

Ceremonia de deschidere a laboratorului cu lovituri de ciocan

„Exelență în știință” în peste 1.500 m²:
Bun venit în Shimadzu Laboratory World

Premieră mondială: HPV-X

Noua cameră video de mare viteză Hyper Vision
HPV-X – 10 milioane de cadre pe secundă!

Este vina grădinarului...

Anchetă și prelevare de probe folosind
sistemul LCMS-8040 triplu cuadropol



APLICAȚIE

Ravagiile timpului – Analiza îmbătrânirii unei pungi de polimer prin spectroscopie IR 2

Este vina grădinarului... Anchetă juridică folosind sistemul LCMS-8040 triplu cuadrupol 6

Să vorbim despre carne - Determinarea TOC pentru acidul fosforic din industria alimentară 7

Cum să păstrezi vederea clară - Asigurarea calității prin aplicarea spectroscopiei pentru soluțiile de curățare a ochilor 12

Redefinirea nișelor spectrometrice - Citirea de absorbantă ridicată în analiza UV a terț-butil-catecholului (TBC) 16

ULTIMELE ȘTIRI

Mirosuri neplăcute de mușgai ale fructelor și legumelor? - Determinarea tricloroanisolului și tribromoanisolului 14

Ceremonia de deschidere a laboratorului cu lovituri de ciocan - „Excelență în știință” pe 1.500 m²: **Premiere europene și mondiale** 20

PRODUSE

Analiza urmelor prin tehnologia cu plasmă - **Premieră mondială** – Noul concept de detector: Detectorul BID 4

Un sportiv de înaltă performanță - IRTracer-100 pentru aplicații de înaltă sensibilitate, înaltă rezoluție și mare viteză 5

Progrese cruciale - **Premieră mondială** – Noul detector HPLC cu arie de fotodiode SPD-M30A 8

Iarna lungă poluează apele reziduale ale aeroporturilor - Monitorizarea eficientă prin determinarea TOC online 10

Instrument nou pentru produse de sănătate și cosmetice - Software-ul SPFCalculator pentru echipamentele Shimadzu UV-VIS 17

Unde de șoc - **Premieră mondială** - Noua cameră video de mare viteză Hyper Vision HPV-X 18

De la moale la dur - Noul microdurimetru HMV-G 19

Ravagiile timpului

Analiza îmbătrânirii unei pungi de polimer prin spectroscopie IR



Timp de 15 ani, a învelit cu modestie diverse obiecte din casă. A fost însă pusă la un loc cu soare, în dreptul unei ferestre. Deodată, punga de plastic s-a transformat în praf. Mai întâi s-a rupt în bucăți mici pe care dacă le atingeai se dezintegrau. Punga a trecut într-o dimensiune „fractală”.

Ce s-a întâmplat?

Radiația solară a generat oxidarea polimerului, un aspect la care literatura de specialitate face frecvent referire. Pentru a verifica

acest lucru, fragmente din punga de plastic îmbătrânit au fost supuse unei analize nedistructive prin spectroscopie în infraroșu (IR) și prin tehnica de măsurare ATR (Figura 1). În cazul de față, s-a folosit o unitate ATR cu element optic de diamant. Deoarece oxidarea este un fenomen de suprafață, metoda ATR este foarte recomandată. În funcție de numărul de undă, elementul optic și fereastră, adâncimea de penetrare în suprafață este de aproximativ 2 μm (la 1.000 cm⁻¹).



Figura 1: Pansonul de presiune al DuraSAMPLIR apasă o bucată din punga de plastic dezintegrată pe prisma de diamant

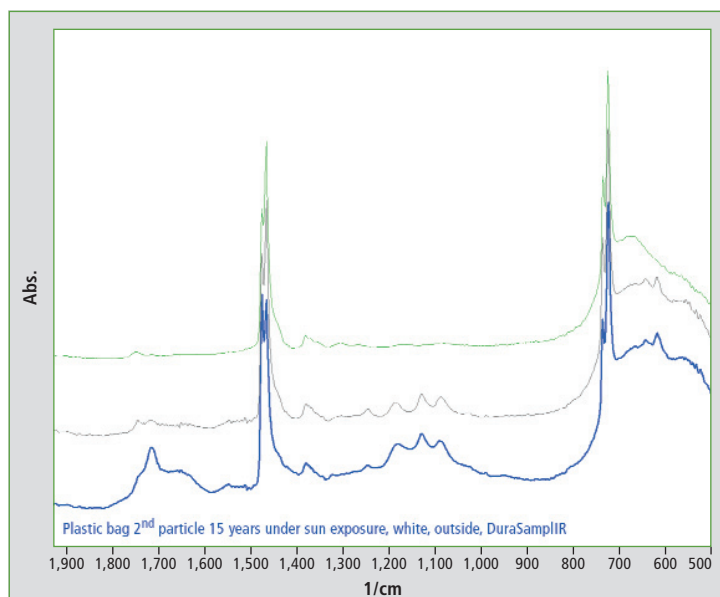


Figura 2: Spectrele în infraroșu ale probelor de polietilenă. Linia verde reprezintă polietilena nouă, iar linia gri (suprafața interioară) și albastră (suprafața exterioară) reprezintă materialul îmbătrânit.

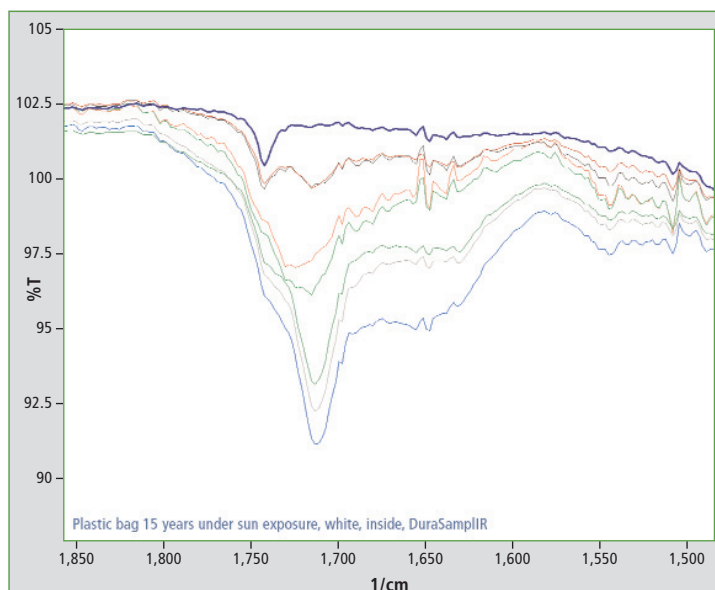


Figura 3: Reprezentarea a opt spectre în infraroșu provenind de la patru probe. Spectrele în culori de la albastru închis la roșu strălucitor reprezintă suprafața internă, iar spectrele în culori de la verde la albastru reprezintă suprafața exterioară.

Teorie

În timpul oxidării polietilenei, se formează grupările hidroxil, carbonil și vinil din catena lungă $[-CH_2-CH_2-]_n$. Catena de polimer se scurtează și devine mai casantă, ceea ce duce la dezintegrarea materialului, după o conversie suficientă sau după ce oxidarea avansează.

Polietilena generează în mod inerent un spectru în infraroșu, cu foarte puține benzi de frecvență. Cele trei domenii de frecvență semnificative lasă loc pentru ferestre IR, una dintre acestea aflându-se în așa-numita regiune a „amprentei”. Din acest motiv, polietilena este utilizată și ca substanță purtătoare pentru alte substanțe cu viscozitate mare (de exemplu, uleiuri) pentru măsurarea spectrelor acestora în infraroșu.

După cum am arătat mai sus, polietilena are un spectru IR simplu. Spectrul polietilenei devine mai „interesant” în momentul în care se folosesc agenți de agregare în vederea obținerii unor anumite proprietăți finale ale polietilenei. În acest caz, benzile de frecvență măresc absorbția în fereastra IR. În timpul oxidării polietilenei, se formează derivații ai acidului carboxilic, vibrațiile CO fiind foarte active în infraroșu. Chiar și la utilizarea de cantități mici, se obține o absorbție puternică în spectrul IR la $1.700-1.750\text{ cm}^{-1}$.

Măsurări

Pentru a genera un spectru de referință, s-a folosit o pungă de plastic albă din comerț, fără imprimeuri, confecționată din polietilenă (PE). Aceasta reprezintă polietilena nouă la timpul definit ca „timpul zero”. Spectrul nu conține vibrații CO provenind de la gruparea de acizi carboxilici.

S-a analizat atât suprafața internă, cât și suprafața exterioară a probelor provenind din pungă de plastic (Figura 2). Probele au fost prelevate din părțile de culoare albă ale pungii care au fost expuse la soare. Astfel, a fost posibil să se compare materialul îmbătrânit cu materialul nou, fără ca rezultatele să fie influențate de imprimeurile în culori și de prezența unor straturi de polietilenă conținând alte substanțe.

În Figura 2 sunt prezentate spectrele în infraroșu pentru comparație între materialul nou și materialul îmbătrânit. În regiunea amprente (1.000 – 1.400 cm^{-1}), probele diferă fundamental între ele din cauza amestecurilor sau agenților de umplere. Frecvențele de vibrație în infraroșu ale policarbonatului și acrilatului nu corespund structurii de triplet în domeniul 1.200 – 1.050 cm^{-1} .

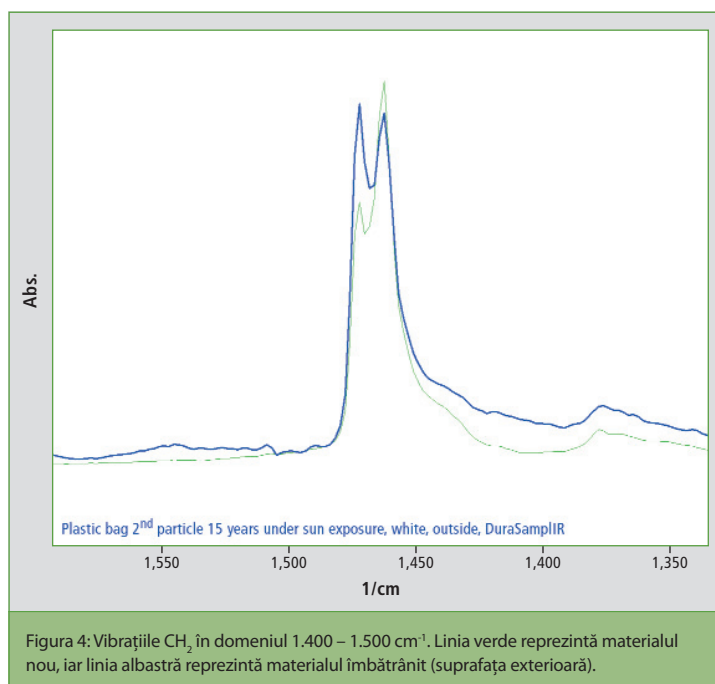


Figura 4: Vibrațiile CH_2 în domeniul $1.400 - 1.500\text{ cm}^{-1}$. Linia verde reprezintă materialul nou, iar linia albastră reprezintă materialul îmbătrânit (suprafața exterioară).

Ar fi necesare clarificări detaliate cu privire la care din vibrațiile din regiunea de amprentă sunt cauzate de procesul de îmbătrânire. Vibrațiile acidului carboxilic reprezintă un domeniu simplu de detecție a îmbătrânirii. În plus, se poate realiza comparația cu materialul îmbătrânit – suprafața internă și exterioară. Semnalul de la 1.710 cm^{-1} este clar identificabil, provenind de la gruparea de acid carboxilic. Prezența acestei vibrații indică procesul de îmbătrânire.

Analiza urmelor prin tehnologia cu plasmă

Premieră mondială – Noul concept de detector: Detectorul BID

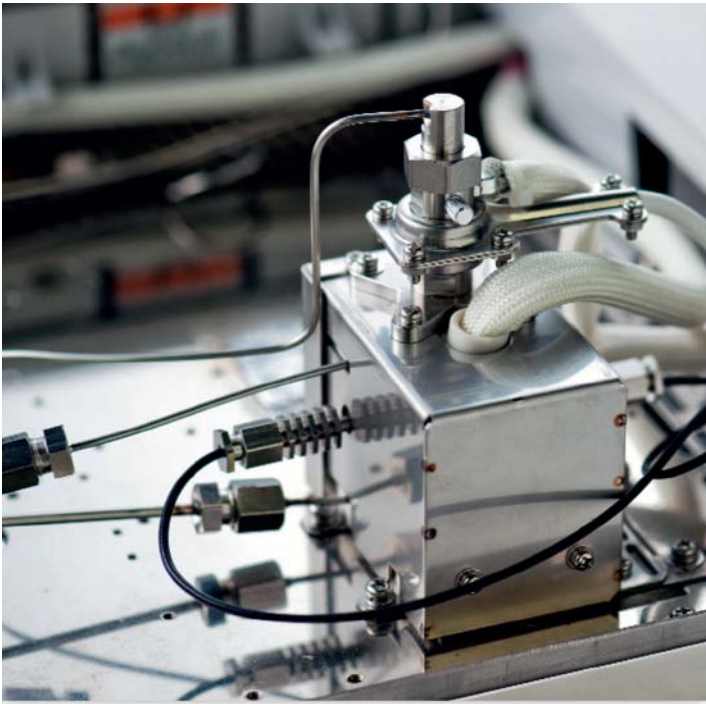


Figura 1: Detectorul BID (Barrier Ionization Discharge Detector)

Necesitatea unui detector universal robust, ușor de utilizat și sensibil pentru gascromatografie există deja de multă vreme. Detectorul FID cu ionizare în flacără este preferat datorită caracteristicilor sale de excepție, care combină stabilitatea pe termen lung și sensibilitatea. Din păcate, spectrul său de detecție nu include gazele permanente, precum azotul, dioxidul de carbon etc. Detectorul TCD de conductibilitate termică este un detector universal și robust, care poate detecta toate componentele. Cu toate acestea, nu

este suficient de sensibil pentru a răspunde cerințelor actuale. Familia de detectori HID cu ionizare în heliu oferă o soluție. Acești detectori sunt foarte sensibili, deși necesită o anumită finețe de manipulare, fiind necesar să se facă anumite compromisuri în ceea ce privește stabilitatea acestora pe termen lung.

