



**Einblicke in die Geschichte und Chemie von Gin Tonic**

Quantifizierung von Chinin in Tonicwater mittels UHPLC-Analyse

**Visionen werden Realität – seit 1875**

Shimadzu feiert sein 150-jähriges Bestehen

**Keine trüben Aussichten beim Acrylglas**

Einfache Bestimmung des Haze-Werts  
mit LabSolutions UV-Vis

# 150 YEARS ANNIVERSARY



Visionen werden Realität – seit 1875  
Shimadzu feiert sein 150-jähriges Bestehen **Seite 04**

## Die fünf Kategorien in der „Secrets of Science“

### SWITCH ON

Erfahren Sie mehr über unsere Produkte und Applikationen sowie aktuelle Themen.

### MOVE ON

Wir begeben uns auf Neuland: neue Anwendungen und Einsatzgebiete unserer Systeme und neue Konfigurationen für Applikationen.

### ON SHOW

Shimadzu vor Ort: Berichte zu Events, Ausstellungen und Seminaren.

### VOICES

Hier kommen unsere Kunden zu Wort in Interviews, Gastbeiträgen und Kommentaren.

### HANDS-ON

Service Themen sowie Tipps und Tricks zu unseren Geräten (Funktionen, Wartung etc.).



**Einblicke in die Geschichte und Chemie von Gin Tonic**

Quantifizierung von Chinin in Tonicwater mittels UHPLC-Analyse

24



**Keine trüben Aussichten beim Acrylglas**

Einfache Bestimmung des Haze-Werts mit LabSolutions UV-Vis

38



**Wenn die Gegenwart die Zukunft einholt**

Fast ein Jahrzehnt hat es gedauert, bis es eine Nachfrage nach einem besseren Test für die Alterung von Lithium-Ionen-Akkus gab

10



**Sie machen den Unterschied – probieren Sie es aus.**  
Setzen Sie Ihre wissenschaftlichen Fähigkeiten dort ein, wo es darauf ankommt.

[www.shimadzu.eu/career](http://www.shimadzu.eu/career)

**Newsletter**  
Aktuelle Nachrichten von Shimadzu direkt in Ihr Postfach mit den Shimadzu Europa Updates.



Jetzt registrieren!



**Keine Grauzone:  
Der Schlüssel zu  
nachhaltiger Wasserstoffproduktion**

Britisches Start-up setzt auf CO<sub>2</sub>-negative Wasserstoffgewinnung

14



**Ist der noch dicht?**

Zerstörungsfreie Prüfung von Kosmetikbehältern mittels Computertomographie

20



**Präzision statt Rätselraten – GFR-Messung mittels Iohexol-Plasma-Clearance**

Eine sofort einsatzbereite Lösung zur Messung der Nierenfunktion

28



**Im Verborgenen schlummerndes Potenzial**

Unerwartete Entdeckung: Überraschung aus dem Labor zur Flüssigchromatographie mit überkritischem Kohlendioxid (SFC)

34



**Ein Beitrag zum Klimaschutz**

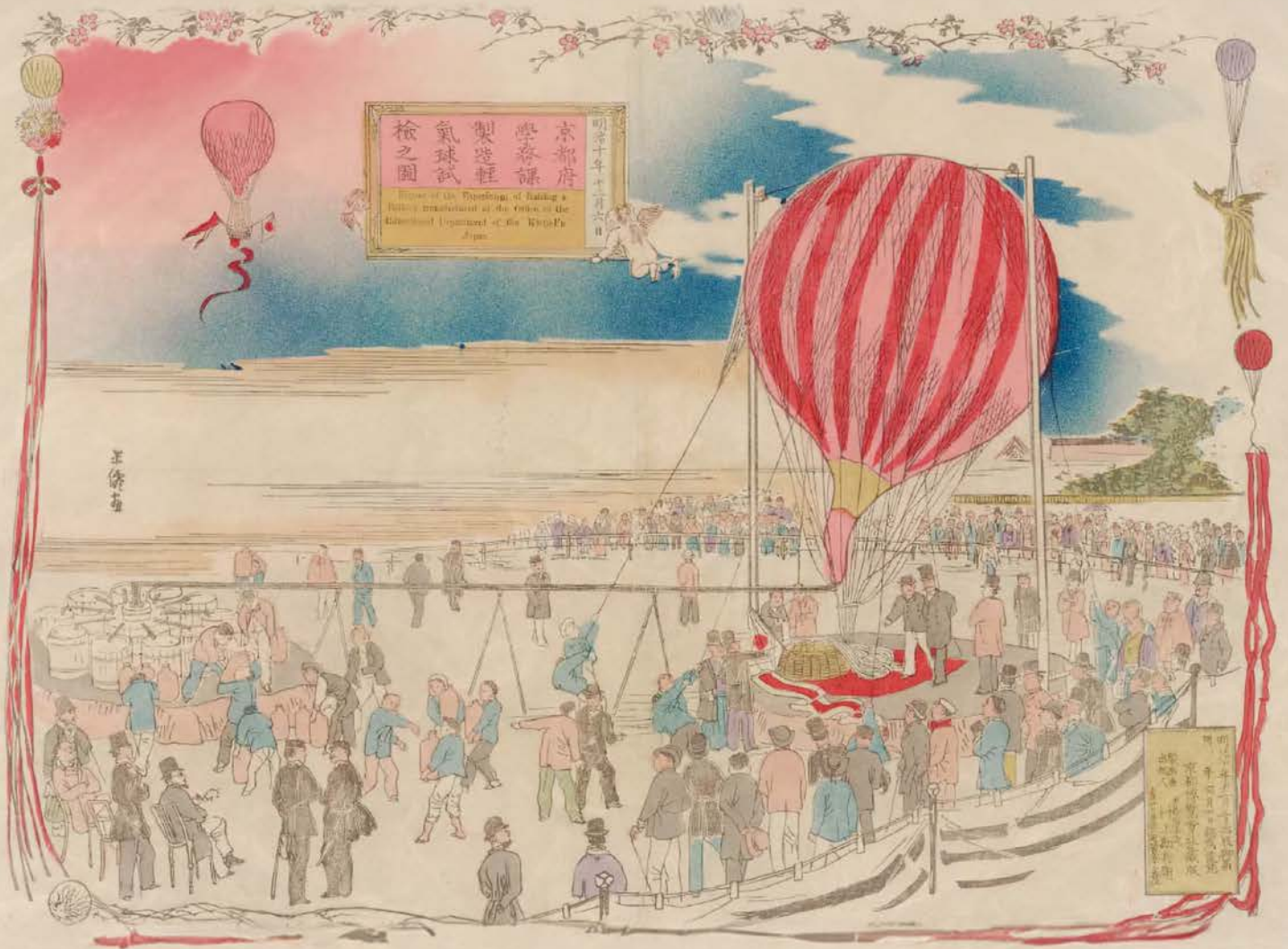
Analytische Prozesskontrolle bei der Bioethanol-Herstellung

42



**Veranstaltungen**

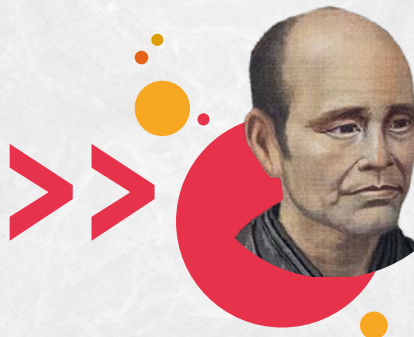
48



# Visionen werden Realität – seit 1875

Shimadzu feiert sein 150-jähriges Bestehen

## Meilensteine

**1875**

Genzo Shimadzu senior  
gründet mit 36 Jahren die  
Shimadzu Corporation

Im Jahr 1875 begann Genzo Shimadzu (1839–1894), Versuchsgeräte für den schulischen Chemie- und Physikunterricht herzustellen. Seine Geräte gehören heute zu den ältesten Ausstellungsstücken im „Shimadzu Foundation Memorial Museum“, das sich in Kyoto am Gründungsort der Shimadzu Corporation befindet. Schöne Beispiele für das in Ehren gehaltene und immer noch „gelebte“ Erbe des Gründers! Die Historie des Unternehmens Shimadzu ist eine Geschichte der Kontinuität – und eine Geschichte, die einer Ballonfahrt nicht unähnlich ist ...

Es ist der 6. Dezember 1877. Wir befinden uns im elften Jahr der Amtszeit jenes japanischen Kaisers, der eine Ära prägt und den man posthum Meiji nennt. Fast 50.000 Menschen strömen in den kaiserlichen Park in Kyoto – erwartungsvoll, hoffnungsvoll, aufgeregt. Sie wollen einem Ereignis beiwohnen, von dem die ganze Stadt, nein, das ganze Land seit Wochen spricht: Ein 38-jähriger Schmied mit einer Vorliebe für Physik und Chemie will die erste bemannte Ballonfahrt Japans vollführen.

Genzo Shimadzu ist sein Name – und er hat tatsächlich Erfolg! Der von ihm konstruierte Ballon erhebt sich samt Besatzung 36 Meter in die Höhe. Durch seine bejubelte Heldentat erlangt er landesweite Berühmtheit.

Die Regierung der Präfektur Kyoto hatte den Bau des Ballons bei Genzo Shimadzu in Auftrag gegeben, weil sie das öffentliche Interesse an Naturwissenschaften fördern wollte. Auch hatte die Stadt Kyoto an Bedeutung eingebüßt,

nachdem sie den Hauptstadt-Status 1868 an Tokio verloren hatte, und sie setzte nun auf die Förderung von Industrie und Wissenschaft. Der Ballonflug stellte das Selbstvertrauen Kyotos und seiner Bevölkerung wieder her. →

**150**  
YEARS  
ANNIVERSARY



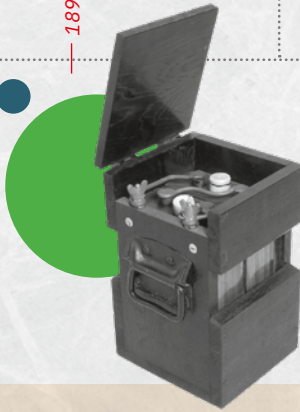
## Meilensteine



**1877**

Erste bemannte Ballonfahrt in Japan – mit einem von Genzo Shimadzu senior gebauten Wasserstoffballon

1880



**1896**

Genzo Shimadzu junior gelingt als erstem Japaner Röntgenbilder



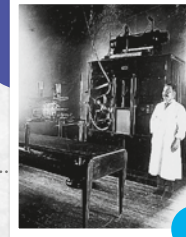
1900

**1897**

Bau einer Blei-Säure-Batterie, die damals im ersten E-Auto Japans eingebaut wurde

**1909**

Das erste medizinische Röntgengerät Japans



1910

**1918**

Beginn der Herstellung von Analysewaagen

1920

### Ein langer, erfolgreicher „Flug“

Genzo Shimadzus Bestreben war es stets, seinen Landsleuten (nicht nur Schülern, sondern auch Erwachsenen) die Geheimnisse der Wissenschaft – die „Secrets of Science“ – näherzubringen, auf dass Japan zu den Staaten des Westens aufholen könne. Das von ihm gegründete Unternehmen setzte schnell zu einem sehr erfolgreichen Höhenflug an, der bis heute andauert. Während die Flugroute zunächst auf Japan beschränkt war, zählt Shimadzu seit dem 20. Jahrhundert weltweit zu den renommiertesten Herstellern von Analysegeräten. Immer neue Landschaften taten sich im Laufe der Jahrzehnte auf: neue Branchen und neue Entdeckungen.

In den 150 Jahren seines Bestehens hat das Unternehmen Shimadzu konsequent Visionen verfolgt und in die Realität umgesetzt. Das Firmenmotto „Excellence in Science“ könnte von Genzo Shimadzu persönlich stammen! Tatsächlich wird es erst seit 2012 verwendet. „Excellence in Science“

drückt herausragende Qualität aus: sowohl bezogen auf die Technologie als auch auf jeden einzelnen Aspekt der Zusammenarbeit mit den Kunden.

Zahlreiche Innovationen und Weltneuheiten von Shimadzu, die später Standard wurden, unterstreichen den Anspruch der Exzellenz.

Schon immer ging es bei Shimadzu um Naturwissenschaften, und Innovationen treiben das Unternehmen seit 1875 an. Hinzu kommt der Servicegedanke: Der erste Produktkatalog von Shimadzu, in dem alle damals lieferbaren Physik- und Chemieinstrumente aufgeführt waren, enthielt bereits den Hinweis, dass produziert werden könne, „was auch immer der Kunde wünscht“. Der Katalog stammt aus dem Jahr 1882.

Nachdem Genzo Shimadzu im Jahr 1894 mit 55 Jahren gestorben war, schlüpfte sein ältester Sohn in die Pilotenrolle: Umeijiro, der sich ab 1896 Genzo nannte. Genzo Shimadzu junior (1869–1951) war wie sein Vater ein genialer Erfinder.



