

**Soare și distracție pentru toată lumea –
Determinarea SPF cu ajutorul
spectrelor UV-VIS**

Factorul de protecție solară (SPF) va deveni un subiect important în viitorul apropiat.

**Esterii metilici ai acizilor grași din
combustibilii pentru motoarele cu
reacție reprezintă un risc?**

Folosirea de esteri metilici ai acizilor grași (FAME) ca aditivi pentru motorină poate avea ca efect secundar contaminarea combustibililor folosiți în aviație.

Cel mai bun actor într-un rol secundar

HS-20: Noul partener head-space pentru analiză GC joacă alături de actorii din rolurile principale și îi ajută să obțină performanțe maxime.



Soare și distracție pentru toată lumea

Determinarea SPF cu ajutorul spectrelor UV-VIS

APLICAȚIE

- Soare și distracție pentru toată lumea – Determinarea SPF cu ajutorul spectrelor UV-VIS 2
- Analiză practică: Plumbul din plăcile de circuite
Spectroscopie ICP-OES – Noile instrucțiuni RoHS II 4
- Metalele grele din lanțul trofic – Determinarea folosind metoda autoabsorbției de înaltă viteză pentru corecția de fond 8
- Unde este diferența?
Măsurarea dimensiunilor particulelor în funcție de volum sau de număr 10
- Cel mai bun actor într-un rol secundar – HS-20 – Noua generație de autosamplare headspace 12
- Atenție la buze - Analiza produselor cosmetice și farmaceutice prin spectroscopie FTIR 14
- Esterii metilici ai acizilor grași din combustibilii pentru motoarele cu reacție reprezintă un risc? 16
- Defecțiuni tehnică sau „eroare umană”?
Măsurări inexacte în spectrofluorimetria de raze X 19

ULTIMELE ȘTIRI

- Compartimentul experimental 6
- Analizorul TOC în controlul calității - Un raport al unui client din industria farmaceutică 11
- Structură globală – design global 20

PRODUSE

- Nou accesoriu pentru seria UV - Stative de microcelule pentru sferele integratoare 18



Factorul de protecție solară (SPF) va deveni un subiect important în viitorul apropiat. Ca urmare a modificărilor climatice de pe glob, temperatura va crește, iar efectele expunerii la soare vor deveni mai pregnante. Oamenii și animalele vor suferi arsuri solare mai frecvent decât până acum.

Cu 30 de ani în urmă, se considera că o cremă cu SPF 10 oferă un grad ridicat de protecție. La ora actuală un factor de protecție 50, mai ales pentru produsele pentru copii, este considerat normal. Este greu de găsit o procedură adecvată de control al amestecurilor în produse cum ar fi loțiunile, laptele de corp și cremele.

La ce folosește SPF?

Protecția solară se referă la protecția împotriva radiațiilor UV-A și UV-B din lumina naturală. UV-A reprezintă, prin definiție, domeniul

de lungimi de undă de la 380 și până la aproximativ 315 nm, iar UV-B domeniul de la 315 până la 280 nm.

Scopul cremei de protecție este de a se comporta ca un filtru opac. Prin utilizarea cremei, timpul de expunere a pielii se reduce. SPF 10 înseamnă că în urma aplicării cremei, pielea poate fi expusă la soare un timp de 10 ori mai lung decât în condiții normale.

La prepararea majorității produselor de protecție solară se folosește TiO_2 , care conferă cremelor și loțiunilor culoarea albă. TiO_2 este un pigment de culoare albă, reflectând prin natura sa radiațiile. Dar acesta este numai un aspect legat de aceste amestecuri complexe.

Se pune un accent deosebit pe fenomenul de transmisie a radiațiilor, care pot trece prin pelicula de protecție.

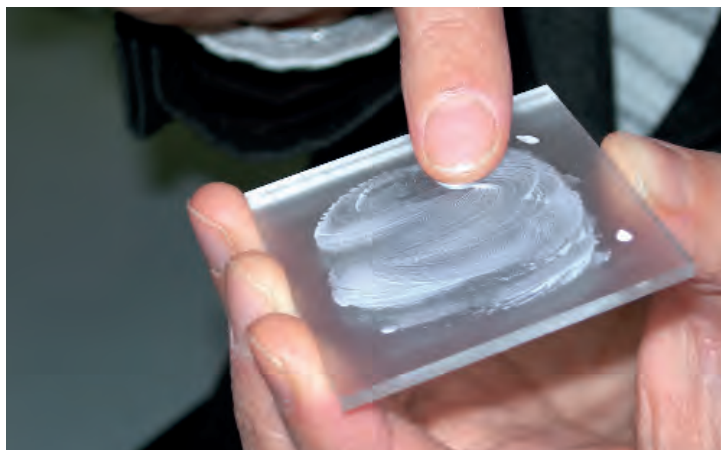


Figura 1: Prepararea unei probe pe o placă de polimer PMMA, în conformitate cu recomandările normelor COLIPA

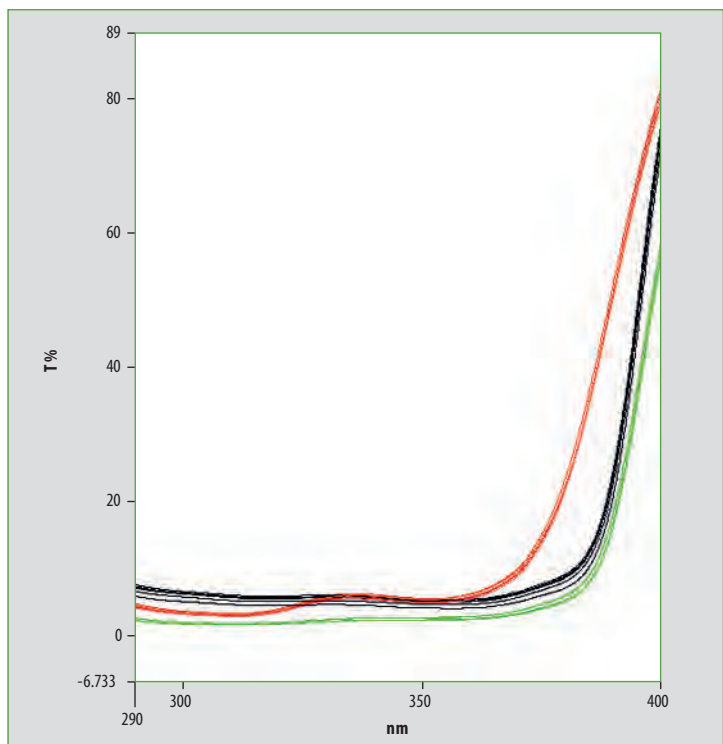


Figura 2: Câte patru spectre UV-VIS obținute în cadrul experimentului COLIPA pentru fiecare probă: roșu – SPF 30, verde – 50+, negru – un standard COLIPA (SPF 16); toate măsurările au fost efectuate înainte de expunere

În principiu, produsele de protecție solară pot fi preparate în celule capilare cu grosime foarte mică, dar spectrele obținute în urma măsurărilor prezintă structuri diferite ale semnalului, ceea ce face imposibilă realizarea unei comparații pe criteriul factorului SPF. Instrucțiunile COLIPA definesc o bază comună pentru toți furnizorii de produse de protecție SPF. Instrucțiunile descriu o metodă

de preparare a probelor, simularea suprafeței pielii, tehnica de măsurare și modul de analiză a rezultatelor.

Analiza SPF 30 și 50 +

O placă de polimer PMMA simulează suprafața pielii. Pe aceasta se aplică 32 mg de cremă. Suprafața plăcii are o rugozitate cunoscută, de aproximativ 5 μm și este adecvată pentru determinarea transmitanței

luminii prin spectroscopie UV-VIS în combinație cu o sferă integratoare. Procedurile de măsurare sunt cele descrise în metoda COLIPA.

Această metodă constă în efectuarea de măsurări repetate și calcularea parametrilor sumă pe baza punctelor de date din spectru. Rezultatele matematice sunt valoarea SPF și lungimea de undă critică. Pentru exemplificare, s-au folosit o probă și rezultatul calculat pentru

importanti parametri.
Concluzie

Spectrofotometrul UV-VIS UV-2600, în combinație cu sfera integratoare ISR-2600 este aparatul ideal pentru această aplicație: același sistem permite analiza culorii cremei de protecție solară, ca și a ambalajului. Probele analizate în cadrul acestui experiment au un factor de protecție solară SPF 30 și SPF 50+, fiind greu de

Element	Observație
Domeniul lungimii de undă (nm)	290,00 - 400,00
Tipul de aparat	Seria UV-2600
Modul de măsurare	Transmitanță
Lățimea fantei (nm)	5,0

Tabelul 1: Parametrii de măsurare ai UV-2600 în combinație cu sfera integratoare ISR-2600.

Caracteristici SPF	Valori calculate		
	SPF 60, cf. etichetei	SPF 30, cf. etichetei	Standard
SPF	63,12	30,69	18,86
SPF, cf. etichetei	60	30	16
SPF pe domeniul UVA (320–400 nm)	46,77	18,49	19,35
SPF pe domeniul UVB (290–320 nm)	66,82	34,24	18,79
Medie UVA neabsorbite T%	8,16	18,55	12,23
Medie UVA scurte neabsorbite T%	2,23	5,46	4,94
Factor C	0,988	0,993	0,944
SPF ajustat	50	30	16
UVAPFO	30,33	10,93	14,78
Lungime de undă critică (preiradiere)	379 nm	372 nm	380 nm

Tabelul 2: Rezultatele SPF calculate pe baza spectrelor tipice UV-VIS ale cremelor de protecție solară. Ecuațiile folosite pentru calcul sunt descrise în norma COLIPA.

o substanță cu SPF 50+, conform etichetei. În acest exemplu s-au realizat patru măsurări (Figura 2).

Spectrele au fost introduse în software-ul de calculare al SPF, rezultatele obținute pentru proba cu SPF 50+ fiind prezentate în Figura 3.

Probele individuale nu au fost iradiate cu o lampă UV. În Tabelul 2 este prezentată o selecție de valori pentru toate cele trei probe. În Tabelul 1 sunt prezentați cei mai

măsurat cu ajutorul tehnologiilor mai vechi, dar ușor de măsurat cu spectrofotometrul UV-2600.

