

NEWS



Dozare personalizată -
Monitorizarea terapeutică
a medicamentelor
folosind LC/MS/MS

Ambalaje comestibile -
Ce se ascunde în
ambalajele comestibile?

Un fir de păr în supă dvs.?
- Electroforeza cu microcip
poate fi de ajutor

Testarea acizilor -
Determinarea carbonului
organic total (TOC) din
acid clorhidric concentrat

APLICAȚIE

- Dozare personalizată** – Monitorizarea terapeutică a medicamentelor folosind LC/MS/MS »2
- Ambalaje comestibile** – Măsurarea FTIR a polimerilor în industria alimentară »4
- Noua tehnică HPLC-FAAS** – Determinarea complexilor de aluminiu/complexilor de fluorură de aluminiu »6
- Tot ce se poate vedea** – Controlul calității obiectivelor foto cu ajutorul UV-2600 și MPC-2600 »9
- Conținutul organic al lichidului din gunoi de grajd, lichidelor și reziduurilor de fermentație** – Metoda de determinare TOC pentru suspensii »10

PRODUSE

- Un fir de păr în supa dumneavoastră?** – Sistemul de electroforeză cu microcip »12
- Oare tot ce scîlbește este aur?** – Aplicații EDX în arheometrie »14

INFO ANALIZE

- Prelevarea prin metoda headspace, cu focalizare criogenică** – Analiza GCMS rapidă a compușilor organici volatili din apă »16
- Testarea acizilor** – Determinarea carbonului organic total (TOC) din acid clorhidric concentrat »18

PE SCURT

- Vinul roșu și bolile oculare** »19

CONGRES

- « Este timpul pentru soluții! » – A șasea ediție a Forumului mondial al apei de la Marsilia »20



Schimbarea a început ...

CASETA EDITORIALĂ

Shimadzu NEWS, Revista pentru clienții a Shimadzu Europe GmbH, Duisburg

Publicată de:
Shimadzu Europa GmbH
Albert-Hahn-Str. 6-10 D-47269 Duisburg
Telefon: +49-203-76 87-0
Fax: +49-203-76 66 25
shimadzu@shimadzu.eu
www.shimadzu.eu

Echipa editorială:
Uta Steeger Telefon: +49-203-76 87-410
Ralf Weber, Tobias Ohme

Design și producție:
m/e brand communication GmbH GWA
Düsseldorf

Tiraj
Germană: 7.120 Engleză: 22.070

©Copyright:
Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Germania
Iulie 2012

Windows este o marcă înregistrată aparținând Microsoft Corporation.
© 2012 Apple Inc. Toate drepturile rezervate.
Apple, sigla Apple, Mac, Mac OS și Macintosh sunt mărci înregistrate aparținând Apple Inc.



Dozare personalizată

Monitorizarea terapeutică a medicamentelor folosind LC/MS/MS

Monitorizarea terapeutică a medicamentelor (TDM, therapeutic drug monitoring) se referă în general la determinarea concentrațiilor specifice ale medicamentelor în sânge la intervale de timp prestabilite. Scopul TDM este de a asigura o concentrație relativ constantă în sânge a medicamentelor, așa-zisa concentrație plasmatică la starea de echilibru. Multe ramuri ale medicinei utilizează cotidian această metodă în practica clinică în vederea obținerii dozelor optime pentru medicamentele cu indice terapeutic îngust.

Pentru medicamentele cu un indice terapeutic îngust, concentrația plasmatică eficace necesară poate fi apropiată de concentrațiile care sunt deja toxice sau care pot, cel puțin, cauza efecte adverse nedorite. În același timp, pentru anumite medicamente, menținerea concentrației eficace din punct de vedere terapeutic (titrarea în sens crescător) nu este la fel de facilă ca administrarea unei doze standard. Fiecare persoană absoarbe, metabolizează, folosește și elimină medicamentele în mod diferit, fiind implicați factori precum vârsta, sexul, starea generală de sănătate, moștenirea genetică sau

interferențele cu alte medicamente. **Viața se schimbă și, odată cu ea, medicația**

Multe dintre medicamentele care fac obiectul monitorizării terapeutice se administrează pe tot parcursul vieții. În aceeași măsură în care în viață intervin numeroase schimbări și situații noi, este posibil să fie necesară modificarea periodică a dozării medicamentelor administrate. Efectele schimbărilor de circumstanțe și, posibil, farmacocinetica modificată a unui medicament pot fi controlate prin intermediul TDM, dozele medicamentului putând fi reglate în mod corespunzător.

Printre substanțele determinate prin TDM se numără analgezicele, antiaritmicele, antibioticele, antidepresivele, antiepilepticele, imunosupresoarele și citostaticele. În contextul monitorizării terapeutice a medicamentelor trebuie asigurată disponibilitatea promptă a dozei necesare de medicament, care este foarte importantă pentru mulți dintre pacienții în stare gravă. În astfel de cazuri, un rol important îl au metodele analitice rapide și sigure.

În același timp, metodele analitice folosite pentru detectarea cantitativă a diverselor

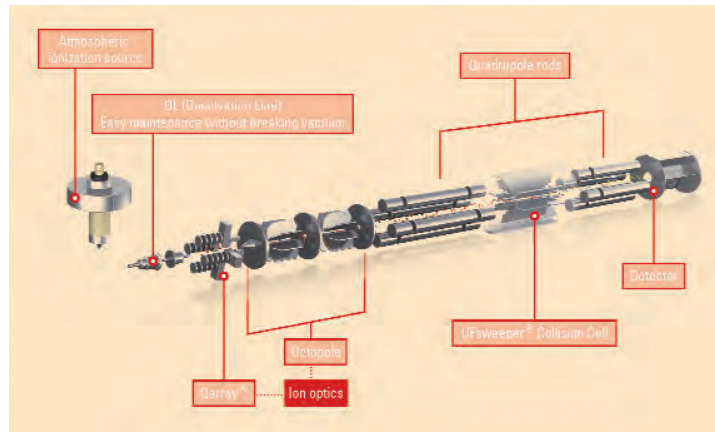


Figura 1: Reprezentare schematică a triplu cuadrupolului

medicamente urmând a fi monitorizate trebuie să fie suficient de sensibile și selective. Metodele imunologice oferă o soluție rapidă și directă, în general nefiind necesară separarea medicamentului de matrice (sânge, plasmă, ser etc.), însă prezintă dezavantajul major al unei susceptibilități foarte ridicate față de substanțele de interferență, care, în anumite circumstanțe, pot conduce la rezultate false, de exemplu din cauza reactivității încrucișate a metaboliților substanței active. Concentrațiile substanțelor active și ale metaboliților activi sunt adeseori exprimate ca suma ambelor.

Metodă de analiză cu grad înalt de selectivitate: monitorizarea reacțiilor multiple

Utilizarea cromatografiei de lichide cuplată cu spectrometria de masă (LC/MS/MS) reprezintă o alternativă excelentă la metodele imunologice. Metodologia de la baza monitorizării reacțiilor multiple (selectarea substanței primare dorite în primul cuadrupol [Q1], fragmentarea acestei substanțe în celula de coliziune [Q2], detectarea unuia sau a mai multor fragmente specifice în cel de-al treilea cuadrupol [Q3]) (Fig. 1: Reprezentare schematică a triplu cuadrupolului) face ca această metodă să fie superioară celorlalte metode folosite sub aspectul selectivității. Adeseori este posibil să se analizeze mai mulți compuși utilizând aceeași metodă, chiar fără a fi necesare etape de pregătire a probei consumatoare de timp.

Kituri LC/MS/MS pentru diagnostice de rutină

Prin sistemul LCMS-8030 Shimadzu oferă un spectrometru de masă triplu cuadrupol (Figura 3) care îndeplinește toate cerințele actuale pentru monitorizarea terapeutică a concentrației medicamentelor. Având în vedere că TDM face în prezent parte din diagnosticarea clinică de rutină, diverși producători oferă kituri complete pentru analiza imunopresoarelor, neurolepticilor, antidepresivelor,

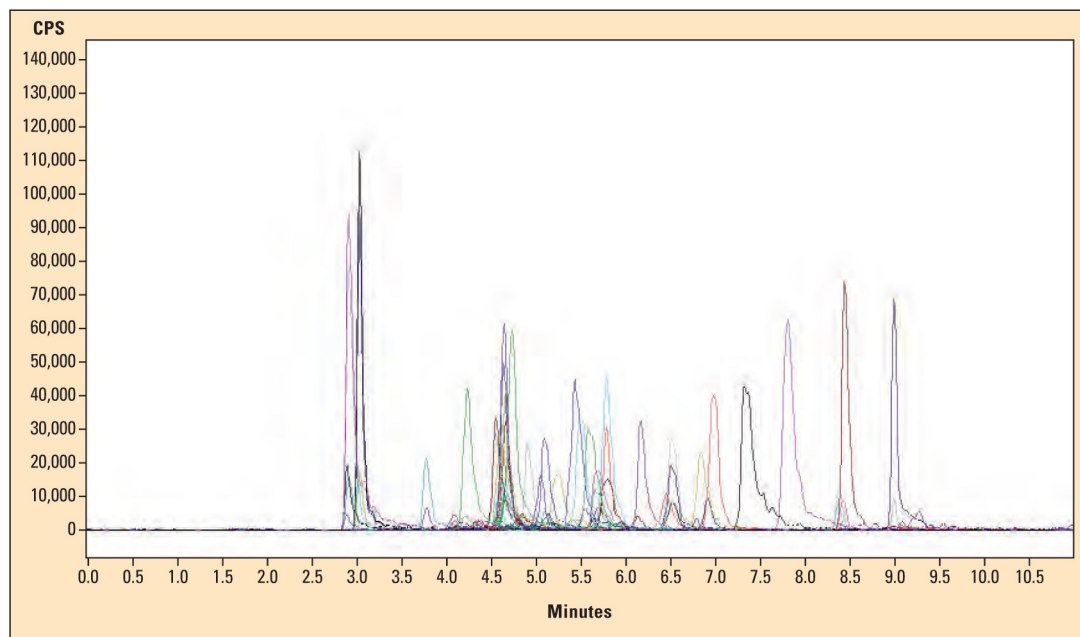


Figura 2: Exemplu de cromatogramă a unei analize a 33 de benzodiazepine și, respectiv, a metaboliților acestora, folosind 20 de standarde interne

benzodiazepinelor etc. Utilizând aceste tipuri de kituri, nu mai este necesară efectuarea de operațiuni de dezvoltare și validare a metodei, economisindu-se astfel timp, chiar și utilizatorii relativ neexperimentați putând seta metode sigure de analiză pentru diagnostice de rutină folosind LC/MS/MS. Un kit include de obicei seturi de calibrare, probe de control conținând substanțele care vor fi analizate, fazele mobile necesare și

obicei un standard intern probelor – în mod ideal, acestea sunt standarde deuterate ale probelor de analizat sau substanțe analoage cu caracteristici chimice similare. Acestea se adaugă de obicei standardelor pentru a compensa posibilele pierderi la extracție sau influențele care ar putea afecta rezultatele analizei.

Atunci când viteza contează...

minute sau pot fi determinate primele patru cele mai utilizate imunopresoare (sirolimus, tacrolimus, everolimus și ciclosporină A) în 4,5 minute – sau chiar 1,3 minute pentru cei care se grăbesc. Ulterior pot fi efectuate analize cantitative rapide folosind software-ul Shimadzu LabSolution, un produs flexibil și ușor de utilizat.



Figura 3: Sistemul LCMS-8030 este unul dintre cele mai rapide sisteme de pe piață, cu un timp de schimbare a polarității de doar 15 msec, o viteză de scanare de 15.000 u/sec și timpi de așteptare de 1 msec

soluțiile de clătire pentru HPLC și o coloană analitică (în funcție de kit, poate fi prevăzută și o coloană de captare sau o coloană de extracție în fază solidă [SPE, solid phase extraction]), precum și toate soluțiile necesare pentru pregătirea probelor, care constă adesea într-o operațiune de precipitare a proteinelor, care durează mai puțin timp. În continuare, se adaugă de

Bineînțeles, atât sistemul Shimadzu LCMS-8030, precum și kiturile de analiză ale diverșilor producători, vizează obținerea unei durate scurte de efectuare a analizelor. De exemplu, pot fi determinate 33 de benzodiazepine, respectiv metaboliții acestora, împreună cu 20 de standarde interne (Figura 2, exemplu de cromatogramă) în doar 11

Ambalaje comestibile

Măsurarea FTIR a polimerilor în industria alimentară



Figura 1: Material de ambalare comestibil: fulgi pentru ambalare din amidon

Energia regenerabilă și materia primă regenerabilă sunt termenii cheie cei mai utilizați în legătură cu carburanții. Materia primă regenerabilă reprezintă, totuși, un aspect important și în ceea ce privește materialele de ambalare. În locul fulgilor de ambalare din poliesteramidă sau policaprolactona (derivați din materie primă fosilă), pot fi utilizați fulgi din polimeri alternativi provenind din materie primă regenerabilă, de exemplu de origine vegetală. Exemple de polimeri țintă: amidon, celuloză și lignină [1].