▲ Das Firmengebäude in Kyoto im Jahr 1895

▼ Der erste Produktkatalog von Shimadzu listete im Jahr 1882 rund 110 lieferbare Instrumente auf



**1925**

Beginn der  
Herstellung von  
Schaufenster-  
puppen

1930

1940



1950

**1952**

Japans erstes  
fotoelektrisches  
Spektrometer

**1957**

Shimadzu  
erstes Zwei-  
strahl-Infrarot-  
Spektral-  
photometer  
(AR-275)

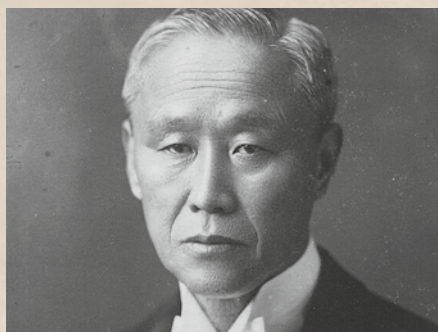
1960

**1961**

Das erste ferngesteuerte  
Fluoroskopie-System der  
Welt – dadurch waren Ärzte  
weniger Röntgenstrahlung  
ausgesetzt

**1956**

Der erste  
Gaschromatograph  
aus Japan (GC-1A)



▲ Umeijiro Shimadzu wurde 1869 geboren.  
Er nannte sich später Genzo – nach seinem  
Vater.

Mit nur 15 Jahren baute er Japans  
ersten elektrischen Induktionsmotor,  
und zwölf Jahre später (1896) mach-  
ten er und Professor Hanichi Muraoka  
mit einem von ihnen entwickelten  
Gerät die ersten Röntgenaufnahmen  
in Japan – elf Monate nach der Ent-  
deckung der Röntgenstrahlen in  
Deutschland. Muraoka hatte gewusst,  
dass er nur mit den fortschrittlichen  
Stromgeneratoren von Shimadzu  
Erfolg haben würde.

**„Japans Edison“**

Für Genzo junior war die Tatsache,  
dass die in seinem Heimatland  
benutzten Maschinen und andere  
technische Geräte bis dato fast im-  
mer aus dem Ausland kamen, ein  
großer Ansporn. „Japans Edison“  
meldete in seinem Leben 178 Paten-  
te an. Anfang des 20. Jahrhunderts  
entwickelte er Stromspeicher und  
legte so den Grundstein für die  
Batteriesparte des Unternehmens,  
die später ausgegliedert wurde.  
Shimadzu wurde nun eines der  
Unternehmen, die den Fortschritt  
von Japan aus in die Welt trugen, und  
heute bürgt die japanische Unter-  
nehmenskultur für Qualität an allen  
Standorten. Der Lohn für Genzo  
Shimadzu junior bestand unter ande-  
rem in der Auszeichnung als einer  
der zehn größten Erfinder Japans.  
Der japanische Kaiser lud ihn und die  
anderen Preisträger 1930 zu einem  
Abendessen ein.

„Contributing to society through  
science and technology“, zu Deutsch:  
„Durch Wissenschaft und Technik

einen Beitrag zur Gesellschaft  
leisten“. Diese Philosophie haben  
Genzo Shimadzu senior und junior  
bereits im 19. Jahrhundert verfolgt,  
und das Unternehmen ist ihr bis  
heute treu geblieben. Es ging bei  
Shimadzu nie um die reine Theorie,  
sondern vielmehr um die praktische  
Anwendung. Denn wie sagte bereits  
der jüngere Genzo: „Die Wissen-  
schaft ist ein praktisches Bestreben.  
Theoretisches Wissen hat keinen  
Sinn, wenn es nicht angewandt wird,  
um Menschen zu helfen.“ Nirgendwo  
wird dieser gesellschaftliche Nutzen  
so offensichtlich wie in der Medizin –  
in diesem Bereich ist Shimadzu seit  
den Zeiten von Genzo Shimadzu  
junior aktiv. →

## Meilensteine

**1970**

Die ersten Gaschromatographie-Massenspektrometer von Shimadzu



**1984**

Shimadzu entwickelt als erstes Unternehmen eine Technologie zur Herstellung von holographischen Gittern (Blazed Holographic Gratings, BHG)

1980

1990

2000

**1972**

Die ersten TOC-Analysegeräte von Shimadzu zur Überwachung von Wasserqualität (TOC = Total Organic Carbon/gesamter organischer Kohlenstoff)



**1978**

Entwicklung eines modularen Flüssigchromatographie-Systems



**1999**

Entwicklung des schnellsten DNA-Sequenzers der Welt

### Neugier, Optimismus und Mut

Dem Pioniergeist der beiden Shimadzus fühlen sich alle heutigen Mitarbeiter verpflichtet. Neugier war und ist der Antrieb, der Höhenflüge ermöglicht! Bereits Genzo Shimadzu senior nahm alle Arten von Aufträgen an, selbst wenn er auf einem Gebiet keine Erfahrung hatte. Seine Ballonfahrt ist hierfür ein Beispiel. Ein grenzenloser Optimismus war ihm zu eigen und zeichnet auch heute noch das Shimadzu Team aus. Genzo Shimadzus Ballonfahrt erforderte außerdem Mut – auch dies eine wichtige Eigenschaft der Mitarbeiter von heute.

Das Unternehmen war zudem bereits in seinen Anfängen – wie 2025 – breit aufgestellt: Damals wurden neben den Geräten für den Schulunterricht und Sonderaufträgen regelmäßig auch buddhistische Altäre gebaut. So abgesichert, stehen die Winde fast immer günstig!

Bei Shimadzu stehen stets die Anwender in Laboren, Krankenhäusern und der Produktion im Fokus: Ihnen erleichtert Shimadzu mit seinen Produkten das Arbeiten, damit sie Vorreiter in ihrer jeweiligen Branche sein können und unser aller Leben einfacher und sicherer machen. Shimadzu hat einen guten Überblick, den Blick von oben – auf die Branchen, die Shimadzu bedient, und auf die Bedürfnisse der Kunden –, und kann so immer passend reagieren, zum Wohle des Unternehmens und seiner Kunden.

### Die Reise geht weiter

Manchmal erlangt sogar ein Shimadzu Mitarbeiter selbst Weltruhm: Der Chemie-Nobelpreis 2002 ging unter anderem an Koichi Tanaka von Shimadzu für seine Leistungen auf dem Gebiet der Massenspektrometrie. Später entwickelte er ein System zur Alzheimer-Forschung. Die beiden Genzos wären stolz auf ihn – und auf die mehr als 14.000 Mitarbeiter, die heute zum großen Erfolg von Shimadzu und somit zu wissenschaftlichen

Durchbrüchen beitragen. Sie alle leisten durch Wissenschaft und Technik einen Beitrag zur Gesellschaft und sorgen dafür, dass die spannende Reise weitergeht.



▲ Ein Shimadzu Röntgensystem gewährte 1953 Einblicke in den Kopf einer beschädigten Statue aus dem Yakushiji-Tempel in der Stadt Nara



**Hinweis**

Weitere Informationen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.

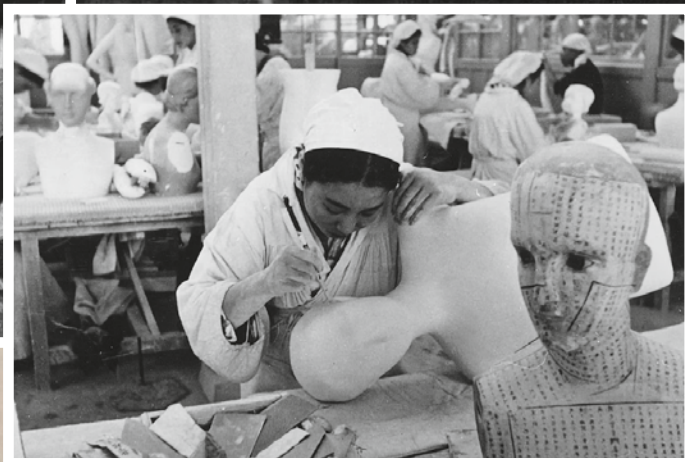
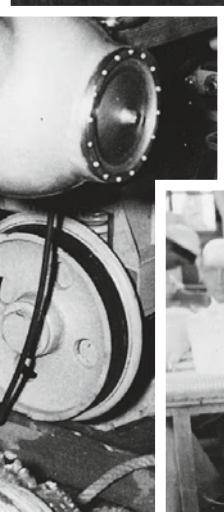
Und wie geht es weiter?  
Seien Sie gespannt auf  
weitere Meilensteine in  
der kommenden Ausgabe.



# 2000



◀ Große Ehre für Genzo Shimadzu junior (2. von links): 1930 wurde er als einer der zehn größten japanischen Erfinder ausgezeichnet



◀ Kaum bekannt ist, dass Shimadzu in den 1920ern bis 1940ern Schaufensterpuppen produzierte. Teilweise deckte das Unternehmen 85 Prozent des Marktes in Japan ab.

# Wenn die Gegenwart

Fast ein Jahrzehnt hat es gedauert, bis es eine Nachfrage nach einem besseren Test für die Alterung von Lithium-Ionen-Akkus gab

Waldemar Weber,  
Shimadzu Europa GmbH

**Gute Ideen stoßen nicht immer auf offene Ohren. Wer kennt das nicht? Wir alle sind viel beschäftigt, und selbst die genialste Antwort kann an uns vorbeigehen, wenn die Frage, die sie beantwortet, nicht die ist, die wir uns gerade stellen. In manchen Berufszweigen geht es genau darum: Man soll nach Antworten auf Fragen suchen, die sonst niemand stellt. Das gilt insbesondere für Wissenschaftler wie Waldemar Weber.**

Weber ist Experte für Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) bei Shimadzu Europa. Er forscht unermüdlich nach neuen Laboranwendungen für diese leistungsstarke und vielseitige Analysetechnik. Besonders interessiert ihn Batterietechnologie. So kam er eines Tages auf die Idee, wiederaufladbare Lithium-Ionen-Akkus mithilfe der GC-MS auf Alterung – also auf ihre Lebensdauer – zu testen.

Mit wissenschaftlicher Hartnäckigkeit tüftelte er an seiner Idee und testete sie zwei Jahre lang in seinem Labor auf Herz und Nieren, bevor er seine Ergebnisse schließlich zu Papier brachte und veröffentlichte. Der Ansatz erwies sich als erstaunlich erfolgreich – die Industrie würde sich nun sicherlich darauf stürzen und ihn zur Verbesserung ihrer Produkte und ihrer Geschäftsergebnisse nutzen. Es gab nur ein Problem: Es war erst 2015. Die Nachfrage blieb aus.



# die Zukunft einholt

## Was ein Jahrzehnt doch für einen Unterschied macht

Zeitsprung ins Jahr 2024: Seit 2015 ist der Markt für Batterien – und insbesondere für wiederaufladbare Lithium-Ionen-Akkus – rasant gewachsen. Daraus ergab sich ein selbstverstärkender Zyklus aus Innovation, niedrigeren Preisen, größerer Kapazität, höherer Sicherheit und besserer Leistung. Die treibende Kraft dahinter? Das gestiegene Bewusstsein für Nachhaltigkeit.

Deutlich wird dies am weltweiten Boom von Elektrofahrzeugen: Sie vermeiden nicht nur die schädlichen Abgase von Verbrennungsmotoren, sondern ermöglichen auch die Nutzung nachhaltig erzeugter Energie. Herzstück jedes Elektrofahrzeugs – wie auch von Laptops, Smartphones, E-Bikes, Digitalkameras und tragbaren Bohrmaschinen – ist die wiederaufladbare Batterie.

## Stärkung des schwächsten Glieds

Trotz ihrer zentralen Rolle gelten Batterien oft als Achillesferse moderner Technologie. Die Wissenschaft versucht, bessere Batterien zu entwickeln, die langsamer altern und länger halten. Präzise Testmethoden sind daher für jede Branche unerlässlich, die Batterien in ihren Produkten oder Prozessen einsetzt. Eine der zentralen Fragen lautet: Wie lange hält eine Batterie? →

## Batterien sind komplexer, als man denkt

Mit besseren Analyseverfahren für die Batteriealterung könnte die Lebensdauer von Akkus besser vorhergesagt werden. Außerdem könnten Methoden zur effizienteren und effektiveren Nutzung einzelner Batterietypen über einen längeren Zeitraum entwickelt werden. Es steht daher viel auf dem Spiel! In Anbetracht der Vielschichtigkeit der Herausforderung und der Dringlichkeit einer Lösung sind Forscher intensiv auf der Suche nach Antworten. Batterien sind kompliziert. Aber für Wissenschaftler wie Waldemar Weber liegt gerade darin der Reiz!

Weber konzentrierte sich zunächst auf die Elektrolytlösung, die ein wesentlicher Bestandteil eines herkömmlichen Lithium-Ionen-Akkus ist. Der Zersetzungsprozess ist ein kontinuierlicher chemischer Vorgang, wobei die Bildung phosphorbasierter und anderer organischer Produkte bereits in der Produktionsphase des Elektrolyts beginnt. Daher ist die zunehmende Menge einiger Zersetzungsprodukte ein klarer Indikator für die fortschreitende Alterung der Batterie bzw. des Elektrolyts.