Noul concept de detector BID

Prin detectorul BID, Shimadzu lansează un nou concept în domeniul tehnologiei cu ionizare în

Gazul de descărcare (helium ultrapur) utilizat în acest scop este introdus în capătul detectorului. Electrozii dispuși în jumătatea superioară (a se vedea Figura 3) aduc heliul în stare de excitație și creează o plasmă rece de heliu.

Un tub subțire din sticlă de cuarț servește drept barieră dielectrică între electrozi și plasma de heliu. Astfel, electrozii nu intră în contact direct cu plasma de heliu și nu sunt contaminați sau afectați de plasmă. Aceasta este una din rațiunile stabilității pe termen lung a detectorului BID. Testele efectuate au pus în evidență faptul că sensibilitatea relativă se modifică foarte puțin, chiar și după 3.000 de ore de operare. Numai în primele săptămâni de operare sensibilitatea detectorului crește într-o anumită măsură (a se vedea Figura 4).

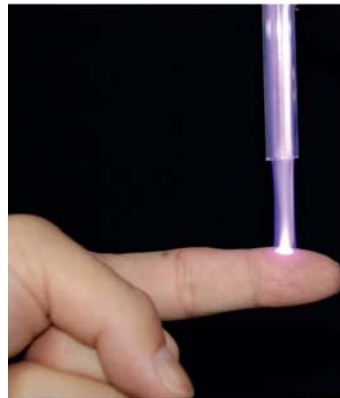


Figura 2: Tehnologia cu plasmă a BID

helium (Figura 1). La fel ca în cazul majorității detectorilor HID, se generează o plasmă de heliu prin excitarea electrică a atomilor de heliu (Figura 2).

În principiu, detectorul BID poate fi împărțit în două zone (Figura 3). Plasma este generată în zona superioară, ionizarea și detecția componentelor separate cromatografic având loc în zona inferioară. Ionizarea componentelor nu are loc prin

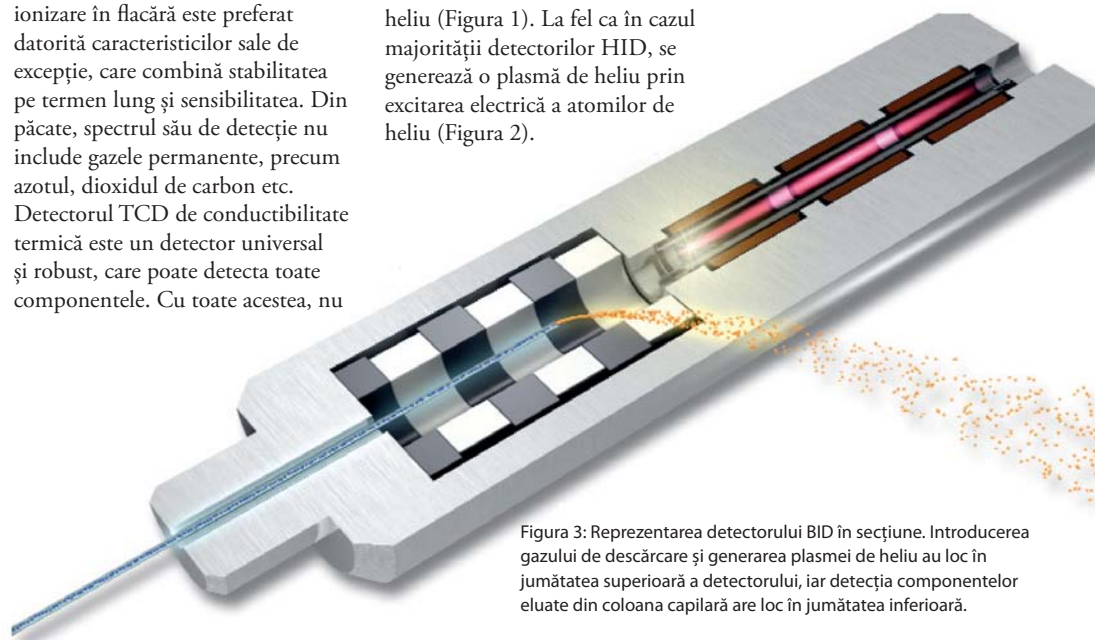


Figura 3: Reprezentarea detectorului BID în secțiune. Introducerea gazului de descărcare și generarea plasmei de heliu au loc în jumătatea superioară a detectorului, iar detecția componentelor eluate din coloana capilară are loc în jumătatea inferioară.

coliziunea cu atomii de heliu excitați, ci prin intermediul luminii emise de plasma de heliu. Energia de ionizare a luminii este de 17,7 eV, detectorul BID având capacitatea de a detecta toate componentele organice și anorganice la un nivel scăzut al energiei de ionizare. Nu se pot detecta doar heliul și neonul.

Limite de detecție îmbunătățite

Pentru detectarea componentelor s-au dezvoltat electrozi speciali din „aliaj de safir-cobalt”. Limitele de detecție ale detectorului BID sunt de 50-100 de ori mai bune decât ale detectorului TCD și, în funcție de compus, de 1,5-5 ori mai bune decât în cazul detectorului FID. Cu cinci ordine de mărime, domeniul dinamic al detectorului BID este egal cu cel al TCD și doar puțin mai mic decât domeniul dinamic al FID.

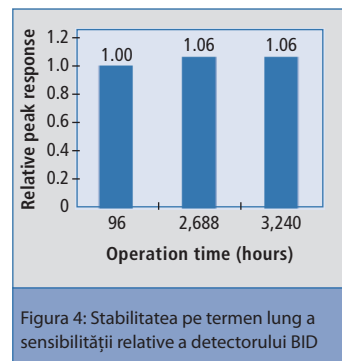
Deși are o înaltă sensibilitate, detectorul BID prezintă o toleranță mare la concentrații ridicate. Din acest motiv, la fel ca și detectorul TCD, poate fi utilizat pentru analiza de probe lichide. Semnalul provenind de la solventul utilizat pentru probă nu trebuie diminuat prin tehnici de tip „heart-cut”. Deși detectorul este supraîncărcat cu solvent, nu necesită mai mult timp decât un detector FID pentru a reveni la nivelul liniei de bază. Aceasta este o altă caracteristică importantă a noii tehnologii cu plasmă.

Detectorul BID umple un gol în domeniul aplicațiilor

Combinând stabilitatea pe termen lung cu înalta sensibilitate, detectorul BID umple un gol între detectorul TCD, mai puțin sensibil și detectorul PDHID cu ionizare în heliu și

descărcare în pulsuri, caracterizat de o înaltă sensibilitate, dar dificil de operat.

Înalta sensibilitate, în combinație cu o bună toleranță la supraîncărcare recomandă detectorul BID ca un posibil înlocuitor al detectorului FID. Mai ales în cazul compușilor organici care conțin heteroatomi (de exemplu, alcoolii cu catenă scurtă, aldehide și cetone), cu ajutorul detectorului BID s-au realizat măsurări mult mai sensibile comparativ cu detectorul FID. Prin urmare, detectorul BID nu numai că umple un gol, ci și oferă noi perspective în domeniul multor aplicații pentru care în prezent se folosesc mai mulți detectori (de exemplu, analizoarele de gaze cu efect de seră).



Un sportiv de înaltă performanță

IRTracer-100 pentru aplicații de înaltă sensibilitate, înaltă rezoluție și mare viteză

Noul IRTracer-100 este un sistem FTIR pentru domeniul MIR, de înaltă performanță, oferind cel mai înalt nivel de sensibilitate din clasa sa (raport semnal/zgomot de 60.000:1), înaltă rezoluție (0,25 cm⁻¹) și o mare viteză de măsurare (20 de spectre pe secundă în modul de scanare rapidă). Înalta performanță a aparatului se reflectă în analiza complexă FTIR, precum măsurarea de înaltă sensibilitate a microcontaminanților, în măsurările de detecție a reacțiilor chimice rapide sau în măsurarea de precizie a semiconductorilor sau a altor materiale.

Pentru garantarea unei înalte performanțe, în condiții de maximă stabilitate, este prevăzut cu un interferometru cu aliniere dinamică avansată, cu un dezumidificator încorporat și cu o funcție de monitorizare a aparatului.



Figura 1: Spectrofotometrul în infraroșu cu transformata Fourier IRTracer-100

Configurare personalizată a sistemului

Sistemul IRTracer-100 este extrem de flexibil, fiind prevăzut cu o gamă largă de accesorii și de opțiuni software ușor de utilizat, care înțunesc cerințele fiecărei aplicații specifice. Se pot efectua măsurări atât în domeniul infraroșu apropiat, cât și

în cel îndepărtat. Compartimentul probei, de mari dimensiuni permite setarea facilă a accesoriilor, inclusiv autodetecția.

Aparatul are specificații de vârf, atât la nivel hardware, cât și software. Prin utilizarea IRTracer-100 în combinație cu noua familie software LabSolutions IR, care a fost dezvoltată concomitent

cu IRTracer-100, funcțiile de înaltă performanță ale aparatului sunt ușor de utilizat la nivel maxim în domenii complexe de aplicații.

Software-ul LabSolutions IR include în mod standard funcții de procesare a datelor, cum ar fi corecții avansate ATR și conversia Kubelka-Munk, funcții cantitative, cum ar fi metoda curbei de calibrare multipunct și metoda CLS, ca și funcții de căutare a spectrelor. De asemenea, sunt disponibile aplicații software suplimentare pentru lărgirea domeniului de aplicație, cu funcții de timp, cuantificare PLS, mapare, programare macro de înalt nivel și multe altele. Pentru identificarea precisă a probelor necunoscute, software-ul LabSolutions IR include o bibliotecă de 12.000 de spectre.

Este vina grădinarului...

Anchetă juridică folosind sistemul LCMS-8040 triplu cuadrupol



oferă posibilități excelente. Această tehnică este superioară altor metode din perspectiva selectivității, datorită modului „monitorizare a reacțiilor multiple” (MRM). Compusul de bază dorit este selectat în primul cuadrupol (Q1) și fragmentat în celula de coliziune (Q2), în timp ce unul sau mai multe fragmente specifice sunt selectate cu ajutorul celui de-al treilea cuadrupol (Q3). Se poate determina o gamă largă de analiți utilizând o singură metodă de analiză, chiar și fără o preparare complexă a probei. Figura 1 indică o reprezentare schematică a sistemului LCMS-8040 triplu cuadrupol.

Dezvoltarea metodei de detecție a fost rapid integrată în instruirea curentă a utilizatorilor privind LCMS-8040 triplu cuadrupol MS și software-ul LabSolution corespunzător.

Optimizarea complet automatizată MRM a fost efectuată cu o diluție a substanței recuperate din recipientul de pesticid suspect.

A fost adăugată rapid o metodă HPLC, însă optimizarea condițiilor cromatografice a fost omisă în mare parte din cauza puținului timp

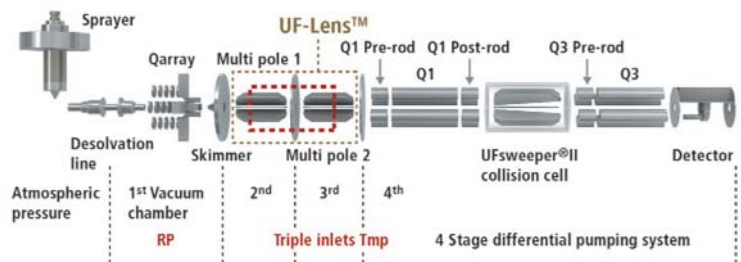


Figura 1: Reprezentare schematică a LCMS-8040 triplu cuadrupol

disponibil. Momentul palpitant al detectării substanței toxice în solul plantelor a sosit destul de repede.

Abordarea

Peste o cantitate de 25 g de sol contaminat s-au adăugat 50 ml de apă ultrapură. Apoi s-a efectuat o

filtrare. De asemenea, a fost extrasă o probă de sol necontaminat ca etalon. Oare această metodă rapidă și directă ar fi suficientă pentru condamnarea făptașului? Da!

În toate cele cinci probe de sol cercetate, substanța toxică a putut fi determinată fără echivoc (Figura 2 –

Multe plante mediteraneene valoroase hibernează pe durata anotimpului rece în sere, unde sunt udate și fertilizate periodic, pentru a-și recăpăta splendoarea în vara următoare. Dar la o seră din St. Gallen, Elveția, plantele au fost victimele unui destin fatal. Acestea au fost otrăvite cu o substanță necunoscută. Forțele de poliție ale cantonului au fost chemate să investigheze.

A fost găsit rapid un suspect. Însă cum putea fi dovedit că plantele fuseseră într-adevăr otrăvite? Această sarcină a revenit serviciului criminalistic al poliției cantonale din St. Gallen.