Fulgii de ambalare din materie regenerabilă au mai multe în comun cu pâinea și produsele de patiserie decât cu masele plastice. În multe colete livrate putem găsi indicații potrivit cărora fulgii de ambalare sunt comestibili. Acești fulgi conțin amidon sau, în cazul „flupis®”, spumă de hârtie produsă din deșeuri de hârtie și amidon. Ambele tipuri de fulgi pot fi eliminate ușor, fie la containerele pentru deșeuri organice, fie prin transformare în

compost. În prezența apei, fulgii se dezintegrează imediat și formează o pulpă similară cu cea care se formează în gură la mușcarea dintr-o napolitană sau din hârtie comestibilă.

Fulgii de ambalare sau pâine

Pot fi distinși acești fulgi de produsele de pâine sau de patiserie? În vederea comparării, au fost analizate o bucată de pâine crocantă și o foaie de napolitană utilizând spectroscopia FTIR în combinație cu măsurări cu o singură reflexie, care au permis analiza rapidă și nedistructivă a acestor tipuri de materiale. Radiația infraroșie aplicată a penetrat proba la aprox. 2 μm față de suprafață. Interacțiunea dintre radiație și material oferă informații cu privire la compoziția acestuia.

Pâinea este un amestec cu o compoziție extrem de complexă pentru spectroscopia în infraroșu, deoarece toate materialele folosite la producerea acesteia, de exemplu făină, zahăr, drojdie, apă și alte

ingrediente, generează propriul spectru infraroșu. Atunci când aceste spectre sunt suprapuse, atribuirea semnalelor este dificilă. Amidonul, celuloza și zahărul au spectre similare, toate fiind polizaharide. Apa este, de asemenea, un material ce pune probleme, prezentând un spectru deosebit de intens. În vederea comparării, au fost utilizate așadar produse de patiserie uscate, precum pâine crocantă și foi pentru napolitane (făină de grâu și amidon), având un conținut foarte redus de apă.

Corelația dintre spectru și duritatea materialului

După cum se poate observa în Figura 6, spectrele materialelor de umplere la 1540 cm⁻¹ sunt mai apropiate de spectrele amidonului decât cele două produse de patiserie. De asemenea, se pot observa diferențe în domeniul benzilor de carbonil la 1750 cm⁻¹. În acest domeniu, produsele de patiserie pot fi distinse atât de materialele de umplere, cât și de amidon.

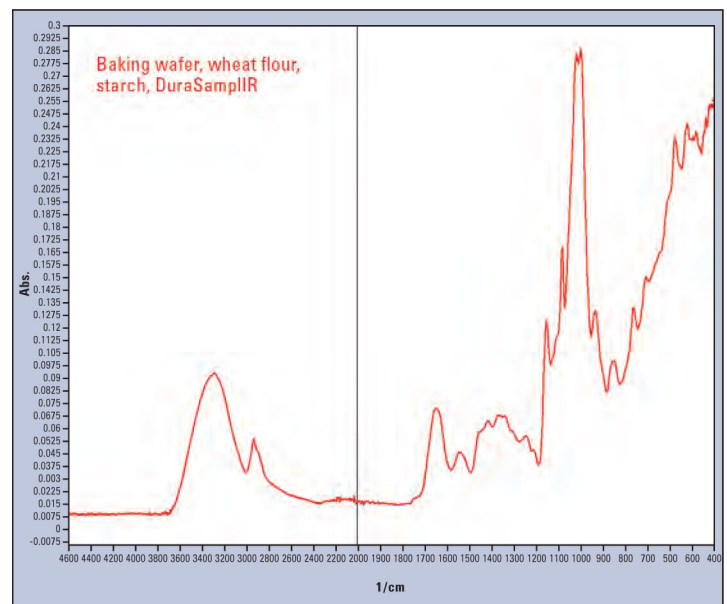


Figura 2: Spectrul în infraroșu al unei foi pentru napolitane, măsurat cu ajutorul unei unități cu o singură reflexie

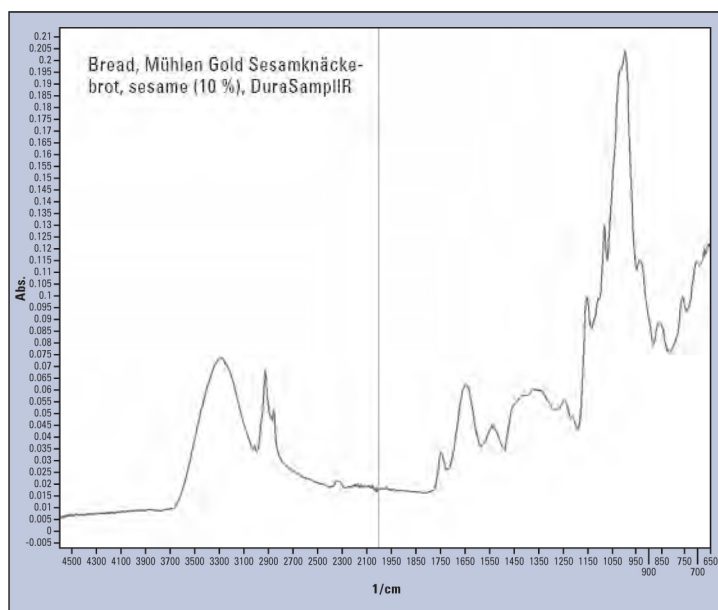


Figura 3: Spectrul infraroșu al unei bucăți de pâine crocantă

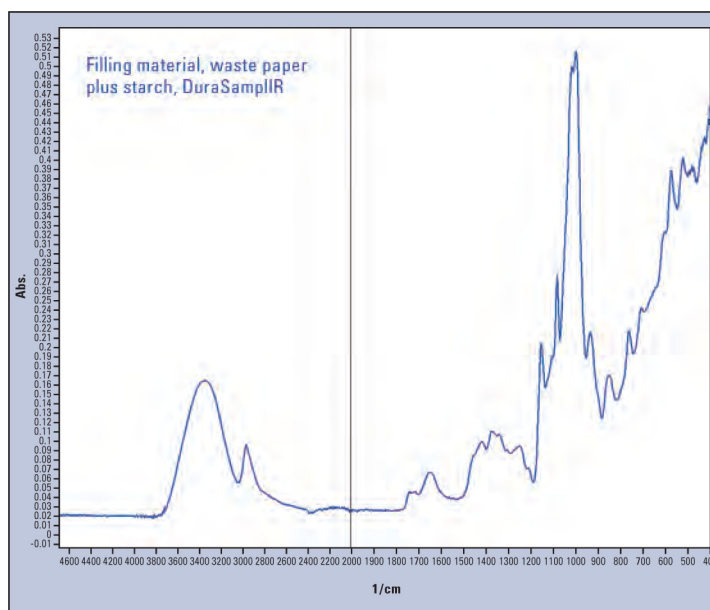


Figura 4: Spectrul infraroșu pentru flupis®, material de umplere produs din deșeurile de hârtie și amidon

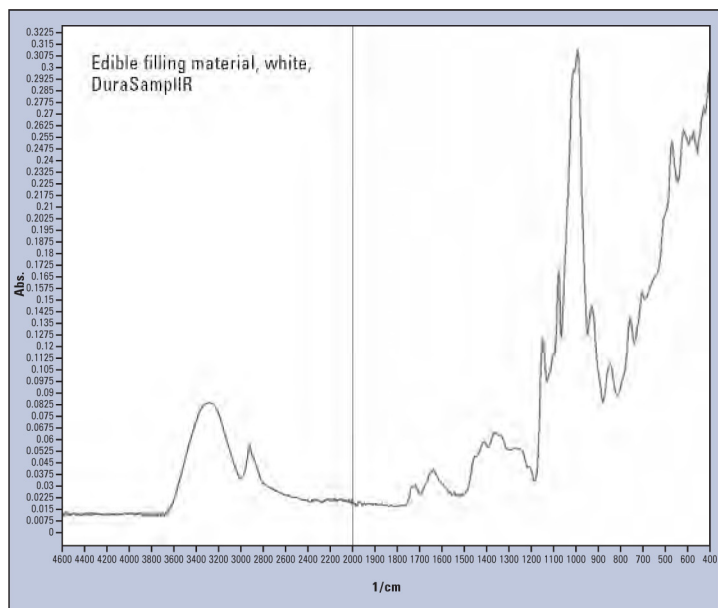


Figura 5: Spectrul infraroșu al unui material de umplere comestibil, a se vedea Figura 1

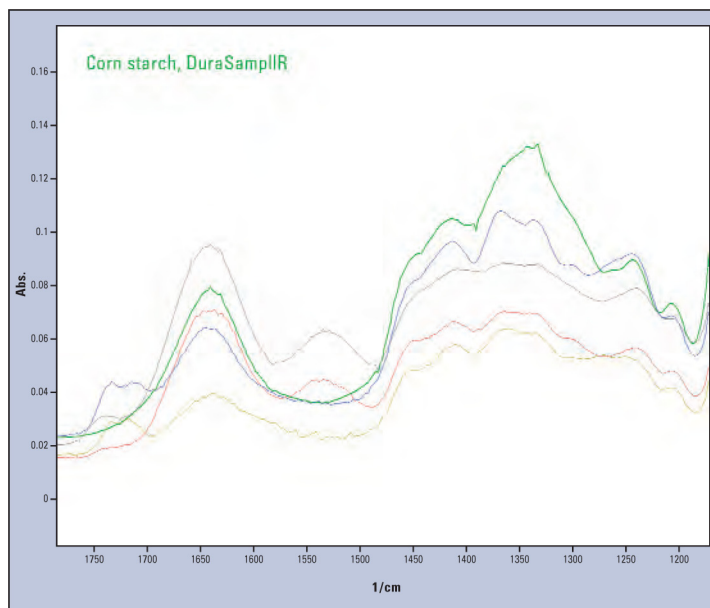


Figura 6: Mărire (zoom) în domeniul de la 1.900 la 1.150 cm⁻¹. Pentru comparație a fost utilizată o substanță suplimentară (spectru amidon de porumb, linia verde)

Materialele de umplere conțin materiale agregate cu semnale puternice la 1734 și 1713 cm⁻¹.

Diversele semnale spectrale intense pot fi corelate cu duritatea materialului. Pâinea crocantă, la fel ca și foile de napolitane, este destul de dură în comparație cu materialele de umplere. Materialele dure nu realizează un contact corespunzător cu fereastra de măsurare. Conform așteptărilor, diversele compoziții ale produselor sunt indicate în

spectrul IR și permit atribuirea neechivocă a semnalelor.

Concluzie

Folosind spectroscopia în infraroșu, materialele complexe pot fi analizate direct și nedistructiv. În cel mai scurt timp posibil, materialele de umplere comestibile pot fi distinse de produsele de patiserie convenționale sau de diversele tipuri de amidon (în acest exemplu, amidon de porumb)

cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu.

Bibliografie:

- [1] Nachwachsende Biopolymere als Substitution für Massenkunststoffe; K. Wilhelm, K. Reiting; Berichte aus Energie und Umweltforschung 14/2006; Ministerul federal al transportului, inovației și tehnologiei, Viena, Austria

Ne face plăcere să vă transmitem informații suplimentare. Vă rugăm introduceți numărul corespunzător de pe cardul de răspuns sau transmiteți-ne o solicitare prin aplicațiile Shimadzu News App sau News WebApp.