## Einfachere Analyse der elektrochemischen Alterung mittels GC-MS?

Weber wollte wissen, ob sich die GC-MS für die Untersuchung der Alterung von Lithium-Ionen-Batterien mithilfe von phosphatbasierten Abbauprodukten – insbesondere Trialkylphosphaten – eignet. Er ging davon aus, dass diese Verbindungen aufgrund ihrer langsamen Bildung und der begrenzten Abhängigkeit von nur wenigen externen Parametern als Marker für die elektrochemische Alterung von Batterien verwendet werden könnten.

Anhand von Proben des MEET Batterieforschungszentrums der Universität Münster wurden Elektrolyte aus handelsüblichen 18650 Lithium-Ionen-Batterien untersucht. Eine der Batterien war neu, wohingegen die andere bei 40 °C aufgeladen/entladen wurde. Danach wurden beide Batterien geöffnet, und die Jelly Roll wurde mithilfe der überkritischen Flüssigkeitsextraktion (Supercritical Fluid Extraction, SFE) und Acetonitril als Zusatzlösungsmittel extrahiert. Vor der Injektion von 1 µl wurde das Extrakt mit Dichlormethan (DCM) 1:10 gelöst.

Zur Analyse der Phosphatspezies verwendete Weber den Scan-Modus eines Nexis GC-2030 mit einem GCMS-QP2020 NX (Gaschromatograph mit Massenspektrometriedetektor). Auf diese Weise konnte er die verschiedenen Analyten anhand ihrer Spektren identifizieren.

Für die entsprechenden Retentionszeiten verwendete er  $m/z$ -Spuren. Die ermittelten Bereiche der verschiedenen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die fluorierten Spezies waren sowohl in der neuen als auch in der gealterten Batterie nachweisbar. Der Gehalt an Ethylmethylfluorphosphat (EMFP) und Diethylfluorphosphat (DEFP) in der gealterten Batterie ist deutlich höher als in der neuen.

Im Gegensatz zu den fluorierten Verbindungen werden die trialkylierten Phosphate deutlich langsamer gebildet und sind in einem frischen Elektrolyten normalerweise nicht nachweisbar, sodass ihre Bildung als Indikator für die Batteriealterung herangezogen werden kann.

Die daraus resultierenden GC-MS-Chromatogramme und die entsprechenden MS-Spektren sind in Abbildung 1 dargestellt. Wie in Abbildung 2 gezeigt, waren Trimethylphosphat (TMP), Ethyldimethylphosphat (EDMP) und Diethylmethylphosphat (DEMP) nach 1.500 Ladezyklen im Elektrolyt nachweisbar.

## Eine Idee, für die die Zeit reif ist

2015 gelang es Weber nachzuweisen, dass die Gaschromatographie-Massenspektrometrie unter Verwendung von Scan-Messungen von phosphatbasierten Abbauprodukten eine einfache und effektive neue Methode für die Qualitätskontrolle der Batteriealterung bietet. Unternehmen und Forschungseinrichtungen können diese Methode für ihre eigenen Zwecke nutzen.

## Bessere Batterietests – gut für Unternehmen, Verbraucher und Umwelt

An den Grenzen der Wissenschaft ist Zusammenarbeit der Schlüssel zum Erfolg. Bessere Testmöglichkeiten zur Feststellung, wie und wie stark eine Batterie altert, sind von unschätzbarem Wert. Nur so kann sichergestellt werden, dass sich die Batterietechnologie weiterentwickelt und ihre Vorteile weiter verbreitet werden. Geduld zahlt sich aus, egal in welchem Bereich – und eine gute Idee ist nie umsonst. Bessere Methoden, Dinge zu tun, setzen sich schließlich gegen herkömmliche durch. Auch wenn sie manchmal erst eine Weile reifen müssen.

## Hinweis

Weitere Informationen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.



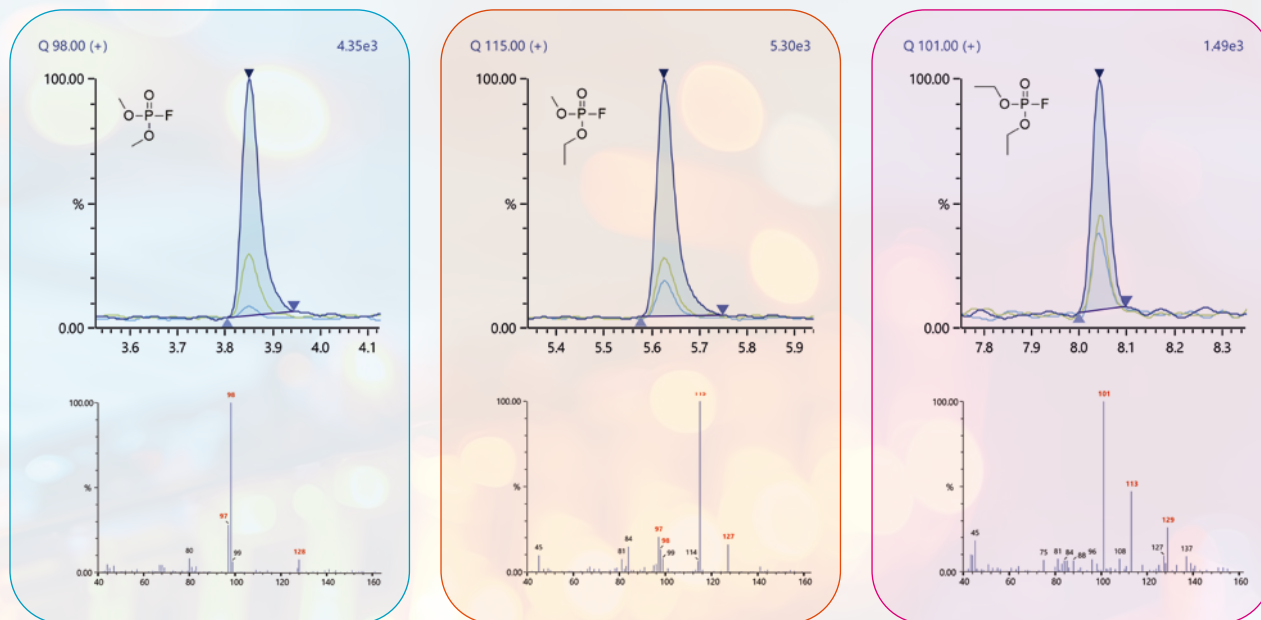


Abbildung 1: Massenspektren der nachgewiesenen Fluorphosphate in gealterten Lithium-Ionen-Batterien: DMFP (links), EMFP (Mitte), DEFP (rechts)

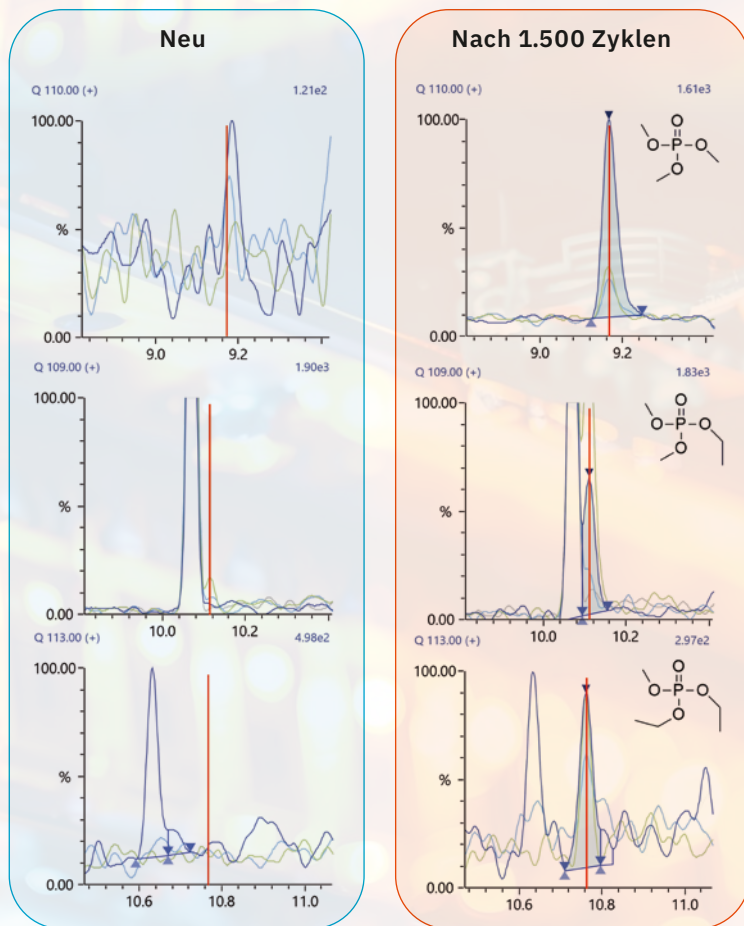


Abbildung 2: GC-MS-Chromatogramm von TMP, EDMP und DEMP in einer neuen Lithium-Ionen-Batterie (links) und nach 1.500 Zyklen (rechts)

| Verbindung                       | Chemische Struktur           | m/z für SIM                     | Ret.-Zeit [min] | Peakbereich   |                             |
|----------------------------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------|---------------|-----------------------------|
|                                  |                              |                                 |                 | Neue Batterie | Nach 1.500 Zyklen bei 45 °C |
| Dimethylfluorophosphat (DMFP)    | <chem>CCOP(=O)(F)OC</chem>   | 97, 98, 128                     | 3,83            | 15.304        | 11.406                      |
| Ethylmethylfluorophosphat (EMFP) | <chem>CCOP(=O)(F)OCC</chem>  | 97, 115, 127, 141               | 5,64            | 7.015         | 14.619                      |
| Diethylfluorophosphat (DEFP)     | <chem>CCOP(=O)(F)OCC</chem>  | 101, 113, 129                   | 8,05            | 2.136         | 3.426                       |
| Trimethylphosphat (TMP)          | <chem>COP(=O)(OC)OC</chem>   | 140, 110, 109, 95               | 9,12            | N.D           | 3.952                       |
| Ethylen-dimethylphosphat (EDMP)  | <chem>COP(=O)(OC)OCC</chem>  | 153, 139, 127, 110, 109, 96, 95 | 10,11           | N.D           | 1.028                       |
| Diethylmethylphosphat (DEMP)     | <chem>CCOP(=O)(OC)OCC</chem> | 141, 113                        | 10,77           | N.D           | 588                         |
| Triethylphosphat (TEP)           | <chem>CCOP(=O)(OC)OCC</chem> | 155, 127, 109, 99               | N.D             | N.D           | N.D                         |

Tabelle 1: Unterschiede zwischen den Peakflächen von sieben Verbindungen in einer neuen und einer gealterten Lithium-Ionen-Batterie

# Keine Grauzone: Der Schlüssel zu nachhaltiger Wasserstoffproduktion

Britisches Start-up setzt auf  
CO<sub>2</sub>-negative Wasserstoffgewinnung

Dr. Michael Sims,  
Wild Hydrogen





Abbildung 1: Wasserstoff eröffnet die Möglichkeit der umweltfreundlicheren Gestaltung von Schwerlasttransporten und Industrieprozessen, bei denen eine Dekarbonisierung ansonsten schwierig ist – allerdings nur, wenn bei der Erzeugung von Wasserstoff selbst kein CO<sub>2</sub> freigesetzt wird

Wasserstoff könnte als umweltfreundlicher Energieträger eine Schlüsselrolle spielen – doch sein Potenzial bleibt ungenutzt, solange die Herstellung nicht kosteneffizient ist und der Markt von „grauem Wasserstoff“ dominiert wird, der mit hohen CO<sub>2</sub>-Emissionen verbunden ist. Die Pyrolyse von Biomasse gilt schon lange als vielversprechender Weg, um Wasserstoff klimaneutral zu erzeugen, doch bisher war der Prozess oft energieintensiv und verlangte eine aufwendige Aufbereitung des Ausgangsmaterials. Jetzt jedoch glaubt das britische Start-up Wild Hydrogen, diese Herausforderungen mit einem neu entwickelten Vergasungsreaktor überwunden zu haben. Im Gespräch verrät uns das Unternehmen, wie es die Wasserstoffproduktion nicht nur klimafreundlich, sondern kohlenstoffnegativ gestalten will und wie die GC-MS-Technologie von Shimadzu dabei hilft, die Zusammensetzung der gasförmigen, flüssigen und festen Produkte zu entschlüsseln.

#### Grau, blau, grün ... und rein

Aber es gibt ein erhebliches Problem mit Wasserstoff – und das liegt in seiner Gewinnung. Der Markt wird aktuell von **grauem Wasserstoff** dominiert, der bei der Vergasung fossiler Rohstoffe entsteht, aber dabei erhebliche CO<sub>2</sub>-Emissionen verursacht. **Blauer Wasserstoff**, der ebenfalls durch Gasifizierung entsteht, jedoch mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Speicherung kombiniert wird, erfordert viele Ressourcen und ist deshalb äußerst kostspielig. Auch bei der Herstellung von **grünem Wasserstoff** durch die Elektrolyse von Wasser mit Strom aus erneuerbaren Quellen treten dieselben Probleme auf, wobei auch hier seltene Materialien verwendet werden, was das Verfahren unwirtschaftlich macht.