Literatură de specialitate

[1] Metoda in vitro pentru determinarea factorului de protecție UVA și a valorilor „lungimii de undă critice” pentru produse de protecție solară, Normele COLIPA, martie 2011

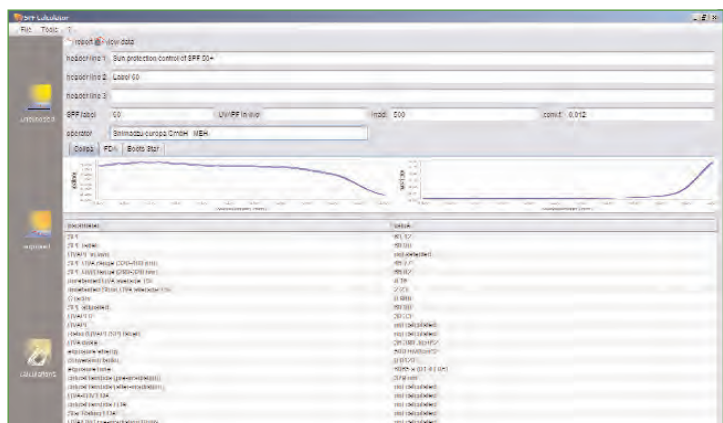


Figura 3: Calcularea SPF pentru patru spectre UV-VIS ale unui produs de protecție solară (SPF 50+, conform etichetei). Graficul conține spectrele de absorbantă și de transmisie, rubricile de observații și câmpurile de introducere a datelor, ca și rezultatele calculate

Analiză practică: Plumbul din plăcile de circuite

Spectroscopie ICP-OES – Noile instrucțiuni RoHS II

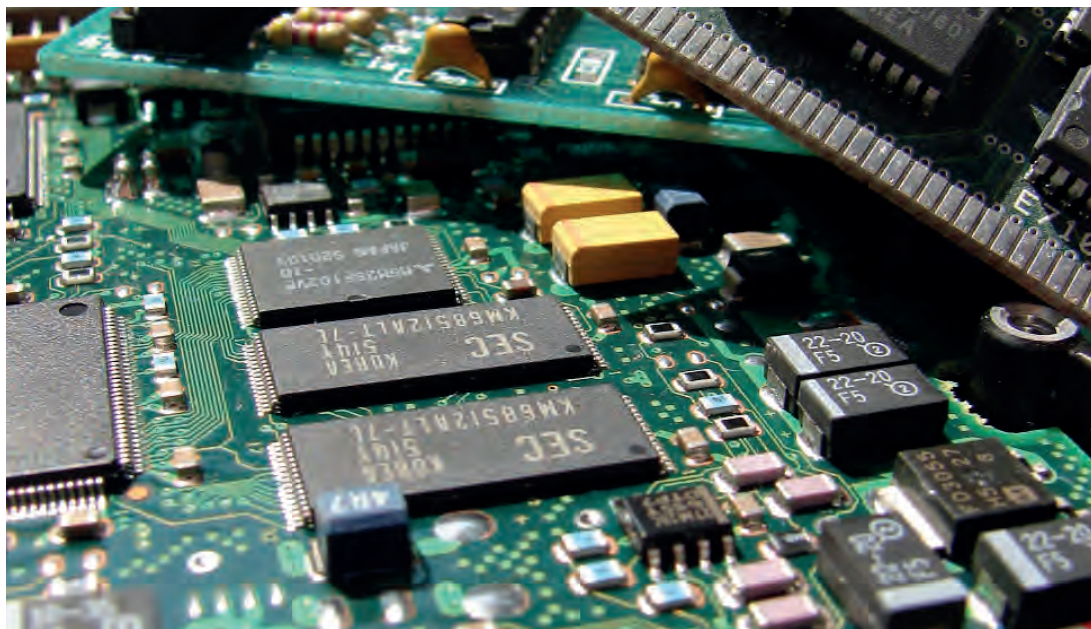


Figura 1: Plăci de circuite electronice – exemple de probe

Până acum, plumbul reprezenta aproximativ 60% din masa plăcilor de circuite pentru echipamente electrice și electronice, fiind folosit la lipituri. După implementarea directivei

RoHS, utilizarea acestor lipituri este permisă numai în cazuri excepționale, astfel încât produsele care le înlocuiesc sunt din ce în ce mai multe.

În acest sens, a fost efectuată o analiză pentru a determina prezența plumbului în lipiturile utilizate pentru diverse plăci de circuite (Figura 1) pentru echipamente electrice și electronice. Pentru efectuarea acestei analize a fost folosit spectrometrul de emisie cu plasmă cuplată inductiv Shimadzu ICPE-9000 (Figura 2).

Folosind ICPE-9000, în afară de plumb, pot fi determinate și alte elemente, simultan, în cadrul aceleiași măsurări, putându-se obține astfel multiple informații cu privire la o anumită probă, într-un timp foarte scurt. Emisia spectrală a atomilor din probă, pe domeniul de lungime de undă 167 nm – 800 nm este separată într-un spectrofotometru vidat, iar detecția se realizează cu ajutorul unui cip CCD de înaltă rezoluție. Datorită faptului că spectrofotometrul este vidat, sistemul ICPE-9000 nu necesită curățare cu gaz inert, iar minitorța asigură o reducere semnificativă a costurilor de operare ca urmare a consumului scăzut de argon de 10 l/min, suficient pentru operarea stabilă a plasmei.



Figura 2: Sistemul ICPE-9000 - un spectrometru ICP-OES cu costuri reduse de operare

Înainte de efectuarea măsurării, este necesară o procedură corespunzătoare de preparare a probei pentru transformarea plăcilor eterogene de circuite în probe lichide omogene. În acest sens, fiecare placă de circuite este măcinată folosind diverse mori de laborator pentru a se obține o pulbere fină, care este apoi digerată cu acid într-un sistem de preparare cu microunde.

contaminare reale puteau prezenta o concentrație și mai mare de plumb, făcând astfel utilizarea acestor produse și mai problematică sub aspectul cerințelor directivei RoHS II. Acest lucru ilustrează importanța clarificării unor definiții vagi (a se vedea caseta de informații), cum ar fi în cazul materialului sursă, definiția „materialului omogen”: „un material cu o compoziție uniformă la nivelul întregii structuri sau un material conștând într-o combinație de

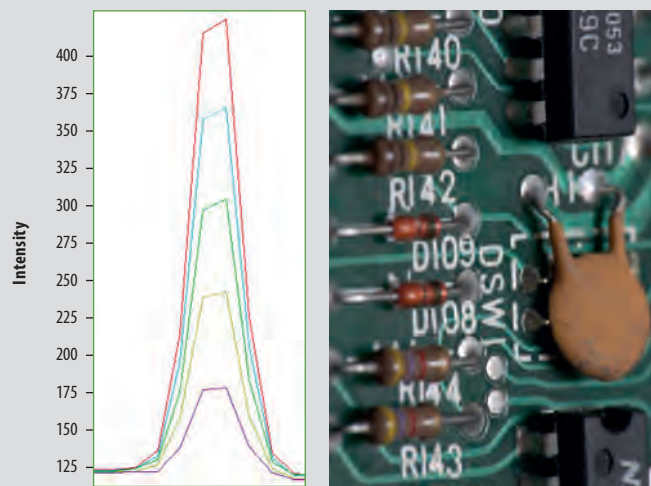


Figura 3: Profilurile de emisie în cadrul calibrării pentru plumb la 220.353 nm (stânga) și o posibilă sursă de plumb: lipitura de fixare a componentelor electrice pe placa de circuite (dreapta)

Proba preparată astfel poate fi apoi măsurată în mod direct. Pentru asigurarea exactității rezultatelor, liniile analitice de emisie utilizate pentru evaluare au fost examinate în mod detaliat pentru identificarea influențelor cauzate de interferențe. Ca exemplu, în Figura 3 sunt prezentate profilurile de emisie din cadrul calibrării pentru plumb.

Rezultate

Se poate presupune în mod rezonabil că existența unui conținut ridicat de plumb este cauzată de mai multe mici surse de contaminare cum ar fi îmbinările realizate prin lipire. Deoarece rezultatele s-au bazat pe masa totală a lipiturilor, incluzând materiale plastice, sursele de

materiale care nu pot fi divizate sau separate prin procedee mecanice cum ar fi deșurubarea, tăierea, zdrobirea, măcinarea și procesele abrazive.” [1]. Astfel, nu este permisă depășirea valorii limită nici măcar la nivelul unei lipituri în condițiile în care se mențin prevederile referitoare la distribuția de echipamente electrice și electronice în Europa.

Referințe

- [1] <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:174:008:8:110:DE:PDF>

Interzicerea folosirii de substanțe periculoase pentru echipamentele electrice și electronice

Directiva RoHS restricționează folosirea de substanțe periculoase și reglementează utilizarea anumitor substanțe periculoase pentru echipamente electrice și electronice: cupru, mercur, cadmiu, crom hexavalent și doi agenți speciali bromurați de ignifugare.

Prima directivă RoHS (2002/95/EC), în vigoare de la 1 iunie 2006, va fi înlocuită de directiva RoHS II (2011/65/EU) [1] începând cu ianuarie 2013. În pofida discuțiilor referitoare la modificarea valorilor limită sau la includerea de elemente suplimentare, valorile inițiale se mențin valabile. De exemplu, valoarea limită pentru plumb rămâne nemodificată la 0,1% din masă. Cu toate acestea, au fost luate în considerare modificări ale tipurilor de aparate vizate. Recent, au fost incluse în domeniul de aplicare a directivei și echipamente medicale sau aparate de monitorizare și control.

În plus, termenii vagi au fost definiți într-un mod mai detaliat, un exemplu relevant în acest sens fiind definirea părților responsabile din lanțul de producție, comparativ cu „producătorul” în directiva RoHS I.

Proba	Pb [g/kg]
A	30,3
B	41,1
C	8,47
D	11,9
E	0,616
F	34,9
G	46,4

Tabelul 1: Conținutul de plumb al plăcilor de circuite electrice

Compartimentul experimental

Validarea curățării, legea lui Henry și difuzia asociată contaminării cu compuși moleculari din aer

Deși farmacia este una din cele mai vechi discipline universitare, în forma sa actuală este o știință relativ nouă. În prezent, în domeniul farmaceutic, dezvoltarea de medicamente și de substanțe active este axată pe obținerea de preparate medicamentoase care în urma administrării nu trebuie să producă alte efecte decât ale substanțelor vizate. Apariția de efecte secundare ca urmare a interferenței altor substanțe sau a impurităților trebuie evitată. Prin urmare, pentru producerea de preparate farmaceutice este important să se folosească substanțe cât mai pure, instrumente și materiale sterile.

Pentru a se garanta că echipamentele nu sunt contaminate cu substanțe străine nedorite, curățarea suprafețelor aparatelor este validată prin diverse metode. De exemplu, apa de clătire finală rezultată în urma unui proces de curățare poate fi analizată în vederea identificării unei potențiale contaminări. De asemenea, suprafața unui aparat poate fi ștersă cu un material corespunzător, care este apoi analizat în vederea identificării eventualelor impurități.

În cadrul acestor analize se folosesc diverși parametri. Una din metodele de analiză care oferă informații relevante este TOC (carbonul organic total). Parametrul TOC măsoară contaminarea cu substanțe organice într-o matrice.

TOC – capcana de impurități

TOC este un parametru analitic excelent pentru a verifica dacă aparatele nu conțin urme din loturile de medicamente procesate anterior. TOC nu numai că indică prezența substanțelor medicamentoase, dar și existența unei contaminări, cum ar fi cea cu agenți de curățare.

Măsurarea TOC se realizează prin oxidarea compușilor organici și obținerea de dioxid de carbon. Dioxidul de carbon este apoi transferat într-un detector NDIR și măsurat. Oxidarea se realizează în

diverse moduri, fie printr-o reacție chimică a compușilor organici în prezența persulfatului de sodiu sub iradiere UV, fie prin combustie catalitică la 680 °C.

Cu toate acestea, suprafețele curățate nu rămân curate în permanență și nu pot fi utilizate oricând. Acestea pot suferi noi contaminări cu substanțe din mediu. Acest lucru este valabil și pentru apa de clătire. De aceea, este important ca la validarea curățării să se ia în calcul și influența factorilor de mediu.

Compușii organici difuzează în apă

Conform unui experiment simplu efectuat în cadrul unui studiu anterior, conținutul de carbon (carbonul organic total - TOC) din apa aflată în contact cu aerul crește în timp. S-a tras concluzia că acest fenomen este cauzat de compușii organici moleculari din aer care difuzează în apă. Acest lucru este relevant pentru procesul de validare a curățării, în sensul în

care este posibil ca soluțiile apoase de curățare aflate în contact cu aerul să nu mai fie conforme cu valorile limită TOC pentru apa purificată. Acest fenomen este predictibil din punct de vedere fizic și poate fi explicat cu ajutorul legilor lui Fick, Dalton și Henry.

Explicația simplificată este următoarea: compușii mobili difuzează în medii și între medii cum ar fi aerul și apa până când se atinge o distribuție uniformă a acestora (Legile lui Fick). În sistemele închise, de exemplu într-un compartiment cu aer, presiunea totală este egală cu suma presiunilor parțiale (Legea lui Dalton). Dacă în compartimentul cu aer este prezent un recipient deschis cu apă, compușii moleculari gazoși difuzează în apă, în funcție de presiunile parțiale ale acestora (Legea lui Henry). Acesta este modelul fizic pentru „gazele ideale”. Din alt punct de vedere, aceste legi se pot aplica tuturor compușilor organici moleculari din aer, prin urmare și

compușilor organici de evaporare sau sublimare. De altfel, studiul anterior a reprezentat o primă confirmare practică a acestei ipoteze.