Info 403



Noua tehnică HPLC-FAAS pentru determinarea complexilor de aluminiu/complecșilor de fluorură de aluminiu

Dr. Marcin Frankowski, Departamentul de analiză a apei și solurilor, Facultatea de Chimie, Universitatea Adam Mickiewicz

Aluminiul, element des întâlnit în scoarța pământului (8% ca greutate) și caracterizat de o natură puternic amfoterică [1], poate forma numeroși complecși [2]. Forma sub care aluminiul este prezent în mediul înconjurător îi afectează acestuia mobilitatea, biodisponibilitatea și influența toxică asupra organismelor vii și vegetației. Toxicitatea aluminiului este legată în primul rând de prezența unui ion Al^{3+} liber, a formelor hidroxi- (inclusiv $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)^{+}_2$) și a formelor anorganice ale complecșilor. Printre acestea din urmă, predomină complecșii de fluorură de aluminiu [de ex. 3, 4]. Aceștia sunt caracterizați de valori ridicate ale constantei de stabilitate (AlF_2^+ , $\text{Log } K = 12.600$; AlF^{2+} , $\text{Log } K = 7.000$).

Formele complecșilor de fluorură de aluminiu (AlF_2^+ , AlF^{2+} , AlF_3^0 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-}) și ocurențele acestora depind de pH și de concentrația ligandului din soluție [de ex. 5]. Trebuie subliniat faptul că determinarea doar a concentrației totale a aluminiului nu oferă toate datele privind procesele prin care trece elementul în mediul natural și, prin urmare, nu oferă informații privind migrația, toxicitatea reală, biodisponibilitatea și acumularea în anumite componente ale mediului.

Una dintre cele mai cunoscute și cea mai des aplicată procedură de analiză a speciației este metoda



Figura 1: Sistemul de analiză HPLC-FAAS utilizat în laboratorul Departamentului de analiză a apei și solurilor, Facultatea de Chimie, Universitatea Adam Mickiewicz, Poznań, Polonia

Driscoll, care permite izolarea unei fracții de aluminiu anorganic monomeric labil conținând un ion Al^{3+} și legături cu liganzi anorganici de fluorură și sulfat [de ex. 6]. Cu toate acestea, metoda menționată nu permite determinarea directă a anumitor forme de speciație ale aluminiului, inclusiv a complecșilor de fluorură și a speciilor Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)^{+}_2$.

Metoda HPLC pentru analiza fluorurii de aluminiu

Utilizarea cromatografiei de lichide oferă numeroase posibilități de separare a anumitor forme ale aluminiului, atât cationice, cât și anionice. Bertsh și Anderson [7] au fost printre primii cercetători care au încercat separarea complecșilor de fluorură de aluminiu prin aplicarea ion cromatografiei. Au fost separate formele AlF^{2+} și Al^{3+} . Metoda nu a fost utilizată la determinarea probelor din mediu. De asemenea, Willet [8] nu a obținut o bună separare a formelor AlF^{2+} și AlF^{+}_2 , în ciuda realizării rapide a separării. Motellier și Pitsch [9] nu au obținut rezoluții corespunzătoare pentru primele două picuri AlF^{2+} și AlF^{+}_2 . Până în prezent, cercetările referitoare la speciația complecșilor AlF_x folosind ion cromatografia s-au bazat pe eluția izocratică.

Bormann și Seubert [10] au folosit pentru prima dată spectrofotometria UV și

Condiții de separare cromatografică	
Eluent A	Apă deionizată
Eluent B	1,5 M NH_4Cl pH \approx 3,0
Debit eluenți	2,0 ml \cdot min ⁻¹
Volum injecție	200 μ L
Bucă reacție	1,0 m
Temperatură coloană	20 °C
Eșantionare	1 Hz (detector AD2 – AAS)
Condiții de operare a spectrometrului	
Lungime de undă	309,3 nm
Lățime fantă	0,7 nm
Mod lampă	BGC-D2
Curent lampă	10 mA
Tip flacără	C_2H_2 / N_2O
Debit gaz purtător	11,0 l min ⁻¹
Debit gaz carburant	6,2 l min ⁻¹
Poziție atomizor	11 mm

Tabelul 1: Condițiile cromatografice și spectroscopice de analiză

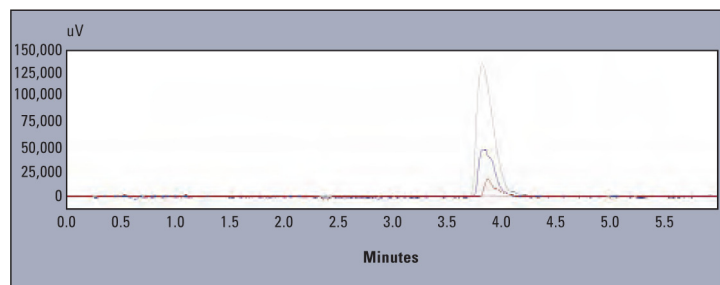


Figura 2: Cromatograme suprapuse pentru standarde 10, 50 și 100 mg l⁻¹ de soluție standard de aluminiu (Al în HNO₃, Merck)

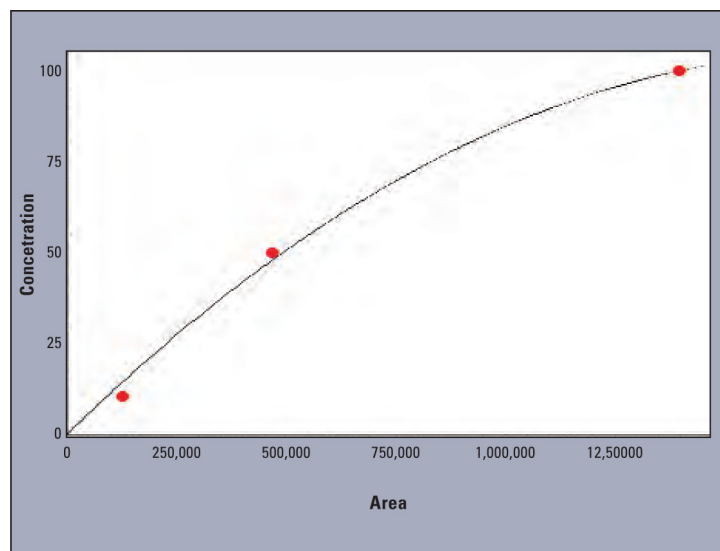


Figura 3: Curba de calibrare pentru soluțiile standard analizate: 10, 50, 100 mg l⁻¹ de soluție standard de aluminiu (Al în HNO₃, Merck)

spectrometria atomică ICP-AES pentru complexii Al-citrat-oxalat. Semnalele obținute au fost atribuite următoarelor forme: AlF⁺, AlF²⁺ și Al³⁺. Până în prezent, a fost folosită combinația HPLC cu ICP (spectrometrie de emisie atomică ICP-AES și spectrometrie de

masă ICP-MS, atât în sisteme online, cât și în sisteme offline. Cercetătorii au aplicat, de asemenea, spectrometria de absorbție atomică cu atomizare electrotermică în sisteme offline.

Primele sisteme online bazate pe HPLC și detectarea FAAS au fost

dezvoltate de Ziola-Frankowska et al. [11] și Frankowski et al. [12]. La aceste sisteme de analiză au fost întâmpinate anumite probleme legate de analiza cantitativă. Semnalele de la detector au fost colectate în trei replici de câte 30 de sec. (datorită unei limitări software la 90 de sec.), iar valorile absorbției au fost numărate apoi manual la fiecare 0,5 sec. și salvate într-un fișier txt, exportat apoi în alt software pentru calcularea ariei picurilor. Cu toate acestea, această metodă necesită mult timp și instrumente suplimentare.

Noul sistem HPLC-FAAS

Este cunoscut faptul că pentru analizele de sol și apă sunt foarte importante sensibilitatea ridicată și folosirea unor sisteme de analiză universale. Noul sistem trebuie să aibă capacitatea de a separa și determina atât compuși organici, cât și anorganici. Pe de altă parte, există cerința ca sistemele să aibă un grad cât mai ridicat de automatizare și să utilizeze diverse tehnici de analiză în cadrul unui singur ciclu.

Pentru determinarea complexilor ionici din apă, cea mai promițătoare soluție pare să fie utilizarea unei tehnici cromatografice pentru separare și a unei tehnici de absorbție atomică online pentru detectarea concentrațiilor complexilor. Un posibil avantaj suplimentar al acestei soluții este reprezentat

de creșterea volumului datelor analitice procesate.

Sistemul experimental a fost compus din cromatograful de lichide Shimadzu LC-10 și noul spectrometru de absorbție atomică în flacără AA-7000. Elementele cheie pentru realizarea interfeței între aceste două sisteme au fost modulul Shimadzu CBM-20A și software-ul LabSolution. Interfața electronică necesară a fost configurată la SEG Shimadzu, Duisburg, Germania. Procedura cromatografică de separare, împreună cu optimizarea sistemului HPLC-FAAS complet au fost deja descrise [11, 12] și, de asemenea, prezentate în Tabelul 1. Sistemul HPLC-FAAS este prezentat în Figura 1.

Rezultatele analizei

Analiza simplă utilizând soluția propusă durează patru minute și nu necesită tratarea după trecerea prin coloană. Efluentul coloanei a fost conectat direct la nebulizatorul spectrometrului AA prin intermediul unui tub capilar. Linearitatea sistemului testat este prezentată în Figura 2. Coeficienții obținuți au fost: r² = 0,996 și r = 0,998 (Figura 3).

În Tabelul 2 sunt prezentate cromatogramele pentru trei probe reale diferite. Analiza a fost efectuată pentru soluții caracteristice cu concentrații variabile de ioni de aluminiu în raport cu ioni de fluorură, astfel că sistemul a permis observarea influențelor diverselor forme de aluminiu.

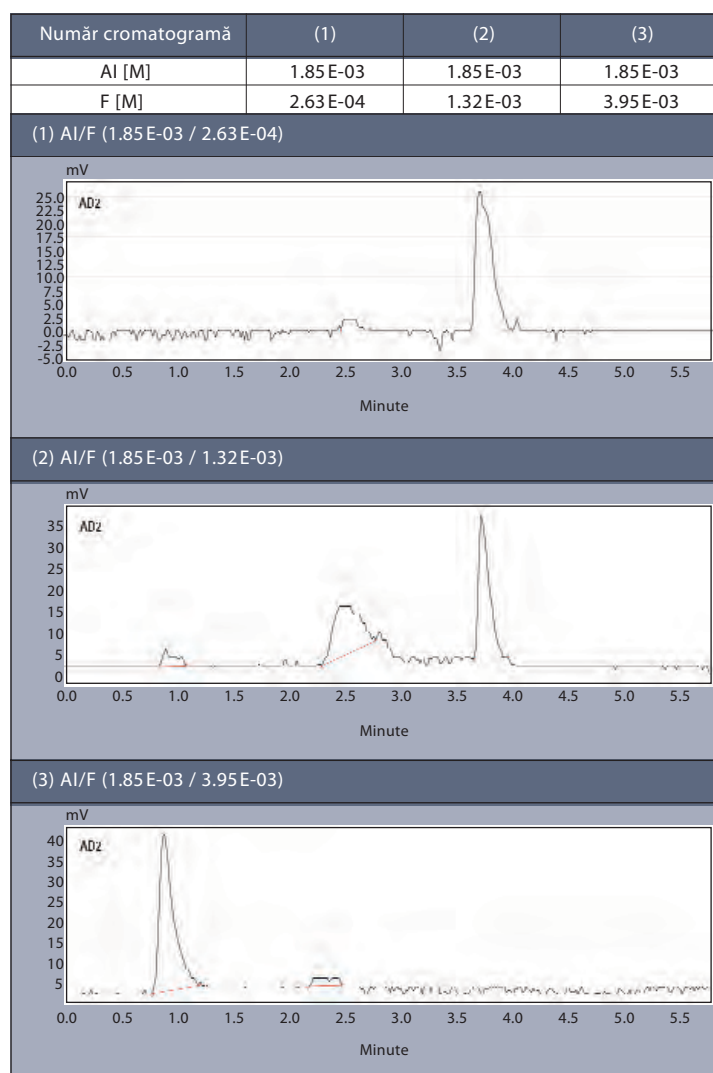
Analiza cantitativă efectuată folosind tehnica FAAS s-a realizat direct prin aplicarea software-ului LabSolution pentru semnalele de absorbție atomică. Această soluție a permis atât reducerea timpului de gestionare a datelor, cât și al analizei, crescând, în același timp, precizia și exactitatea determinărilor. Tabelul 4 indică

speciația rapidă și exactă pentru impuritățile din apă. Acest sistem permite efectuarea de analize cantitative și calitative ale diverselor forme ale aluminiului. Combinarea instrumentului AA-7000 cu software-ul LabSolution a permis depășirea dificultăților întâlnite în mod obișnuit ca urmare a integrării semnalelor

• Faze mobile: apă deionizată și soluție 1,5 M NH₄Cl (ambele acidificate la pH ≈ 3).