Wie lässt sich die Wasserstofferzeugung so optimieren, dass sie weniger Ressourcen verbraucht und die üblichen CO<sub>2</sub>-Emissionen reduziert oder gar ins Gegenteil verkehrt werden? Das Forschungs- und Entwicklungsunternehmen Wild Hydrogen glaubt, die Lösung gefunden zu haben, und verwendet ein GC-MS von Shimadzu als Hilfsmittel auf dem Weg zu dem, was es als „reinen Wasserstoff“ bezeichnet. →

## Kombination von Biomassevergasung und Kohlenstoffabscheidung

Kern der Idee ist die Vergasung von Biomasse zu Wasserstoff und CO<sub>2</sub> mittels eines reaktorbasierenden Prozesses, bei dem atmosphärisches CO<sub>2</sub> effektiv aus dem erzeugten Gasstrom abgeschieden werden kann. Da das Ausgangsmaterial nicht aus fossilem Kohlenstoff stammt und der Kohlenstoff aufgefangen werden kann, ist diese Methode potenziell nicht nur CO<sub>2</sub>-neutral, sondern sogar CO<sub>2</sub>-negativ. Damit könnte in einem einzigen Schritt der Wasserstoff für die Wirtschaft von morgen produziert werden. Gleichzeitig ließe sich mithilfe der Photosynthese die schwierige Aufgabe bewältigen, der Atmosphäre das CO<sub>2</sub> zu entziehen, das den Klimawandel vorantreibt.

Das Unternehmen konnte durch drei entscheidende Innovationen die Wasserstoffproduktion wirtschaftlich rentabel machen:

- **Kaum Vorbereitungsanwand:** Das Unternehmen benötigt für sein Verfahren keine aufwendige Vorverarbeitung des Ausgangsstoffes.
- **Geringere Heizkosten:** Durch eine sorgfältige Anordnung des Reaktors und optimierte Arbeitsabläufe konnte das Unternehmen die für die Vergasung erforderliche Zeit und Energie zum Erhitzen der Biomasse erheblich reduzieren.
- **Minimaler Ressourceneinsatz:** Das Unternehmen setzt ausschließlich auf leicht verfügbare Metalle und Keramiken, wodurch der Bedarf an seltenen oder gefährlichen Erdmetallen entfällt. Anders als bei einigen anderen Verfahren ist zudem der Einsatz großer Mengen Wasser nicht erforderlich.

Um zu zeigen, dass das Konzept in der Praxis funktioniert, hat das Team von Wild Hydrogen in den letzten zwei Jahren eine Reihe von Prototypen entwickelt, die in ihrer Größe, Effizienz und Robustheit stetig gewachsen sind. Das Reaktordesign hat sich auch bei einer Vielzahl unterschiedlicher Biomasse-Rohstoffe bewährt, darunter Energiepflanzen, Forstabfälle, Makroalgen sowie Abfallprodukte wie übergroßer Kompost. Sogar bei Kunststoffabfällen liefert der Reaktor hervorragende Ergebnisse!



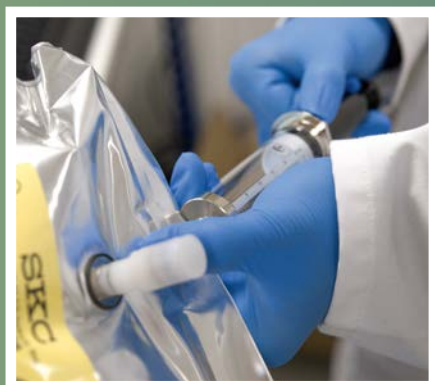
Abbildung 2: Stroh, Holzpellets und Kompost – drei der biogenen Rohstoffe, die das Team von Wild Hydrogen für die Wasserstoffherzeugung untersucht hat



## Analyse der Wasserstoffreinheit ... und der Nebenprodukte

Der Umwandlungsprozess von Biomasse bei Wild Hydrogen führt zu einem Gas, das zwar wasserstoffreich ist, aber auch Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Methan und geringe Mengen weiterer flüchtiger Verbindungen enthält. Um den Reaktor jedoch marktfähig zu machen, muss das Unternehmen ein Gas von hoher Reinheit erzeugen und ein Analysesystem bereitstellen, das diese Reinheit zuverlässig nachweisen kann.

Die Wasserstoffreinheit ist zwar von großer Bedeutung, es geht aber um noch viel mehr. Bei der Vergasung entstehen außerdem feste Pflanzenkohle und eine geringe Menge flüssiges Bioöl (oder Teer). Die in diesen Produkten enthaltenen Chemikalien zu verstehen, ist für die Ausarbeitung der Prozesse, die im Reaktor ablaufen, und damit für die Optimierung der Wasserstoffausbeute von entscheidender Bedeutung. Das Team möchte jedoch auch den gesamten Prozess so kreislauforientiert wie möglich gestalten, weshalb diese Nebenprodukte wiederverwendet werden: So könnte die Pflanzenkohle beispielsweise zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung verwendet werden, während das Bioöl dem Ausgangsmaterial wieder zugeführt werden könnte, um mehr Wasserstoff zu erzeugen.



Um die Zusammensetzung all dieser Gase, Flüssigkeiten und Feststoffe zu verstehen, ist ein vielseitiges analytisches Set-up erforderlich – und hier kommt Shimadzu ins Spiel.

Abbildung 3: Bei der Gasanalyse von Wild Hydrogen wird ein Aliquot aus den für die Probenahme verwendeten Gasbeuteln entnommen – was notwendig ist, da die Bedingungen im Reaktor für biogenes Material eine Onlinemessung ausschließen

## Entwicklung eines bedarfsgerechten Analysesystems

Die Gespräche mit Shimadzu begannen kurz nach einem Zusammentreffen auf einer Laborfachmesse. Das Team von Wild Hydrogen war besonders angetan von der Möglichkeit, die gesamte Bandbreite gasförmiger Analyten in einem Durchlauf abzudecken. Die Entscheidung für die Zusammenarbeit mit Shimadzu war gefallen, nachdem das Unternehmen den Wert des beratungsorientierten Ansatzes von Shimadzu erkannt und sich selbst von den Fähigkeiten der Geräte überzeugt hatte.

Schnell stand fest, dass ein maßgeschneidertes System erforderlich war, da die Bedingungen im Reaktor eine Onlinemessung ausschlossen. Da Wild Hydrogen auch Analysen von Nicht-Zielverbindungen in flüssigen und festen Fraktionen sowie in Gasproben durchführen wollte, war ein Massenspektrometer (anstelle eines Flammenionisationsdetektors, eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors oder eines Bi-Ionisationsdetektors) die richtige Wahl.

Standardisierte Systeme für diese Art von Arbeit sind nicht direkt verfügbar, Shimadzu ist jedoch darauf spezialisiert, handelsübliche GC-MS-Geräte auf spezifische Anwendungen hin anzupassen, und machte sich daher an die Arbeit, das passende Set-up für Wild Hydrogen zu entwickeln. So entstand ein kundenspezifisches System auf der Grundlage des Shimadzu GCMS-QP2020NX, das für die Gasanalyse mit zwei Probenschleifen ausgestattet ist, die mit einem Kanister oder einem Gasbeutel befüllt werden. Die Schleifen sind mit PLOT-Säulen verbunden, die eine hervorragende Leistung für Wasserstoff, CO<sub>2</sub> und die anderen erwarteten permanenten Gase bieten. →

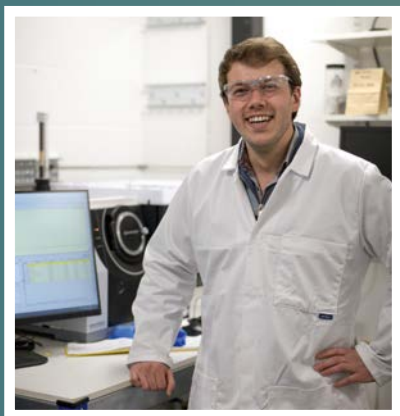


Abbildung 4:  
Dr. Michael Sims,  
Mitarbeiter von Wild  
Hydrogen, mit dem kun-  
denspezifischen System  
von Shimadzu, das Wild  
Hydrogen zur Kontrolle  
der Zusammensetzung  
der Gase, Flüssigkeiten  
und Feststoffe verwendet,  
die beim biogenen  
Materialvergasungs-  
prozess entstehen

### Forschungschemiker Dr. Michael Sims

Das System wurde im Sommer 2023 in Betrieb genommen, etwa zu der Zeit, als Dr. Michael Sims als Forschungschemiker zu Wild Hydrogen kam. In seiner derzeitigen Position arbeitet er am vierten Reaktorprototyp mit dem Spitznamen „Mini“, wobei der Schwerpunkt auf der Maximierung der Energieeffizienz und der Wärmerückgewinnung liegt.

### Multifunktionale Geräte und reaktionsschnelles Personal

Sims verwendet das System von Shimadzu seit fast einem Jahr und ist sehr zufrieden damit: *„Was uns besonders gefällt, ist die Vielseitigkeit. Wir können die Konfiguration anpassen, um eine Reihe verschiedener Analysen durchzuführen, wobei der Wechsel zwischen diesen sehr einfach ist. Bei einem Gasanalysator oder einem handelsüblichen GC-MS-System hätten wir diese Möglichkeit nicht.“*

Dank des vor Ort installierten Systems kann er schnell auf interne Anfragen reagieren, ohne auf teure und zeitaufwendige ausgelagerte Analysen angewiesen zu sein. *„Mit unserem System von Shimadzu kann ich eine Gasanalyse durchführen und dem Rest des Teams innerhalb von 10 Minuten die Zusammensetzung mitteilen.“*

Das von Shimadzu gebotene Serviceniveau war für Sims und den Rest des Teams von Wild Hydrogen ausschlaggebend, fügt er hinzu: *„Die Inbetriebnahme des Systems verlief reibungslos, und auch die anschließende Betreuung gestaltete sich sehr positiv – das Team ist stets ansprechbar, sodass wir uns bei jeder noch so kleinen Frage einfach melden können.“*

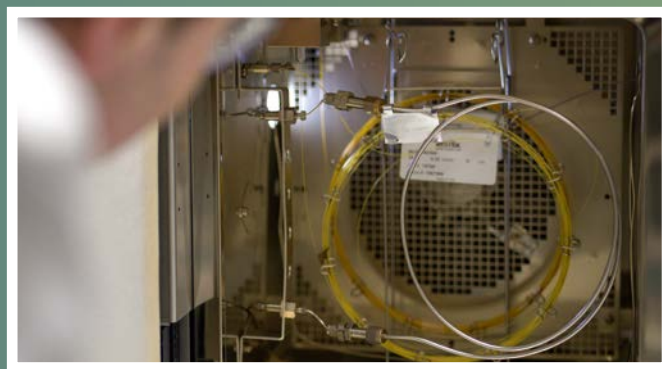


Abbildung 5: Dr. Michael Sims inspiziert den Säulenofen des maßgeschneiderten Shimadzu GCMS, wobei im Vordergrund die Schutzsäule und zwei der Trennsäulen für die Verbindungen (gelb und orange) zu sehen sind. Durch die Verwendung mehrerer Säulen ist der Gesamtgasstrom zum MS höher als gewöhnlich – dies lässt sich jedoch problemlos mit der leistungsstarken Zweiphasen-Turbopumpe des Systems bewältigen, die bis zu 15 ml/min ohne Empfindlichkeitsverlust verarbeiten kann.