Cadrul experimental: compartimentul

De curând a fost repetat un experiment simplu în care s-au folosit camfor, apă și aer într-un recipient închis: incinta metalică avea următoarele dimensiuni 700 × 360 × 380 mm (lungime × lățime × adâncime) și un volum total de aproximativ 97 litri. În centrul acestei incinte metalice a fost amplasat un pahar Berzelius conținând 1 g de camfor solid (punct de topire – 179,75 °C). Alte două pahare Berzelius, conținând fiecare 50 ml de apă ultrapură au fost amplasate simetric în centru, de o parte și de alta a paharului cu camfor. De o parte și de alta a celor trei pahare au fost amplasate câte două tăvițe de inox, cu o suprafață de 250 cm² în stare uscată.

Întrebările la care trebuia să se răspundă pe cale experimentală într-o perioadă corespunzătoare de timp erau următoarele:

- Poate camforul fi detectat în urma sublimării și difuziei?
- Difuzia are loc în mediul apos?
- Pe suprafața de inox se depune camfor?

Incinta a fost închisă cu un capac, recipientele menționate mai sus rămânând închise în incinta etanșă, la temperatura camerei, timp de 14 zile.

La prima deschidere a incintei, a fost extras 1 ml din aerul din interior cu ajutorul unei seringi etanșe, acesta fiind analizat pentru a se detecta camforul, prin gaz cromatografie cu injecție directă. Apa din cele două pahare a fost analizată separat pentru detectarea TOC. În plus, s-a determinat camforul prin spectrofotometrie UV. Suprafețele tăvițelor de inox au fost clătite cu



Figura 1: Cadrul experimental, înainte și după închiderea compartimentului

metanol, determinarea camforului realizându-se prin spectrofotometrie UV.

Rezultatele

S-au obținut următoarele rezultate:

- Camforul a fost detectat prin gaz cromatografie, fiind prezent în aerul din compartimentul închis sub formă de compus organic molecular.
- Camforul a fost detectat în apă prin spectrofotometrie UV.
- Valoarea TOC măsurată în ambele probe de apă a fost uniformă: 400 ppm, respectiv 399 ppm.
- Camforul nu a putut fi detectat la nivel de urmă pe suprafețele de inox prin spectrofotometrie UV.

Interpretarea inițială a fost următoarea:

- Așa cum era de așteptat, camforul sublimează la temperatura camerei și este distribuit uniform în compartimentul cu aer sub formă de gaz molecular organic (Legea lui Fick).
- În conformitate cu Legea lui Henry, camforul în faza de gaz molecular difuzează în apă.
- Moleculele de camfor din aer nu pot difuza în structura tăvițelor de inox și „se mișcă” prin imperfecțiunile structurii ca ioni, în conformitate cu Legea lui Henry. În acest experiment reactivitatea suprafețelor și celelalte condiții termodinamice ale experimentului nu au dus la resublimarea camforului gazos sau la solidificarea produșilor de degradare UV sau a produșilor de reacție de pe suprafețele de inox.

Relevanța pentru validarea curățării

Cele de mai sus reprezintă rezultate anticipate din punct de vedere fizic. Care este relevanța acestui experiment simplu pentru validarea curățării? Concluzii:

1. Solidele sublimează în funcție de presiunea vaporilor și, din perspectiva validării curățării, devin contaminanți moleculari cu circulație aeriană.

2. În principiu, difuzia substanțelor moleculare gazoase, inclusiv a contaminanților organici are loc în aer și în mediile învecinate, cum ar fi apa și solidele. Substanțele și compușii organici pot deveni contaminanți moleculari cu circulație aeriană chiar dacă sunt depozitați separat și la distanță.

3. Dacă pentru clătire se folosește apă purificată, conținutul de carbon al acesteia poate crește ca urmare a difuziei contaminanților organici moleculari cu circulație aeriană. Depășirea limitei de 500 µg C/l depinde numai de durata contactului cu aerului și de dimensiunea suprafeței apei în contact cu aerul.

4. Dacă pentru clătire se folosește apă purificată, conductivitatea acesteia crește ca urmare a difuziei dioxidului de carbon. Depășirea limitei de 5,1 µS/cm la 25 °C pentru produsul secundar dioxid de carbon depinde de durata contactului cu aerul și de dimensiunea suprafeței apei în contact cu aerul. Această concluzie analogă, care a fost verificată experimental cu altă ocazie, este menționată aici pentru un caracter complet al concluziilor.

5. În acest experiment, nu a fost detectată sublimarea camforului gazos pe suprafețele de inox după 14 zile, la temperatura camerei.

6. Rezultatele prezentate în concluzia de la punctul 5 nu exclud posibilitatea producerii unor efecte secundare între suprafețele reactive. Astfel, contaminanții și apa din starea gazoasă („umiditate”) pot condensa și pot duce la formarea de depozite, care să se solidifice ulterior.

7. Rezultatele prezentate în concluzia de la punctul 5 nu exclud posibilitatea ca pe fondul diferențelor de temperatură să se formeze depozite solide („depuneri”), în urma condensului și solidificării, situație în care apa condensată, în fazele sale de tranziție cunoscute, poate acționa ca mediu și „vector”, în conformitate cu Legea lui Henry.

Relațiile și datele prezentate aici pot fi utilizate pentru demonstrarea valorilor prognozate și a criteriilor

de acceptanță, ca și pentru determinarea duratei de sterilitate a echipamentelor de inox curățate și uscate. Ca limitare, trebuie menționat că în cazul instalațiilor de producție trebuie avută în vedere nu numai contaminarea cu molecule cu circulație aeriană, ci și contaminarea cu particule cu circulație aeriană. Din perspectiva masei transportate, contaminarea cu particule este chiar mai relevantă decât contaminarea moleculară pe cale aeriană.

Concluzie

În experimentul simplu descris anterior, fazele de tranziție solid → gaz → apă au fost verificate folosind camforul.

În ceea ce privește integritatea rețetelor/compoziției etc. și suprafețele echipamentelor care intră în contact cu aerul în timpul producției farmaceutice, cel puțin câteva sute de materii prime și câteva mii de aditivi organici pentru industria farmaceutică pot fi contaminanți moleculari cu circulație aeriană. Reacțiile ulterioare ale contaminanților aerieni – care au loc în aer, cu oxigenul atmosferic, moleculele de apă, prin cataliză pe suprafețele metalice și în final, în urma contactului cu particulele – sunt greu de înțeles din perspectivă cantitativă.

Este un aspect pozitiv faptul că până acum toate acestea nu au prezentat limitări semnificative în ceea ce privește dezvoltarea proceselor de producție din industria farmaceutică. Contaminanții principali, ca și cei care rezultă din reacțiile secundare ulterioare sunt prezenți, în multe cazuri, în cantități sub capacitatea de percepție și de detecție. Cu toate acestea, în cazuri excepționale, contaminanții care au pătruns într-un produs prin difuziune au făcut obiectul unor reclamații legate de proprietățile organoleptice ale produsului respectiv, fără a fi detectați în mod direct prin analiză. Ideea că aerul și suprafețele curățate sunt „curate” în sensul „inexistenței substanțelor străine” trebuie în mod cert abandonată.

Autori

Dr. Wolfgang Woiwode
TEChPharm GmbH
www.techpharm.de

Sascha Hupach
Shimadzu Deutschland GmbH
www.shimadzu.de/home

Notă: experimentele descrise mai sus au fost efectuate de TEChPharm GmbH, Bruchsal, Germania

CASETA EDITORIALĂ

Shimadzu NEWS, Revista pentru clienți
a Shimadzu Europa 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: 5,090 · Engleză: 16,390

Copyright
Shimadzu Europa GmbH, Duisburg,
Germania – aprilie 2013.

Windows este o marcă înregistrată aparținând
Microsoft Corporation. © 2013

Apple Inc. Toate drepturile rezervate.
Apple, sigla Apple, Mac, Mac OS și Macintosh
sunt mărci înregistrate aparținând Apple Inc.

Metalele grele din lanțul trofic

Determinarea folosind metoda autoabsorbției de înaltă viteză pentru corecția de fond



Metalele grele, cum ar fi cadmiul, cromul și plumbul sunt componente naturale din scoarța pământului și sunt prezente în mediu în concentrații mai ridicate sau mai scăzute. Acestea pătrund în corpul uman prin alimentele și băuturile ingerate și aerul inspirat. Unele dintre aceste metale grele, precum cromul, fierul, cobaltul, cuprul, manganul, zincul și staniul sunt esențiale în concentrații mici (urme) pentru buna funcționare a organismului, fiind implicate în procesele metabolice. Cu toate acestea, în concentrații mai mari sunt nocive pentru organismul

uman. Cazurile tipice de intoxicație cu metale grele sunt cauzate de contaminarea apei potabile cu plumbul din țevile de plumb, de contaminarea aerului cu emisii provenind din industrie sau de consumul de legume și carne contaminate.

Cadmiul din apa potabilă

Apa pentru consum uman trebuie să fie conformă cu reglementările europene privind apa potabilă, care specifică în mod clar concentrația maximă admisă a elementelor esențiale și toxice. Metoda tipică de control al elementelor cu

concentrații la nivel de urmă și ultraurmă constă în utilizarea spectrometrelor de absorbție atomică, cum ar fi Shimadzu AA-7000. Acest sistem complet automat, cu dublă atomizare și dublu fascicul, este echipat cu cuptorul de grafit GFA-7000, cu comenzi digitale și cu autosamplerul ASC-7000 (Figura 1).

Sistemul AA-7000 permite trecerea automată de la modul de lucru cu flacără, la modul de lucru cu cuptor de grafit și optimizarea poziției sistemului de atomizare în funcție de element. Sistemul include două metode de corecție a fondului pentru determinarea metalelor grele din probe cu matrice complexe, pentru atomizarea în flacără și în cuptor de grafit. Corecția de fond cu lampă de deuteriu este utilă pentru compensarea interferențelor spectrale generate de absorbția moleculară și a dispersiei cauzate de particule. În plus, tehnica de autoabsorbție de înaltă viteză (curent pulsatoriu de înaltă intensitate) este utilă pentru compensarea interferențelor cauzate de suprapunerea benzilor de absorbție și de fondul structurat.

Apa potabilă și apa reziduală sunt monitorizate continuu în conformitate cu reglementările europene privind apa potabilă și cu legea privind introducerea indirectă a apei reziduale. În plus, alimentele sunt controlate în baza reglementărilor și cerințelor legale din Germania privind alimentele, determinarea metalelor grele cum ar fi plumbul și cadmiul fiind strict controlată în baza §35 LMBG L00.00-19/3.

Determinarea cadmiului din probele de alimente și de sol

O concentrație mare de cadmiu în solurile contaminate poate fi periculoasă deoarece acesta poate intra în lanțul trofic prin plante.

În conformitate cu autoritatea europeană pentru siguranța



Figura 1: Spectrometrul de absorbție atomică AA-7000, complet automat

Rezumat

Spectrometrele complet automate de absorbție atomică, cum ar fi AA-7000 sunt instrumentele cele mai adecvate pentru o gamă largă de aplicații legate de analiza mediului și a apei. Deoarece se preconizează că lista de contaminanți și concentrațiile maxime ale acestora vor fi supuse unui control și mai strict în viitor, există o cerere reală pentru configurații ale sistemului, cu limite cât mai joase de detecție și precizie cât mai mare. Shimadzu oferă soluții hardware și software complete pentru o determinare de înaltă precizie a contaminanților din probele de apă, sol și alimente, demonstrând competență și know-how de lider pe piață în spectroscopie.

Referințe

- [1] <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/980.htm>
- [2] Christophe Waterlot și Francis Douay, Talanta 80 (2009) 716-722

alimentelor, pentru persoanele nefumătoare alimentele reprezintă sursa principală de expunere la cadmiu [1]. Principalele tipuri de alimente prin ingerarea cărora cadmiul pătrunde în organism, în primul rând ca urmare a consumului ridicat, sunt cerealele și produsele pe bază de cereale, legumele, nucile și cartofii, ca și carnea și produsele din carne. Concentrații mari de cadmiu pot fi identificate în legumele cultivate pe terenurile din apropierea zonelor industriale, cum ar fi topitoriile.