Referințe

[01] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, PWN Warsaw, 1999, p. 192 (în polonă)



Tabelul 2: Valorile concentrațiilor Al și F- pentru AlF_x(x=3)

Rezultatele cantitative obținute sunt conforme cu rezultatele de referință dobândite în urma analizei numărului mare de probe de soluții standard [11, 12]. Secvența de eluție propusă este prezentată în Tabelul 3.

rezultatele semnalelor probelor prezentate în Tabelul 2.

Concluzii

Utilizarea sistemului HPLC-FAAS permite o analiză a

1PA – 1, semnal (RT = 0,9)	2PA – 2, semnal (RT = 2,5)	3PA – 3, semnal (RT = 3,9)
AlF ₂ ⁺ și/sau AlF ₄ ⁻	AlF ₂ ⁺ și/sau AlF ₃ ^{0*}	Al ₃ ⁺

Tabelul 3: Secvența de eluție propusă a formelor inonice: AlF₂⁺, AlF₂⁺, AlF₃⁰, AlF₄⁻, Al₃⁺
*AlF₃⁰ - posibilă eluție cu +1 și -1 AlF Tipn [forme în funcție de raportul Al:F]

Raport molar Al/F	1PA (RT = 0,9)	2PA (RT = 2,5)	3PA (RT = 3,9)
7,0 (1)	< LOD*	2,39	47,61
1,4 (2)	3,13	22,18	24,70
0,5 (3)	46,26	3,74	< LOD*

Tabelul 4: Concentrațiile determinate ale complexilor de aluminiu și fluorură de aluminiu *pentru bucla 200 μL

de absorbție atomică. Metoda prezentată poate reprezenta baza pentru analiza speciației pentru alte elemente din mediul înconjurător.

Configurația sistemului

- Spectrometru Shimadzu AA-7000 cu arzător acetilenă-N₂O
- Modul de comunicație CBM-20A
- Interfață electronică PC 55L
- Software LabSolution
- Modul de alimentare cu solvent LC-10 AD_{VP}
- Valvă de control al eluentului FCV-10 AL_{VP}
- Unitate de degazare DGU-20A5
- Cuptor coloană CTO-10AS_{VPP} cu valvă de injecție Rheodyne 7725i
- Coloană de schimb ionic – Dionex IonPac CS5A (coloană analitică, 250 mm, d. i. 4,0 mm, dimensiune particule 9,0 μm)
- IonPac CG5A (coloană de gardă, 50 mm, d. i. 4 mm, dimensiune particule 9,0 μm)
- Gradient la 2 ml min⁻¹ cu volum de injecție de 200 μl

[02] M. Busch, A. Seubert, Anal. Chim. Acta, 1999, 399, 223
 [03] S. Bi, X. Yang, F. Zhang, X. Wang, G. Zou, Fresenius J. Anal. Chem., 2001, 370, 984
 [04] C. T. Driscoll, K. M. Postek, The Environmental Chemistry of Aluminium, Chapter 9, 1996, p. 364
 [05] A. Strunecká, O. Strunecký, J. Potočka, Physiol. Res., 2002, 51, 557
 [06] C.T. Driscoll, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1984, 16, 267
 [07] P. M. Bertsch, M. A. Anderson, Anal. Chem., 1989, 61 (6), 535
 [08] I. R. Willet, Soil Sci. Am. J., 1989, 53, 1385
 [09] S. Motellier, H. Pitsch, J. Chromatogr. A., 1994, 660, 21
 [10] G. Borrmann, A. Seubert, Anal. Chim. Acta, 1996, 332, 233
 [11] A. Ziola-Frankowska, M. Frankowski, J. Siepak, Talanta, 2009, 78, 623
 [12] M. Frankowski, A. Ziola-Frankowska, J. Siepak, Talanta, 2010, 80, 2120.

Tot ce se poate vedea

Controlul calității obiectivelor foto cu ajutorul UV-2600 și MPC-2600

După introducerea noii generații de rețele LO-RAY-LIGH® în cadrul noii serii Shimadzu de spectrofotometre UV-VIS, UV-2600/UV-2700, se pot în prezent realiza foarte multe tipuri de aplicații în domeniul opticii. Pe lângă elementele optice unice, precum lentilele și sticle speciale, pot fi analizate în prezent materiale compozite sau sisteme single-coated (cu strat unic de tratare) și chiar ansambluri complete. Obiectivele foto sunt bancuri optice de mici dimensiuni, dotate cu diverse lentile și sticle speciale pe care sunt aplicate straturi protectoare sau finisaje de suprafață. Calitatea unui obiectiv este determinată de caracteristica intensității luminoase a acestuia și de aberațiile optice reduse.

Caracteristica intensității luminoase poate fi determinată prin spectroscopie. Combinând instrumentul UV-2600 sau UV-2700 cu un compartiment de probă MPC-2600 de dimensiuni foarte mari, se poate realiza analiza nedistructivă a obiectivelor foto în ansamblu. Acest compartiment al probei este echipat cu un suport în formă de V, care asigură poziționarea fixă a obiectivului. Suportul poate fi deplasat în toate cele trei dimensiuni, astfel încât fascicolul de iradiere să atingă centrul elementelor optice ale obiectivului și să treacă prin bancul optic, în timp ce spectrofotometrul măsoară intensitatea luminii incidente, care este apoi afișată sub formă de spectru de transmittanță. Aceste spectre indică nu numai fluxul luminos emis în procente, dar și domeniul de transmisie ca funcție a lungimii de undă pentru lumina vizibilă și ultravioletă.

Determinarea calității obiectivelor și accesoriilor foto

Folosind această combinație de instrumente, se poate elabora un proces de determinare a calității care să permită controlul producției pentru producția de serie.



Figura 1: Două obiective foto, de la producători diferiți, cu lentilă standard și lentilă macro

În plus, se pot verifica, de asemenea, specificațiile unui obiectiv, scopul final fiind producerea de obiective foto de înaltă calitate. În fotografie există diverse criterii care pot fi îndeplinite prin implementarea unui astfel de proces de control al calității:

- domeniul vizibil al unui obiectiv pentru calitatea culorilor sau câmpul de profunzime al fotografiilor
- calitatea straturilor de tratare aplicate pe lentile sau sticle speciale
- sensibilitatea în domeniile de roșu sau albastru.

În plus, poate fi utilizat un spectrofotometru UV-VIS în vederea controlului calității accesoriilor foto, precum filtrele de polarizare și filtrele UV.

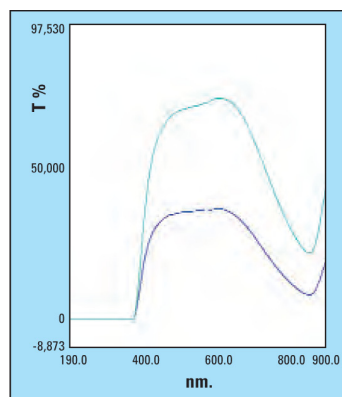


Figura 2: Spectrele UV-VIS ale unui obiectiv cu distanța focală variabilă (zoom) la o setare de 25 mm [verde] și 300 mm [albastru]

Testarea a două obiective

În cadrul experimentului prezentat în continuare au fost testate două obiective fabricate de producători diferiți. Deoarece cele două obiective au fost concepute pentru utilizări diferite, acestea prezintă caracteristici diferite:

1. obiectiv fix, 50 mm F/1.2
2. lentilă macro, 28-300 mm F3.5 - 6.3 DG Macro (F = distanța focală, 1.2 sau 3.5 - 6.3 sunt valorile diafragmei)

Obiectivele au fost măsurate folosind instrumentul UV-2600 și compartimentul de probă MCP-2600. Obiectivele au fost amplasate pe suportul în formă de V cu care este echipat MCP-2600 și au fost aduse în poziția de măsurare. Ansamblul de măsurare simulează lumina incidentă pentru formarea imaginilor în interiorul aparatului de fotografiat. Obiectivele au fost măsurate cu lumina incidentă pătrunzând de la exterior la interior.

Detectorul (fotomultiplicatorul) este amplasat într-o sferă integratoare (sferă Ulbricht) și afișează transmittanța, adică transmisia luminii prin obiectiv (obiectiv). Pe de altă parte, se pot produce atât absorbții la elementele de etanșare, cât și efecte de reflexie și anti-reflexie ale acoperirilor lentilelor.

Discuție pe marginea spectrelor

Atunci când este mărită distanța focală, transmittanța luminii scade din cauza reducerii câmpului vizual, după cum se poate observa în Figura 2. Spectrele afișate reprezintă transmittanța luminii la 28 mm (70,6%) și 300 mm (37%). Având în vedere valoarea redusă a transmittanței luminii, pentru a face fotografii folosind setarea zoom vor fi necesare un timp de expunere mai mare, o diafragmă mai mare sau o iluminare suplimentară pentru a obține o intensitate luminoasă crescută.

Calitatea obiectivelor depinde de funcția acestora. Un obiectiv cu distanță focală fixă poate permite o bună transmittanță a luminii folosind puține componente. Figura 3 indică două exemple reprezentative foarte diferite.

Transmittanța luminii pentru distanța focală fixă are o valoare de 86,7%, în timp ce distanța focală variabilă permite o transmittanță de până la 70,6%. Presupunând că se înregistrează o pierdere de 4% a energiei inițiale pe toate suprafețele, conform legilor fizicii pentru sticlă plană, se poate concluziona că obiectivul fix este format din patru componente din sticlă.

Prin extrapolare, patru componente din sticlă ar trebui să conducă la o pierdere de transmittanță de aprox. 15%. Această valoare corespunde aproximativ cu cea măsurată, de 86,7%. Bineînțeles, însă, aceasta este o aproximare pentru un obiect necunoscut la care se pot aplica și alte influențe, de ex. straturile de filtrare de suprafață.

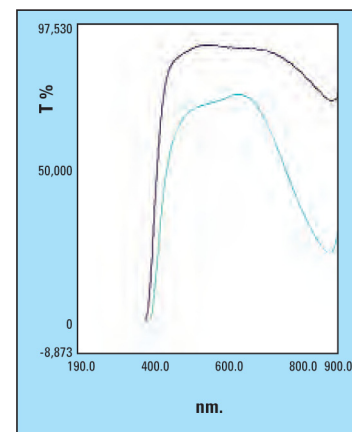


Figura 3: Spectrele UV-VIS și comparație între transmittanța luminii unui obiectiv fix (negru) de 50 mm și cea a unui obiectiv cu zoom (verde) la setarea de 25 mm

Cele două obiective sunt diferențiate de domeniile lungimilor de undă. Obiectivul cu distanță focală fixă prezintă o transmittanță ridicată a luminii. În plus, pentru acesta este prezent un profil maxim la aprox. 520 nm corespunzând domeniului lungimilor de undă ale culorii verzi. Spre deosebire de acesta, obiectivul cu zoom este optimizat pentru lungimi de undă în domeniul de roșu (aproximativ 620 nm).

Conținutul organic al lichidului din gunoi de grajd, lichidelor și reziduurilor de fermentație

Metoda de determinare TOC pentru suspensii



de exemplu asupra metodelor de reducere a amoniacului.

Pentru testarea producției se utilizează reactoare cu volum de la 1 la 100 litri. Lichidul din gunoi de grajd preparat sau amestecurile altor substraturi sunt utilizate pentru fermentare. În reactoarele de laborator se utilizează în paralel până la 16 vase termorezistente cu fund rotund (Figura 1). Biogazul generat este transportat prin conducte, volumul rezultat este determinat pneumatic și este analizată compoziția gazului.

Cum poate fi determinată concentrația inițială?

Pentru a evalua eficiența reactorului, respectiv metoda folosită, biogazul a fost supus mai multor analize. Un parametru important este reprezentat de determinarea conținutului de metan folosind cromatografia de gaze. În

Biogazul reprezintă o sursă de energie a viitorului, putând fi folosit la generarea și furnizarea de energie sau putând fi introdus în rețelele de gaze naturale sub formă de biometan. Producerea de energie din surse regenerabile precum apa, vântul, soarele și alte biomase înlocuiește utilizarea de combustibili fosili.