Ori de câte ori este posibil, sunt utilizate două metode separate de analiză pentru obținerea de dovezi fizice. Personalul serviciului criminalistic trebuia să stabilească cele mai potrivite metode, care să fie acceptabile în cazul unui proces.

Indicii oferite de LCMS/MS

O opțiune a fost reprezentată de spectrometrul de masă LCMS-8040 triplu cuadrupol, nou instalat, de la Shimadzu. Utilizarea cromatografiei de lichide cuplate cu spectrometria de masă în tandem (LCMS/MS)

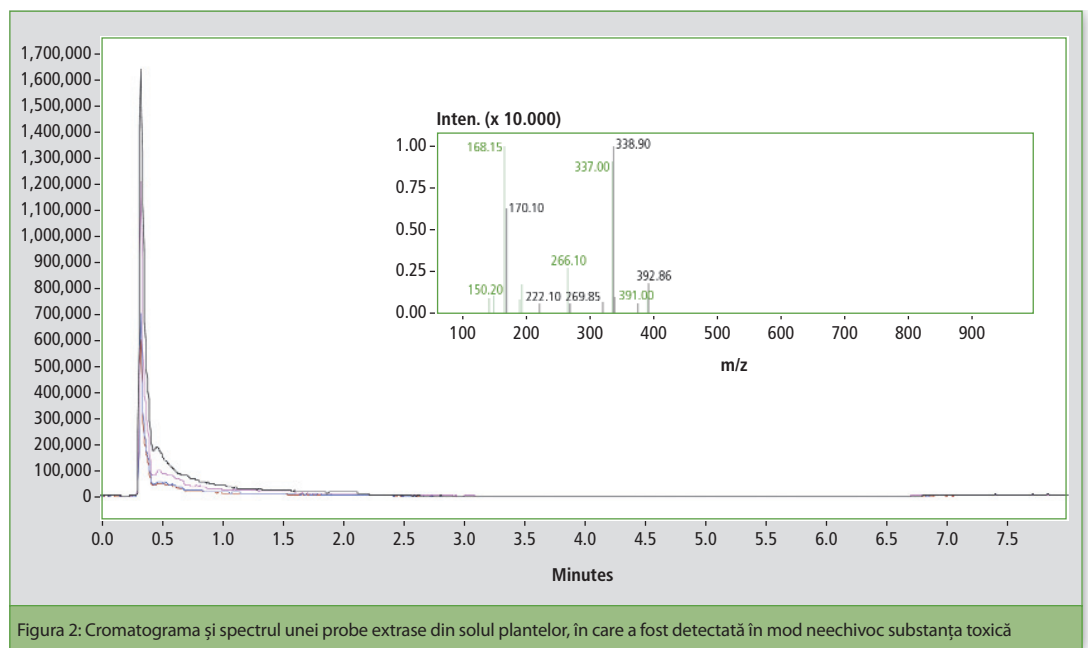


Figura 2: Cromatograma și spectrul unei probe extrase din solul plantelor, în care a fost detectată în mod neechivoc substanța toxică

Să vorbim despre carne

Determinarea TOC pentru acidul fosforic din industria alimentară

cromatograma și spectrul solului extras). 1 μl din soluția filtrată a fost injectat în LCMS-8040, care a fost cuplat la sistemul UHPLC X2 Nexera. Pe lângă tranzițiile MRM optimizate, metoda a inclus o scanare completă a unui domeniu de masă specificat, atât în modul de ionizare pozitivă, cât și în modul de ionizare negativă. Acest lucru se poate realiza fără pierderea sensibilității datorită parametrilor excelenți de viteză ai LCMS-8040. Având un interval de schimbare a polarității de doar 15 ms, acest sistem este unul dintre cele mai rapide de pe piață și oferă o viteză de scanare de 15.000 u/s și timpi de așteptare de 1 ms.

A doua metodă de detecție

DART-TOF-MS (DART: analiză directă în timp real, TOF: timp de zbor) a fost selectată drept cea de-a doua metodă de detecție (sistem provenit de la un alt furnizor). DART este o sursă de ionizare care ionizează instantaneu gazele, lichidele și solidele la presiunea ambiantă. DART nu necesită niciun fel de preparare a probei, ceea ce înseamnă că substanțele solide și lichide pot fi analizate folosind spectrometria de masă în starea lor naturală. Ionizarea se produce direct pe suprafața probei. Procesul implică o interacțiune între molecula analitului și atomii excitați electronic sau moleculele excitate vibronic.

O sursă de ionizare DART poate fi conectată la spectrometrul de masă LCMS-2020 unic cuadrupol de la Shimadzu, precum și la spectrometrele de masă Shimadzu LCMS-8030 și LCMS-8040 triplu cuadrupol.

Știința a dovedit... grădinarul este cel care a ucis plantele.

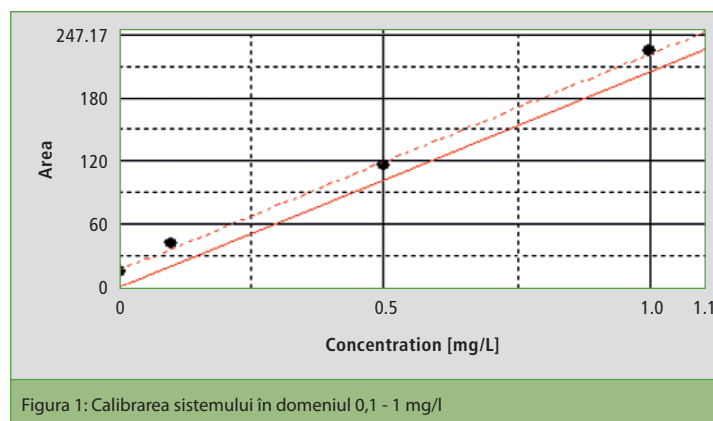


Figura 1: Calibrarea sistemului în domeniul 0,1 - 1 mg/l

Acidul fosforic este unul dintre cei mai utilizați acizi anorganici în aplicații industriale. Acesta este utilizat ca materie primă la fabricarea îngrășămintelor cu fosfați, precum și la producerea agenților de dedurizare a apei ca aditivii din detergenți.

Acidul fosforic este utilizat, de asemenea, în industria alimentară – ca agent de acidifiere și conservant, în băuturi sau ca antioxidant, în carne și produse din carne. În special pentru aceste tipuri de aplicații, este important să se aplice acizi puri, fără substanțe străine. În cadrul proceselor de fabricare și prelucrare a acizilor fosforici, se utilizează din ce în ce mai des parametrul TOC (carbon organic total) pentru controlul calității. Acest parametru măsoară contaminarea acizilor fosforici cu componente organice.

Oxidare UV pe cale umedă la 80°C

Determinarea conținutului de TOC în acidul fosforic se realizează prin intermediul oxidării umede cu radiații UV, folosind sistemul TOC-V_{WP} de la Shimadzu. Tehnologia pe care se bazează acesta este reprezentată de o oxidare puternică prin aplicarea unei combinații de persulfat de sodiu și oxidare UV

la 80°C. Astfel, toți compușii de carbon dizolvați sunt transformați în CO₂.

În prezența ionilor de persulfat și a iluminării cu UV, se formează radicali OH, care au un efect puternic de oxidare și transformă compușii organici în dioxid de carbon. Un gaz purtător transportă dioxidul de carbon format la detectorul NDIR. Prepararea automată a reactivilor împiedică orice contaminare a soluțiilor reactive și minimizează valoarea blank a aparatului.

Calibrarea sistemului a fost efectuată pentru două domenii diferite. Calibrarea indicată aici este pentru domeniul 0,1 - 1 mg/l. Determinarea TOC în acidul fosforic a fost realizată utilizând metoda NPOC. Înainte de determinarea TOC, probele neutre sau alcaline sunt acidificate în vederea descompunerii tuturor carbonaților și bicarbonaților anorganici. Această etapă poate fi omisă în cazul acidului fosforic.

Concentrația acidului fosforic nu joacă un rol semnificativ în determinarea TOC; aceasta este necesară doar pentru a verifica dacă acidul nu este prea vâcos. Soluția de acid fosforic 85% a fost așadar diluată cu apă în raportul 1:5. Soluția de acid 17% obținută a fost introdusă în aparat folosind un autosampler OCT-1. Pentru fiecare analiză a fost injectată o cantitate de 3.000 μl din acid. Pentru soluția de acid fosforic 17% măsurată în acest mod a fost găsită o concentrație TOC de 0,61 mg/l. Deviația standard relativă pentru trei injecții a fost de 1,8%.

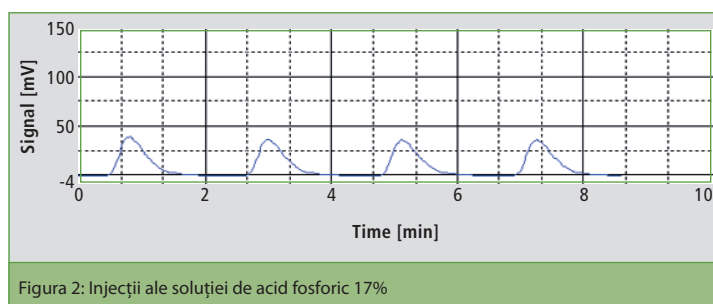


Figura 2: Injecții ale soluției de acid fosforic 17%

Progrese cruciale

Premieră mondială – Noul detector HPLC cu arie de fotodiode SPD-M30A



Figura 1: Amintiri din anii '80: Detectorul cu arie de fotodiode de primă generație HPLC SPD-M1A



Figura 2: Noul SPD-M30A

Cu lansarea detectorului SPD-M30A, seria UHPLC Nexera adaugă un nou membru în familie. La fel ca detectoarele cu arie de fotodiode Shimadzu anterioare (Figura 1), noul detector (Figura 2) este cu un pas înaintea cerințelor

de comune, detectoarele trebuie să ofere viteze foarte bune de achiziție a datelor. În același timp, separările ultrarapide nu trebuie să sufere de scăderi ale sensibilității.

detector SPD-M30A. Unitatea optică avansată, componentele electronice de ultimă oră și celula de analiză sunt, de asemenea, piese foarte importante.

În vederea obținerii de date relevante, aparatele trebuie să ofere o rezoluție spectrală ridicată. Combinată cu o sensibilitate ridicată, rezoluția spectrală ridicată este optimă și reprezintă unul din avantajele noului

Lungimea drumului optic și volumul celulei de analiză

Pentru a îndeplini exigențele de astăzi în ceea ce privește UHPLC, celulele detectoarelor trebuie să aibă cel mai mic volum posibil, combinat cu cea

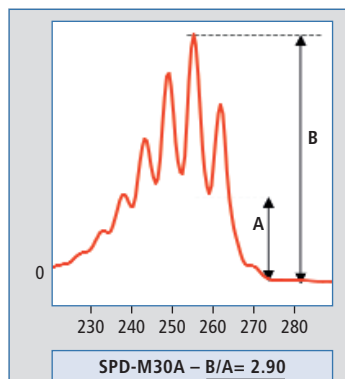


Figura 3: Spectrul benzenului obținut cu detectorul SPD-M30A. Observând raportul dintre B maxim și A minim putem concluziona că rezoluția spectrală a detectorului este excelentă.

din ce în ce mai exigente ale cromatografiei de lichide moderne de înaltă performanță.

În epoca UHPLC, în care lățimile de pic mai mici de o secundă sunt destul

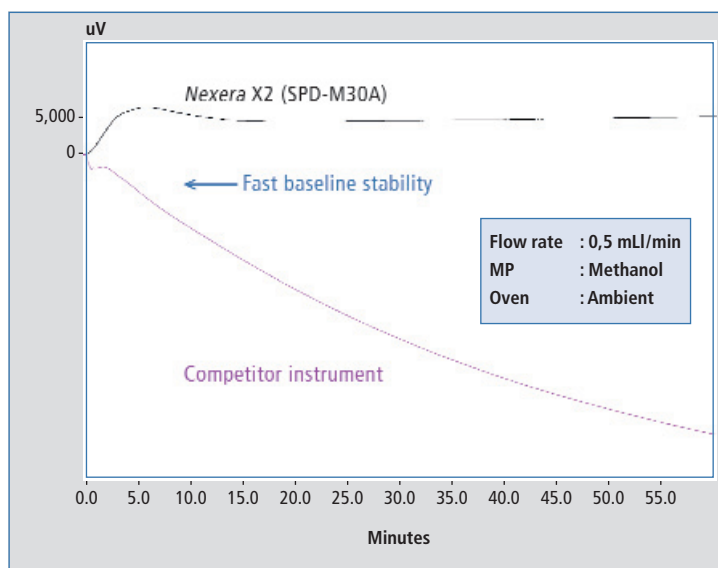


Figura 4: Noul detector SPD-M30A permite obținerea unei linii de bază stabile în 20 de minute de la pornirea aparatului, în timp ce sistemele concurente încă prezintă deplasări vizibile ale liniei de bază chiar și după o oră

mai lungă cale optică posibilă (în general, 1 cm pentru celulele HPLC standard).

Linia de analiză și forma celulei trebuie să favorizeze un schimb de fluide cât mai rapid în vederea minimizării dispersiei. Combinația dintre unitatea optică și celula de analiză trebuie proiectată astfel încât efectele indicelui de refracție să fie negliabile.