Pentru analiza probelor de alimente și de sol, procedura analitică începe prin digerarea unei probe într-un sistem de digestie cu microunde. Greutatea tipică a probei este de aproximativ 250 mg, iar digestia se realizează într-un amestec de 1,5 ml

de acid azotic (70%) și 4,5 ml de acid sulfuric (70%). Soluția conținând proba se transferă într-un pahar de laborator de 10 ml, care este umplut până la atingerea volumului corespunzător. Determinarea cantitativă a cadmiului se realizează cu ajutorul unei secvențe complet automate programată pe AA-7000, folosindu-se o curbă de calibrare a unei soluții stoc standard, cu o concentrație a acidului corespunzătoare matricei, obținută cu ajutorul autosamplerului ASC-7000 în combinație cu diluatorul automat.

În Tabelul 1 sunt prezentați parametrii aparatului folosind lămpi catodice cavitate convenționale și valorile recomandate ale curentului pentru măsurări la joasă și înaltă intensitate, cu folosirea metodei

autoabsorbției de înaltă viteză (aceasta fiind selectată din cauza matricei complexe).

Metoda autoabsorbției de înaltă viteză permite compensarea interferențelor spectrale cauzate de concentrațiile mari de fier pe banda cadmiului. Chiar și interferențele arsenului sunt compensate.

Pentru aplicarea tehnicii autoabsorbției de înaltă viteză pentru corecția fondului, curentul lămpii catodice cavitate de cadmiu este modulată în două moduri. În modul de joasă intensitate, la 10 mA, se măsoară absorbția elementului și semnalele de fond, în timp ce în modul de înaltă intensitate, la 100 mA este detectat doar semnalul de fond. Deoarece în modul de înaltă intensitate se determină numai absorbția fondului, diferența dintre absorbția ambelor tipuri de lumină asigură o corecție exactă a fondului și măsurarea absorbției atomice a elementului vizat. Alte experimente cu privire la determinarea cadmiului din probele cu matrice complexe au fost publicate de Waterlot și Douay [2].

Element	Cd	Cd
Lungimea de undă [nm]	228,8	228,8
Deschiderea fantei [nm]	0,7	0,7
Atomizarea	Cuptor de grafit	Cuptor de grafit
Curent lampă D ₂ BGC* [mA]	--	8
Curent lampă SR BGC* [mA]	10/100	--
Temperatura de atomizare [°C]	2100	2100

Tabelul 1: Parametrii aparatului pentru determinarea cadmiului cu diverse metode de corecție a fondului

Unde este diferența?

Măsurarea dimensiunilor particulelor în funcție de volum sau de număr

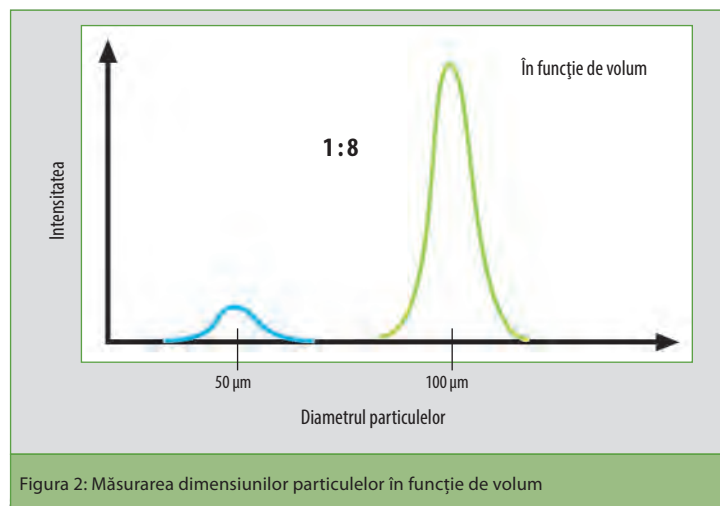
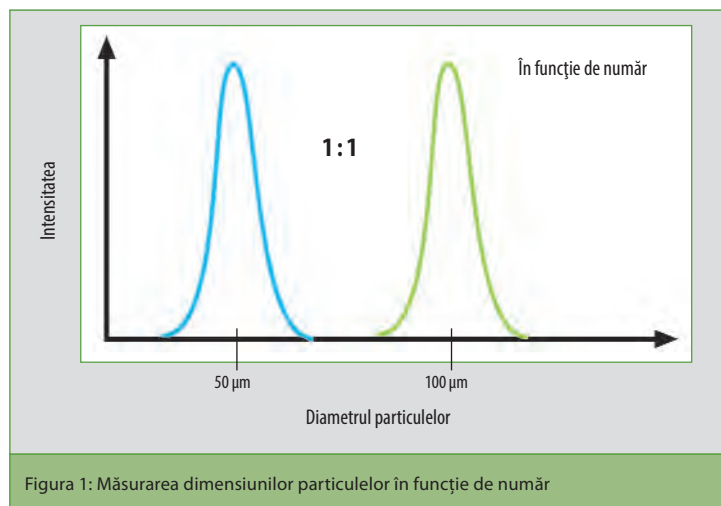


Figura 1: Măsurarea dimensiunilor particulelor în funcție de număr

Figura 2: Măsurarea dimensiunilor particulelor în funcție de volum

Shimadzu oferă o mare varietate de aparate de măsurare a distribuției dimensionale a particulelor, care sunt compatibile cu metoda difracției laser, utilizată pe scară largă și care acoperă un domeniu de măsurare între 0,5 nm și 3.000 μm. În plus, Shimadzu oferă în exclusivitate metoda brevetată a rețelei induse.

O gamă largă de accesorii permite măsurarea de probe cu concentrație mare, uscate sau cu volum mic. Expresiile „distribuția mărimii particulelor în funcție de volum” și „distribuția mărimii particulelor în funcție de număr” se folosesc adesea când se discută despre rezultate măsurărilor dimensiunilor particulelor.

Care este diferența între rezultatele determinate în funcție de număr și cele determinate în funcție de volum?

Dacă analizăm distribuția mărimii particulelor, pe axa y apare numărul sau volumul. Chiar dacă nu se menționează în mod explicit, măsurarea se realizează în funcție de volum, aceasta fiind metoda cel mai frecvent utilizată. Dar și măsurarea în funcție de număr este relativ des întâlnită.

Iată în ce constă diferența. Să presupunem că o probă de soluție

conține particule cu o rază medie de 50 μm, respectiv 100 μm. Raportul dintre aceste particule este 1:1.

În cazul rezultatelor determinate „în funcție de număr” vor apărea două picuri: un pic apare la 50 μm, iar al doilea la 100 μm. Raportul acestor picuri este 1:1.

Dacă se trece la determinarea „în funcție de volum”, raportul picurilor se modifică, devenind 1:8. Picul de la 100 μm este acum de opt ori mai mare în comparație cu picul de la 50 μm.

Explicația

În cazul rezultatelor obținute în funcție de număr, este luat în calcul numărul particulelor. În cazul unui amestec în proporție de 1:1, intensitatea liniilor nu necesită niciun fel de explicații.

În cazul rezultatelor obținute în funcție de volum, este luat în calcul volumul particulelor. Software-ul consideră că toate particulele sunt sferice și calculează volumul acestora după formula

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Dacă se utilizează particule cu raza de 50 μm și 100 μm (în proporție de 1:1 în amestec), se obțin

următoarele ecuații:

$$V = \frac{4}{3} \pi (50 \mu\text{m})^3 = 523598 \mu\text{m}^3$$

$$V = \frac{4}{3} \pi (100 \mu\text{m})^3 = 4188790 \mu\text{m}^3$$

Dacă se împarte 4188790 la 523598 se obține 8. Astfel, raportul picurilor din exemplul de mai sus, la 50 μm și 100 μm este de 1:8.

Dacă în cazul analizei unei probe necunoscute care conține particule de dimensiuni mai mari și mai mici se optează pentru analiza „în funcție de volum”, este posibil ca picul corespunzător dimensiunilor mai mici ale particulelor să nu poată fi vizualizat. În plus, dacă se folosește metoda bazată pe număr, este mult mai simplă identificarea celor mai mici particule din proba de soluție.

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 409**



Analizorul TOC în controlul calității

Un raport al unui client din industria farmaceutică

Tillotts Pharma AG, din Rheinfelden, Elveția a instalat un analizor TOC-L Shimadzu pentru controlul calității. Compania produce și comercializează produse farmaceutice, aparate medicale și de diagnostic pentru tratamente și aplicații de gastroenterologie. În numărul 6 al newsletter-ului Tillotts este prezentat modul în care este folosit analizorul TOC și impresiile utilizatorilor cu privire la acesta.

În iulie 2011, a fost instalat și validat un nou analizor TOC pentru controlul calității. Acesta este utilizat pentru măsurarea carbonului organic total (TOC) din probe lichide, solide sau gazoase. Aparatul poate fi utilizat pentru diverse aplicații, de exemplu pentru validarea curățării, pentru verificarea eficienței procedurilor de curățare și pentru analiza purității apei folosite în diverse scopuri, de exemplu apă reziduală, apă potabilă și apă pentru uz farmaceutic.

TOC este un parametru-sumă foarte important, folosit în multe monografii în toate farmacopeile. Analiza TOC este o metodă nespecifică de determinare a tuturor componentelor organice care pot fi oxidate, obținându-se dioxid de carbon (CO_2), determinarea cantitativă realizându-se în condiții de înaltă precizie prin absorbție IR. Avantajul constă în faptul că toate componentele sunt măsurate în cadrul unei singure analize, fiind captate chiar și componentele necunoscute, cum ar fi impuritățile. Alte metode, cum ar fi cromatografia (HPLC) sau spectroscopia (UV, IR) permit detectarea și cuantificarea doar a unei componente specifice, cum ar fi substanța activă (de exemplu, clorhidrat de mebeverină) sau agentul de curățare.

Există două tipuri de metode de preparare: oxidarea chimică umedă și oxidarea prin combustie catalitică. Analizoarele TOC disponibile pe piață au domenii de măsurare foarte mari, între $4\mu\text{g/l}$ și 30.000 mg/l , așa cum este cazul analizorului actual Shimadzu TOC-L_{CPH}.



Figura 1: TOC-L

Analiza este facilitată prin diluarea soluției de probă. Calibrarea metodei analitice se realizează cu ajutorul unei soluții standard cu un conținut certificat de carbon organic de 1.000 mg/l . Se realizează un test de conformitate a sistemului folosind două referințe independente (benzochinonă, zaharoză) pentru a se verifica funcționarea corespunzătoare a sistemului.

Scurtă prezentare a analizorului TOC pentru controlul calității

Model: Shimadzu TOC-L_{CPH} (a se vedea Figura 1)

Tip: analizor prin combustie

Software: conform cu standardul 21 CFR Partea 11 (FDA) – utilizarea de catalizatori cu sensibilitate normală sau ridicată; limită de detecție în domeniul ppm sau ppb*

Autosampler ASI-L: pentru eficientizarea analizei

Acidificarea/barbotarea automată a probei

Funcție de diluare automată: în

modul de funcționare a acestuia. Are un domeniu larg de măsurare, permițând efectuarea de analize foarte rapid și cu un nivel înalt de precizie. Operarea sistemului TOC (echipament și software) este facilă, putându-se lucra cu acesta într-un mod foarte eficient.