Institutul de chimie non-clasică din Leipzig, Germania, lucrează la producerea de biogaz din diverse tipuri de lichid din gunoi de grajd, silozuri de porumb și amestecuri ale acestora. Sunt derulate cercetări cu privire la posibile metode de pre-tratare a lichidului din gunoiul de grajd și optimizarea procesului de fermentație și de producere a biogazului. De exemplu, s-a stabilit

că reziduurile de fermentație pot fi utilizate ulterior ca îngrășământ

în agricultură. Și în acest domeniu de aplicare se desfășoară cercetări,



Figura 1: Instalație experimentală pentru producerea de biogaz în laborator

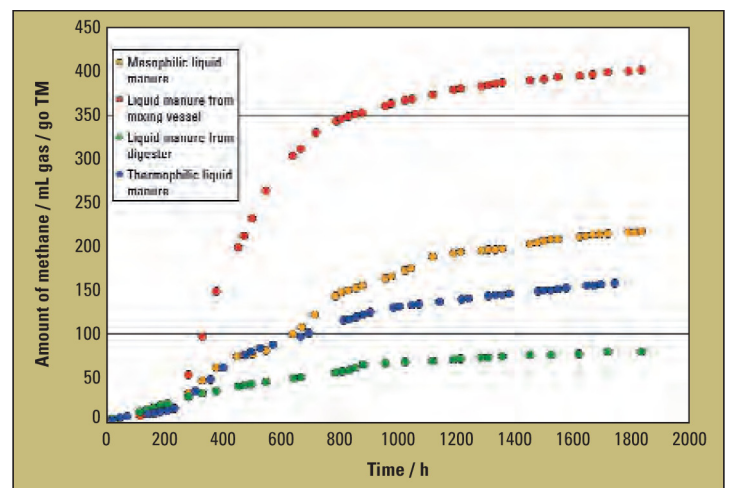


Figura 2: Generarea de metan din diverse amestecuri de substraturi pre-tratate și în timpul operării termoflice [50°C] sau mezoflice [37°C] a fermentatorului

vederea comparării cantității de biogaz produse de diversele substraturi, volumul de biogaz sau de metan a fost exprimat în funcție de materia organică uscată prezentă în substrat (SL/kg ODM). Pentru această operație este necesară o determinare exactă a concentrației inițiale a substanței organice din lichidul din gunoiul de grajd.

Pentru a efectua această determinare sunt disponibile diverse metode cu randament demonstrat. Materia uscată (DM) din lichidul din gunoiul de grajd este determinată mai întâi la



Figura 3: Suspensia este dispersată

105°C. Gunoiul de grajd uscat este apoi calcinat la 550°C într-un cuptor de calcinare, până la masă constantă. Masa pierdută în timpul calcinării corespunde conținutului organic al lichidului din gunoiul de grajd. Raportul dintre concentrația de gaz metan și conținutul organic corespunde producției de biogaz (fermentației). Acesta este un criteriu cheie pentru fermentația diverselor biomase și pentru estimarea eficienței procesului de fermentație (Figura 2).

Metoda de determinare TOC pentru suspensii ca metodă alternativă

Pentru a evita timpii lungi de calcinare pentru determinarea materiei organice uscate, a fost

căutată o metodă alternativă. Metoda de determinare TOC pentru suspensii a fost considerată adecvată. Proba uscată a fost cântărită într-un pahar Erlenmeyer și amestecată cu acid clorhidric pentru transformarea compușilor de carbon anorganici, precum carbonații și hidrocarbonații, în dioxid de carbon. În următoarea etapă s-a utilizat un dispozitiv de dispersie pentru a dispersa și omogeniza suspensia (Figura 3). Pe parcursul acestui proces a fost îndepărtată, de asemenea, cea mai mare parte din dioxidul de carbon generat.

Soluția rezultată a fost transferată apoi în fiolele autosampler-ului sistemului TOC-LCPN plus ASI-L (Figura 4) și analizată automat. În acest scop, a fost injectată o mică fracție a soluției pe catalizatorul de platină la 720°C. Substanțele organice sunt transformate în dioxid de carbon și măsurate cu ajutorul unui detector NDIR.

Metoda TOC poate fi automatizată

Avantajul metodei alternative rezidă în faptul că aceasta se pretează automatizării. Astfel, pot fi prelucrate automat, în ordine, multe probe. Având în vedere posibilitatea injecțiilor multiple, această metodă oferă, de asemenea, precizie statistică. În cuptorul



Figura 4: Sistemul TOC-L_{CPN} plus ASI-L

de calcinare, o probă cântărită calcinată generează o anumită valoare ODM. Suspensiile sunt analizate în general de cel puțin patru ori în vederea stabilirii unei valori medii. Figura 5 ilustrează picurile rezultate în urma unei astfel de determinări multiple.

Mai mult decât atât, determinarea TOC în baza oxidării catalitice permite măsurarea simultană a azotului total legat (TNb),

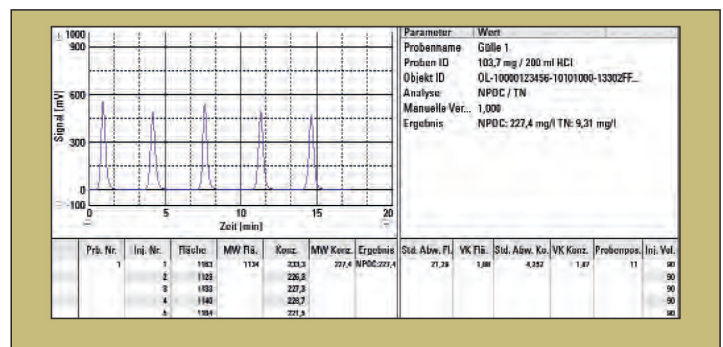


Figura 5: Determinarea multiplă a unei suspensii din lichid din gunoi de grajd

Lichid din gunoi de grajd (uscat și mărunțit)	NPOC [Wt, - %]	RSD [%]
Metoda 1	44,1	0,8
Metoda 1	44,2	1,9
Metoda 2	44,2	1,6
Metoda 2	42,5	1,4

Tabel 1: Determinarea conținutului organic al lichidului din gunoiul de grajd (determinare dublă folosind două metode cu câte 5 injecții per metodă)

Lichid din gunoi de grajd (uscat și mărunțit)	TN _b [Wt, - %]	RSD [%]
Metoda 1	1,84	1,5
Metoda 1	1,80	0,9
Metoda 2	1,76	2,2
Metoda 2	1,68	1,4

Tabel 2: TN_b a fost determinat simultan cu conținutul organic (determinare dublă folosind două metode cu câte 5 injecții per metodă)

deoarece, pe lângă dioxidul de carbon generat de substanțele organice, se formează și NO din compuși care conțin azot. Pentru transformarea NO în NO₂, în detectorul de chemiluminiscență conectat în serie, se introduce ozon. Fotonii emiși în timpul acestei reacții sunt detectați și utilizați la calcularea valorii TN_b. Compușii azotului joacă, de asemenea, un rol important în cazul lichidului din gunoiul de grajd.

Concluzie

Metoda de determinare TOC pentru suspensii reprezintă o alternativă foarte bună pentru analiza rapidă, directă și exactă a conținutului organic al probelor de lichid din gunoi de grajd. Posibilitatea determinării, în plus, a conținutului de azot permite utilizatorilor să dobândească informații suplimentare utile în vederea evaluării probelor de lichid din gunoi de grajd.

Informații suplimentare privind Institutul puteți găsi la următoarea adresă:

www.uni-leipzig.de/inc/

Un fir de păr în supa dumneavoastră?

Sistemul de electroforeză cu microcip

În industria alimentară, farmaceutică și a produselor cosmetice sunt necesare standarde înalte de puritate în procesul de producție. Este esențială eliminarea tuturor tipurilor de contaminare. În cazul în care contaminarea totuși se produce în ciuda implementării unor măsuri corespunzătoare de siguranță, este necesar să se descopere sursa de contaminare rapid și cu exactitate. Acesta este singurul mod în care poate fi elaborată o procedură standard de prevenire a contaminărilor ulterioare.

De obicei, contaminarea este determinată prin analiză



microscopică, ceea ce implică existența unui personal specializat, cu o bogată experiență în domeniu, mai ales când este vorba de contaminare cu păr de animal. O alternativă fiabilă și rapidă este identificarea speciei de animal prin reacția în lanț a polimerazei (PCR), urmată de o analiză

folosind sistemul de electroforeză cu microcip.

Tehnica PCR permite replicarea rapidă a ADN-ului dublu catenar. Prin folosirea unui primer specific, este posibilă sintetizarea fragmentelor de ADN caracteristice diferitelor specii animale. Analiza și identificarea acestor fragmente se realizează pe baza mărimii acestora.

Pentru determinarea mărimii fragmentelor de ADN, în mod convențional se utilizează electroforeza în gel de agaroză, urmată de PCR. Gelului de agaroză i se aplică un câmp electric, ADN-ul cu sarcină negativă migrând în gel. Gelul de agaroză formează o matrice asemănătoare unei rețele în care fragmentele de ADN sunt separate proporțional cu mărimea acestora. Apoi sunt colorate cu un colorant fluorescent (de obicei bromură de etidiu [EtBr]) și analizate sub lumină UV.

Metoda modernă automatizată

O alternativă modernă a metodei electroforezei în gel de agaroză este folosirea sistemului automat de electroforeză cu microcip Shimadzu MCE202 MultiNA (Figura 1). Determinarea mărimii



Figura 1: Sistemul Shimadzu de electroforeză cu microcip, complet automatizat, MCE 202 MultiNA

fragmentelor de ADN, precum și cuantificarea acestora se realizează cu ajutorul tehnologiei cu microcip. Microcipurile reutilizabile din cuarț (Figura 2) sunt prevăzute cu un canal de separare lung de 23 mm în care fragmentele de ADN sunt separate într-un tampon de separare a polimerilor.

Introducerea tamponului de separare și a probei în microcip, efectuarea electroforezei și clătirea ulterioară sunt integrate într-un proces complet automatizat. Aparatul permite instalarea a până la patru microcipuri simultan și desfășurarea în paralel a procesului de analiză (clătire, încărcare, electroforeză) permite

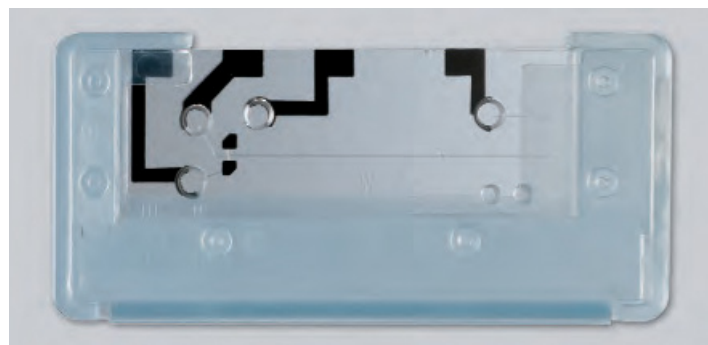


Figura 2: Microcip de cuarț reutilizabil



Figura 3: Patru kituri de reactivi pentru determinarea ADN-ului și un kit de reactivi pentru analizele de ARN

o reducere a ciclului de lucru la 75 de secunde per probă.

Se pot efectua până la 120 probe per sesiune de analiză. În afară de cele 96 de plăci de microtitrare, se pot folosi stripuri de 8 sau 12 tuburi sau tuburi individuale.

Pentru fiecare microcip se înregistrează curbele de calibrare pentru mărime, cu markeri de greutate moleculară ADN selectabili individual. Curbele de calibrare permit determinarea exactă a mărimii fragmentelor din probă.

Pentru compensarea micilor diferențe dintre microcipuri, ca urmare a procesului de producție, sistemul adaugă automat probei un sistem intern de markeri de mărime (inferior și superior) înainte de fiecare analiză. Markerii inferior și superior reduc domeniul de mărime care poate fi analizat. În afară de sistemul intern de markeri, domeniul de mărime pe care se efectuează analiza este determinat și de tamponul de separare folosit. Tamponul de separare și markerii interni sunt comercializați împreună sub forma unui kit de reactivi. La ora actuală prin alegerea unuia din cele patru kituri de reactivi pentru ADN

duplu catenar este acoperit un domeniu cuprins între 25 și 12.000 de perechi de baze. Kitul pentru ARN acoperă un domeniu de până la 5.000 de nucleotide (Figura 3).