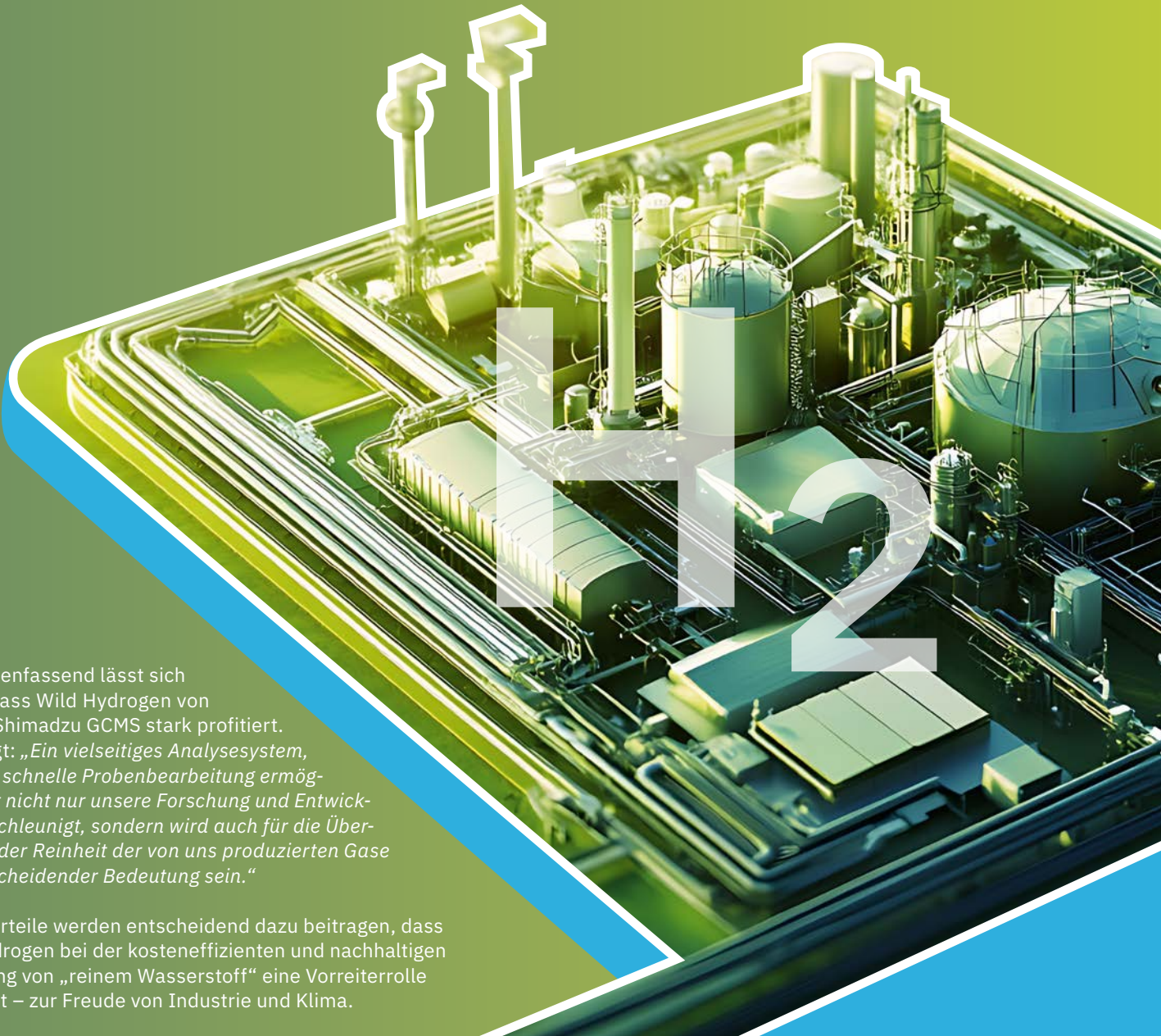
### Vorreiter in Sachen nachhaltiger Wasserstoff

Derzeit, so Sims, laufen Projekte, mit denen die besten Bedingungen für die Aufbereitung der Gase untersucht werden sollen. Der erste Aspekt ist die nachgeschaltete Technologie zur Abtrennung des CO<sub>2</sub> vom Wasserstoff, gefolgt von einer Reinigungsanlage.

Beim Wasserstoff hängt laut Sims viel von den Anforderungen der Abnehmer ihrer Gase ab. *„Im Grunde wollen wir aber Wasserstoff mit einer Reinheit erzeugen, die für die Brennstoffzellen in wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen geeignet ist“, fügt er hinzu.*

**Hinweis**

Weitere Informationen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.



Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Wild Hydrogen von seinem Shimadzu GCMS stark profitiert. Sims sagt: *„Ein vielseitiges Analysesystem, das eine schnelle Probenbearbeitung ermöglicht, hat nicht nur unsere Forschung und Entwicklung beschleunigt, sondern wird auch für die Überprüfung der Reinheit der von uns produzierten Gase von entscheidender Bedeutung sein.“*

Diese Vorteile werden entscheidend dazu beitragen, dass Wild Hydrogen bei der kosteneffizienten und nachhaltigen Erzeugung von „reinem Wasserstoff“ eine Vorreiterrolle einnimmt – zur Freude von Industrie und Klima.

# Ist der noch dicht?



## Zerstörungsfreie Prüfung von Kosmetikbehältern mittels Computertomographie



Sebastian Fürst, Shimadzu Europa GmbH

**Verbrauchersicherheit und Produktqualität sind von enormer Bedeutung für produzierende Unternehmen. Beide können eng miteinander verknüpft sein, wie dies etwa bei Behältern von kosmetischen Produkten der Fall ist: Qualität und Sicherheit der Kosmetika sind nur dann gewährleistet, wenn die Behältnisse völlig dicht sind. Ein Test sollte zeigen, ob der industrielle Computertomograph XSeeker 8000 es erlaubt, einen hilfreichen Blick „hinter die Kulissen“ zu werfen. Können durch die CT-Analyse valide Aussagen über die Qualität der Behälter – und sogar die des Inhalts – getroffen werden?**

### Wer kennt es nicht?

Es ist wahrscheinlich jedem schon einmal passiert, der kosmetische Produkte verwendet hat: Nach dem Öffnen der Umverpackung ist bereits zu erkennen, dass der eigentliche Behälter nicht ganz dicht ist und der teure Inhalt, wenn auch nur minimal, sich den Weg in die Freiheit gebahnt hat oder dass andere Schädigungen während des Transports aufgetreten sind. Das ist sehr ärgerlich, nicht nur für einen selbst, sondern in Zeiten von Social Media womöglich auch für das Image des Produzenten. Und bedeutet die Undichtigkeit nicht auch, dass etwas in das hochwertige Produkt eindringen und die Qualität verschlechtern kann oder dass im schlimmsten Falle sogar ein gesundheitsschädliches Produkt in unseren Händen liegt?

„Wie können Hersteller gewährleisten, dass wir immer ein sicheres Produkt erhalten?“, fragte sich daher Produktspezialistin Kayo Migita von der Shimadzu Corporation. Ihre Antwort: „Sie müssen die Schwachstellen der Behälter erkennen, ohne diese zu zerstören – dann können sie erstens die konkreten Exemplare aus dem Verkehr ziehen, falls nötig, und zweitens in der Zukunft bessere Produkte herstellen.“ Ist Computertomographie die Lösung? Um diese Frage zu beantworten, schaute Migita sich einige Behälter mithilfe des XSeeker 8000 genauer an.

## Computertomographie – nicht nur beim Arzt

Viele kennen die Computertomographie (CT) wahrscheinlich im medizinischen Kontext. „Die industrielle Anwendung ist bisher relativ unbekannt, obwohl die Vorteile der Technik für die Industrie auf der Hand liegen“, findet Migita. „Ohne Einfluss auf das Testobjekt zu nehmen, kann man einen Blick ins Innere erhaschen.“ Wie funktioniert dies genau?

Vereinfacht ausgedrückt besteht ein Computertomograph aus den folgenden Komponenten:

- Röntgenquelle
- Detektor
- Rotationsmechanik
- Analysecomputer

Die Röntgenquelle emittiert Röntgenstrahlung, die das Testobjekt durchdringt und in abgeschwächter Form auf den Detektor trifft. Die Strahlung wird dabei in Abhängigkeit von Material und Schichtdicke unterschiedlich abgeschwächt. Das Ergebnis ist ein zweidimensionales Röntgenbild, wie man es beispielsweise für die Untersuchung von Knochenbrüchen heranzieht. Um nun ein dreidimensionales Abbild des Testobjektes zu erhalten, benötigt man eine Vielzahl dieser Bilder aus unterschiedlicher Blickrichtung. Es braucht also eine Rotation zwischen Röntgenquelle/Detektor und Testobjekt.

Während sich bei medizinischen Computertomographen die Kombination aus Röntgenquelle und Detektor um den Patienten dreht, um die unterschiedlichen Querschnittsbilder zu erzeugen, ist bei einem industriellen CT die Quelle-Detektor-Kombination fixiert und das Testobjekt wird rotiert. Durch die Kombination der Querschnittsbilder aus den unterschiedlichen Rotationen wird im Analysecomputer ein vollständiges dreidimensionales Modell erstellt, welches man Schicht für Schicht untersuchen kann. →

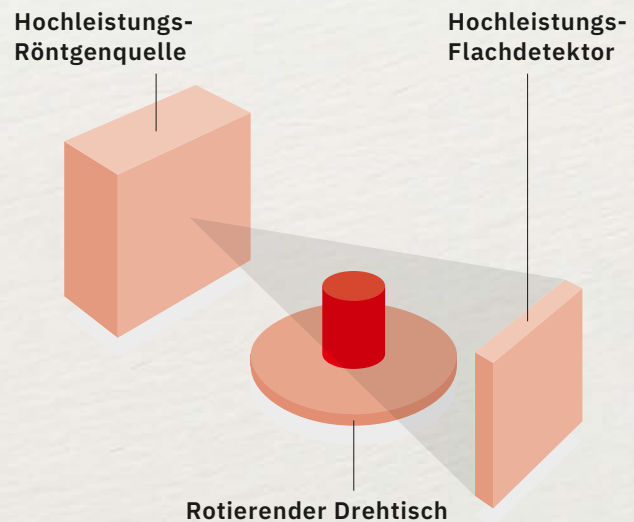


Abbildung 1: Beispielhafte Abbildung für die Funktionsweise einer Computertomographie-Messung

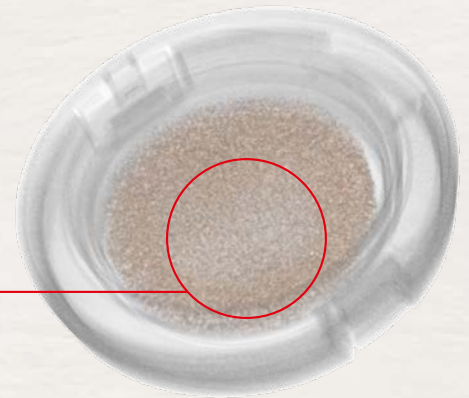


Abbildung 3: In der Mitte des Make-ups ist weniger Flüssigkeit als am Rand



Abbildung 2: Die Proben: Cushion Foundation (links), flüssiger Lippenstift (Mitte), Lidschatten (rechts)

### Der erste Einblick

Kayo Migita nahm sich also drei unterschiedliche Kosmetika vor, um sie mit dem XSeeker 8000 zu untersuchen. Der XSeeker 8000 ist ein industrieller CT, der sich durch eine hohe Röntgenstrahlung bei kleiner Baugröße auszeichnet. Eine 160-kV-Output-Rate bei einem System, welches auf einem Tisch platziert wird, ist eine Besonderheit! Migita war gespannt, welche Einblicke sie erlangen würde.

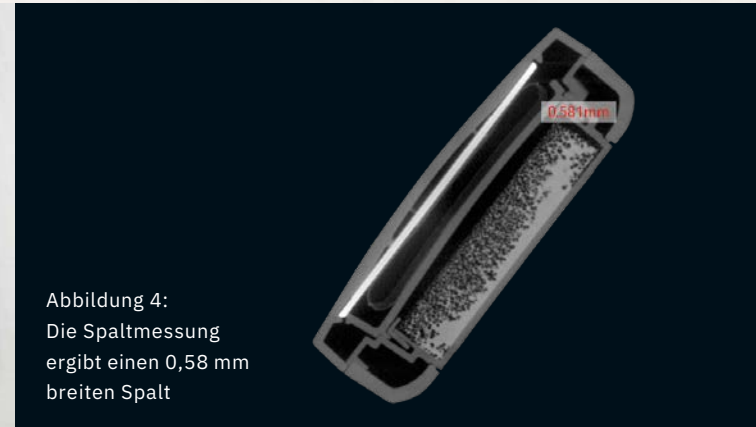


Abbildung 4: Die Spaltmessung ergibt einen 0,58 mm breiten Spalt

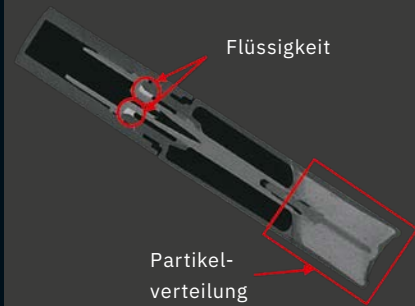
### „Cushion Foundation“ (Make-up mit Kissen)

Die Box für die Cushion Foundation ist sicherlich eines der komplexeren Behältnisse im Reich der Kosmetika. Sie besteht aus einem äußeren Deckel, einer inneren Abdeckung und dem Boden für die Aufnahme des Schwamms. Die einzelnen Komponenten sind dabei entsprechend ihrer Aufgabe entweder verklebt, verschraubt oder verklemmt und bieten somit Möglichkeiten für Undichtigkeit. Die Produktspezialistin aus Japan berichtet: „Im geöffneten Xseeker 8000 wird jede Probe so beleuchtet, dass ihr Schatten ihre Position zum Detektor anzeigt. Dies erlaubte es mir, meine Probe schnell perfekt zu positionieren. Nach der Platzierung konnte ich scannen und ein klares Abbild des Behälters erzielen. Die einzelnen Bestandteile wurden detailgetreu wiedergegeben. Mithilfe der Messfunktion stellte ich zwischen den inneren Passungen eine Spaltdicke von 0,58 mm fest. Mindestens genauso interessant war, dass mir das Abbild auch die Informationen über die Feuchtigkeitsverteilung innerhalb des Make-ups gab.“ In der Mitte des Make-ups war wesentlich weniger Flüssigkeit vorhanden als im Außenbereich. Ob dies wohl vom Hersteller gewollt war?