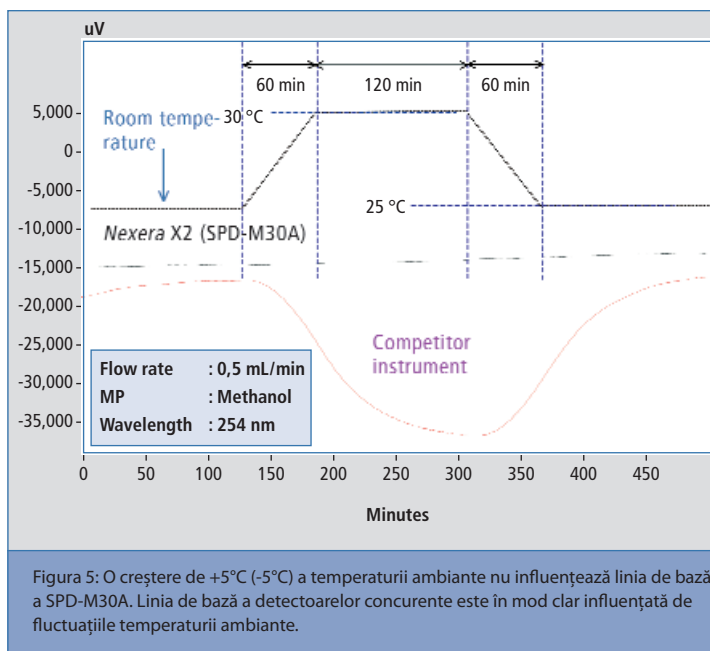
Avantajele performanțelor aparatului

Unitatea optică a fost optimizată pentru utilizarea de celule de analiză capilare. Acest lucru implică folosirea unei arii de fotodiode CMOS cu 1.024 de elemente. Această combinație permite o rezoluție spectrală ridicată de 1 nm (Figura 3). În plus, întreaga unitate optică este prevăzută cu termostat. Astfel, aparatul poate intra în funcțiune mai repede și este cu mult mai puțin sensibil la fluctuațiile temperaturii ambiante (a se vedea figurile 4 și 5).

Pentru o reducere suplimentară a zgomotului este utilizată o lampă specială de deuteriu, de înaltă performanță.

Rolul cheie al celulei de analiză capilare

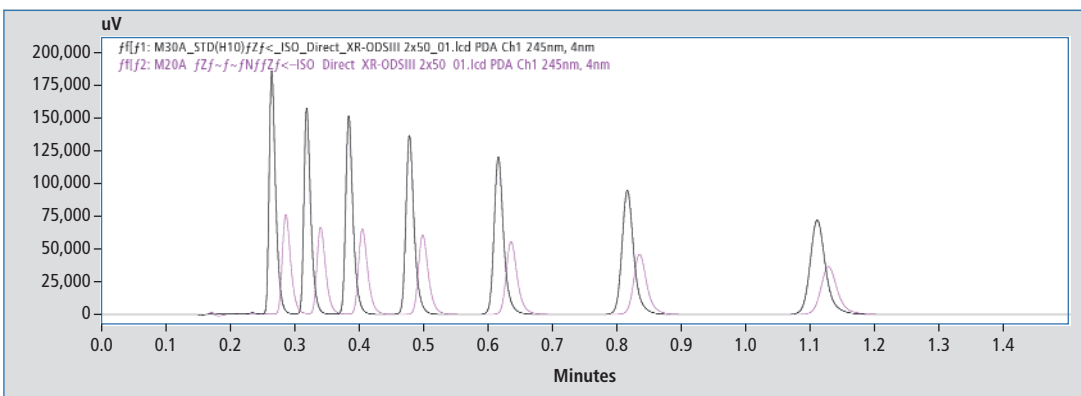
Noua celulă de analiză capilară (Figura 6) are drumul optic în lungime



de 1 cm, valoarea standard pentru majoritatea celulelor de analiză. Volumul celulei este însă excepțional, fiind de doar 1 μl. Reflexiile parazite și efectele indicelui de refracție sunt reduse la minim datorită capilarului cu caracteristici extrem de bune de reflexie și a utilizării unei tehnologii avansate a fibrelor optice.

O celulă având această geometrie reprezintă soluția ideală pentru utilizarea în gama semi-micro a UHPLC, precum și pentru HPLC

convențională. Figura 7 prezintă o suprapunere a cromatogramei modelului predecesor, SPD-M20A cu celula UFLC de 2,5 μl și cea a sistemului SPD-M30A cu celulă standard. Există o diferență clară între intensitățile semnalelor, explicată prin diferențele de dimensiune a căii optice. De asemenea, este evident că pot fi obținute numere mai mari de talere și o rezoluție mai bună datorită dispersiei scăzute și a volumului mai mic al celulei în cazul SPD-M30A.



Pentru măsurări de înaltă sensibilitate, este disponibilă celula HS opțională cu o lungime a căii optice de 85 mm și un volum de doar 8,5 μl. Figura 8 prezintă o comparație între celula standard a noului detector SPD-M30A și celula HS opțională.

În vederea îndeplinirii cerințelor unui mediu reglementat (de exemplu, GLP și GMP), celulele detectorului SPD-M30A prezintă o funcție ID care asigură trasabilitatea către celula utilizată pe baza fișierelor de date.

Proiectat pentru viitor

Se cunoaște faptul că pentru separări ultrarapide sunt necesare viteze mari



Figura 6: Celula capilară standard a SPD-M30A.

de achiziție a datelor. În teorie, pentru o înregistrare corespunzătoare a unui pic, sunt necesare 20 de puncte de date per pic.

În consecință, viteza de achiziție a datelor ar trebui să fie mai mare de 20 Hz pentru lățimi ale picurilor de 0 secundă.

În conformitate cu cerințele, noul detector SPD-M30A permite selectarea a diverse viteze de achiziție a datelor, până la 200 Hz, la această viteză obținându-se un profil distinct de picuri, cu lățimea de 0,1 sec.

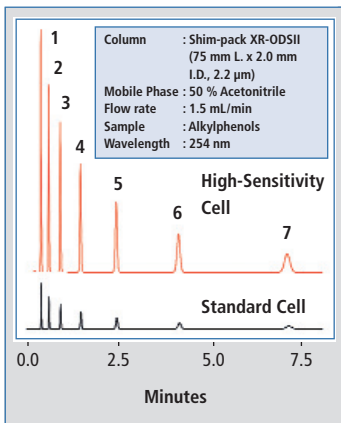


Figura 8: Comparație între celula capilară standard a SPD-M30A și celula HS opțională

Figura 9 ilustrează un pic înregistrat cu o lățime a bazei de aprox. două secunde la diverse viteze de achiziție a datelor. Se poate observa ușor că o viteză de achiziție a datelor de 100 Hz, chiar, permite o reprezentare mai exactă a picurilor, în comparație cu o viteză de 40 Hz.

De asemenea, este evident că la o lățime a picului la linia de bază de aprox. două secunde, viteza de achiziție a datelor de 200 Hz nu aduce îmbunătățiri semnificative.

Software-ul extinde aria de utilizare

Funcțiile suplimentare ale noului software LabSolution extind aria de utilizare a detecției cu fotodiode:

- Cu funcția „intelligent Peak Deconvolution Analysis” (i-PDeA) („analiza inteligentă a deconvoluției picurilor”), se pot cuantifica cu ușurință picurile suprapuse sau picurile care conțin impurități și diverse spectre, utilizând prima derivată a spectrului
- Funcția „intelligent Dynamic Range extension Calculator” (i-DReC) („calculatorul inteligent al extinderii domeniului dinamic”) permite cuantificarea probelor foarte concentrate ale căror semnale depășesc domeniul linear de detecție de multe ori. Pentru o cuantificare fără extrapolare, este utilizată curba standard de calibrare creată în interiorul domeniului linear al detectorului. În practică, domeniul linear al detectorului este extins peste mai multe ordine de mărime fără hardware suplimentar.

Ambele funcții sunt intuitive și ușor de folosit. Pe lângă setarea manuală a parametrilor, este posibilă și selectarea automată a acestora.

Concluzie

Noul detector SPD-M30A înregistrează date de înaltă rezoluție la cea mai înaltă calitate. În ceea ce privește sensibilitatea și viteza, noile funcții i-PDeA și i-DReC ale software-ului extind în mod semnificativ aria de utilizare.

| Coloană | Shim pack XR-ODSII (75 mm L x 2,0 mm I.D., 2,2 m) |
|------------------|---|
| Faza mobilă | 50% acetonitril |
| Debitul | 1,0 ml/min |
| Proba | Alchil-fenoni |
| Lungimea de undă | 245 nm |

Tabelul 1: Condițiile de analiză pentru figura 9

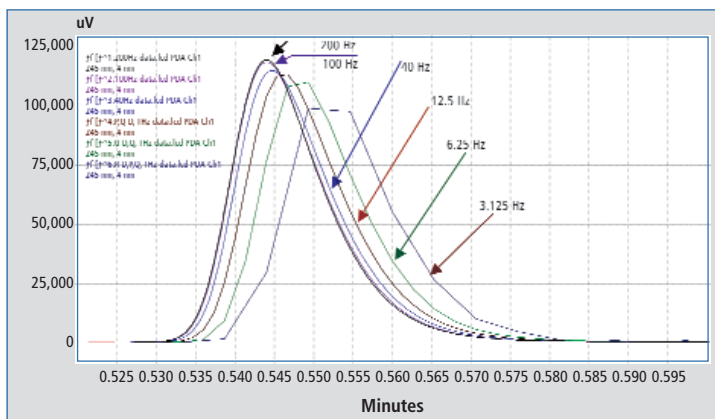


Figura 9: Cromatograme suprapuse, la diverse viteze de achiziție a datelor

Iarna lungă poluează apele reziduale ale aeroporturilor

Monitorizarea eficientă prin determinarea TOC online împiedică producerea de daune asupra mediului



Perioada îndelungată de îngheț din iarna trecută a avut impact asupra aeroporturilor. În cazuri extreme, ninsorile abundente au condus la anularea tuturor zborurilor deoarece serviciile de curățare a pistelor nu au făcut față precipitațiilor. Temperaturile scăzute au lăsat însă și alte „urme”.

Gheața și zăpada de pe aripile aeronavelor măresc masa totală a acestora și le afectează aerodinamica. Din motive de siguranță, avioanele trebuie dezghețate înainte de a fi pregătite de decolare. Agentul de dezghețare utilizat cel mai frecvent este un amestec de apă, glicol și



Figura 1: TOC-4200

aditivi. Compoziția exactă depinde, printre altele, de temperatura exterioară.

TOC monitorizează cantitatea de materiale organice din apele reziduale

După pulverizarea produselor de dezghețare pe avioane, acestea ajung în sistemul de canalizare, unde conduc la creșterea considerabilă a cantității de materiale organice. Chiar și în cazurile în care agentul de dezghețare este biodegradabil, apele reziduale trebuie supuse unui

Monitorizare NPOC online continuă

Bineînțeles, rar aeroporturile includ și un laborator cu tehnicienii aferenți, astfel încât se impune stabilirea unui sistem de analiză care poate monitoriza nivelul de poluare cu carbon organic în mod continuu, care să funcționeze în condiții relativ autonome și fără a necesita operații de întreținere.

Pentru determinarea TOC este important să se diferențieze între carbonul organic și carbonul anorganic. Carbonații și hidrogen

utilizează combustia catalitică la 680°C. După ce a eliminat automat carbonul anorganic, analizorul injectează o cantitate cunoscută pe un catalizator de platină aflat la temperatura de 680°C. Toate componentele organice sunt oxidate în dioxid de carbon. CO₂ rezultat este transportat de un gaz purtător la un detector NDIR foarte sensibil, care măsoară CO₂. Concentrația TOC este calculată cu ajutorul unei calibrări externe.

Funcția de diluție integrată permite analize TOC de până la 20.000 mg/l, precum și diluția automată a probei atunci când este depășit domeniul de măsurare.

Valoarea măsurată este transmisă direct într-o cameră de comandă care inițiază măsurile corespunzătoare atunci când este depășită o valoare prag. Analizorul poate, de asemenea, să inițieze măsuri direct. De exemplu, o vană poate fi închisă automat pentru a împiedica scurgerea apei contaminate în cursurile de apă sau în ape stătătoare.

Fluxuri de analiză multiple într-un singur aparat

Un aeroport poate avea mai multe sisteme separate de colectare a apelor reziduale. În acest caz, trebuie măsurate mai multe probe utilizând un singur aparat, fiind necesar un sampler multi-stream (a se vedea figura 2). Proba este trecută printr-un filtru și ajunge în camera probei unde este omogenizată cu ajutorul unui cuțit rotativ, înainte de a fi transferată la aparat pentru continuarea analizei. În acest mod, chiar și probele care conțin cantități mari de particule pot fi măsurate fără probleme. După eșantionare, camera și filtrul sunt curățate cu apă, pentru a fi evitată influențarea rezultatelor analizelor ulterioare atunci când se schimbă probele. Parametrul de măsurare poate fi selectat individual pentru fiecare

probă. În plus, utilizatorul poate selecta după cum dorește ordinea în care sunt măsurate probele.