Avantajele metodei automatizate

Electroforeza automatizată cu microcip oferă numeroase avantaje față de electroforeza convențională în gel:

- Înaltă sensibilitate – colorantul fluorescent utilizat și sistemul optic de detecție asigură o sensibilitate de până de 10 ori mai mare decât colorarea convențională cu bromură de etidiu
- Operare rapidă complet automatizată – procesarea în paralel datorită utilizării simultane a patru microcipuri reduce timpul aferent unui ciclu de analiză la 75 de secunde per probă
- Înaltă reproductibilitate ca urmare a reducerii numărului de operațiuni manuale și implicat a reducerii surselor de eroare
- Operare facilă cu ajutorul software-ului proiectat adecvat și ușor de utilizat
- Costuri scăzute de operare datorită posibilității de reutilizare a microcipurilor

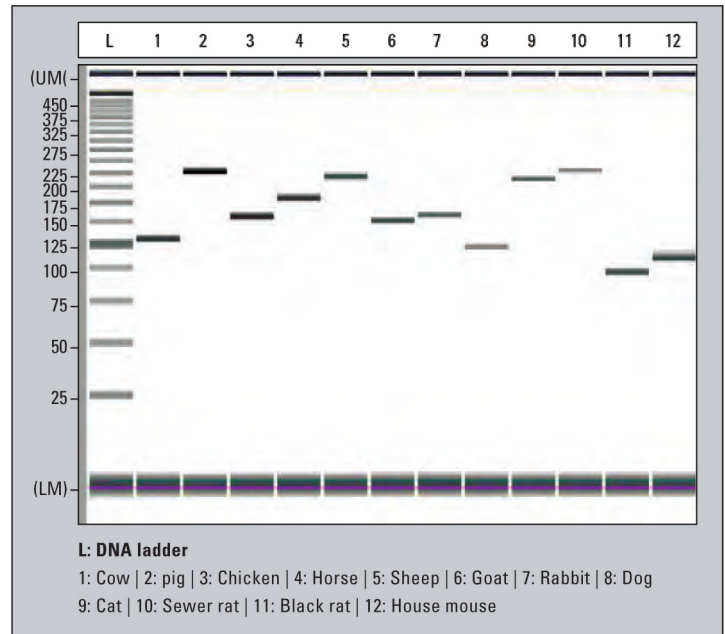


Figura 4: Identificarea produșilor PCR specifici diferitelor specii animale cu aparatul MultiNA

Prin combinarea analizei PCR cu detecția realizată cu ajutorul aparatului MultiNA, se obține o metodă automatizată, rapidă și fiabilă de identificare a contaminării cu păr de animal. Au fost identificate cu exactitate (Figura 4) fragmentele de păr/pene provenind de la șase animale de fermă (vacă, porc, găină, cal, oaie, capră), trei animale de casă (câine, pisică și iepure), ca și de la trei rozătoare (șobolanul cenușiu, șobolanul de casă și șoarecele de casă).

ADN-ul animalelor respective a fost extras din părul/penele identificate și utilizat pentru analiza PCR. Au fost folosite seturi de primeri generând fragmente PCR de mărimi specifice pentru fiecare animal.

În urma analizei PCR s-a determinat mărimea fragmentelor identificate cu ajutorul aparatului

MultiNA. Astfel, a fost posibil nu numai să se descopere contaminarea, ci și identificarea exactă a fragmentelor și a sursei acestora (de exemplu, animalele de fermă sau animalele de casă). Aceasta este singura posibilitate de eliminare corespunzătoare a sursei de contaminare, astfel încât să nu mai găsim fire de păr în mâncare, în analgezice sau în crema de față.

Oare tot ce sclipește este aur?

Aplicații EDX în arheometrie



Fig. 1: Șantier arheologic în Geldern, Germania

Artefactele arheologice de mare importanță arheologică sunt adesea foarte fragile. După ce au stat sute de ani îngropate în pământ, trebuie scoase la suprafață și manipulate cu mare atenție pentru a nu se degrada și mai mult. Chiar și atunci când se caută un răspuns la anumite probleme științifice,

metoda de investigație folosită nu trebuie să afecteze artefactul.

La circa 40 de kilometri nord-vest de Duisburg, Germania, unde se află sediul Shimadzu pentru Europa, dintr-un puț de secol XVI au fost extrase mai multe obiecte de metal, cu ocazia săpăturilor din zona medievală a orașului Geldern

(Figura 1). De o atenție specială s-a bucurat o agrafă de metal ce părea făcută din aur (Figura 2). Era sau nu de aur? Acest lucru trebuia cercetat.

Analiza nedistructivă

Scopul era determinarea elementelor din structura artefactului, fără a-l afecta.

Pentru atingerea acestui scop, era ideală folosirea spectroscopiei de fluorescență cu raze X, cu dispersie după energie, și, de exemplu, spectrometrul Shimadzu EDX-720. Compartimentul mare pentru probă de 300 x 150 mm oferă suficient spațiu chiar și pentru artefacte mai mari.

Care este compoziția metalului?

Problema care a suscitat cel mai mare interes a fost compoziția metalului. Prin urmare, nu a fost necesară asigurarea condițiilor de vacuum sau purjarea compartimentului probei cu heliu. Ambele operațiuni ar fi influențat rezultatele măsurării elementelor mai ușoare. Măsurarea parametrilor fundamentali s-a realizat fără a se utiliza standarde.

Aparatul determină toate elementele de la suprafața

metalului, pe un domeniu de concentrație cuprins între 100% până la câteva ppm. Au fost identificate mici cantități de sol rămase în interiorul zgârieturilor de pe suprafața artefactului. Ca urmare, punctul de măsurare a fost redus temporar la 1 mm pentru a se evita măsurările neintenționate. Oricum, s-a luat în considerare că valorile măsurate includ și elemente din sol.

Secretul agrafei de aur

Deoarece măsurarea durează doar câteva minute, s-au efectuat mai multe măsurări pe mai multe zone ale artefactului. În Figura 3 este prezentat spectrul rezultat în urma uneia dintre aceste măsurări. Au apărut picuri la cupru (Cu), zinc (Zn), siliciu (Si), sulf (S), plumb (Pb), calciu (Ca), cobalt (Co), mangan (Mn) și nichel (Ni).

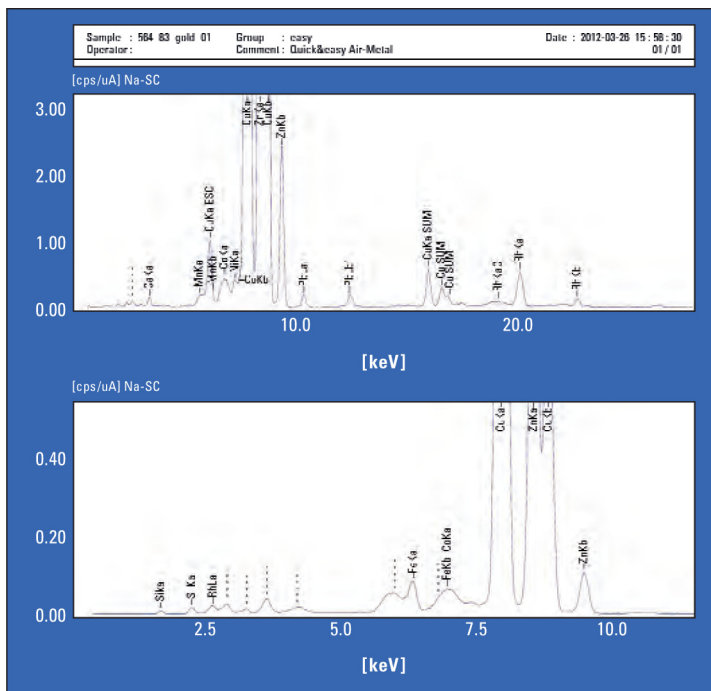


Figura 3: Măsurare EDX a artefactului arheologic. Măsurarea a fost efectuată folosind două energii de excitație diferite. Pentru spectrul inferior măsurarea a fost efectuată la o energie mai mică pentru a facilita determinarea elementelor mai ușoare. Spectrul superior a fost obținut la o energie de excitație mai mare, fiind indicate mai ales elementele mai grele.



Figura 2: Artefacte provenind din situl arheologic. În partea dreaptă jos este artefactul de culoarea aurului.

Prezența Si, S și Ca putea fi atribuită impurităților din sol. Cu toate acestea, cantitățile de cupru și zinc erau prea mari pentru a putea proveni din sol.

Dacă avem în vedere numai raportul cupru-zinc, se obține un raport de 79,88 (Cu)/20,12 (Zn). Artefactul „de aur” era de fapt de alamă.

Această analiză a demonstrat utilitatea EDX-720 în determinarea exactă și nedistructivă a compoziției artefactelor arheologice.

Pe această cale, dorim să transmitem mulțumiri d-lui Patrick Jülich, archaeologie.de, șeful șantierului arheologic de la Geldern, Germania.

Pentru informații suplimentare privind EDX-720, consultați broșura EDX.

Prelevarea prin metoda headspace, cu focalizare criogenică

Analiza GCMS rapidă a compușilor organici volatili din apă



Hans-Ulrich Baier, Panos Meletis și Stephan Schröder, Shimadzu Deutschland, Duisburg, Germania

Analiza compușilor organici din apa potabilă și reziduală, care fac obiectul metodei EPA 624, se realizează de obicei folosind metoda headspace sau metoda purjării și focalizării, folosind așa-numita fază staționară 624 cu 30 m, 0,25 mm și 1,4 μm . Prin folosirea de coloane înguste s-a obținut în diverse domenii o reducere a timpului de analiză (gascromatografie rapidă), cu menținerea rezoluției cromatografice. Cu toate acestea, rezultatele obținute s-au bazat cu precădere pe tehnicile de injecție de lichide.

În analiza headspace, transferul probei din inserție (liner) în coloană este relativ lent deoarece în general pentru o sensibilitate superioară se folosesc raporturi de splitare mici. Distribuția spațială a moleculelor analitului din inserția (liner-ul) de sticlă nu permite o refocalizare facilă,

metodele GC rapide fiind greu de utilizat. De aceea în partea de sus a coloanei, direct sub injector, a fost montată o capcană criogenică (criofocalizator, ATASGL, Olanda), care răcește prima parte a coloanei pentru refocalizarea compușilor volatili, în timpul trecerii prin liner-ul injectorului fiind generată o bandă

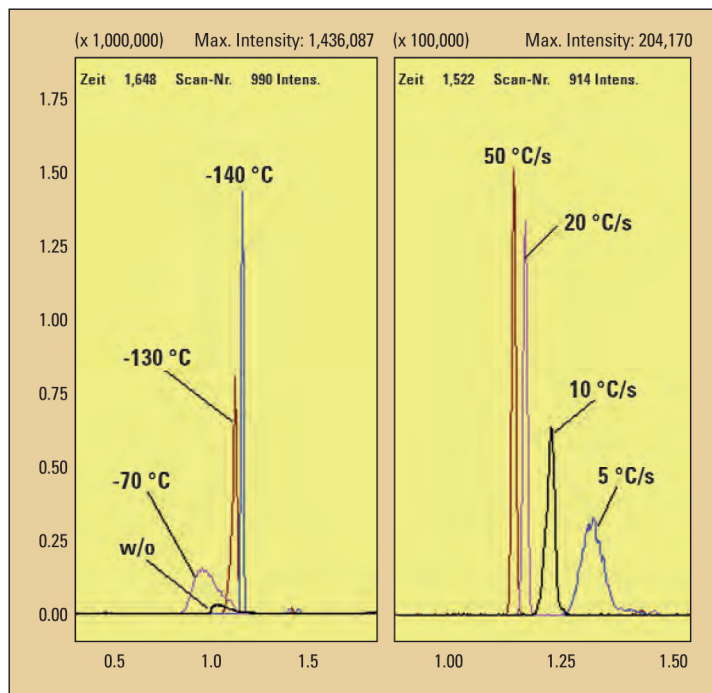


Figura 1: Stânga: Pic $m/z = 62$ (clorură de vinil) pentru diferite temperaturi de criofocalizare (fără criofocalizator, -20°C , -70°C , -130°C și -140°C). Dreapta: Pic $m/z = 62$ pentru diferite rate de încălzire a criofocalizatorului, după refocalizare.

largă. Răcirea se realizează prin transferul direct al azotului lichid în capcana criogenică.

