µl.

Schwefel in komplexen Matrices bestimmt werden müssen.

Anwendungen

Im Folgenden sind zwei Anwendungsgebiete beschrieben, die die Präzision und Genauigkeit der Methode zeigen. Untersucht werden eine Kunststoff- und eine feste Brennstoffprobe.

Kunststoffproben

Bei der Verbrennung von halogen- und schwefelhaltigen organischen Materialien entstehen giftige und korrosive Gase, die Mensch und Material schädigen. Um die Halogen- und Schwefelfreiheit von Kunststoffen zu garantieren, ist eine zuverlässige und schnelle Analytik erforderlich.

Zur Überprüfung der Präzision und Richtigkeit der Combustion IC dient ein zertifizierter Polymerstandard ERM-EC680k (Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgien). Dabei handelt es sich um ein Polyethylengranulat niedriger Dichte, das bekannte Chlor-, Brom- und Schwefelmengen enthält. Der Referenzstandard wird mittels Combustion IC auf seinen Halogen- und Schwefelgehalt analysiert (Abb. 3). Die Wiederfindungsraten zwischen 99 und 102,4% (Tabelle 2) belegen, dass der Kunststoff quantitativ verbrannt wurde und die Verbrennungsgase vollständig von der Absorptionslösung aufgefangen wurden.

Feste Brennstoffe

Die Halogen- und Schwefelanalytik ist auch in festen Brennstoffen wie Holzpellets, Braun- oder Steinkohle möglich. Im Fall der untersuchten Kohleprobe zeigten sich ähnlich präzise Ergebnisse wie im Fall der Kunststoffprobe. Die Wiederfindungsraten in der untersuchten Kohleprobe betragen für Schwefel 96,8 und für Chlor 103,4%.

Voraussetzung für reproduzierbare Ergebnisse sind repräsentative, also homogene Proben. Bei festen Proben sind diese jedoch eher die Ausnahme, weshalb Inhomogenitäten bei der Probenauswahl unbedingt berücksichtigt werden müssen.

Autoren

Daniel Hemmler¹,
 Sophia Kaufmann²,
 Christian Emmenegger³,
 Dirk Schmitz³ und
 Alfred Steinbach³

¹Hochschule Aalen, Aalen, Deutschland
²Analytik Jena AG, Jena, Deutschland
³Metrohm International Headquarters, Herisau, Schweiz

KONTAKT |

Dr. Alfred Steinbach
 Metrohm AG
 Herisau, Schweiz
 Tel.: +41 71 353 8610
 ast@metrohm.com
 www.metrohm.com

Tabelle 2: Zertifizierter und mittels Combustion IC bestimmter Chlor-, Brom- und Schwefelgehalt des Polymerstandards ERM-EC680k.

ERM-EC680k ^a Zertifizierter Gehalt [mg/kg]	Combustion IC ^b		
	Gehalt [mg/kg]	RSD [%]	Wiederfindung [%]
Chlor 102,2 ± 3,0	104,7	1,3	102,4
Brom 96 ± 4	97,1	1,8	101,2
Schwefel 76 ± 4	75,2	3,6	99,0

^aPolyethylen-Standard vom Institute for Reference Materials, ^bMittelwert aus drei Messungen

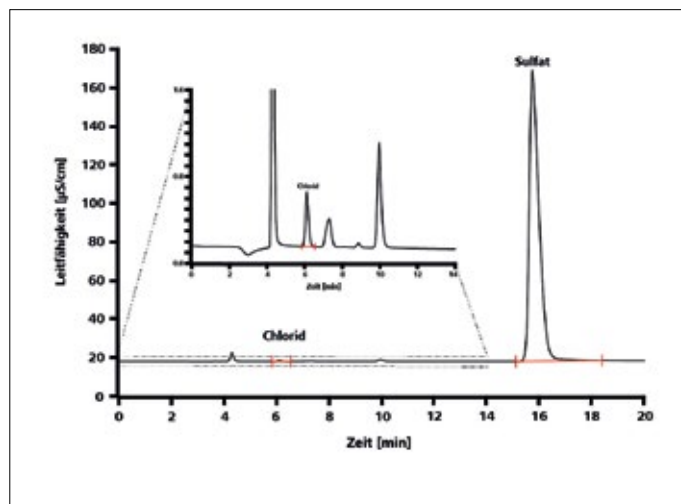


Abb. 4: Halogen- und Schwefelbestimmung in einer Kohleprobe. Säule: Metrosep A Supp 5 - 150/4.0, Eluent: 3.2 mmol/l Natriumcarbonat, 1 mmol/l Natriumhydrogencarbonat, 0,7 ml/min, Säulentemperatur: 30 °C.

Tabelle 3: Bestimmung von Chlor und Schwefel in festen Brennstoffen

Analyt	[mg/kg]	RSD [%]
Chlor	17	5,5
Schwefel	1439	1,5



Weitere Beiträge zum Thema:
<http://bit.ly/GIT-IC>



Tabelle 1 sowie Literatur:
<http://bit.ly/Metrohm3>