Funcția de diluție automată, verificarea auto-calibrării și procesul optimizat de eșantionare permit operarea practic independentă a aparatului într-un aeroport. Numeroase semnale de alarmă și stare simplifică detecția valorilor ce depășesc pragurile sau indică necesitatea efectuării de operațiuni de întreținere. Pe lângă posibilitățile convenționale, este disponibil modul de comunicare Modbus. Un browser de internet opțional permite accesul la analizor de la orice computer aflat în rețea. TOC-4200 este astfel aparatul ideal pentru determinarea TOC continuă pentru fluxuri de ape reziduale ale aeroporturilor, în special pe perioada iernii.



proces de tratare controlat. Este așadar important ca operatorul aeroportului să aibă cunoștința de cantitatea de materiale organice din apele reziduale ale aeroportului. Parametrul sumă TOC este consacrat ca parametru de evaluare în analiza apelor reziduale.

TOC (carbonul organic total) măsoară concentrația de carbon legat organic, deci reflectă nivelul de poluare al substanțelor organice din apele uzate. În funcție de gradul de utilizare a agenților de dezghețare, valorile TOC pot fluctua considerabil.

carbonații sunt, totuși, prezenți în toate apele naturale. Cea mai folosită metodă pentru determinarea TOC este așa-numita metodă NPOC. Aceasta presupune acidifierea probei în vederea transformării carbonaților și hidrogen carbonaților prezenți în probă în CO₂. Dioxidul de carbon rezultat este apoi purjat folosind un flux gazos trecut prin probă.

Testat și puternic – analizorul TOC-4200

Aparatul TOC-4200 este predestinat pentru această aplicație. Acesta este un analizor foarte eficient care

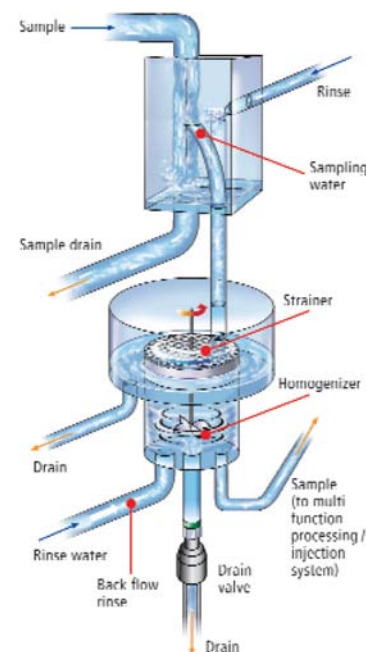
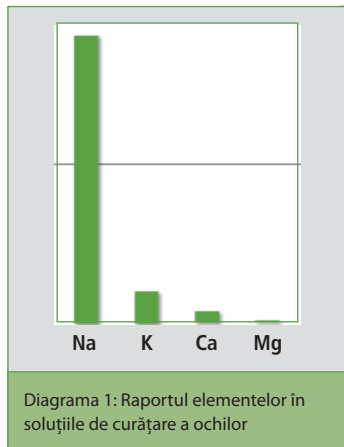


Figura 2: Sampler multi-stream

Ochii reprezintă unul din cele mai importante organe de simț. Însă aceștia sunt foarte sensibili la accidente și necesită măsuri de precauție în caz de urgență. Un exemplu de accident pentru ochi ar putea fi pătrunderea de particule sau substanțe chimice (în special în laboratoare) în aceștia. În astfel de cazuri, ochii trebuie clățiți cu o soluție specială de curățare a ochilor.

Asigurarea calității unei astfel de soluții este foarte importantă, întrucât clătirea folosind soluția trebuie să ajute utilizatorul și nu să cauzeze mai multe probleme, de ex. prin introducerea de microorganisme care pot provoca infecții grave ale ochilor. Pentru ca soluția să nu conțină microorganisme, trebuie să fie aseptică. Este eficient ca recipientul de plastic să fie umplut imediat după extrudare și formare în



modelul obișnuit de sticlă. Umplerea recipientului în acest moment cu soluția având temperatură stabilă conduce la răcirea rapidă a materialului recipientului. Productivitatea acestui proces de fabricare, cunoscut sub denumirea „blow fill seal” (extrudare, umplere, etanșeizare) (bfs) este mult mai mare decât atunci când se utilizează aerul ca mediu de răcire sau se clătește sticla cu o soluție, fără a mai menționa riscurile de contaminare mai mari în aceste situații. Acestea sunt câteva din motivele pentru care Holopack® (lângă Stuttgart, Germania) oferă această tehnică (proba ambalată este ilustrată în figura 1).

Un alt aspect în ceea ce privește asigurarea calității este verificarea conținutului. În mod normal, cantitatea de săruri cuprinse într-o soluție de curățare a ochilor este cunoscută de producători. Însă, pentru

Cum să păstrezi vederea clară

Asigurarea calității prin aplicarea spectroscopiei pentru soluțiile de curățare a ochilor



a evita erorile de cântărire sau pentru a controla stabilitatea și concentrațiile reale ale elementelor în soluția finală, este indispensabilă includerea unei etape suplimentare de control pentru sporirea siguranței. Așadar, trebuie determinate concentrațiile de sodiu (Na), potasiu (K), magneziu (Mg) și calciu (Ca) folosind o metodă rapidă și fiabilă.

AAS sau ICP-OES?

Pentru analiza Na, K, Mg și Ca este de dorit să se utilizeze ambele tehnici: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) și Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). Disponând de sistemul ICPE-9000 și aparatul cu dublă atomizare AA-7000, Shimadzu îndeplinește exigențele pentru testarea asigurării calității.

AA-7000 este sistemul preferat pentru analiza economică a maxim 4-5 elemente. Atunci când trebuie determinate rapid șase sau mai multe elemente, este mai util sistemul ICPE-9000 (a se vedea figura 2). Pentru luarea unei decizii pot fi luate în considerare și alte criterii, de ex. limitele de detecție diferite ale sistemelor de analiză. În cazul soluțiilor de curățare a ochilor acest criteriu nu este însă valabil deoarece toți cei patru analiți sunt prezenți în concentrații mari pentru a imita

lacrimile umane astfel încât să se evite producerea de iritații ale ochilor.

Problemele ridicate de analiză

Aspectul problematic legat de această probă este reprezentat de diversitatea nivelurilor elementelor Na, K, Mg și Ca. De exemplu, sodiul este prezent într-un domeniu ppm ridicat, în timp ce concentrația magneziului este de 100 de ori mai scăzută (Diagrama 1). Având în vedere că în prezent prepararea probelor trebuie să fie în mare măsură automată și să presupună cât mai puține activități, doar o diluție a probei ar trebui să fie suficientă pentru

determinarea tuturor elementelor, în locul efectuării a mai multor diluții pentru a se realiza corespondența cu fiecare domeniu de lucru.

Pentru soluția de curățare a ochilor a fost selectată o diluție de 100 de ori. Astfel, se pot determina magneziul (acum 0,36 ppm), calciul și potasiul prin tehnica de absorbție atomică în flacără, utilizând aparatul AA-7000F. Pentru determinarea sodiului, lungimea de undă de absorbție observată trebuie modificată la o linie mai puțin sensibilă, de 330,3 nm, care este de 200 de ori mai puțin sensibilă în comparație cu linia comună, de 589,0 nm.

Micro-eșantionarea

Pentru o libertate mai mare la dezvoltarea metodelor și la individualizarea din etapele finale ale procesului de optimizare a metodelor, tehnica de Micro Sampling de la Shimadzu este perfectă pentru măsurarea soluției de curățare a ochilor. De exemplu, la aplicarea buffer-elor de ionizare necesare pentru determinarea sodiului în apa potabilă (conform Directivei germane privind apa potabilă). Sistemul AA-7000F, combinat cu unitatea de preparare a probei ASC-7000, permite aplicarea metodei



Figura 1: Produsul analizat: soluție sterilă de curățare a ochilor ambalată folosind tehnica bfs

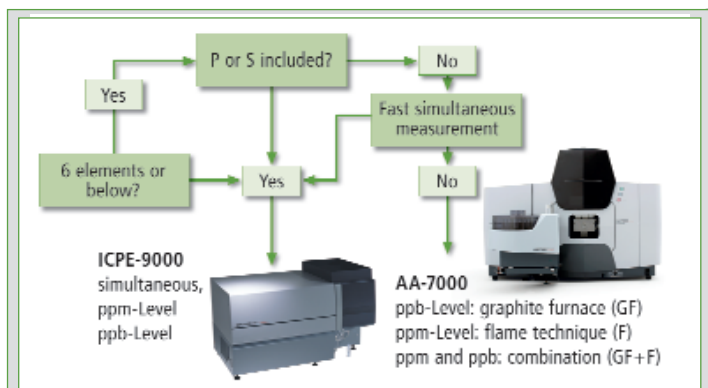


Figura 2: Schema indică tehnica potrivită de analizare a elementelor

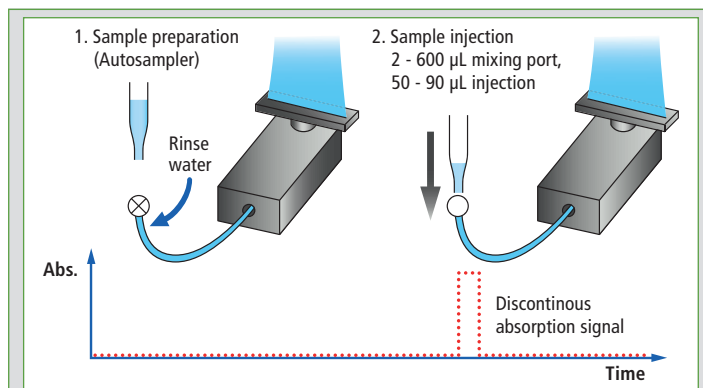


Figura 3: Metoda Micro Sampling în flacără

automate de Micro Sampling în flacără (Figura 3). În cadrul acestei metode, se efectuează analiza absorbției atomice în flacără cu volume mici de probă (50-90 µl), în timp ce metoda convențională în flacără (denumită în continuare „metoda continuă în flacără”) implică aspirarea continuă a probei la un debit de aproximativ 8 ml/min, fiind necesare volume mai mari de probă pentru aspirare.

În prima etapă (Figura 3), proba poate fi diluată și se pot adăuga apă, buffer-e de ionizare și/sau soluții standard (metoda de adăugare a standardului). Volumul total al amestecului este de 600 µl. Soluția rezultată este injectată în etapa a doua.

Metoda Micro Sampling în flacără prezintă mai multe avantaje față de metoda continuă în flacără. Analiza se poate efectua cu o cantitate mică de probă, iar când se utilizează autosampler-ul se pot realiza diluția suplimentară automată a probei și adăugarea automată de soluții buffer,

pentru a se compensa interferențele. În plus, întrucât este introdusă doar o cantitate mică de probă, metoda Micro Sampling în flacără este eficientă pentru analiza probelor cu matrice ridicată care pot cauza înfundarea arzătorului în cadrul metodei continue în flacără, așa cum este soluția de curățare a ochilor.

înfundarea capului arzătorului, lucru care se poate întâmpla la măsurarea probelor cu matrice ridicată folosind metoda continuă în flacără.

Pentru a ilustra rezultatele măsurării, în Figura 4 sunt indicate calibrarea și semnalul de absorbție pentru

inclusiv diluția individuală, chiar și într-o secvență de măsurare a mai multor elemente, pune în valoare tehnica Micro Sampling.

| Aparat | AA 7000 cu autosampler ASC 7000 incl. kit Micro Sampling | | | |
|--------------------------|--|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| Elementul măsurat | Na | K | Ca | Mg |
| Lungimea de undă | 330,3 nm | 766,5 nm | 422,7 nm | 285,2 nm |
| Deschiderea fantei | 0,2 nm | 0,7 nm | 0,7 nm | 0,7 nm |
| Tipul flăcării | Aer-C ₂ H ₂ | Aer-C ₂ H ₂ | Aer-C ₂ H ₂ | Aer-C ₂ H ₂ |
| Debitul gazului | 1,8 l/min | 2,0 l/min | 2,0 l/min | 1,8 l/min |
| Timpu de eșantionare | 20 s | 20 s | 20 s | 20 s |
| Buffer interferențe | Soluție CsCl | - | Soluție La ₂ O ₃ | - |
| Domeniul de lucru [mg/l] | 10,0 - 40,0 | 1,25 - 5,00 | 0,50 - 2,00 | 0,25 - 1,00 |

Tabelul 1: Parametrii metodei finale pentru asigurarea calității elementelor din soluțiile de curățare a ochilor

Metoda finală și rezultatele

Parametrii care oferă cele mai bune rezultate măsurate sunt prezentați în Tabelul 1. Utilizând acești parametri, măsurarea s-a putut efectua pe parcursul a mai multor ore fără

| Analit | Valoare anticipată (cântărită) | Rezultat (măsurare) | Recuperare |
|--------|--------------------------------|---------------------|------------|
| Na | 158 mmol/l | 157 mmol/l | 99,4 % |
| K | 10,0 mmol/l | 9,81 mmol/l | 98,1 % |
| Ca | 3,24 mmol/l | 3,28 mmol/l | 101,2 % |
| Mg | 1,48 mmol/l | 1,48 mmol/l | 100,0 % |

Tabelul 2: Rezultatele măsurării pentru soluția de curățare a ochilor

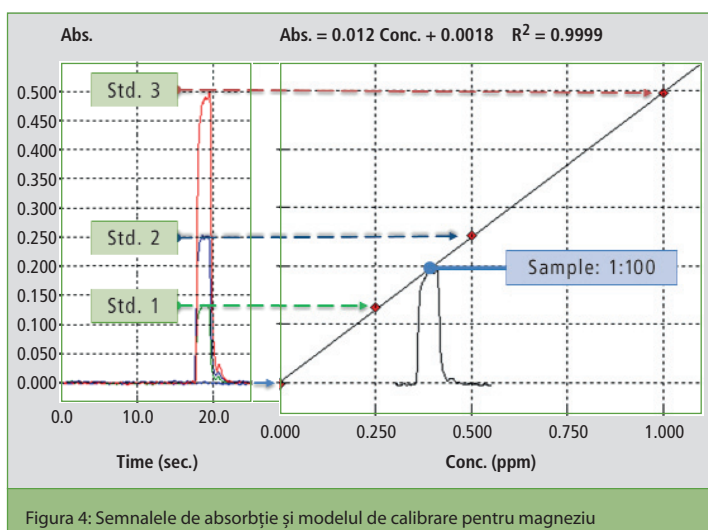


Figura 4: Semnalele de absorbție și modelul de calibrare pentru magneziu

magneziu. Recuperarea s-a situat într-un interval bun pentru toate elementele incluse în această cercetare (Tabelul 2). Sistemul AA-7000 în combinație cu metoda Micro Sampling este un spectrofotometru de absorbție atomică avansat, permițând măsurări de înaltă precizie ale concentrațiilor elementelor din soluțiile de curățare a ochilor, precum și din ape minerale (a se vedea Shimadzu News 01/2011). În general, această metodă reprezintă un instrument interesant pentru aplicații clinice sau farmaceutice, fiind conformă cu cerințele FDA CFR 21 Partea 11, iar posibilitatea de optimizare a tuturor parametrelor,

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 Web.