„Nu în ultimul rând, am ales Shimadzu ca partener pentru vasta sa experiență și serviciile fiabile furnizate nu doar în domeniul analizei TOC, ci și în alte domenii (IR, UV) și pentru asistența oferită în ceea ce privește aspectele tehnice, metodele de calificarea. Am încheiat un contract de servicii cu Shimadzu și pentru alte echipamente de analiză.”

cazul în care conținutul TOC este prea mare pentru măsurare directă

*ppm = părți per milion (10^{-6})

ppb = părți per miliard (10^{-9})

Concluzie

Instalarea și validarea noului analizor TOC-L_{CPH} de la Shimadzu s-au desfășurat fără impedimente. Acesta este instalat pentru validarea curățării (se desfășoară trei analize pentru validarea procedurii generale de curățare) și pentru verificarea procedurilor individuale de curățare, de exemplu după fabricarea de capsule pentru testări clinice, când se produce numai un lot de placebo și de substanță activă. În acest caz, rezultatul curățării este disponibil a doua zi, permițând luarea imediată a unei decizii cu privire la eventualitatea unei a doua curățări și evitându-se astfel întreruperea producției pe o perioadă lungă de timp. Analizorul este un echipament foarte util și, în același timp, foarte robust; după câteva teste inițiale, ne-am familiarizat cu

Cel mai bun actor într-un rol secundar

HS-20 – Noua generație de autosamplere headspace



Figura 1: Autosampler headspace HS-20 cu GC-2010 Plus

Premiile Tony, Goya sau Molière, premiile poloneze sau germane de film, premiile Academiei Americane de Film, premiile Globul de aur sau premiile César, toate au secțiuni pentru cel mai bun actor sau cea mai bună actriță într-un rol secundar, care joacă alături de actorii din rolurile principale și îi ajută să obțină performanțe maxime. Nu numai oamenii, ci și roboții, ca R2D2 sau mașinile („Herbie”) se pot distinge în roluri secundare.

Acest lucru nu este valabil numai în teatru și film, ci și în tehnologie: în domeniul aparatelor de analiză, de cele mai multe ori sistemele principale funcționează la parametri maximi atunci când lucrează în combinație cu sisteme periferice de înaltă calitate. Un nou actor pe scena analitică este autosamplerul headspace HS-20, având rol secundar în analiza GC (Figura 1).

În analiza headspace, probele sunt încălzite în fiole etanșe de 10-20 ml. În funcție de tipul de probă (matrice) substanțele volatile difuzează în faza gazoasă. Când un volum definit din faza gazoasă este extras și apoi injectat într-un gaz cromatograf, pe baza rezultatelor obținute se poate determina compoziția probei. Tehnicile headspace (HS) sunt

utilizate foarte frecvent pentru probele care nu pot fi măsurate prin gaz cromatografie fără prepararea prealabilă a probei. Ca exemple relevante în acest sens, se pot menționa urmele de componente organice în solide, de exemplu agenții de propagare a flăcării din materialele de construcții sau substanțele potențatoare de mirosuri din masele plastice sau solvenții reziduali din medicamente, dar și din apa potabilă.

Volume mari de probă pentru analiza urmelor de substanță

Marele avantaj oferit de HS este legat de volumul probei, de câțiva mililitri. În timp ce în cazul injectiei clasice de lichide se pot evapora numai câțiva microlitri de probă, în cazul analizei HS se poate folosi un volum mult mai mare de probă. În condițiile unei virtuale difuzii cantitative a substanțelor volatile din probă în faza gazoasă, la încălzire, HS permite injectarea unui volum mult mai mare de substanță, comparativ cu volumul de substanță din aceeași probă care poate fi injectat prin injectie de lichid.

Astfel, analiza headspace poate scădea substanțial limitele de detecție. Echilibrul concentrației unei componente între faza lichidă sau solidă și faza gazoasă este

influențat în mod semnificativ de temperatura de incubare și de matrice, adică de compoziția chimică a fazei lichide sau solide (Figura 2).

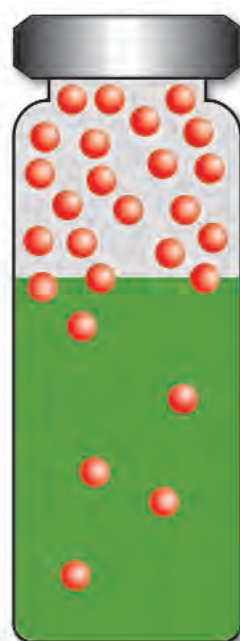


Figura 2: Echilibrul fazelor în fiola headspace

Funcția de automatizare

Un alt avantaj al HS față de extracția probei este automatizarea completă, care la autosamplerele HS moderne permite prepararea controlată a probei, la un nivel înalt de complexitate și detaliere. Având în vedere că proba gazoasă intră în contact cu diverse suprafețe în sistemul de dozare al autosamplerului, dezactivarea acestor suprafețe este esențială pentru a răspunde cerințelor legate de analiza urmelor de substanță.

Samplerul headspace HS-20 impune noi standarde în ceea ce privește îndeplinirea acestor cerințe. Proiectat sub forma unui „sistem HS cu linie de transfer”, acesta vine în completarea samplerului HS cu seringă AOC-5000 Plus. În timp ce acesta din urmă permite o selecție flexibilă a tehnicii de injectie (lichid, headspace, micro-extracție în faza solidă [SPME] și extracție în tub [ITEX]), HS-20 are o conexiune fixă la sistemul GC printr-o linie de transfer, oferind un grad mai ridicat de precizie și mai multe opțiuni de analiză headspace.

Cuptorul mare de incubare permite prepararea simultană a până la douăsprezece probe. Acesta este prevăzut cu un stativ pentru probe, cu o capacitate de 90 de probe (Figura 3), unde fiolele HS de 10 și 20 ml, cu filet sau capsate, pot fi amplasate în orice ordine. Pentru echilibrarea rapidă a fazei gazoase, fiolele sunt agitate în timpul incubării. Temperatura de incubare a cuptorului poate fi setată la până la 300 °C și menținută constantă cu ajutorul unui sistem de circulație a aerului (la fel ca într-un cuptor GC). Este posibilă setarea unui timp de incubare de până la 1.000 de minute.

Rate de recuperare și reproductibilitate excelente

Linia inertă de transfer, optimizată pentru conectarea la gaz cromatografe Shimadzu din seria GC-2010 permite transferul de substanțe cu masă moleculară mare ca și de substanțe reactive în



Figura 3: HS-20: cuptor de incubare cu sistem de circulație a aerului și stativ pentru probe

sistemul GC, cu rate de recuperare superioare și reproductibilitate excelentă (Figurile 4 și 5). Toate liniile HS-20 care intră în contact direct cu proba pot fi încălzite la până la 300 °C – linia de transfer optimizată pentru GC-2010 poate fi încălzită până la 350 °C. Acest lucru permite obținerea unei rate de recuperare de 100% în cazul testului uzual cu n-alcani, până la C24.

În plus, HS-20 impune noi standarde în domeniu, așa cum demonstrează ratele de recuperare de peste 50% pentru n-C32. O altă dovadă a lipsei de reactivitate a HS-20 este rata foarte scăzută de contaminare în cazul substanțelor reactive, de exemplu sub 0,0001% pentru 1,3-dimetil-2-imidazolidinonă (DMI) și pentru acidul acetic. HS-20 oferă funcția de „extracție headspace multiplă” (MHE) pentru detectarea efectelor matricei sau cuantificarea componentelor volatile din solide (de exemplu, mase plastice). Sunt posibile până

la 10 extracții headspace per fiolă. Componentele volatile pot fi cuantificate pe baza scăderii ariei picului de la o extracție la alta. Un aspect esențial este presurizarea constantă a fiolelor. Înainte de fiecare măsurare, fiola cu proba este presurizată la o presiune predeterminată folosind un gaz inert, acesta fiind un aspect esențial pentru obținerea de rezultate precise prin MHE. De asemenea, presurizarea constantă este un factor important pentru asigurarea unei bune reproductibilități în analiza HS convențională. Pentru presurizare, HS-20 folosește sistemul pneumatic comandat electronic al GC-2010.

Multiple versiuni pentru o selecție optimă

HS-20 este disponibil în mai multe versiuni. În afară de modelul standard, este disponibilă și versiunea „HS-20 cu capcană criogenică.” Acest model permite îmbogățirea extracțiilor multiple

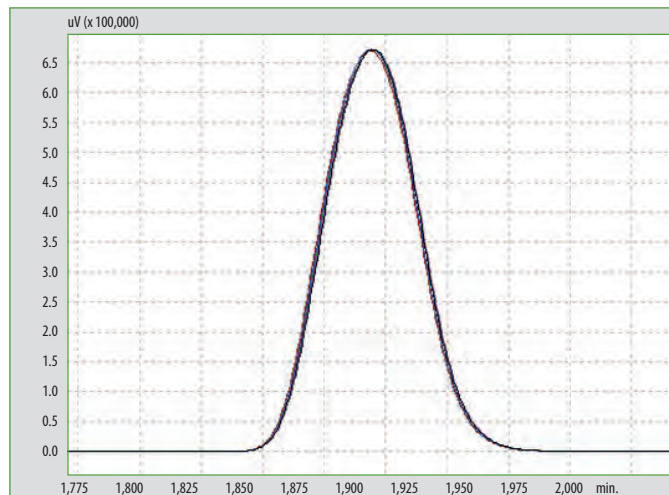


Figura 4: HS-20: reproductibilitate pentru metanol în apă

dintr-o fiolă de probă într-o capcană criogenică umplută cu un adsorbant (de exemplu, Tenax TA) pentru detecția de cantități mici de substanță, la nivel de urme. Capcana criogenică este răcită la -30 °C, cu ajutorul unui element Peltier, care permite înghețarea extracțiilor multiple obținute dintr-o fiolă de probă și transferul ulterior focalizat în coloana de separare prin încălzire rapidă.

Prin utilizarea de extracții repetate, cantitatea de probă utilizată pentru analiză poate fi semnificativ mai mare, ceea ce deschide noi posibilități, mai ales în ceea ce privește analiza urmelor de substanță.

Analiză controlată de software

Operarea HS-20 se realizează cu ușurință cu ajutorul software-ului furnizat odată cu aparatul. Ca alternativă, pot fi integrate drivere în pachetele software pentru GC (de exemplu LabSolution). În acest caz, toți parametrii metodei autosamplurului, împreună cu cei ai metodei GC, sunt stocați în fișierul de date al cromatogramei, putând fi vizualizați în orice moment. În același timp, pot fi accesate rezultatele diagnozei interne a samplerului, de exemplu atunci când se verifică dacă o fiolă și-a păstrat presiunea după presurizare sau dacă a fost închisă în mod corespunzător (Figura 6). Utilizat în combinație cu sistemele GC și GCMS de la Shimadzu, sistemul HS-20 cu capcană criogenică marchează începutul unei noi ere în analiza headspace a urmelor de substanță.

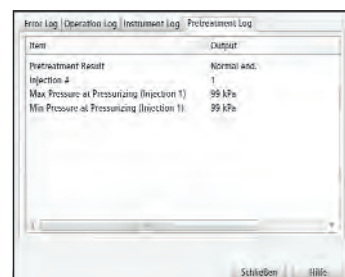


Figura 6: Rezultatele diagnozei interne a HS-20. În urma comparării „presiunii maxime” imediat după presurizare cu „presiunea minimă” după un timp setat de așteptare pentru atingerea echilibrului nu este detectată nicio diferență. Acest lucru indică faptul că fiola a fost închisă corespunzător.

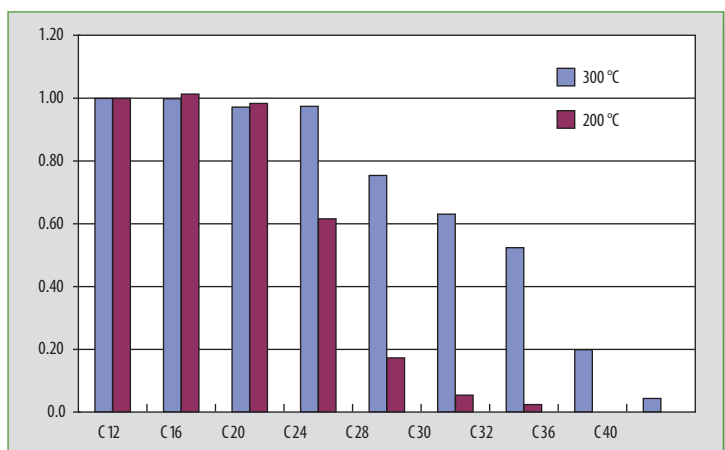


Figura 5: Ratele de recuperare ale HS-20 ca funcție a temperaturii de incubare



Atenție la buze

Analiza produselor cosmetice și farmaceutice prin spectroscopie FTIR

Produsele cosmetice și parfumurile sunt oferite sub formă de pulberi, lichide, creme și emulsii. Anumite produse și scopul în care sunt utilizate au elemente comune cu domeniul medical.