Aparatul utilizat a fost un GCMS-QP2010 Ultra de la Shimadzu cu un headspace sampler AOC-

5000 Plus. Deoarece coloana este înconjurată de criofocalizatorul răcit direct, refocalizarea are loc în coloană. Pentru acest studiu s-a ales o coloană cu un diametru intern de 0,18 mm. Lungimea și grosimea peliculei au fost de

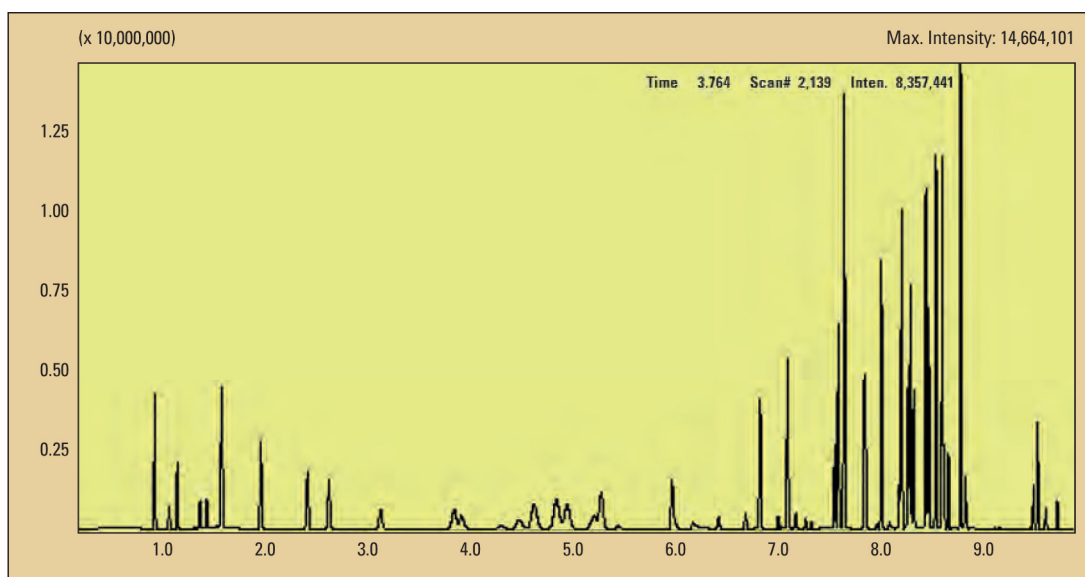


Figura 2: Cromatogramă completă de scanare (TIC) pentru 60 de compuși volatili

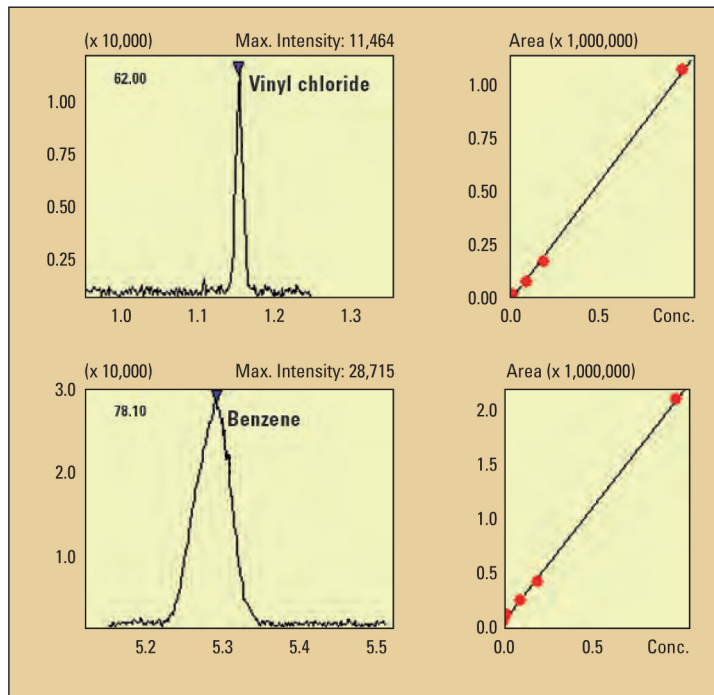


Figura 3: Curbele de calibrare pentru benzen și clorură de vinil

20 m, respectiv 1 μ m. Raportul de splitare a fost de 5:1, iar viteza liniară a fost setată la 45 cm/s.

Temperatura cuptorului gazcromatografului a fost setată la 40°C timp de 5 minute, apoi a crescut cu 50°C/min până la 120°C, apoi cu 30°C/min până la 170°C și cu 60°C/min până la 220°C. Volumul de injecție a fost de 1 ml headspace dintr-o fiolă de 20 ml, cu o matrice apoasă de 5 ml. Au fost setate temperaturi diferite pentru capcana criogenică. Spectrometrul de masă a fost utilizat în modul de scanare și modul de monitorizare a ionilor selecțai (SIM), realizându-se o analiză de înaltă sensibilitate.

Forme corespunzătoare ale picurilor la 50°C/s

În Figura 1 (stânga) este prezentat fragmentul $m/z=62$ corespunzător clorurii de vinil la temperaturi diferite de criofocalizare. Cel mai substanțial efect al refocalizării, monitorizat prin măsurarea profilului picului

la capătul coloanei în detectorul de spectrometrie de masă, a fost observat la o temperatură a capcanei criogenice de -140°C și la o încălzire ulterioară la 250°C la o rată de 50°C/s. În Figura 1 (dreapta) este prezentată influența diverselor rate de încălzire pentru clorura de vinil, fiind pus în evidență faptul că la 50°C/s, procesul de eliberare este suficient de rapid pentru a se obține forme corespunzătoare ale picurilor. Lățimea picului la jumătatea înălțimii este de 8 s și 0,5 s, la temperaturi de criofocalizare de 0°C și respectiv -140°C. Înălțimea picului crește substanțial, observându-se o îmbunătățire semnificativă a limitei de detecție (LOD). În Figura 2 este prezentată cromatograma completă, iar lista compușilor se găsește în Tabelul 1.

Analiză în 10 minute

Timpul necesar pentru analiza a 60 de compuși volatili a fost de sub 10 minute. Calibrarea a fost efectuată între 0,001 și 1 μ g/l. Coeficientul de

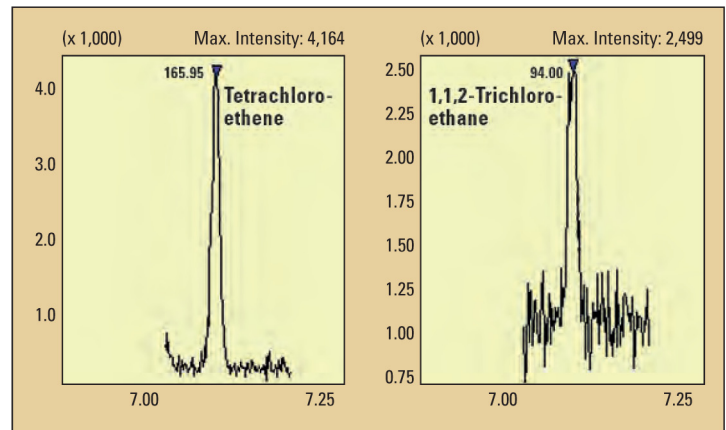


Figura 4: Picurile tetraclorurei și 1,1,2-triclorurei măsurate pe o probă de apă din Rin

ID#	Name	Ret. Time			
1	Dichlorodifluorometan	0.945	30	Dibromoclorometan	7.260
2	Chlorometan	1.077	31	1,2-Dibromoetan	7.319
3	Vinil clorid	1.156	32	Chlorobenzene	7.547
4	Bromometan	1.375	33	Etilbenzene	7.582
5	Chloroetan	1.443	34	1,1,1,2-Tetracloroetan	7.586
6	Trichlorofluorometan	1.587	35	p-Xylene	7.639
7	1,1-Dichloroetan	1.970	36	m-Xylene	7.639
8	Methylene chloride	2.432	37	o-Xylene	7.835
9	trans-1,2-Dichloroetan	2.645	38	Styrene	7.849
10	1,1-Dichloroetan	3.163	39	Tribromometan	7.957
11	2,2-Dichloropropan	3.890	40	Isopropilbenzene	8.002
12	cis-1,2-Dichloroetan	3.967	41	Bromobenzene	8.177
13	Bromoclorometan	4.346	42	1,1,2,2-Tetracloroetan	8.186
14	Trichlorometan	4.521	43	1,2,3-Trichloropropan	8.216
15	1,1,1-Trichloroetan	4.683	44	n-Propilbenzene	8.200
16	Tetraclorometan	4.900	45	2-Chlorotoluene	8.262
17	1,1-Dichloropropan	5.005	46	1,3,5-Trimetilbenzene	8.286
18	Benzene	5.313	47	4-Chlorotoluene	8.319
19	1,2-Dichloroetan	5.475	48	tert-Butilbenzene	8.438
20	Trichloroetan	6.000	49	1,2,4-Trimetilbenzene	8.466
21	1,2-Dichloropropan	6.197	50	sec-Butilbenzen	8.538
22	Dibromometan	6.284	51	4-Isopropiltoluene	8.599
23	Bromodichlorometan	6.414	52	1,3-Dichlorobenzene	8.616
24	cis-1,3-Dichloropropan	6.675	53	1,4-Dichlorobenzene	8.658
25	Toluene	6.813	54	n-Butilbenzene	8.780
26	trans-1,3-Dichloropropan	6.992	55	1,2-Dichlorobenzene	8.825
27	Tetracloroetan	7.084	56	1,2-Dibromo-3-chloropropan	9.159
28	1,1,2-Trichloroetan	7.084	57	1,2,4-Trichlorobenzene	9.489
29	1,3-Dichloropropan	7.165	58	1,1,2,3,4,4-Hexachloro-1,3-b	9.532
30	Dibromoclorometan	7.260	59	Naphthalene	9.612
			60	1,2,3-trichlorobenzene	9.724

Tabelul 1: Lista compușilor volatili și timpii de retenție în minute

regresie R a indicat valori superioare 0,998 pentru toți compușii, ceea ce pune în evidență înalta precizie a metodei. În Figura 3 sunt prezentate două curbe de calibrare. Limita de detecție (LOD) pentru benzen și clorura de vinil a fost determinată ca fiind 0,005 μ g/l, respectiv 0,001 μ g/l. În Figura 4 sunt prezentate urmele de masă ale ionilor selecțai pentru tetraclorurea

și 1,1,2-triclorurea provenind dintr-o probă reală (apă din Rin). Ambele concentrații determinate au fost de 0,02 μ g/l.

Testarea acizilor

Determinarea carbonului organic total (TOC) din acid clorhidric concentrat

Controlul substanțelor folosite este esențial în industria chimică. Impuritățile din reactivi cauzează adesea apariția de impurități în produse. În afară de analiza țintită a compușilor cunoscuți, parametrii însumați pot fi utili pentru evaluarea substanțelor chimice brute, sub aspectul determinării impurităților. În acest sens, TOC (carbonul organic total) are un rol important: acest parametru descrie contaminarea cu compuși organici, indicând cantitatea totală de carbon organic. Prin urmare, TOC poate fi folosit numai pentru evaluarea substanțelor chimice anorganice.

Acizii, și cu precădere, acidul clorhidric, fac parte dintr-o grupă extinsă de substanțe

de protecție a aparatelor și componentelor acestora, ca și de prevenirea pagubelor cauzate de vaporii de acid. În acest sens, seria TOC-L oferă mai multe capcane de gaz care leagă și elimină clorul gazos format în circuitul sistemului în mai multe moduri. O altă problemă a acestei aplicații este legată de obținerea unei oxidări stabile și reproductibile, astfel încât să nu se înregistreze picuri fluctuante sau cu coadă. În plus, valorile măsurate trebuie să rămână stabile pe o perioadă mare de măsurare.

Limitele scăzute de detecție sunt posibile

De obicei este posibil să se dilueze foarte mult substanța urmând a fi analizată în vederea eliminării interferențelor cauzate de matrice.

Figura 1: TOC-L Shimadzu pentru analiza acidului clorhidric și autosampler OCT-L pentru automatizarea analizei

Cu toate acestea, sunt necesare uneori limite de detecție foarte scăzute de 1 mg/l (pentru acid clorhidric 37%).