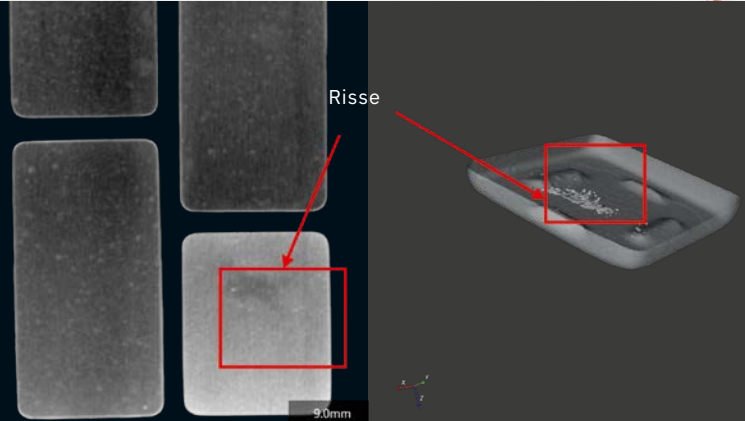
**Hinweis**

Weitere Informationen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.



◀ **Abbildung 5:**  
Lippenstift:  
Undichtigkeit und  
Partikelverteilung

▶ **Abbildung 6:**  
Der CT offenbart  
Risse im Behälter  
des Lidschattens

**Flüssiger Lippenstift**

Als Zweites testete die CT-Expertin den flüssigen Lippenstift. Ein Riss, Bruch oder Leck war im CT-Bild nicht festzustellen, aber ein kleiner Trick zeigte, dass das Gerät Leckagen im Fall der Fälle nachweisen kann: „*Ich hatte absichtlich etwas flüssigen Lippenstift auf das Gewinde gegeben. Nun hoffte ich, dass das Gerät die Flüssigkeit aufgrund ihrer im Vergleich zum Behälter höheren Dichte in einer anderen Farbe darstellen würde – und tatsächlich erschien die von mir aufgebrauchte Flüssigkeit als kleine weiße Fläche in dunkler Umgebung.*“ Und auch bei der Analyse der Flüssigkeit konnte Migita wieder interessante Qualitätsmerkmale feststellen: Das Bild zeigte zum Beispiel eine homogene Verteilung von Partikeln. „*Dies lässt sicherlich einen gleichmäßigen Auftrag der Kosmetik zu*“, dachte sich Migita mit einem Lächeln.

**Pulverförmiger Lidschatten**

Als letzte Probe analysierte sie den pulverförmigen Lidschatten. Die Dichtungen der Verpackungen machten einen guten Eindruck und die scharfen Bilder zeigten die unterschiedlichen Konsistenzen und Texturen der Produkte in der Verpackung auf. Kayo Migitas Kommentar: „*Ich konnte klar unterschiedliche Partikelgrößen und auch die Unterschiede in der Dichte anhand der Graustufen erkennen und darüber hinaus auch feine Risse im Lidschatten unterhalb der Oberfläche, die bei optischer Inspektion verborgen geblieben wären.*“

**Ein Beitrag zur Qualitätssteigerung**

Kayo Migita ist wirklich beeindruckt, welche Möglichkeiten die CT-Messung der Kosmetika und ihrer Behälter mit sich bringt, und sie ist gespannt, was die Hersteller zu den Ergebnissen sagen, wenn sie sie ihnen zukommen lässt. Nicht nur die vorhandene oder fehlende Dichtigkeit und Unversehrtheit der Produkte konnte nachgewiesen werden, auch Aussagen über die Qualität der Kosmetika, zum Beispiel über die Homogenität der Partikelverteilung, konnten getroffen werden. Migitas Fazit zu diesem alltagsnahen Test: „*Ich bin mir sicher, dass mit dem XSeeker 8000 die Qualität der Produkte, die uns Nutzer am Ende erreicht, verbessert werden kann, sodass wir dank ihnen am frühen Morgen noch fitter und frischer in den Tag starten können.*“



# Einblicke in die Geschichte und Chemie von Gin Tonic

Quantifizierung von  
Chinin in Tonicwater  
mittels UHPLC-Analyse

Annika Malz, Shimadzu Europa GmbH

In diesem ersten Artikel einer dreiteiligen Serie über den Long-drink-Klassiker Gin Tonic geht es um dessen Ursprung in der britischen Geschichte und um die richtige Menge Chinin – jenes Inhaltsstoffes, der einst als Heilmittel gegen Malaria diente.







„Gin Tonic hat mehr Engländern Leben und Verstand gerettet als alle Ärzte im Empire zusammen.“ Dieses Zitat von Winston Churchill bezieht sich auf eine Zeit, in der Gin Tonic nicht bestellt, sondern verschrieben wurde. 1854 verwendete der schottische Arzt William Balfour Baikie auf einer Expedition auf dem Niger Chinin aus dem Chinarindenbaum – nicht zur Nachbehandlung, sondern zur erfolgreichen Vorbeugung von Malaria. Dieser erste Schritt legte den Grundstein für den Aufstieg und die Expansion des britischen Empire, da er zur Eindämmung der Malaria beitrug, die bis ins frühe 20. Jahrhundert in ganz Europa, einschließlich Großbritannien, verbreitet war. Chinin wurde damals unter anderem mit Gin gemischt. Später kam Zitrone zur Vermeidung von Skorbut hinzu. Der Name „Gin Tonic“ tauchte erstmals 1868 in einer Zeitschrift auf, als Partygänger am Ende eines Pferderennens im indischen Lucknow nach dem Cocktail verlangten. Heute wird Chinin in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie vielseitig eingesetzt,

insbesondere in Tonicwater, einem beliebten kohlenensäurehaltigen Getränk. Angesichts der pharmakologischen Wirkungen und potenziellen Nebenwirkungen von Chinin muss dessen Konzentration in Konsumprodukten streng überwacht werden. Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) spielt bei diesem Überwachungsprozess eine zentrale Rolle.

#### **Chinin in Tonicwater – wie viel ist zu viel?**

Die HPLC ist eine Analysemethode, die für ihre hohe Präzision, Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit bei der Trennung und Quantifizierung von Komponenten in komplexen Gemischen bekannt ist. In diesem Artikel werden die Effizienz und Genauigkeit der HPLC bei der Bestimmung der Chininkonzentration in verschiedenen Tonicwater-Proben beleuchtet. Durch die Optimierung der chromatographischen Bedingungen entstand ein robustes Analyseverfahren, das zur Überwachung der Einhaltung gesetz-

licher Grenzwerte eingesetzt werden kann.

Die US-amerikanische Lebensmittelüberwachungs- und Arzneimittelzulassungsbehörde (FDA) und die Europäische Union schreiben vor, dass die Konzentration von Chinin als Aromastoff in kohlenensäurehaltigen Getränken 83 mg/l bzw. 100 mg/l nicht überschreiten darf und bei jeder Zugabe auf der Flasche angegeben werden muss. Die Ergebnisse dieser Analyse sind insofern von besonderem Interesse, als sie nicht nur die Beständigkeit und Sicherheit von kommerziellen Produkten gewährleisten, sondern auch dazu beitragen, potenzielle Gesundheitsrisiken für Verbraucher zu minimieren.

#### **Analysebedingungen**

Die Methode wurde mithilfe der LabSolutions MD™ Software entwickelt. In Tabelle 1 sind die optimierten analytischen Bedingungen aufgeführt. →



### Probenvorbereitung

Zur Herstellung von Standardlösungen im Konzentrationsbereich von 12,5 bis 100 mg/l wurden genau abgewogene Mengen einer Chinin-Standardsubstanz in ultrareinem Wasser gelöst. Die Tonicwater-Proben wurden durch einen 0,45- $\mu$ m-Filter geleitet und ohne weitere Verdünnung in die HPLC injiziert.

### Methodenleistung

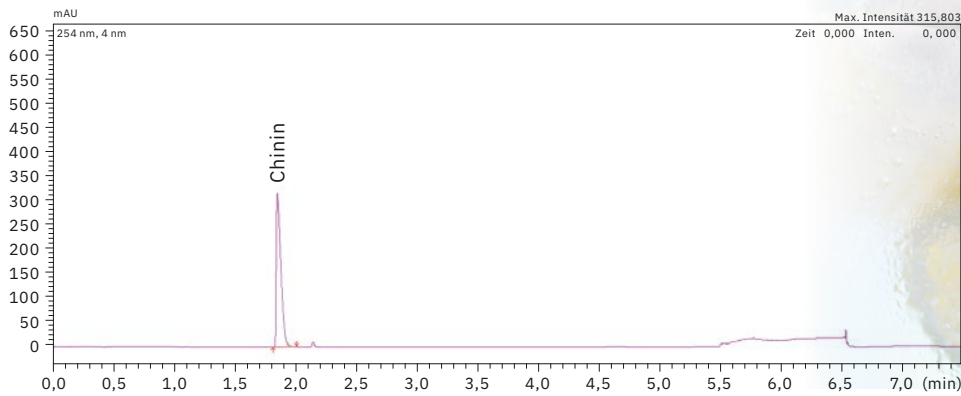
Die Linearität für die Chinin-Kalibrierungsstandards im Bereich von 12,5 bis 100 mg/l war mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von  $> 0,9999$  ausgezeichnet. In den Abbildungen 1 und 2 sind das Chromatogramm der 100-mg/l-Standardlösung beziehungsweise die entsprechende Kalibrierungskurve aller Standards dargestellt.

### Ergebnisse der Analyse von zehn Tonicwater-Proben

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse des Chiningehalts von zehn verschiedenen Tonicwater-Proben dargestellt. Bemerkenswert ist hier, dass die Tonicwater-Probe 1 einen höheren Chiningehalt aufweist, als gemäß den FDA-Vorschriften für Getränke zulässig ist. Abbildung 3 zeigt ein Chromatogramm einer Tonicwater-Probenmessung.

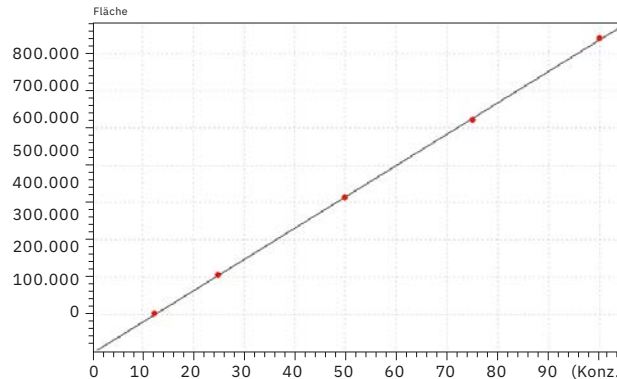
### Eine gute und zuverlässige HPLC-Methode

Zur Bestimmung von Chinin in Tonicwater hat sich die entwickelte HPLC-Methode bewährt. Die Quantifizierung in einer Vielzahl von Tonicwater-Proben zeigte, dass die Vorgaben bei allen Produkten bis auf eines eingehalten wurden. Für ein aussagekräftiges Ergebnis müssten mehrere Flaschen eines Herstellers untersucht werden, für die Tests wurde jedoch nur eine einzige Flasche jedes Tonicwater verwendet. Dennoch bot sich ein guter Überblick über den Chiningehalt verschiedener Tonicwater, der auch eine große Bandbreite an Konzentrationen aufzeigte, was sich wahrscheinlich im Geschmack der Getränke widerspiegelt.

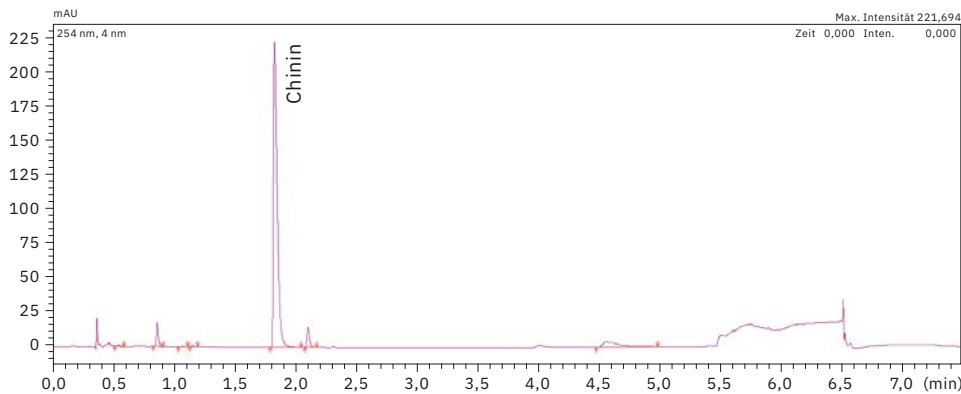


▲ Abbildung 1: Chromatogramm einer Standardlösung mit 100 mg/l Chinin

► Abbildung 2: Kalibrierungskurve von 12,5 mg/l, 25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l und 100 mg/l Chinin



▼ Abbildung 3: Chromatogramm einer Tonicwater-Probe



### Hinweis

Weitere Informationen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.



| LC-System     | Nexera XR UHPLC-System  |
|---------------|---|
| Säule         | Shim-pack™ Velox C18, 100 mm x 3,0 mm Innendurchmesser, 2,7 µm                                |
| Modus         | Hochdruckgradient   |
| Mobile Phase  | A) Wasser 0,1 % Ameisensäure<br>B) Acetonitril 0,1 % Ameisensäure                             |
| Flussrate     | 1,0 ml/min  |
| Gradient      | 0 min, 5 %B – 5 min, 40 %B – 5,01 min, 95 %B – 6 min, 95 %B – 6,01 min, 5 %B – 7,50 min, 5 %B |
| Säulentemp.   | 40 °C   |
| Probenvolumen | 2 µl  |
| Detektor      | SPD-M40A (PDA @ 254 nm)   |

Tabelle 1: Analysebedingungen

| Tonicwater    | Gemessene Konz. [mg/l] |
|---------------|------------------------|
| Tonicwater 1  | 86,4                   |
| Tonicwater 2  | 46,3                   |
| Tonicwater 3  | 75,8                   |
| Tonicwater 4  | 65,1                   |
| Tonicwater 5  | 70,6                   |
| Tonicwater 6  | 33,1                   |
| Tonicwater 7  | 68,3                   |
| Tonicwater 8  | 64,9                   |
| Tonicwater 9  | 56,4                   |
| Tonicwater 10 | 60,8                   |

► Tabelle 2: Gemessener Chiningehalt in 10 verschiedenen Tonicwater

### Nächster Artikel: Organische Säuren und Zucker in Gin Tonic

Wenn Ihnen dieser Artikel gefallen hat, freuen Sie sich auf den zweiten Teil der Serie über organische Säuren und Zucker in Gin Tonic.