Spectroscopia în infraroșu este o metodă analitică ce permite diferențierea între substanțele cosmetice și de îngrijire și substanțele de uz medical.

Există o parte a corpului uman care necesită o îngrijire atentă – buzele. Acestea sunt foarte sensibile la acțiunea factorilor de mediu, de exemplu la expunerea la soare, la alimente sau la virusuri, cum ar fi herpesurile. Toți acești factori afectează buzele și pot cauza reacții dureroase. Obiectul acestui articol îl constituie produsele de protecție pentru buze, disponibile sub formă de creme sau balsamuri.

Îngrijire specială pentru buze

În atmosfera uscată din interior, pe timpul iernii, buzele au tendința de a se deshidrata, necesitând o

îngrijire specială. Același fenomen apare și în urma expunerii la soare, pe timp de vară sau de iarnă. În aceste condiții, existența apei într-o cremă pentru buze este nesănătoasă. Pentru protecția buzelor împotriva arsurilor solare este necesar un produs gras. Mai ales în regiunile montane acoperite cu zăpadă, efectele arsurilor sunt mai periculoase, pentru protecția buzelor fiind necesare produse conținând grăsimi în proporție mai mare și filtre UV.

Cremele pentru uz medical nu intră în această categorie. Rolul acestora este de a transporta o substanță medicamentoasă în buze pentru a împiedica sau preveni răspândirea unei boli, cum ar fi herpesul (herpes labialis).

Pentru a demonstra diferențele de bază între substanțele de uz cosmetic și cele de uz farmaceutic, au fost analizate mai multe probe de creme de buze prin spectroscopie FTIR, folosindu-se un accesoriu ATR (reflectanță totală atenuată). Pe fereastra de măsurare a unității ATR cu monoreflexie au fost aplicate

cantități mici de balsamuri și creme (2 mm în diametru). Accesoriul utilizat folosește o fereastră de diamant.

Metoda FTIR utilizată

Spectroscopia FTIR este un instrument avansat de analiză care permite măsurarea unei game largi de probe. Majoritatea probelor pot fi măsurate cu ajutorul unui accesoriu

ATR încorporat în instrument. În comparație cu alte tehnici, la folosirea ATR se elimină timpul necesar preparării probei. În majoritatea cazurilor, proba este aplicată pur și simplu pe cristalul ATR, pentru măsurare nemaifiind necesară niciun fel de preparare. În cazul de față, este utilă versiunea ATR cu cristal de diamant deoarece din cauza pH-ului ridicat al majorității cremelor, proba poate ataca cristalul convențional

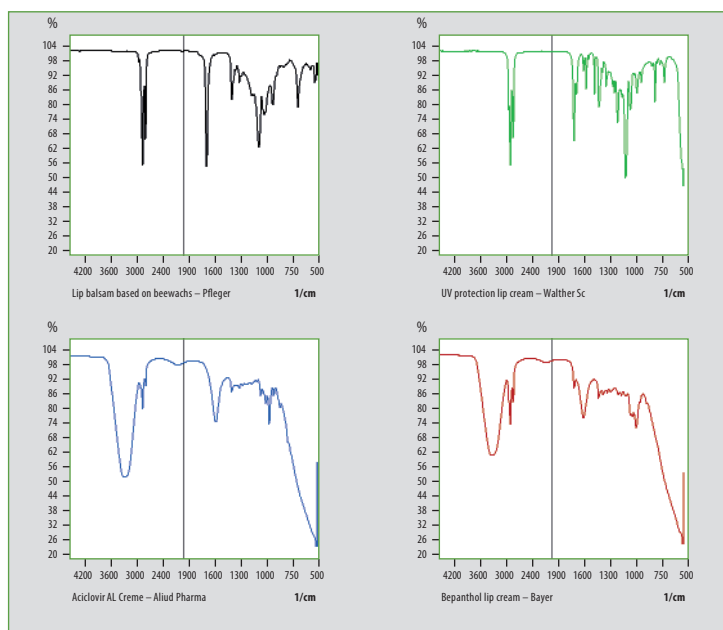


Figura 1: Patru spectre diferite de reflexie în infraroșu generate de diverse balsamuri și creme de buze: negru – balsam de buze; verde – cremă de buze cu protecție UV; albastru – un produs medical antiherpetic; roșu – cremă de buze de uz medical conținând dexpanthenol și ceramide.

de ZnSe utilizat în mod normal de accesoriul ATR.

Probele au fost aplicate direct pe fereastra de măsurare. Pentru colectarea datelor a fost utilizată rezoluția standard pe un domeniu al numărului de undă de 4.000-400 cm^{-1} , apodizare Happ-Genzel și o rezoluție de 4 cm^{-1} , acumulându-se 40 de scanări pentru obținerea unei medii a semnalului (avantajul multiplexării oferit de tehnica FTIR).

Avantajele oferite de ATR sunt rata excelentă de transfer și performanțele de excepție – în combinație cu spectrometrul FTIR Shimadzu, având o rată excepțională de transfer al luminii și un raport ridicat semnal-zgomot. Introducerea unei probe lichide sau sub formă de pulbere în accesoriu se realizează foarte simplu prin aplicarea substanței pe fereastra mică de măsurare.

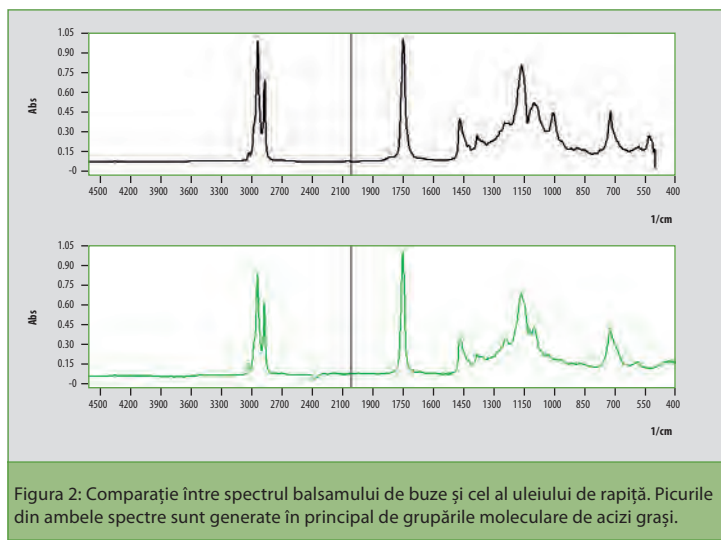


Figura 2: Comparație între spectrul balsamului de buze și cel al uleiului de rapiță. Picurile din ambele spectre sunt generate în principal de grupările moleculare de acizi grași.

bază de apă. Se pot observa semnale puternice și largi în zona structurilor –OH (semnal puternic la 3.300, semnal puternic la 1.600 și semnal

apropierea semnalului larg al apei, un semnal ascuțit în domeniul acizilor grași la 1.740 cm^{-1} indică acest lucru. Acest semnal apare și în spectrul balsamului și al cremei cu protecție UV și corespunde acizilor grași. În plus, produsul Bepanthol conține dexpanthenol și ceramide.

Concluzii

FTIR este o tehnică extrem de versatilă care oferă avantaje legate de nivelul înalt de sensibilitate și de specificitate, fiind ușor de utilizat și necesitând un timp scurt pentru efectuarea analizei. Secvența de operații efectuate între măsurare și căutarea în baza de date constă în câteva clicuri de mouse. Probele pot fi măsurate în câteva secunde prin simpla aplicare a solidelor sau lichidelor pe fereastra accesoriului ATR monocristal. Anumite probe pot fi măsurate cu un nivel superior de sensibilitate cu ajutorul unui accesoriu ATR cu multireflexie.

În urma comparării în infraroșu, spectrele celor patru produse indică un conținut de substanțe specifice cremelor și balsamurilor. Spectrele indică predominant apă și grăsimi sau substanțe de tipul cerurilor. În cazul în care conținutul de substanță medicamentoasă este mai mare de 1%, este posibilă și identificarea acesteia.

Aparate:

FTIR: IRAffinity-1
Accesoriu: DuraSampleIR, cu cristal de diamant și monoreflexie
Analiza structurii: IRAnalyze versiunea 1.3
Baze de date: Sadtler, Shimadzu

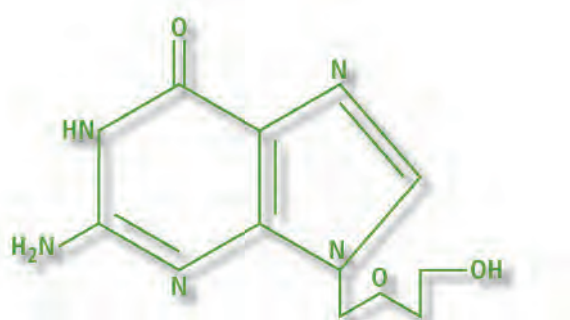


Figura 3: Structura chimică a aciclovirului: 2-amino-9-(2-hidroxi-etoximetil)-3H-purin-6-onă.

Spectrele balsamurilor și cremelor

Conform etichetei, balsamul de buze este un amestec de detergenți și ceară de albine. Conform informațiilor din baza de date, spectrul conține grăsimi, uleiuri și ceruri. Se observă un semnal tipic pentru acizii grași la 1.740 cm^{-1} .

Rujul cu protecție UV și balsamul de buze conțin conform spectrului principal grăsimi, uleiuri și ceară. Spectrul balsamului indică în infraroșu un conținut de substanță, aparent anorganică, cel mai probabil TiO_2 sau o altă sare, având în vedere culoarea albă a produsului. Agentul de albire trebuie să poată fi digerat de corpul uman sau să fie nevătămător, astfel încât pătrunderea acestuia în corp să nu ridice probleme de sănătate.

Cel de al treilea spectru are un aspect tipic pentru un produs pe

larg, mai slab în jur de 2.100 cm^{-1}). În domeniul caracteristic, se pot observa alte semnale generate de alte ingrediente aflate în amestec cu crema pe bază de apă. Nu toate semnalele sunt semnale tipice pentru acizii grași deoarece semnalul pentru acizii grași de la 1.740 cm^{-1} lipsește. În acest caz, ca bază a cremei în loc de acizii grași s-au folosit parafină și vaselină. Diverșii alcooli din această cremă generează semnale la aproximativ 1.044 și 1.082 cm^{-1} . Substanța farmaceutică aciclovir 5% (din masă) este identificată în cremă.

Semnalul de la 1.380 cm^{-1} poate fi vibrația grupării moleculare –(C-N). Alte semnale de referință pentru grupările aminice se suprapun pe semnalele apei, neputând fi vizualizate direct.