Aparatul TOC-LCPH de la Shimadzu operează cu oxidare catalitică la 680°C. Soluția de acid clorhidric 37% a fost diluată manual cu apă, în proporție de 1:2, pentru a se obține o soluție de acid clorhidric 18,5%. Calibrarea s-a realizat pe domeniul 0,5 – 10 mg/l (Figura 2). Cu ajutorul funcției de diluție automată a analizorului, calibrarea s-a realizat automat pe baza unei singure soluții stoc. În acest caz, volumul de injecție a fost de 150 µl.

În cazul în care contaminarea TOC a acidului clorhidric depășește domeniul de măsurare corespunzător calibrării, funcția de diluție automată a analizorului reajustează soluția de acid clorhidric corespunzător domeniului de măsurare.

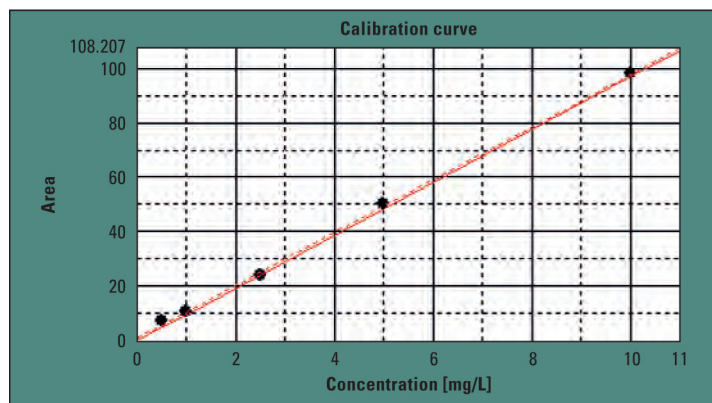


Figura 2: Calibrarea metodei pe domeniul 0,5 – 10 ppm

După calibrare, s-a determinat conținutul TOC al acidului clorhidric concentrat. Pentru determinarea influențelor cauzate de matrice, conținutul TOC al soluției de acid clorhidric 18,5% a fost îmbogățit cu o soluție de hidrogenoftalat de potasiu 5 mg/l (a se vedea rezultatele măsurării în Tabelul 1).

Pentru a determina stabilitatea pe termen lung a metodei, soluția de acid clorhidric 37% a fost din nou diluată cu apă în proporție de 1:2 și au fost realizate 76 de injecții (150 µl). Deviația standard

relativă pentru toate măsurările a fost de 3,4%.

În Figura 3 este prezentată evoluția valorilor TOC aferente injecțiilor de acid clorhidric. Între măsurările individuale, au fost măsurate alternativ blancuri și standarde (10 mg/l). Pentru a automatiza cât mai mult analiza acidului clorhidric, seria TOC-L oferă un autosampler realizat în totalitate din materiale inerte, care permite analiza a până la 16 fiole individuale de probă.

Conținutul TOC în mg/l al unei soluții de acid clorhidric 18,5%		
Injecție	Neîmbogățit	Îmbogățit cu TOC 5 mg/l
1	4,901	10,46
2	4,858	10,24
3	4,91	10,39
4	4,716	10,64
5	4,728	10,28
6	4,739	10,35
7	4,966	10,34
8	4,71	10,36
9	4,662	10,42
10	4,733	10,33
11	4,659	10,11
12	4,625	10,27
13	4,552	10,06
Valoarea medie	4,75	10,33
Deviația standard	0,12	0,15
Deviația standard %	2,6	1,4

Tabelul 1: Valorile TOC măsurate pentru o soluție de acid clorhidric 18,5%, în mg/l

anorganice folosite frecvent în industria chimică. Determinarea conținutului total de carbon din acidul clorhidric concentrat reprezintă un aspect deosebit de problematic pentru analizoarele utilizate. Pentru noua serie TOC-L, Shimadzu a dezvoltat o aplicație care permite analiza concentrațiilor scăzute de TOC din acidul clorhidric concentrat.

Acizii – o provocare de proporții în ceea ce privește materialele și metodele

Marea provocare pe care o reprezintă măsurarea TOC din acidul clorhidric concentrat este legată de dezvoltarea de sisteme

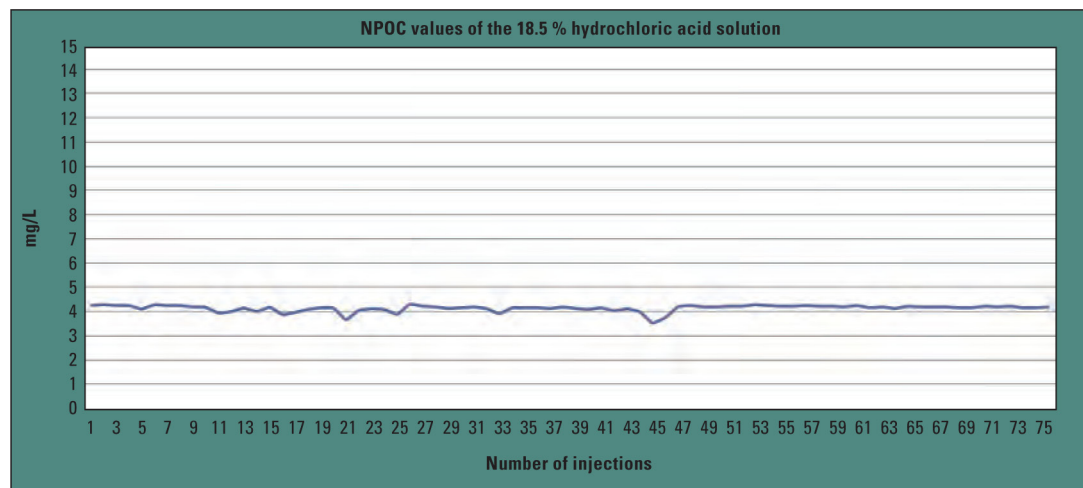


Figura 3: Valorile TOC pentru 76 injecții de acid clorhidric

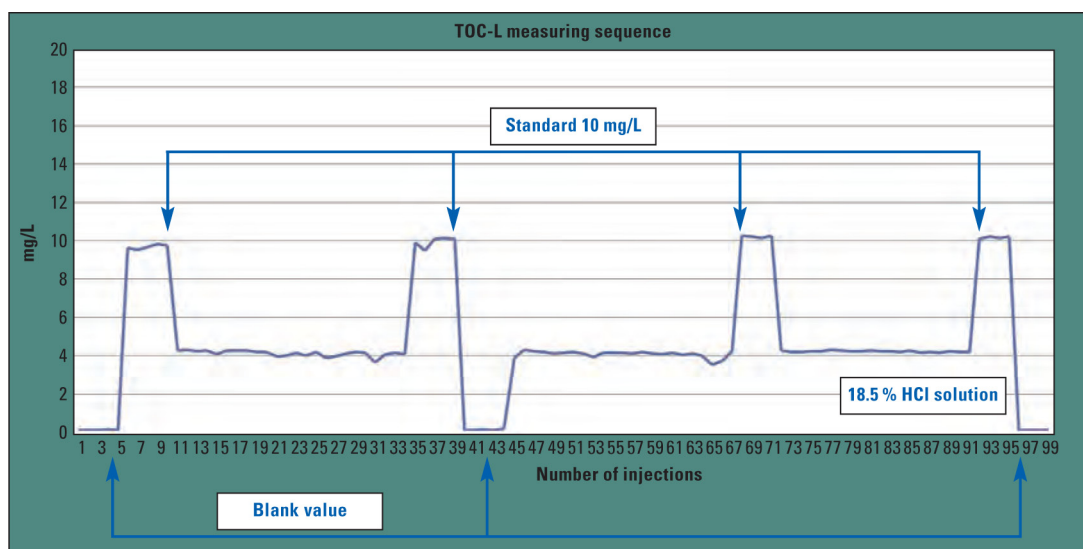


Figura 4: Secvență de măsurare a acidului clorhidric. S-au măsurat alternativ acid clorhidric, blăncuri și standarde (10 mg/l).

Analiza TOC a acidului azotic și acidului sulfuric concentrat

Experimentele ulterioare au arătat că setările folosite pentru analiză sunt corespunzătoare nu numai pentru analiza acidului clorhidric, ci și pentru analiza altor substanțe chimice de înaltă puritate, cum ar fi acidul azotic concentrat și soluțiile de diverse săruri. O altă modificare a sistemului permite și efectuarea analizei TOC pentru acid sulfuric concentrat sau pentru saramuri foarte concentrate. Pentru aceasta s-a folosit un scrubber suplimentar și un tub special de combustie cu un amestec catalitic special.

PE SCURT

Vinul roșu și bolile oculare

Prezentări live la analytica 2012

La târgul „analytica” de anul acesta publicul specializat a putut urmări pentru prima dată demonstrații live într-un laborator complet echipat denumit „Live Lab”. Shimadzu a participat la două secțiuni: „Analiza alimentelor și a apei”, unde a prezentat sistemul UHPLC Nexera MP și la „Diagnoza criminalistică și clinică”, unde a prezentat aparatul de electroforeza cu microcip MCE-202 MultiNa.

Demonstrația live „Analiza resveratrolului din vinul roșu” folosind metoda HPLC a fost foarte apreciată de vizitatorii târgului. Demonstrația intitulată „Analiza PCR a bolilor oculare ereditare”, folosind sistemul de electroforeză cu microcip a stârnit, de asemenea, un viu interes. Demonstrațiile live au fost însoțite de prelegeri și discuții susținute de specialiști renumiți, cum ar fi dr. Mark Benecke, specialist în biocriminalistică.



Dr. Mark Benecke (centru), împreună cu specialiștii produs Vanessa Liedschulte și dr. Klaus Bollig, au prezentat sistemul MultiNa în cadrul Live Lab



« Este timpul pentru soluții! »

A șasea ediție a Forumului mondial al apei de la Marsilia

În martie 2012, la Marsilia, Franța a avut loc a șasea ediție a Forumului mondial al apei. Începând din 1997 acest eveniment a fost organizat la nivel mondial o dată la trei ani. Conferința Forumului mondial al apei este cel mai important eveniment la nivel global din domeniul apei, unde se promovează know-how, idei și inovații. Obiectivul principal este preluarea problemelor legate de apă pe toate agendele politice. Forumul din 2012 s-a desfășurat sub genericul „Time for Solutions!” (Este timpul pentru soluții!).

Conform estimărilor, un miliard de oameni încă nu au acces la apă potabilă, deși dreptul la apă trebuie garantat și implementat, conform angajamentelor celor 193 de state membre ale Organizației Națiunilor Unite. Apa curată și purificarea și furnizarea în condiții corespunzătoare a apei

sunt premisele asigurării sănătății și prevenirii epidemiilor. Se estimează că peste 100.000 de substanțe chimice contaminează apa potabilă în fiecare zi.

Pe parcursul unei săptămâni de dezbateri a soluțiilor și celor mai bune practici în cadrul a peste 250 de sesiuni, cei 25.000 de participanți au făcut schimb de informații și de know-how. În cadrul evenimentului a fost organizată o expoziție unde au fost prezentate cele mai recente inovații din domeniul analizei și monitorizării apei, ca și al ingineriei și distribuției.



Figura 1: Spectrofotometru UV-VIS, UV-2600

Shimadzu a participat cu un stand unde a expus soluții de înaltă tehnologie pentru analiza apei, folosind metode spectroscopice și cromatografice, ca și metode de determinare a parametrilor însumăți, cum ar fi TOC (carbonul organic total). Dintre acestea, aplicațiile de spectroscopie, cum ar fi seria de spectrofotometre UV-1800 sau noua serie UV-2600/2700 (Figura 1) se remarcă în mod special în domeniul detectării și cuantificării metalelor grele din apă. Cei peste 60 de ani de experiență în dezvoltarea acestei tehnologii consolidează poziția de lider de piață deținută de Shimadzu în domeniul spectroscopiei UV-VIS-NIR.

De asemenea, Shimadzu oferă o soluție personalizată de analiză a apei, care folosește un spectrometru ICP-OES - ICPE-9000 (Figura 2) care poate fi descărcată accesând următorul link:



Figura 2: Spectrometru ICP-OES ICPE-9000 – soluție pentru analiza apei

www.solutionsforwater.org/solutions/interference-free-drinking-water-analysis-using-icp-oes

Ne face plăcere să vă transmitem informații suplimentare. Vă rugăm introduceți numărul corespunzător de pe cardul de răspuns sau transmiteți-ne o solicitare prin aplicațiile Shimadzu News App sau News WebApp.

Info 404