# Präzision statt Rätselraten – GFR-Messung mittels Iohexol-Plasma-Clearance



## Eine sofort einsatzbereite Lösung zur Messung der Nierenfunktion

Shahriar Kermanshahian, Paul Gentil, Nephrolyx GmbH



Die glomeruläre Filtrationsrate (GFR) spielt eine zentrale Rolle bei der Überwachung der Nierenfunktion. Obwohl Nierenerkrankungen weltweit die zehnthäufigste Todesursache darstellen und jährlich 1,3 Millionen Todesfälle (Stand 2019) verursachen, basiert der Großteil der GFR-Bestimmungen auf Schätzungen (eGFR). Diese Schätzungen sind jedoch oft ungenau und führen zu Unsicherheiten bei klinischen Entscheidungen – besonders in kritischen Fällen. Laut der internationalen Organisation Kidney Disease: Improving Global Outcomes (KDIGO) lassen sich verlässliche und präzise Ergebnisse nur durch direkte Messung der GFR (mGFR) mittels exogener Marker wie Iohexol erzielen.

Man stelle sich ein Leben ohne Präzision und Messbarkeit vor. Autos würden ohne Tacho fahren, und Fahrer müssten sich beim Tempo auf ihr Bauchgefühl verlassen. Bei den Olympischen Spielen würde man Sprungweiten nur grob schätzen, statt sie präzise zu messen. Selbst im Fußball wäre es normal, wenn Schiedsrichter nach Gefühl den Schlusspfiff setzen. Absurd, oder? Doch genau das passiert im lebenswichtigen Bereich der Nierengesundheit: Ärzte schätzen, wie stark eine geschädigte Niere betroffen ist oder wie die richtige Dosierung bei der Krebsbehandlung oder Stammzelltherapie aussehen soll. Im Folgenden werden die Probleme des Rätselratens bei der Bestimmung der glomerulären Filtrationsrate (GFR) genau erläutert – gefolgt von einer deutlich besseren diagnostischen Lösung.

**GFR: Definition und das Problem der Ungenauigkeit**

Die klinische Beurteilung der Nierenfunktion ist ein zentraler Bestandteil der medizinischen Praxis, wobei die glomeruläre Filtrationsrate (GFR) als der beste Indikator für die Nierenleistung gilt. In vielen Laboren wird derzeit die geschätzte GFR (eGFR) auf Basis von Serumkreatinin oder Markern wie Cystatin C verwendet. Allerdings weichen

etwa 10–20 % dieser Schätzungen um mehr als 30 % von der tatsächlichen GFR ab. Solche Ungenauigkeiten treten häufig bei Patienten mit extremen Alters- und Größenunterschieden, Diabetes mellitus, Krebs, schwerer Mangelernährung oder Adipositas, Erkrankungen der Skelettmuskulatur, Paraplegie oder Tetraplegie und vegetarischer Ernährung auf. In solchen Fällen können ungenaue Schätzungen schwerwiegende Folgen haben, besonders bei der Evaluation von Nierenspenden oder der Verabreichung von nierenschädigenden Medikamenten wie Zytostatika oder Antibiotika.

**Die Lösung: GFR-Messung mit exogenen Markern**

Die Messung der GFR (mGFR) mittels Plasma-Clearance des exogenen Markers Iohexol wird in den neuesten KDIGO-Leitlinien von 2024 als Goldstandard anerkannt. Diese Leitlinien definieren klare klinische Situationen, in denen geschätzte GFR-Werte fehleranfällig sind, und bieten Kriterien zur Auswahl von Patienten, bei denen eine direkte GFR-Messung erforderlich ist (Abbildung 1). KDIGO-Empfehlungen zufolge sollten außerdem alle Nephrologen Zugang zu mindestens einer Methode zur Messung der GFR mit exogenen Markern haben. →

**Indikationen zur GFR-Messung (mGFR)**

| Bereich                                    | Spezifische klinische Bedingung                                    |
|--|--|
| Erkrankungen außer CKD                     | Mangelernährung  |
|  | Krebs  |
|  | Herzinsuffizienz   |
|  | Zirrhose   |
|  | Katabole Erkrankungen  |
| Körperhabitus und Muskelmasseveränderungen | Muskelschwund  |
|  | Essstörungen   |
|  | Extremsport/Bodybuilding   |
|  | Oberschenkelamputation   |
| Medikamenteneffekte                        | Rückenmarksverletzungen mit Paraplegie/Quadriplegie                |
|  | Adipositas (BMI > 40, Klasse III)                                  |
|  | Steroide (anabolisch, hormonell)                                   |
| Ernährung                                  | Reduktion der tubulären Sekretion                                  |
|  | Breitbandantibiotika mit Verringerung der extrarenalen Elimination |
|  | Proteinarme Ernährung  |
|  | Ketogene Ernährung   |
| Lebensstil                                 | Vegetarische Ernährung   |
|  | Proteinreiche Ernährung und Kreatinsupplemente                     |
|  | Rauchen  |

[basierend auf KDIGO CKD 2024: Tabelle 8 – Seite S179]

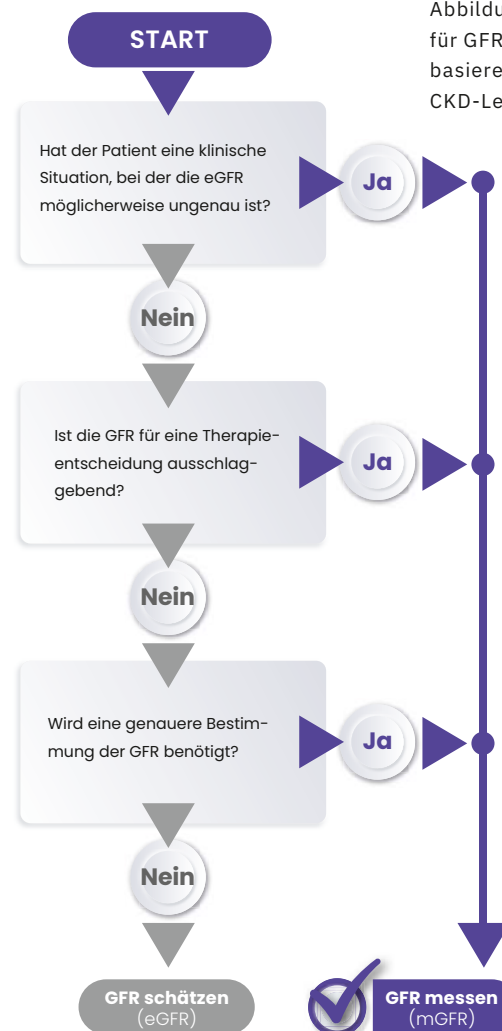


Abbildung 1: Indikationen für GFR-Messung (mGFR) basierend auf der KDIGO-CKD-Leitlinie von 2024

Bislang waren die verfügbaren GFR-Messverfahren oft komplex und zeitaufwendig, was eine routinemäßige Anwendung erschwerte – bis jetzt.

**Gibt es eine Methode für eine einfache und routinemäßige GFR-Messung in Laboren?**

Um dieser entscheidenden Anforderung gerecht zu werden, hat Nephrolyx das CE-zertifizierte Nephrolyx IVDx-Kit sowie eine zugehörige Softwareplattform entwickelt, die die GFR-Messung mittels Iohexol-Plasma-Clearance ermöglicht (Abbildung 2). Dieser Test ist für die präzise Quantifizierung der Iohexol-Konzentration im Serum in der In-vitro-Diagnostik konzipiert. Anschließend wird die daraus resultierende glomeruläre Filtrationsrate (GFR) berechnet – ein unverzichtbares Hilfsmittel für die Diagnose, Überwachung und Behandlung von Nierenerkrankungen. Die wesentlichen Schritte des Tests sind in Abbildung 3 dargestellt. In diesem Artikel wird das zuverlässige Protokoll zur Bestimmung der Iohexol-Konzentration im menschlichen Serum beschrieben, das mit dem von Nephrolyx entwickelten IVDx-Kit eine schnelle und äußerst präzise Messung ermöglicht.



▲ Abbildung 2: Nephrolyx IVDx-Testkit zur Verwendung in der (U)HPLC-Analyse

▶ Abbildung 3: Die wichtigsten Schritte zur Messung der GFR mit dem Nephrolyx IVDx-Kit und dem GFRx-Softwaremodul, integriert in die DNPx-Softwareplattform



## Material und Methoden

### Probenvorbereitung

Das Labor analysierte Serumproben, die Patienten 3, 4 und 5 Stunden nach der Injektion von 5 ml Iohexol entnommen wurden. Für die Probenvorbereitung wurden 20 µl jedes Kalibrators (C1–C6), der Qualitätskontrollmaterialien (QC1–QC3) und der Proben in doppelter Ausführung in eine 96-Well-Platte pipettiert. Anschließend wurden 180 µl des internen Standards (IS) von Nephrolyx zugegeben. Nach 2-minütigem Schütteln bei 1.000 U/min wurde die Platte auf eine Filterplatte gesetzt und 30 Minuten lang bei 1.500 G zentrifugiert. Die gefilterten Proben wurden in der Auffangplatte gesammelt und für die Messung auf dem (U)HPLC-Gerät vorbereitet.

### UHPLC-Analyse

Die Analyse erfolgt auf zwei Systemen: dem Chromaster-Ultra Rs UHPLC (Hitachi) als Referenz und dem Nexera X3 UHPLC (Shimadzu). Die Trennung der Analyten erfolgte auf beiden Systemen mittels eines binären Gradienten (siehe Tabelle 1) und einer analytischen Nephrolyx-Säule bei +50 °C. Die Quantifizierung der Analyten wurde mittels UV-Vis-Detektor vorgenommen.

### Ergebnisse

Die Ergebnisse (Tabelle 2) zeigen eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit zwischen den Duplikaten sowie eine hohe Genauigkeit im Vergleich zu den theoretischen Konzentrationen. Die berechneten Standardkurven sowie die Abweichungen innerhalb und zwischen den Assays sind in Tabelle 3 und 4 dargestellt. Insgesamt wurden 50 Proben analysiert, um die Präzision innerhalb und zwischen den Assays zu bestimmen. Die Intra-Assay-Ergebnisse zeigen die berechnete Standardabweichung und den Bias, abgeleitet aus dem Mittelwert des Variationskoeffizienten (CV)

→

| Zeit     | Pumpeneinstellungen |       | Flussrate  |
|----------|---------------------|-------|------------|
|          | % A                 | % B   |            |
| 0,00 min | 100 %               | 0 %   | 1,0 ml/min |
| 1,00 min | 86 %                | 14 %  |            |
| 1,01 min | 0 %                 | 100 % |            |
| 1,05 min | 0 %                 | 100 % |            |
| 1,06 min | 100 %               | 0 %   |            |
| 2,50 min | 100 %               | 0 %   |            |

◀ Tabelle 1: Binärer Gradient

▼ Tabelle 3: Ergebnisse für die Standardkurve, gemessen mit Nephrolyx-Kalibrant auf ChromasterUltra Rs und Nexera X3

| Gerät                        | Steigung | Achsenabschnitt | R <sup>2</sup> |
|------------------------------|----------|-----------------|----------------|
| ChromasterUltra Rs (Hitachi) | 187,7538 | 0,2199          | 0,9996         |
| Nexera X3 (Shimadzu)         | 187,3024 | 0,2801          | 0,9995         |

| Probenname | Theoretische Konzentration [µg/ml] | Durchschnittlich gemessene Konzentration auf Chromaster-Ultra Rs [µg/ml] | CV [%] zwischen Duplikaten (Chromaster-Ultra Rs) | Abweichung [%] (zwischen ChromasterUltra Rs und zugewiesener Konzentration) | Durchschnittlich gemessene Konzentration auf Nexera X3 [µg/ml] | CV [%] zwischen Duplikaten (Nexera X3) | Abweichung [%] (zwischen Nexera X3 und zugewiesener Konzentration) |
|------------|------------------------------------|--|--|---|--|--|--|
| C1         | 500,00                             | 501,48   | 0,1 %  | 0,3 %   | 500,56   | 1,4 %                                  | 0,1 %  |
| C2         | 222,22                             | 224,12   | 0,6 %  | 0,9 %   | 221,13   | 0,7 %                                  | -0,5 %   |
| C3         | 98,77                              | 95,26  | 2,1 %  | -3,6 %  | 97,00  | 0,3 %                                  | -1,8 %   |
| C4         | 43,90                              | 43,67  | 0,9 %  | -0,5 %  | 44,66  | 1,1 %                                  | 1,7 %  |
| C5         | 19,51                              | 19,56  | 1,6 %  | 0,2 %   | 19,66  | 1,1 %                                  | 0,8 %  |
| C6         | 8,67                               | 8,67   | 3,3 %  | 0,0 %   | 8,63   | 3,9 %                                  | -0,5 %   |
| QS1        | 333,33                             | 329,03   | 0,5 %  | -1,3 %  | 333,06   | 1,2 %                                  | -0,1 %   |
| QS2        | 65,84                              | 64,64  | 1,5 %  | -1,8 %  | 67,59  | 1,7 %                                  | 2,7 %  |
| QS3        | 13,01                              | 13,08  | 1,7 %  | 0,5 %   | 12,85  | 0,5 %                                  | -1,2 %   |

Tabelle 2: Ergebnisse für die Iohexol-Konzentration in Kalibratoren und Qualitätskontrollen, gemessen auf ChromasterUltra Rs und Nexera X3, im Vergleich zu den theoretischen Konzentrationen

zwischen den jeweiligen Duplikaten. Für die Inter-Assay-Präzision wurden die Genauigkeit und Abweichung der erhaltenen Ergebnisse bei Patientenproben auf dem Hitachi ChromasterUltra Rs im Vergleich zum Shimadzu Nexera X3 berechnet (Tabelle 4).