Cel de al patrulea spectru indică faptul că baza produsului farmaceutic Bepanthol nu este reprezentată numai de apă. În

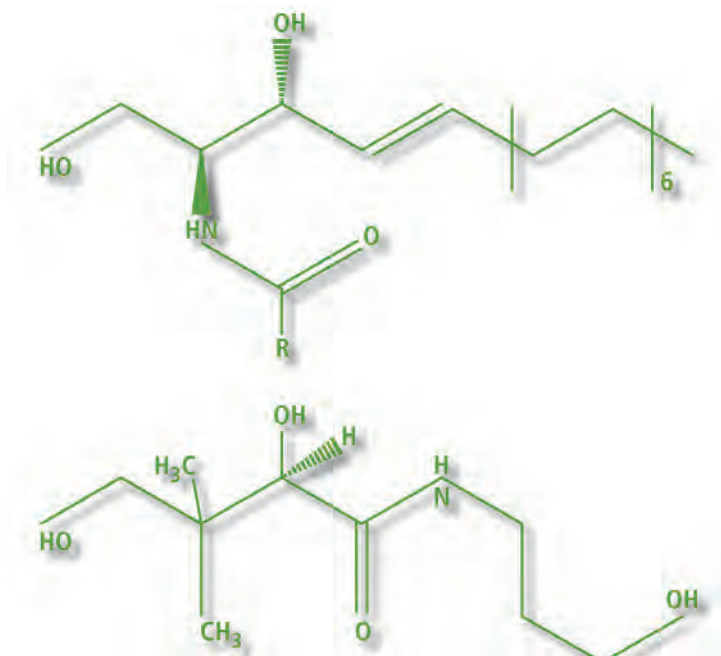


Figura 4: Structura ceramidei (sus) și a dexpanthenolului (jos); în reprezentarea ceramidei, R reprezintă un acid gras



Esterii metilici ai acizilor grași din combustibilii pentru motoarele cu reacție reprezintă un risc?

Analiza GC/MS a urmelor de esteri metilici ai acizilor grași

Dimitris Georgantas*,
Athanasios Lintas**,
Konstantinos Kraniotis**,
Panagiotis Kotsokolos**,
Manos Barmounis*

* Departamentul de aplicații al
N. Asteriadis S.A., 31 Dervenion
Str. & Poseidonos Str., 14451
Metamorfossi, Atena, Grecia
e-mail: mb@asteriadis.gr

** Motor Oil (Hellas) Corinth
Refineries S.A.

Cerințele guvernamentale actuale, din ce în ce mai mari, de pe plan internațional, cu privire la folosirea de esteri metilici ai acizilor grași (FAME) ca aditivi pentru motorină pot avea ca efect secundar contaminarea cu FAME a combustibililor folosiți în aviație pentru motoarele cu reacție, în cadrul instalațiilor de

transport pentru mai multe tipuri de combustibili, cu impact la nivelul întregului domeniu. Contaminarea combustibililor pentru aviație cu esteri metilici ai acizilor grași poate apărea ca urmare a utilizării conductelor de transport sau a rezervoarelor de stocare și livrare pentru mai multe produse.

FAME se pot fixa pe suprafața conductei prin adsorbție, contaminând astfel combustibilul care trece prin aceasta, inclusiv combustibilul pentru motoarele cu reacție (AVTUR).

Există două aspecte legate de introducerea de FAME în motorină

cu consecințe asupra combustibilului pentru motoare cu reacție:

1: FAME sunt substanțe active care au tendința de a se fixa pe suprafețele de metal sau de sticlă. Acest lucru dă naștere la noi riscuri de contaminare în cazul în care lanțurile de distribuție

Conc. nom. standard (mg/kg)	Volum WSS (μl)	Volum dodecan (μl)	Volum standard intern (μl)
100	1000	0	10
80	800	200	10
60	600	400	10
40	400	600	10
20	200	800	10
10	100	900	10
8	80	920	10
6	60	940	10
4	40	960	10
2	20	980	10
0	0	1000	10

Tabelul 1: Diluția volumetrică pentru prepararea standardelor pe domeniul 0-100 mg/kg pe baza standardului de lucru de 100 mg/kg

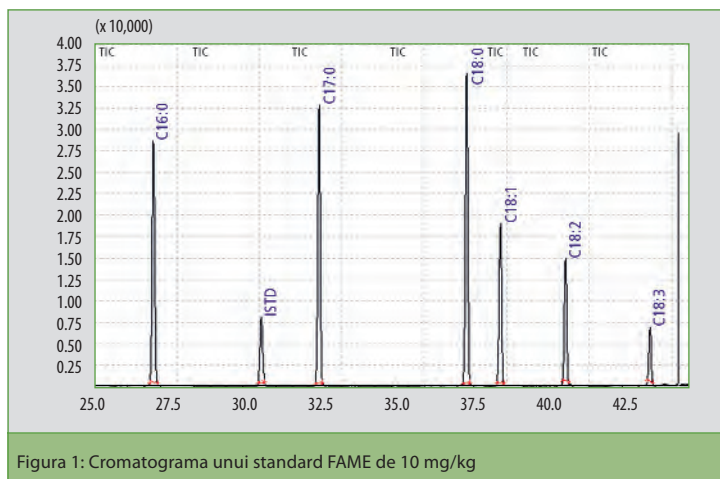


Figura 1: Cromatograma unui standard FAME de 10 mg/kg

furnizează atât combustibil pentru aviație, cât și biodiesel.

2: FAME au altă natură decât hidrocarburile. Dar, în specificațiile combustibilului pentru motoarele cu reacție se menționează în mod explicit că sunt permise numai hidrocarburile sau aditivii aprobați.

Conform specificațiilor internaționale pentru combustibilul pentru motoare cu reacție (de exemplu DEF STAN 91-91), valoarea limită admisă pentru FAME este sub 5 mg/kg (mg/kg w/w). Un nivel care depășește 5 mg/kg face ca respectivul combustibil să nu mai fie conform cu specificațiile.

Metodele actuale de determinare a conținutului de FAME din combustibilul pentru motoare cu reacție se bazează pe o coloană GC polară pentru separare și spectrometrie de masă (MS) pentru detecție. Proba analizată de AVTUR este introdusă împreună cu un standard intern în GC-MS pentru separarea compușilor FAME, polari, de matricea nepolară de hidrocarburi a combustibilului de aviație și de contaminanții minerali din motorină. Ca urmare a fondului natural al componentelor nafta de vârf din anumite probe, separarea completă nu este posibilă, fiind efectuată monitorizarea ionilor selecționați (SIM). Ionii utilizați în cadrul metodei SIM indică FAME și nu matricea de hidrocarburi a combustibilului, fiind astfel posibilă diferențierea FAME de combustibilul pentru aviație pe bază de hidrocarburi.

Experimentul

Analiza a fost efectuată folosind un aparat Shimadzu, GCMS-QP2010 SE cu injector cu splitare/

fără splitare. Standardele și probele au fost introduse prin injecție de 1,0 μ l fără splitare, folosind un autosampler AOC-20i, iar separarea cromatografică a fost realizată cu ajutorul unei coloane HP-INNOWAX de 60 m $\times$ 0,25 mm ϕ $\times$ 0,50 μ m.

În continuare sunt prezentați parametrii detaliați ai aparatului:

Condițiile experimentului

Programul temperaturii cuptorului GC

Cuptorul a fost adus inițial la temperatura de 150 °C, apoi temperatura a fost menținută timp de 5 minute.

S-a crescut temperatura cu câte 12 °C pe minut până la 200 °C, apoi temperatura a fost menținută timp de 17 minute.

S-a crescut temperatura cu câte 3 °C pe minut până la 252 °C, apoi temperatura a fost menținută timp de 6,5 minute.

Timp total: 50 minute

Injectarea probei

Injector fără splitare, temperatura 260 °C
Volumul probei 1 μ l.

Condiții MS

Temperatura sursei de ioni: 200 °C
Temperatura interfeței: 255 °C
Tensiunea detectorului: 0,83 kV

Măsurarea SIM

A se vedea Tabelul 3

Procedura

Procedura de analiză a fost derulată în conformitate cu IP 585/10. O soluție stoc standard conținând 1.000 mg/kg FAME și 1.000 mg/kg dintr-un standard intern (C17:0d33) a fost preparată în dodecan. A

fost preparat un standard de lucru conținând FAME în proporție de 100 mg/kg, apoi s-au preparat toate standardele derivate din acesta, conform Tabelului 1.

Au fost utilizate două curbe de calibrare pentru fiecare ester metilic de acid gras pe domeniile de lucru 0 mg/kg – 10 mg/kg (folosind standarde de 0, 2, 4, 6, 8, 10 mg/kg) și 0 mg/kg – 100 mg/kg (folosind standarde de 0, 20, 40, 60, 80, 100 mg/kg). Domeniul inferior se folosește pentru toți esterii metilici de acizi grași prezenți în probă într-o concentrație de sub 10 mg/kg. Domeniul de calibrare 0 mg/kg – 100 mg/kg se folosește pentru toate speciile de FAME prezente în probă într-o concentrație mai mare de 10 mg/kg. În Figura 1 este prezentată o cromatogramă a unui standard FAME de 10 mg/kg.

Coeficienții de corelație ai tuturor curbelor de calibrare au fost excelenți

după cum se poate observa în Tabelul 2 și Figura 2. Concentrația totală de FAME a fost calculată prin însumarea concentrațiilor obținute pentru cei șase esteri metilici specificați, folosindu-se domeniile de calibrare specificate.

Deoarece este injectat un volum fix de probă, densitatea probelor variază și diferă față de dodecanul utilizat pentru prepararea standardelor. Prin urmare, este necesar să se aplice un factor de corecție a densității pentru concentrațiile calculate pe baza calibrării standard, după următoarea ecuație:

Total FAME, mg/kg = (FAME măsurată, mg/kg) $\times$ (densitatea dodecanului) / (densitatea probei).

Determinarea cantitativă, ca și implementarea factorului de corecție a densității au fost efectuate automat de programul GCMS Solution. ♦

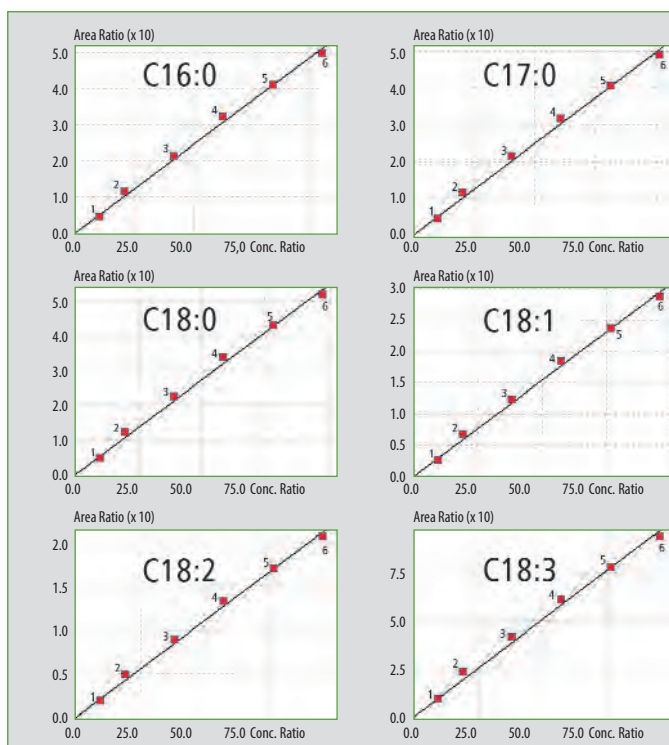


Figura 2: Curbe de calibrare pentru FAME pe domeniul 10 -100 mg/kg



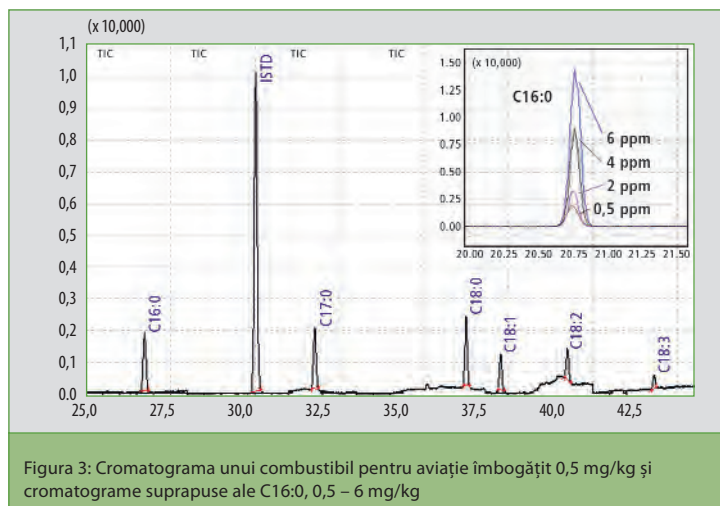


Figura 3: Cromatograma unui combustibil pentru aviație îmbogățit 0,5 mg/kg și cromatograme suprapuse ale C16:0, 0,5 – 6 mg/kg

Deși metoda stabilește o limită de detecție de 0,5 mg/kg pentru fiecare substanță (raportul semnal-zgomot de 10:1), aparatul a dovedit o sensibilitate de măsurare mult mai mare (raport semnal-zgomot 50 – 200:1 în funcție de substanță), la o tensiune joasă a detectorului (0,83 kV), după cum se poate observa în Figura 3.