Mirosuri neplăcute de mucegai ale fructelor și legumelor?

Determinarea tricloroanisolului și tribromoanisolului utilizând SPME cuplată cu GCxGC și detecția selectivă de masă (HS-SPME-GCxGC-qMS-NCI)

Erich Leitner

Institutul pentru chimie analitică și chimia alimentelor, Universitatea Tehnică din Graz, Austria

Compușul 2,4,6-tricloroanisol (TCA) este menționat adeseori în literatura de specialitate, în special ulterior publicației lui H.R. Buser, care a identificat TCA drept componenta cheie a „gustului de dop” a vinului.¹ De asemenea, au fost publicate rapoarte cu privire la efectele senzoriale produse de TCA și de 2,4,6-tribromoanisol (TBA) în alimente. În 1990, J.C. Spadone a descoperit că 20% din cafeaua crudă din Brazilia era contaminată cu TCA.² Mai recent, TBA a fost implicat în știrile privind retragerea de pe piață a anumitor produse de către companiile farmaceutice Pfizer și Johnson & Johnson, din cauza contaminării ambalajelor. A fost dezvoltată o metodă eficientă, cu grad ridicat de sensibilitate, pentru determinarea TBA și TCA în diverse fructe și legume care prezintă mirosuri neplăcute și nedorite de mucegai.

Proprietățile senzoriale și sursele TBA și TCA

TCA și TBA prezintă un miros neplăcut de mucegai care este identificat de oameni, chiar și la concentrații foarte scăzute. Acești compuși pot fi percepuți la diverse niveluri de către oameni, în diverse matrice alimentare.³ Figura 1 prezintă structurile chimice ale celor doi compuși.

Trebuie să reținem că niciuna din aceste substanțe nu a fost adăugată produselor alimentare intenționat, dar ambele sunt

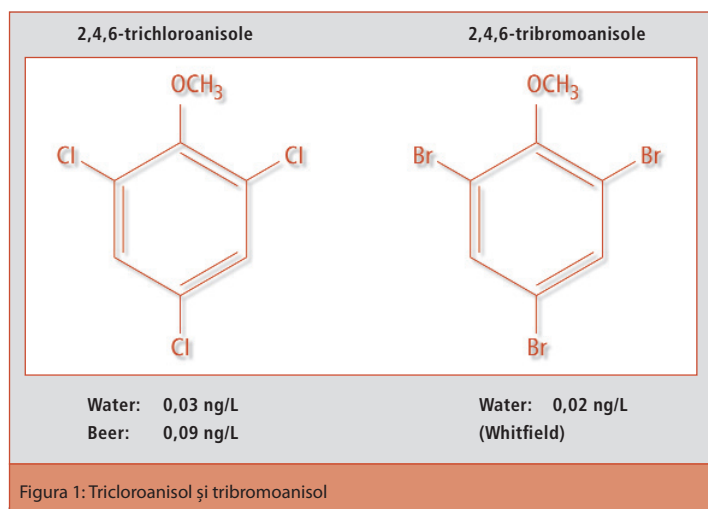


Figura 1: Tricloroanisol și tribromoanisol

formate din halofenoli care sunt utilizați ca bactericide (PCP) în timpul procesului de anti-otrăvire al microorganismelor. Mecanismul de formare a putut fi identificat la fabricarea dopurilor de vin din plută. Au fost detectate microorganisme atât în, cât și pe plută ca urmare a procesului de fabricare. Formarea TCA și TBA are loc fie prin metilarea directă a triclorofenolului, respectiv a tribromofenolului, fie printr-o reacție de metilare după declorinarea fenolilor de halogenuri cu mai mult de trei atomi de clor sau brom. Dintre numeroșii anisoli de halogenuri, TCA și TBA au, de departe, cel mai scăzut nivel de percepție a mirosurilor.

Metodele de analiză

Ținând cont de volatilitatea crescută a substanțelor, metoda de analiză aleasă este reprezentată de cromatografia în stare gazoasă (GC) de înaltă rezoluție. Pentru detecția selectivă și sensibilă a compușilor halogenați este

recomandată utilizarea unui detector cu captură de electroni (ECD) sau a unui spectrometru de masă. Măsurările inițiale ale diverselor fructe și legume folosind un MS cuadrupol de joasă rezoluție în modul monitorizarea ionilor selectați (SIM) au arătat însă că o astfel de metodă nu este utilă la analiza probelor reale din cauza interferențelor spectrale extrem de mari (a se vedea figura 2).

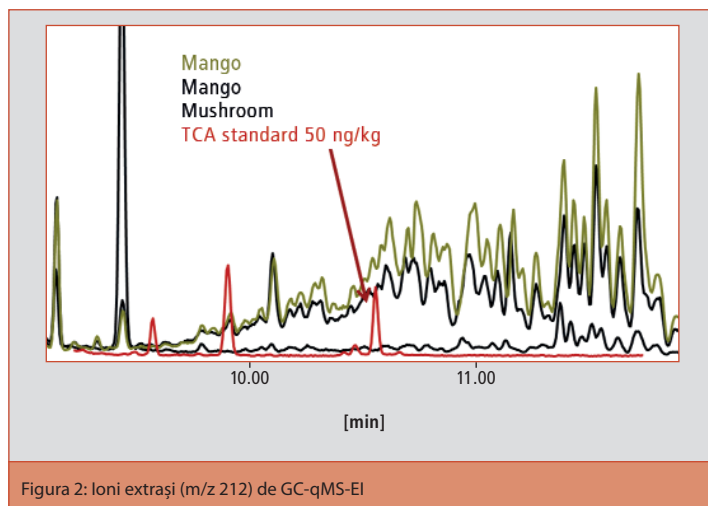


Figura 2: Ioni extrași (m/z 212) de GC-qMS-EI

Pentru a rezolva această problemă, s-a utilizat o combinație de cromatografie multidimensională (GCxGC) cu ionizare chimică negativă (NCI). Sistemul GCxGC a fost constituit din două coloane de polarități diferite, cuplate în serie. Prima coloană din această configurație are, de obicei, dimensiuni convenționale, în timp ce a doua coloană este considerabil mai scurtă (0,5 - 3 m).

Toți compușii extrași din prima coloană sunt reținuți în capul celei de-a doua coloane de un jet de azot rece și apoi sunt încălzii într-un interval constant (frecvență de modulație, de obicei 2 - 8 s) de un jet de azot cald și introduși în a doua coloană. Astfel, picurile din prima dimensiune sunt fracționate și are loc o separare suplimentară în a doua coloană.

Pentru o vedere de ansamblu mai bună asupra separării, datele rezultate sunt incluse de obicei în așa-numitele ploturi de contur, în loc de cromatograme. Într-un plot

de contur, timpul de retenție pentru prima coloană este reprezentat comparativ cu timpul de retenție pentru a doua coloană, lungimea maximă pe axa y fiind frecvența de modulație. Compușii reprezentați paralel cu axa y și nu sunt separați într-un sistem cromatografic unidimensional. În plus, modulația picurilor conduce la sensibilitate mai bună, lățimea picurilor, între 5 și 6 secunde în mod normal, fiind redusă în sistemul bidimensional la 200-400 ms.

Utilizarea ionizării chimice negative

Raportul semnal-zgomot (S/N) pentru 10 ng/kg TCA a fost mărit de la 18:1 (ionizare EI în modul SIM) la 72:1 (NCI în modul SIM). Dacă NCI este utilizată în combinație cu sistemul bidimensional GCxGC, se observă o creștere a S/N la 300:1, rezultând o limită de cuantificare de 0,1 ng/kg. Singurul dezavantaj al acestei metode este formarea de fragmente corespunzătoare atomilor de halogenuri ($m/z = 35$ și 37 pentru cloroanizoli și $m/z = 79$ și 81 pentru bromoanizoli), ceea ce nu permite utilizarea standardelor deuterate. Figura de mai jos prezintă plotul de contur al unei probe standard cu o concentrație de 10 ng/kg a fiecăruia din diverșii haloanizoli. Figura 3 ilustrează ploturile de contur ale anizolilor de halogenuri dintr-o probă reală de mango. Prepararea probei a fost efectuată de sistemul headspace automat cu microextracție în fază solidă (HS-SPME), folosind o fibră de divinilbenzen/carboxen/polidimetilsiloxan, 2 cm, 50/30 μm , la 80°C, timp de 60 min. Cantitatea probei: 1 g de material omogenizat. Domeniul calibrării: 1-100 ng/kg.

Concluzie

Cromatografia în stare gazoasă bidimensională cuplată la SPME automată, folosind NCI, s-a dovedit a fi o metodă selectivă și sensibilă pentru determinarea compușilor 2,4,6-tricloroanizol și 2,4,6-tribromoanizol. Metoda este, de asemenea, eficientă și simplă. Utilizând această metodă combinată se pot determina compușii țintă fără interferențe. Primele rezultate din eșantioane reale (de mango,

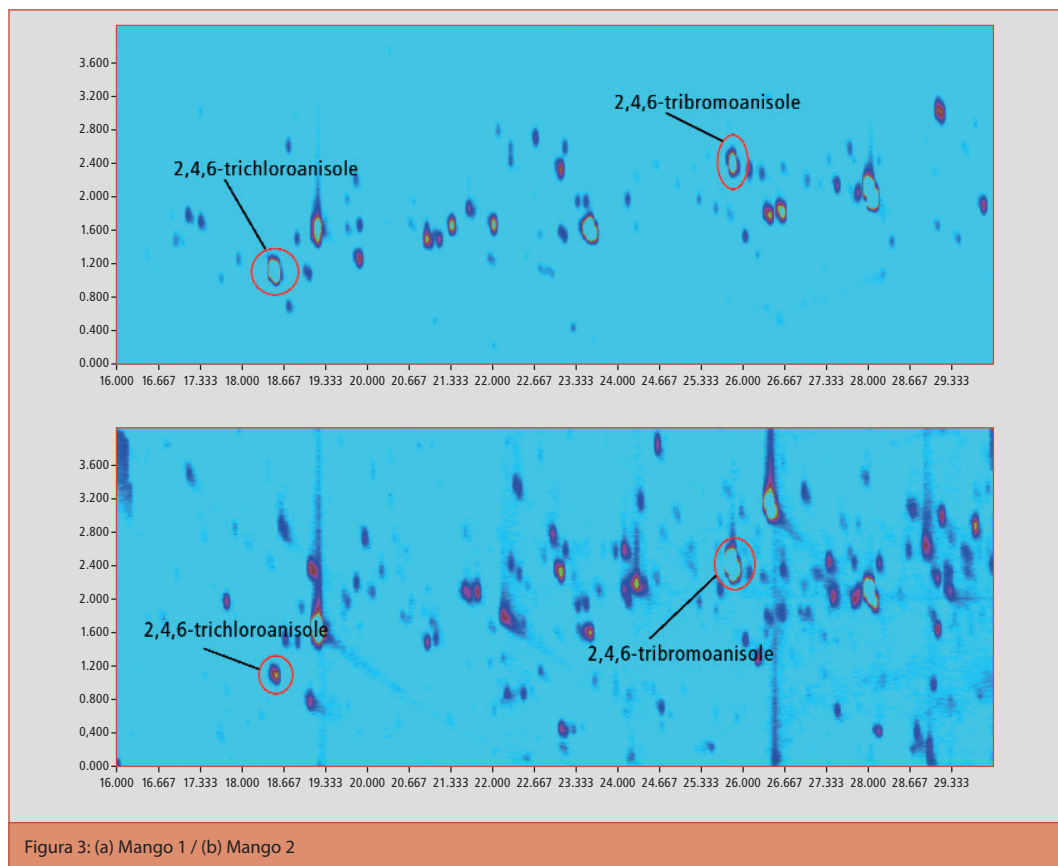


Figura 3: (a) Mango 1 / (b) Mango 2

usturoi și diverse tipuri de ciuperci) obținute de la un magazin alimentar indică niveluri de contaminare alarmant de ridicate. O investigație detaliată a diverselor fructe și legume este în plan.

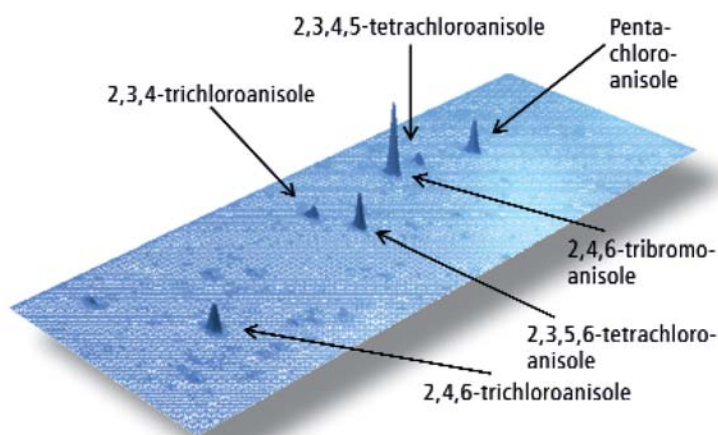
Referințe

1. H.R. Buser, J. Agric. Food Chem. 30, 359-362 (1982).
2. J.C. Spadone, J. Agric. Food Chem. 38(1), 226-233 (1990).
3. Anonim: www.knowabouthhealth.com/third-tylenol-recall-by-jjs-mcneil/4075/

Erich Leitner a studiat chimia tehnică la Universitatea Tehnică din Graz, Austria, concentrându-se în mod special asupra chimiei analitice. A absolvit în 1992 și a obținut doctoratul în chimia alimentară în 2005.

Are peste 25 de ani de experiență în analiza urmelor organice folosind metode bazate pe cromatografia în stare gazoasă. Se concentrează pe identificarea substanțelor care sunt active din punct de vedere al mirosului utilizând metode analitice și senzoriale.

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 411



Haloanisoli, standard 10 ng/kg fiecare

Redefinirea nișelor spectrometrice

Citirea de absorbantă ridicată în analiza UV a terț-butil-catecholului (TBC) fără derivatizare colorimetrică

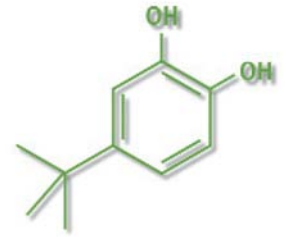


Figura 2: Structura chimică a TBC (terț-butil-catechol)



Figura 1: Spectrofotometrul Shimadzu UV-2700 UV-Vis-NIR

Spectroscopia UV-VIS reprezintă un instrument fundamental pentru majoritatea laboratoarelor, de la primele utilizări curente ale acesteia, care au avut loc cu aproximativ 70 de ani în urmă. Această tehnică este aplicată la scară largă în cercetare și în laboratoarele de asigurarea și controlul calității în

domeniile chimic și farmaceutic.

Piața UV-VIS s-a împărțit în secțiuni create de limitele calității componentelor care formează rețelele de difracție, detectoarele și sursele de lumină. Echipamentele „normale” sunt cele care pot citi absorbantă

de ordinul 2 - 4 abs. Cele „de cercetare” măresc acest domeniu până la 4,5 - 5 abs utilizând pre-monocromatoare pentru reducerea luminii parazite. Urmează nișa aparatelor „de referință” care utilizează monocromatoare duble și mecanisme avansate de modificare a lungimii de undă, care pot atinge până la 7 - 8 abs.

Mai mici, mai ușoare și mai puternice

Odată cu lansarea noii rețele de difracție Lo-Ray-Ligh™, Shimadzu a redefinit complet nișele convenționale ale spectrofotometrelor. Această rețea de difracție permite o reducere incredibilă a luminii parazite, un monocromator unic (ca în cazul UV-2600) oferind performanțe > 5 abs, iar un sistem cu monocromatoare duble (UV-2700) atingând > 8 abs, într-un aparat de dimensiuni mai mici și mai ușor decât majoritatea sistemelor convenționale cu dublu fascicul. Rețeaua oferă, de asemenea, un domeniu al lungimilor de undă mai

mare decât orice rețea de generație anterioară, permițând aparatului UV-2600 să citească până la 1.400 nm cu opțiunea sferă integratoare ISR-2600 Plus care cuprinde un detector InGaAs suplimentar (arseniură de indiu galii).

Această noutate oferă specialiștilor noi opțiuni. Nu mai este necesar să investească într-un sistem cu specificații complexe, rețea dublă și monocromator dublu pentru acoperirea acestui domeniu de absorbantă. Aparatul UV-2700 este mult mai compact, având o treime din dimensiunea aparatelor de referință convenționale și implicând costuri mai reduse.

Exemplu de aplicație

Exemplul următor ilustrează modul în care pot fi reduse costurile nu numai ale sistemului, ci și ale aplicațiilor. O societate din industria chimică utilizează o metodă de determinare a TBC, un inhibitor al reacțiilor de polimerizare aplicat pentru creșterea timpilor de manipulare pentru adezivi, care

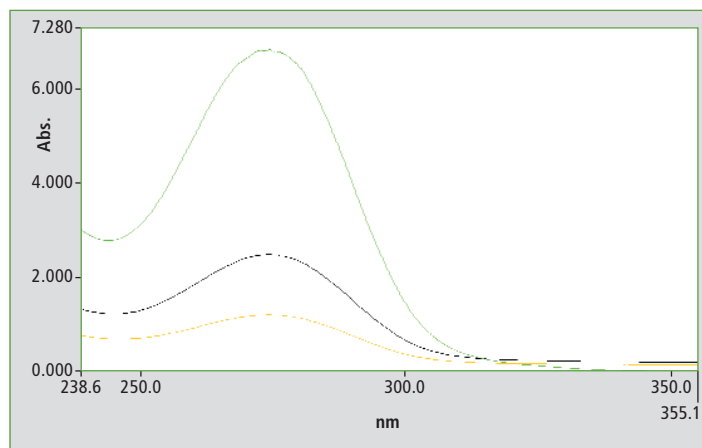


Figura 3: Spectre de absorbantă ridicată pentru TBC

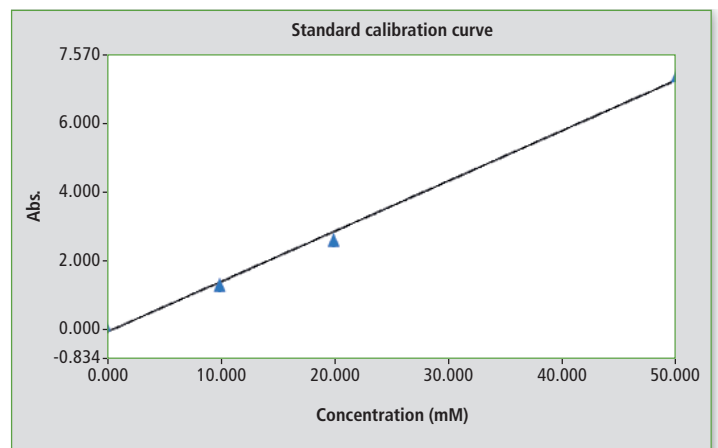


Figura 4: Curba de calibrare pentru metoda TBC, absorbantă ridicată și concentrație în mM

Instrument nou pentru produse de sănătate și cosmetice

Software-ul SPFCalculator pentru echipamentele Shimadzu UV-VIS

implică a reacție cu NaOH în vederea producerii culorii roșii. Culoarea a fost utilizată în scopul cuantificării, întrucât prezintă o absorbantă mai redusă, reducând astfel necesitatea diluției. Măsurarea directă a TBC la 275 nm nu a fost posibilă utilizând aparate UV-VIS convenționale (0 - 4 abs), deoarece cele mai ridicate concentrații ale TBC la 50 mM prezintă o absorbantă de aproape 7 abs.

Utilizând sistemul UV-2700, se poate măsura direct picul absorbantiei la 275 nm. Figura următoare prezintă urmele de absorbantă pentru TBC la 10, 20 și 50 mM (scară 0 - 8 abs).

Figura indică faptul că se poate scana o probă cu o absorbantă maximă de 6,87 la 275 nm. Capacitatea de cuantificare directă a acestui produs este demonstrată de un plot al concentrației și absorbantiei din software-ul de cuantificare Shimadzu UVProbe.

Relația dintre absorbantă și concentrație rămâne lineară până la absorbantă foarte ridicată. Pentru citirea rezultatelor la absorbantă foarte ridicată, Shimadzu UV-2700 oferă un mod de scanare „High Absorbance” care poate fi utilizat în combinație cu atenuarea fasciculului posterior pentru a permite măsurarea intensității luminii mai mici de o milionime din energia normală a fasciculului.

Rezumat

Aparatul Shimadzu UV-2700 este compact, are un preț avantajos și mărește foarte mult domeniul concentrațiilor pentru probele cu absorbantă ridicată ce pot fi observate direct în spectroscopia UV. Acesta pune la dispoziție performanțe care erau anterior oferite doar de sistemele de referință, cu dublu monocromator, care aveau însă dimensiuni prea mari și erau prea costisitoare pentru majoritatea laboratoarelor.

Echipamente

UV-2700, software UVProbe, atenuator, stativ rectangular 1 cm, celulă din cuarț rectangulară 1 cm



Noul software pentru aparate UV-VIS pentru segmentele sănătate și cosmetică prezintă performanțe superioare cerințelor noilor reglementări care intră în vigoare începând cu iulie 2013. Aceste modificări sunt stabilite de Comunitatea Europeană, în legătură cu producerea și comercializarea produselor cosmetice [1]. Alte reglementări sunt: Colipa [2], FDA [3], Boots Star Rating [4] și JCIA (Accreditarea Internațională a Comisiei Mixte – Organizația Sănătății). Toate aceste prevederi sunt integrate în software-ul SPFCalculator, care poate calcula chiar anumite proprietăți fizice. Acest produs a fost conceput în colaborare cu compania de software Aqualis din Milano, Italia.

SPFCalculator prezintă 17 parametri necesari pentru clasificarea unui produs de protecție solară. Programul include mai multe informații privind produsul de protecție solară decât sunt cerute de reglementări. Calculatorul este ușor de folosit, fiind necesar un instructaj simplu

pentru utilizatori. Software-ul poate fi actualizat în baza modificărilor reglementărilor. Cei 17 parametri care pot fi calculați sunt prezentați în tabelul 1.

Utilizatorii pot testa cu ușurință produsul de protecție solară și îi pot modifica formula dacă este necesar, înainte de a derula măsurările in vivo, care sunt foarte costisitoare.

Shimadzu poate pune la dispoziție o soluție completă, ușor de utilizat: un pachet cuprinzând aparatul UV-2600, sfera integratoare ISR-2600 în combinație cu UVProbe și SPFCalculator. Soluția completă este în conformitate cu cerințele asociațiilor europene de produse cosmetice. Punctul forte al pachetului este reprezentat de faptul că alți parametri precum culoarea, aspectul, calitatea ambalajului etc. pot fi determinați folosind aceeași combinație.

Referințe

- [1] Regulamentul (CE) nr. 1223/2009 al Parlamentului European și al Consiliului din 30 noiembrie 2009 privind produsele cosmetice
- [2] Colipa (Asociația europeană care reprezintă industria produselor cosmetice), grupul "In Vitro Sun Protection Methods"
- [3] Sunburn Protection Factor (SPF), Agenția pentru produse alimentare și medicamente (Statele Unite ale Americii). 30.04.2009; "Questions

and Answers: FDA announces new requirements for over-the-counter (OTC) sunscreen products marketed in the U.S.; actualizare 23.06.2011
 [4] Measurement of UVA:UVB Ratio According to the Boots Star Rating System (2008 Revision), Boots, Nottingham, UK, 2008

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: + 49-203-7687-0
 Fax: + 49-203-76 66 25
 shimadzu@shimadzu.eu
 www.shimadzu.eu

Echipe editoriale
 Uta Steeger
 Telefon: + 49-203-7687-410
 Ralf Weber, Tobias Ohme

Design și producție
 m/e brand communication GmbH GWA
 Düsseldorf

Tiraj
 Germană: 4,730 · Engleză: 16,400

Copyright
 Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Germania – septembrie 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.

| UVAPFO | UVAPF | Ratio (UVAPF/SPFLabel) | UVA dose |
|-------------------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| Exposure energy | Conversion factor | Exposure time | Critical lambda (pre-irradiation) |
| Critical lambda (after irradiation) | UVA-I/UV FDA | Critical lambda FDA | Star rating FDA |
| UVA/UVB pre-irradiation Boots | UVA/UVB after irradiation Boots | Critical lambda boots | Boots star rating |
| Japan PA rating | | | |

Tabelul 1: Selecția de parametri pentru raportul SPF

Unde de șoc

Premieră mondială: noua cameră video de mare viteză Hyper Vision HPV-X



Figura 1: Configurația sistemului HPV-X format din cameră și unitate de alimentare

Înregistrările video la viteze ultramari cu camere video precum Shimadzu Hyper Vision HPV-1 sau HPV-2 devin instrumente standard pentru caracterizarea și cuantificarea evenimentelor care se petrec la viteze mari în vederea transformării fenomenelor invizibile ochiului uman în fenomene vizibile. Camerele Shimadzu HPV-1 și HPV-2 permit realizarea de înregistrări de până la un milion de cadre pe secundă (fps) cu păstrarea unei rezoluții spațiale excelente la orice viteză de înregistrare. Nevoia de a înregistra fenomene care au loc la viteze foarte mari este manifestată de instituții academice și institute de cercetare, precum și de diverse industrii. Printre aplicații se numără: injecția carburantului în motoarele cu combustie, dispersia picăturilor de cerneală de către imprimantele cu jet de cerneală, studii ale hidrodinamicii, procese de distrugere, dezvoltarea undelor de șoc, vizualizarea proceselor de prelucrare, precum și reacții chimice rapide.