Concluzii

Aparatul Shimadzu GCMS-QP2010 SE s-a dovedit o platformă excelentă pentru determinarea FAME din

combustibilii pentru motoare cu reacție folosiți în aviație, conform metodei de analiză IP 585. Metoda a pus în lumină o excelentă liniaritate atât la niveluri ridicate, cât și la niveluri scăzute de concentrație, ca și o înaltă sensibilitate, chiar și la o tensiune joasă a detectorului. Toți parametrii metodei, curbele de calibrare folosind un standard intern și factorul de corecție a densității au fost implementați cu succes în software-ul GCMS Solution, ceea ce a permis cuantificarea automată a probelor. În sfârșit, această metodă a fost implementată cu succes

FAME	R ² (0 - 10 mg/Kg)	R ² (0 - 100 mg/Kg)
C 16:0	0,993	0,997
C 17:0	0,995	0,996
C 18:0	0,997	0,996
C 18:1	0,997	0,997
C 18:2	0,998	0,997
C 18:3	0,998	0,995

Tabelul 2: Coeficienți de corelație ai curbei de calibrare

FAME de detectat	Ioni SIM utilizați pentru cuantificare
C 16:0	227, 239, 270, 271
C 17:0 (d33) Standard intern	317
C 17:0	241, 253, 284
C 18:0	255, 267, 298
C 18:1	264, 265, 296
C 18:2	262, 263, 264, 294, 295
C 18:3	236, 263, 292, 293

Tabelul 3: Măsurarea SIM

de Motor Oil (Hellas) Corinth Refineries S.A., una dintre cele mai mari companii petroliere din Grecia și, după știința noastră, singurul laborator din Grecia care folosește această metodă.

Referințe

- [1] IP 585:2010, Determination Of Fatty Acid Methyl Esters (Fame), Derived From Bio-Diesel Fuel, In Aviation Turbine Fuel – GC-MS

- With Selective Ion Monitoring/ Scan Detection Method, The Energy Institute, London, UK
- [2] JIG (Joint Inspection Group), Bulletin No 21, November 2008, www.jigonline.com
 - [3] Ministry of Defence, Defence Standard 91-91, Issue 6, April 2008, UK Defence Standardization

PRODUSE

Nou accesoriu pentru seria UV

Noile stative pentru microcelule extind gama largă de accesorii pentru spectrofotometrele din seria UV-2600/UV-2700. Performanțele ridicate ale seriei de aparate de spectroscopie UV-VIS-NIR se datorează rețelilor de difracție brevetate „LO-RAY-LIGHT”

Stative de microcelule pentru sferile integratoare

Odată cu introducerea UV-2600, a fost implementată sfera integratoare ISR-2600Plus, un element unic pentru această clasă de aparate,

care permite măsurări pe domeniul infraroșu apropiat, până la 1.400 nm. Atât pentru noua sferă integratoare, cât și pentru întreaga gamă a acestui model, este acum disponibil un nou accesoriu pentru măsurarea probelor de mici dimensiuni. Până acum, probele de mici dimensiuni

trebuiau amestecate cu sulfat de bariu (BaSO₄) în cadrul procesului de preparare a probei, lucru care nu mai este necesar datorită noilor stative pentru probe mici. Acestea sunt livrate sub formă de pachete conținând trei stative pentru diverse dimensiuni ale probelor.

În Tabelul 1 sunt prezentate dimensiunile diverselor probe. Acestea pot fi rotunde (Ø) sau pătrate (□). Lentile, filtre sau bucăți de sticlă de dimensiuni mici pot fi fixate cu ușurință în interiorul stativului, cu ajutorul elementelor glisante. Elementele glisante funcționează și ca elemente de mascare pentru măsurarea probelor

de mici dimensiuni. Stativele sunt fixate în pozițiile corespunzătoare de măsurare ale sferei integratoare, permițând atât măsurarea transmitanței, cât și a reflectanței.



Figura 1: Stativ pentru microprobe pentru probe cu un diametru intern de 10-14 mm sau pentru probe de formă rectangulară; diametrul maxim al fasciculului de lumină pentru măsurarea transmitanței este de 5 mm

Stativ probă	Dimensiune probă
Probe mari	Ø 10 - Ø 14 - □ 10 - □ 14 mm
Probe medii	Ø 6 - Ø 14 - □ 6 - □ 12,5 mm
Probe mici	Ø 3 - Ø 9 - □ 4 - □ 8 mm

Tabelul 1: Dimensiunile stativelor pentru microprobe pentru sferile integratoare Shimadzu

Defecțiuni tehnice sau „eroare umană”?

Măsurări inexacte în spectrofluorimetria de raze X



Figura 1: Spectrometrul cu fluorescență de raze X și dispersie după energie EDX-800P

În analiza elementală, metodele ICP, AAS și EDX diferă din punct de vedere al complexității de preparare a probelor, nivelul cel mai scăzut posibil de detecție a concentrațiilor, numărul de elemente care pot fi măsurate simultan și capacitatea generală de măsurare a unui element. În timp ce metodele ICP și AAS oferă limite de detecție mai bune, dacă se folosește tehnica EDX în general nu mai este necesară prepararea probei. Aceasta permite măsurarea elementelor cuprinse între carbon și uraniu sau între sodiu și uraniu din probe solide sau lichide. În funcție de element și de probă, limitele de detecție pot ajunge până la un domeniu ppm de o singură cifră.

După selectarea metodei corespunzătoare pentru tipul de analiză avut în vedere, este important să se determine precizia rezultatelor măsurării. Uneori se dă vina pe metoda analitică sau pe aparat pentru rezultatele necorespunzătoare obținute în urma măsurării sau pentru abaterile standard prea mari.

Cu toate acestea, eroarea totală de măsurare este suma mai multor

eroari individuale. Prima eroare apare adesea în timpul prelevării probei. În această etapă este important să se obțină o probă cât mai reprezentativă. În plus, proba trebuie să fie omogenă, toate elementele prezente în probă trebuind să poată fi măsurate prin metoda de măsurare aplicată. Cu toate acestea, este posibil ca proba în sine să modifice rezultatul măsurării, fie prin interacțiunea componentelor probei, fie prin interacțiunea cu metoda de măsurare. În plus, erorile de cântărire sau erorile cauzate de calibrarea incorectă modifică rezultatul final.

Eroarea aparatului este adesea factorul cel mai puțin important care contribuie la eroarea totală.

În cazul de față, un amestec ce conține potasiu/mangan a fost măcinat fin, presat sub forma unei tablete și măsurat de 20 de ori cu ajutorul aparatului Shimadzu EDX-800P. Proba nu a fost repositionată în incinta probei, excluzându-se astfel erorile cauzate de potențiala neomogenitate a probei.

S-a obținut o abatere standard a rezultatelor măsurate de 0,2%. În

acest caz, acest lucru reflectă precizia de măsurare a aparatului.

Dacă analizăm eroarea totală a unei măsurări EDX, abateri standard de 5 la 10 ori mai mari sunt realiste.

Analistul se confruntă cu obiectivul

permanent de reducere a acestor erori prin utilizarea de metode corespunzătoare de prelevare și preparare a probei. Acesta este un obiectiv la îndeplinirea căruia Shimadzu contribuie cu plăcere.

Măsurare	K (ppm)	Mn (ppm)
1	37,2	62,8
2	36,9	63,1
3	37,1	62,9
4	36,9	63,1
5	36,9	63,1
6	37,0	63,0
7	36,9	63,1
8	37,0	63,0
9	36,8	63,2
10	37,1	62,9
11	36,7	63,3
12	37,0	63,0
13	36,8	63,2
14	36,8	63,2
15	36,8	63,2
16	36,7	63,3
17	37,2	62,8
18	36,6	63,4
19	36,8	63,2
20	36,8	63,2
Media	36,9	63,1
Abateri standard	0,2	0,2

Tabelul 1: Rezultatele măsurării: amestecuri K/Mn

Structură globală – design global



Figura 1: Noul site web în conformitate cu instrucțiunile privind designul global

„Excellence in Science” (Exelență în știință) este promisiunea Shimadzu către clienții săi din întreaga lume. Cu structura sa organizațională puternic interconectată la nivel intercontinental, Shimadzu răspunde

atât cerințelor companiilor active la nivel internațional, cât și ale firmelor mici sau marilor corporații.

Într-o epocă a relațiilor comerciale globale, pentru a ajunge la

potențialii clienți și la piețe într-un mod axat pe recunoașterea brandului, Shimadzu a dezvoltat un nou concept de design global pentru toate canalele sale de comunicare – publicitate, broșuri, materiale transmise prin poșta etc. Site-ul web al Shimadzu, ca și publicația „Shimadzu News” folosesc, la rândul lor, acest concept de design.

Site-ul web al Shimadzu Europe

Noua prezență web a fost implementată pentru unitățile europene „Analiză” și „Tehnică medicală”. Culoarea albă,

este designul copertii care conține o imagine de mari dimensiuni legată de subiectele abordate în numărul respectiv. Designul paginilor interioare este minimalist și a fost optimizat pentru a permite lecturarea facilă și parcurgerea simplă a textului de către cititor.

În cele trei ediții anuale, articolele publicate în Shimadzu News prezintă noile aplicații, produse și progrese din domeniul aparaturii analitice și analizei fizico-chimice. Shimadzu News este disponibilă și ca iOS App și Web App.



Figura 2: Prima ediție cu noul design

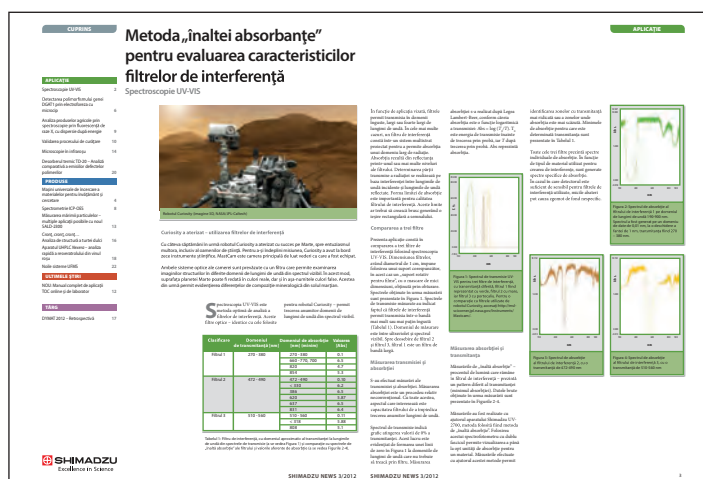


Figura 3: Noul design al interiorului Shimadzu News, clar și bine structurat

structurarea clară și ușor de urmărit și imaginile de mari dimensiuni sunt elementele caracteristice ale noii identități vizuale. În acest mod, brandul Shimadzu, ca și mărcile produselor pot fi percepute în mod clar. În scurt timp vor fi lansate și site-urile web individuale ale filialelor europene.

Shimadzu News

„Vremurile se schimbă” și la fel face și Shimadzu News. De la prima sa ediție, această publicație tipărită și-a adaptat și actualizat periodic conținutul și aspectul. Pentru ultima schimbare de look a fost folosit noul concept de design global.

De fapt, prima ediție realizată în noua prezentare a fost publicată la sfârșitul anului 2012. Una din modificările cele mai evidente



Shimadzu News
iOS App



Shimadzu News
Web App