Caracteristici unice

Cea mai recentă inovație în acest domeniu este noua cameră video Hyper Vision HPV-X, dotată cu un senzor de imagine CMOS de mare viteză, brevetat, care permite

înregistrări continue la viteze ultramari, cu 10 milioane de cadre pe secundă, fără distorsiuni (*blooming effects*). Aceasta este o caracteristică unică, ce face diferența între acest produs și alte sisteme

HPV-X dintr-o privire

Senzor: CMOS (FTCMOS)

Viteză de înregistrare: 10 mil. cadre pe secundă (Mfps)

Număr de cadre: 256

Rezoluție: 400 x 250 px

Rezoluție constant ridicată de până la 10 Mfps

Sincronizare între mai multe camere

de camere video de mare viteză. În cazul unei camere video de mare viteză convențională, fotodiada este scanată pixel cu pixel, iar semnalul este citit și scris într-o memorie externă. Din cauza limitelor vitezei amplificatorului de ieșire, viteza efectivă de înregistrare va fi de ordinul zecilor de mii de cadre pe

secundă, însă pixelii vor fi sub-eșantionați pentru obținerea unei viteze mai mari. Astfel rezultă o rezoluție extrem de slabă în zona de mare viteză. Cu senzorul CMOS de mare viteză, fotodiada și memoria sunt conectate 1:1, iar cu semnalul de la fiecare cadru, toți pixelii sunt scriși în memorie simultan. Întrucât nu are loc citirea secvențială, nu există limite ale amplificatorului de ieșire, astfel încât este asigurată o rezoluție ridicată chiar și la viteze foarte mari.

Rezoluție ridicată chiar și la viteze mari

Noua cameră HPV-X are capacitatea de a înregistra 128 de cadre, cu 20% mai multe decât HPV-2. În modul HP (50.000 de pixeli), funcția de dublă memorie permite înregistrarea a 256 de cadre consecutive, astfel încât se pot realiza înregistrări pe perioade și mai lungi. Utilizatorii au posibilitatea de a alege între prioritizarea rezoluției sau a duratei de înregistrare.

Alte sisteme de camere video de mare viteză sunt nevoite să reducă rezoluția pe măsură ce viteza de înregistrare crește, însă HPV-X menține aceeași rezoluție ridicată chiar dacă viteza de înregistrare este mărită. Acest lucru înseamnă că fenomenele produse la viteze

ultramari pot fi analizate mult mai detaliat decât în cazul utilizării unei camere video de mare viteză obișnuite. Această caracteristică este integrată în toate camerele video de mare viteză Shimadzu Hyper Vision și nu este disponibilă la alți producători. HPV-X poate înregistra cinci milioane de imagini a 100.000 de pixeli pe secundă sau zece milioane de imagini a 50.000 de pixeli pe secundă.

Manipulare facilă

Spre deosebire de orice alte sisteme de camere video de mare viteză, HPV-X este foarte compact și ușor de utilizat. La fel ca modelele anterioare din seria Hyper Vision, configurația simplă a sistemului, format din camera HPV-X conectată printr-un cablu la un laptop, oferă un design compact și portabil, care permite instalarea cu ușurință. Este păstrat același software HPV care s-a bucurat de succes în rândurile utilizatorilor curenți din întreaga lume și care include ecrane de setare intuitive și ușor de înțeles, care facilitează înregistrarea de imagini video la viteze ultramari.

De la moale la dur

Noul microdurimetru HMV-G

Atunci când ne gândim la testarea microdurității, ne vine în general în minte determinarea componentelor structurale ale unor probe dure metalice sau ceramice. Studiile privind segregarea cristalelor, distribuția durității în straturile de nitrați și îmbinările sudate, precum și testarea sistematică a durității materialelor noi formează majoritatea arilor de aplicație. Cu toate acestea, numărul de măsurări care necesită forțe de testare deosebit de

pentru măsurare. În acest mod, pot fi măsurate materiale foarte dure, precum și straturi subțiri ca, de exemplu, folii de metal utilizate la fabricarea celulelor solare.

Doisprezece domenii de sarcini

Sunt puse la dispoziție până la doisprezece domenii de sarcini, de la HV0.001 la HV2. Datorită designului de compensare a forțelor, pot fi definite liber maxim patru domenii de

sarcini suplimentare, care pot fi foarte utile la măsurarea cazurilor limită. În plus, o turelă electrică permite schimbarea ușoară a lentilei fără a fi nevoie să se repete testarea dacă s-a selectat un domeniu de sarcină prea ridicat sau prea scăzut.

În general, pe parcursul dezvoltării noului

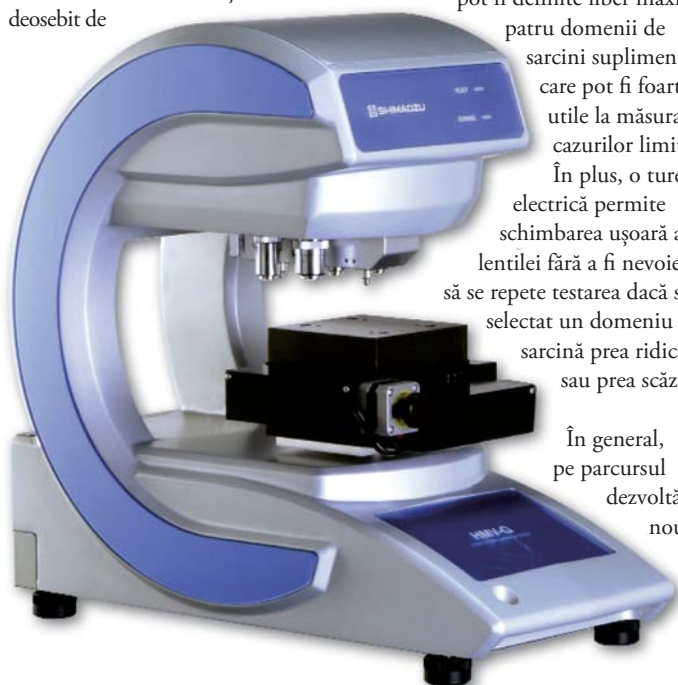


Figura 1: Durimetru Micro Vickers HMV-G

mici crește rapid odată cu progresele accelerate din domeniul construcțiilor ușoare.

Testerul de duritate reproiectat complet, din seria HMV, care reunește toate caracteristicile necesare într-un singur aparat, ia în considerare aceste progrese.

Modelele HMV-G dispun de o gamă vastă a forțelor de testare, de la intervalul microdurității convenționale între 0,098 N și 1,96 N, până la domeniul durității sarcinilor mici de 19,61 N. În plus, HMV-G poate avansa în domeniul ultramicrodurității și poate aplica forțe între numai 9,81 mili-Newtoni și 49,04 mili-Newtoni



Figura 2: Turelă cu până la două indentoare și patru lentile



Figura 3: Panou tactil LCD alfanumeric mare

microdurimetru HMV-G, accentul a fost pus pe operarea flexibilă și confortabilă. Cadru în forma literei G mărește considerabil compartimentul probei, permițând măsurarea simplă a probelor sau componentelor de volum mare. Turelă de măsurare este disponibilă în două versiuni, existând posibilitatea de a monta până la două indentoare, precum și patru lentile concomitent.

Trei serii pentru diverse aplicații

Sunt disponibile trei serii, pentru diverse tipuri de aplicații:

- versiunea manuală, care se pretează pentru instruirea utilizatorilor, precum și măsurarea de înaltă precizie în cadrul activităților de cercetare, de mică anvergură;
- versiunea controlată printr-o cameră video și un PC, pentru activități de măsurare mai complexe și intense, cu măsurarea automată a indentării
- versiunea complet automată pentru serii mari de măsurare și distribuție regulată a durității,

cu funcție de autofocalizare și platformă automată

Durimetru complet automat HMV-G-FA, cu multitudinea de funcții cu care este dotat, oferă performanță maximă și operare facilă.

Funcții de suport dedicate

Utilizând funcția integrată „stage viewer”, întreaga platformă este disponibilă pentru observarea probei. Un „edge detector” recunoaște geometria probei și generează reprezentări simplificate pe monitor. Chiar și probele reale cu zgârieturi sau fundale deschise sau închise pot fi determinate automat fără a fi nevoie de pregătiri complexe precum șlefuirea. Seriile de măsurare sunt efectuate apoi printr-un simplu clic pe punctele de început și sfârșit sau prin selectarea punctelor individuale.

Aceste funcții de suport, împreună cu excelențele proprietăți de măsurare și precizie ale noii serii HMV-G permit și utilizatorilor mai puțin experimentați să obțină rezultate rapide. Este respectat motto-ul „Oricine poate deveni un expert.”

Ceremonia de deschidere a laboratorului cu lovituri de ciocan

„Excelență în știință” pe 1.500 m²: premiere europene și mondiale



Ceremonia tradițională Kagamiwari cu Directorul general al Diviziei Analitice, Teruhisa Ueda, CEO-ul Shimadzu, Akira Nakamoto, Consulul General Kiyoshi Koinuma, precum și Directorii generali din Europa Yasuo Miura și Jürgen Kwass (de la stânga la dreapta).

Evenimentul nu putea fi planificat mai bine: 150 de oaspeți din întreaga Europă au fost întâmpinați de razele strălucitoare ale soarelui și de flori de cireș la deschiderea Laboratory World de către Shimadzu. Conform culturii japoneze, cireșii înfloriți simbolizează trezirea – tema acestei zile care a inclus o ceremonie de deschidere la care au participat reprezentanți din lumea afacerilor și a politiciii, ceremonia japoneză Kagamiwari, un tur ghidat prin laboratoare, precum și premiere europene și mondiale constând în lansarea de noi produse.

După discursurile scurte ținute de Akira Nakamoto, CEO al Shimadzu Corporation, Consulul General japonez Kiyoshi Koinuma, primarul orașului Duisburg, Sören Link, precum și Yasuo Miura, Președintele Shimadzu Europa, aceștia au tăiat împreună panglica și au deschis oficial noul Laboratory World. Ulterioarele tururi ghidate ale laboratorului și facilităților de seminarii au fost însoțite de demonstrații live ale unor aplicații și tehnologii selectate, în șapte locații diferite. Patru lansări de produse

au primit, de asemenea, atenția cuvenită.

Ceremonia Kagamiwari cu lovitură de ciocan și vin de orez

Inaugurarea Laboratory World s-a încheiat cu ceremonia japoneză Kagamiwari. Capacul unui butoiș de sake a fost lovit cu ciocane de lemn, vinul de orez țâșnind vesel. Un toast („Kanpai”) între toți oaspeții, purtând vase din lemn cu sake, a încheiat ceremonia. Jurnaliști din presa scrisă și de televiziune au fost prezenți și au relatat evenimentul.

În zilele următoare, între 15 și 19 aprilie, „Laboratory World” le-a fost prezentat clienților filialelor europene ale Shimadzu, cu segmente separate ale produselor.

Pe o suprafață de peste 1.500 m², au fost create facilități de testare pentru întreaga gamă de produse Shimadzu – de la cromatografe, spectrofotometre, analizoare TOC, spectrometre de masă și balanțe până la aparate de testare a materialelor. Spectrometria de masă

este prezentată într-o zonă dedicată acestora. Shimadzu a adus progrese consistente în acest domeniu în ultimii ani. În plus, zonele de laboratoare pentru aplicațiile clienților și facilitățile de seminarii au fost extinse. Shimadzu a investit un total de 3,2 milioane de euro pentru extinderea laboratorului și a facilităților de seminarii.

„Pe parcursul întregii săptămâni am primit mai mult de 200 de clienți”, a explicat Jürgen Kwass, Directorul general al Shimadzu Europa. „Facilitățile din Laboratory World sunt proiectate astfel încât există zone speciale pentru discuții și schimburi de idei, pe lângă spațiile generoase dedicate produselor și laboratoarelor. Shimadzu anticipează că, având în vedere reglementările privind siguranța consumatorilor și a produselor, nevoile de testare și analiză – și implicit, cele de instruire – vor crește în viitor.

O premieră mondială și trei premiere europene

Pe lângă noul „Laboratory World”, Shimadzu a lansat patru produse:

- Camera de mare viteză Hyper Vision HPV-X. Datorită celui mai rapid senzor din lume – 10 milioane de cadre/sec. (Mfps) – camera înregistrează fenomenele din timpul producerii undelor de șoc sau din procesele de prelucrare (a se vedea articolul de la pagina 18).
- Autosamplerul headspace HS-20 pentru cromatografia în fază gazoasă, pentru analiza precisă a compușilor volatili și semivolatili dintr-un domeniu larg al unui punct de fierbere.
- Sistemul UHPLC X2 *Nexera*, cu detectorul cu arie de fotodiode cel mai sensibil din lume, pentru analize curente și aplicații în medii puternic reglementate (a se vedea articolul de la pagina 8).
- Gaz cromatograful Tracera, cu sensibilitate ridicată, care poate detecta practic orice urmă de



compuși organici sau anorganici datorită noii tehnologii cu plasmă – acesta este de aproximativ 100 de ori mai sensibil decât sistemul universal TCD și de două ori mai sensibil decât sistemul FID (a se vedea articolul de la pagina 4).