Der Test, der auf beiden Geräten durchgeführt wurde, zeigt Variationskoeffizienten im Bereich von 0,1 % bis 12,5 % (Abbildung 4). Diese Ergebnisse bestätigen die Reproduzierbarkeit des Nephrolyx IVDx zwischen dem ChromasterUltra Rs und dem Nexera X3.

**GFRx-Berechnung**

Die GFR-Berechnung erfolgt mithilfe des GFRx-Softwaremoduls, das in die digitale Nephrologie-Plattform DNPx von Nephrolyx integriert ist (Abbildung 5). Zur Berechnung der mGFR wurden die Iohexol-Konzentrationen aus den Patientendaten in Tabelle 4 herangezogen, die sowohl vom ChromasterUltra Rs als auch vom Nexera X3 stammen (Abbildung 6). Die Abweichungen bei den Berechnungen mit GFRx (mehrere Messpunkte) und Jacobson (ein Messpunkt) lagen bei  $\leq 3\%$ . Solche geringen Abweichungen sind klinisch unbedeutend.

**Präzision als Schlüssel zur Reduzierung von Todesfällen durch Nierenerkrankungen**

Der direkte Vergleich der Standardkurven, die auf dem ChromasterUltra Rs (Hitachi) und dem Nexera X3 (Shimadzu) erstellt wurden, sowie die Kalibrations- und Qualitätskontrollen zeigen, dass das Nephrolyx IVDx-Kit auf beiden Geräten äußerst präzise und zuverlässige Ergebnisse liefert.

Zudem belegt das Nephrolyx IVDx, dass eine CE-konforme Lösung für Labore geschaffen wurde, die schnelle und genaue Resultate liefert und eine GFR-Messung im klinischen Alltag gemäß der neuen KDIGO-CKD-Leitlinie von 2024 ermöglicht.

Ziel ist es, Krankenhäuser und Universitäten weltweit mit dieser innovativen Methode auszustatten und die 1,3 Millionen jährlichen Todesfälle durch Nierenerkrankungen sowie ungenaue Dosierungen und unnötigen Stress für Patienten zu minimieren.

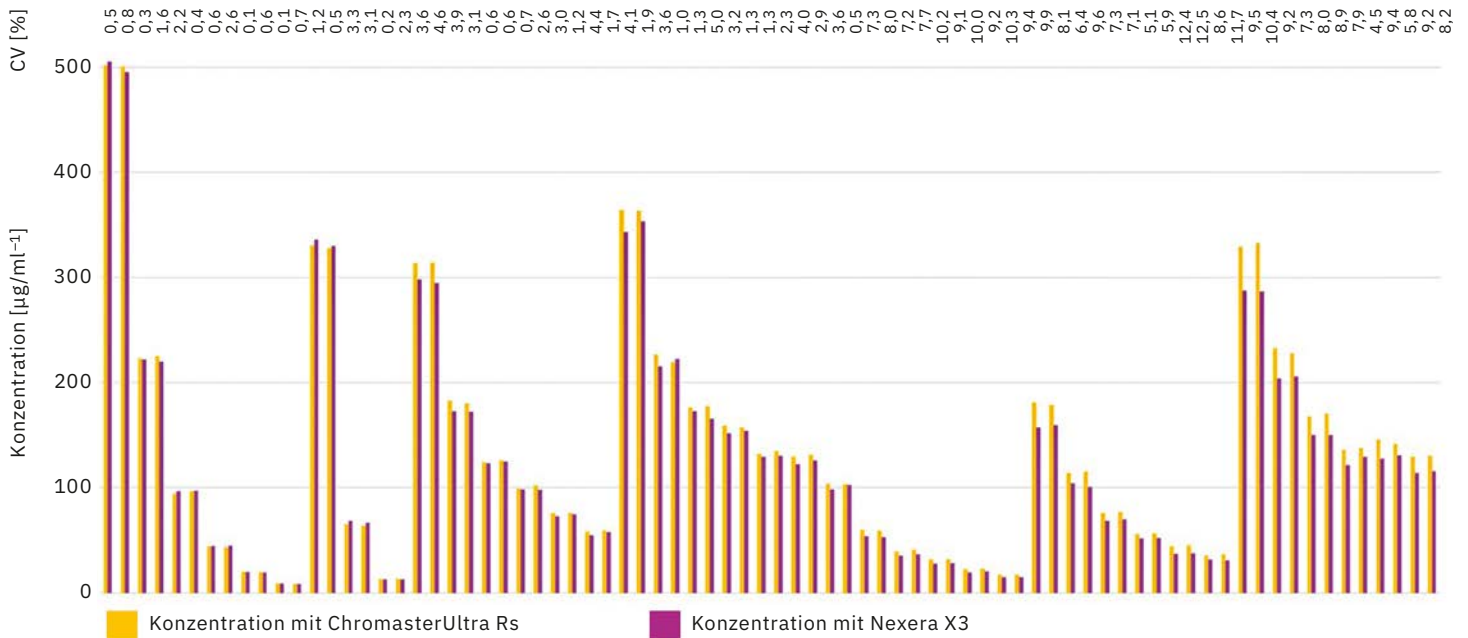


Abbildung 4: Direkter Vergleich der Iohexol-Konzentration pro Well zwischen ChromasterUltra Rs und Nexera X3 mit berechnetem Variationskoeffizienten (CV %)



| Probenname | Durchschnittlich gemessene Konzentration auf ChromasterUltra Rs [ $\mu\text{g/ml}$ ] | CV [%] zwischen Duplikaten (ChromasterUltra Rs) | Durchschnittlich gemessene Konzentration auf Nexera X3 [ $\mu\text{g/ml}$ ] | CV [%] zwischen Duplikaten (Nexera X3) | Genauigkeit [%] (zwischen ChromasterUltra Rs und Nexera X3) | Abweichung [%] (zwischen ChromasterUltra Rs und Nexera X3) |
|------------|--|---|---|--|---|--|
| Patient T0 | 313,84   | 0,1 %   | 296,28  | 0,9 %                                  | 105,9 %   | 5,9 %  |
| Patient T1 | 181,40   | 1,0 %   | 172,54  | 0,2 %                                  | 105,1 %   | 5,1 %  |
| Patient T2 | 124,94   | 0,9 %   | 123,90  | 1,0 %                                  | 100,8 %   | 0,8 %  |
| Patient T3 | 100,58   | 1,6 %   | 98,19   | 0,3 %                                  | 102,4 %   | 2,4 %  |
| Patient T4 | 75,83  | 0,1 %   | 73,59   | 1,9 %                                  | 103,0 %   | 3,0 %  |
| Patient T5 | 58,61  | 1,1 %   | 56,17   | 3,7 %                                  | 104,3 %   | 4,3 %  |

**Hinweis**

Weitere Informationen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.



Tabelle 4: Direkter Vergleich der Iohexol-Konzentrationen eines Patienten mit unterschiedlichen Probenentnahmezeitpunkten nach der Iohexol-Injektion (T0 bis T5) zwischen ChromasterUltra Rs und Nexera X3 mit Nephrolyx IVDx-Kit

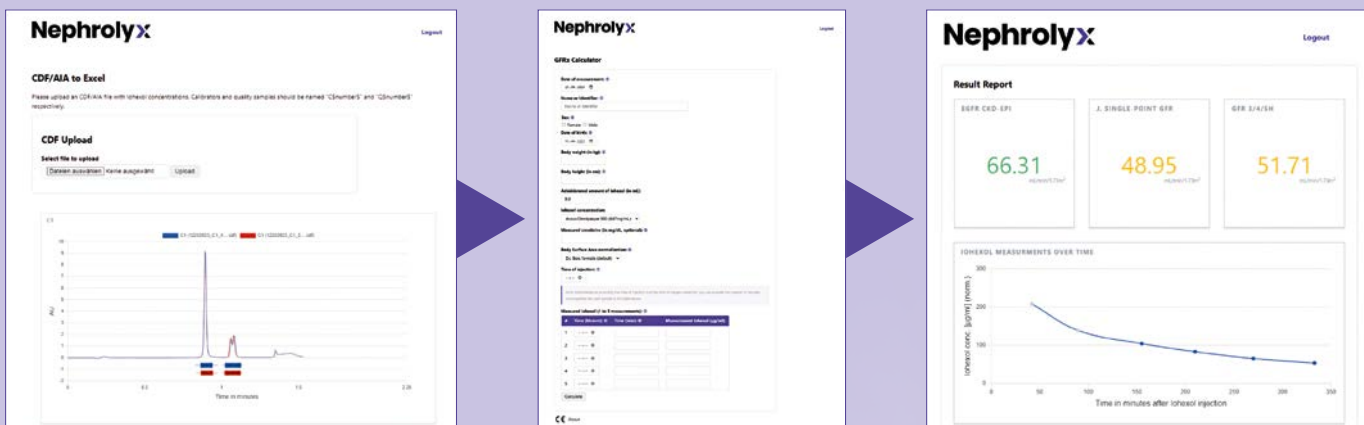


Abbildung 5: Digitale Nephrologie-Plattform DNPx mit integriertem GFRx-Softwaremodul

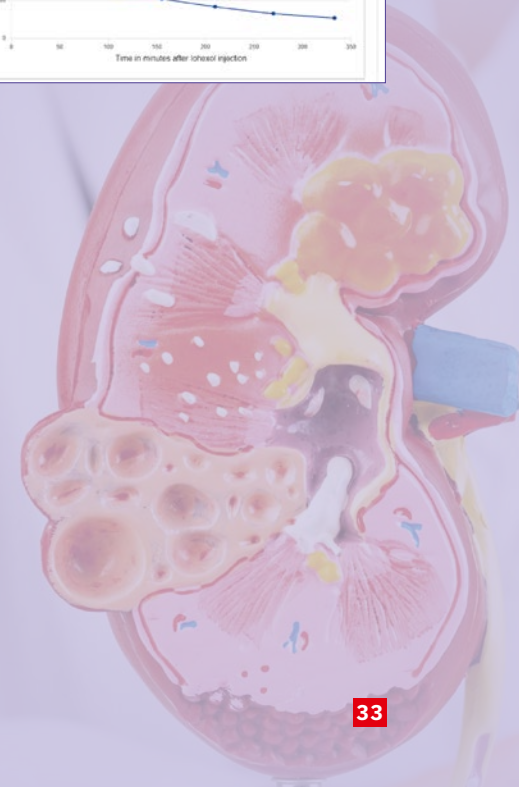
**GFRx-Rechner**



**GFRx-Rechner**



Abbildung 6: GFRx- und Jacobson-Berechnung basierend auf Ergebnissen mit ChromasterUltra Rs (links) und Nexera X3 (rechts)






# Im Verborgenen schlummerndes Potenzial

Unerwartete Entdeckung:  
Überraschung aus dem Labor zur  
Flüssigchromatographie mit  
überkritischem Kohlendioxid (SFC)

Víctor Cutillas,  
EU-Referenzlabor für Pestizidrückstände in  
Obst und Gemüse, Universität von Almería

An der Universität von Almería in Spanien verwendeten Víctor Cutillas und sein Team analytischer Chemiker die gängige Standardmethode zur Analyse von Pestizidrückständen in Obst und Gemüse. Als Absicherung wandte das Team zusätzlich eine alternative Methode an. Im Laufe der Arbeit wurde dem Team jedoch bewusst, wie gut die alternative Methode funktionierte. War sie vielleicht sogar besser als die primäre Methode? Víctor Cutillas beschloss, dass er dieser Frage auf den Grund gehen wollte. Also begann er mit einer vergleichenden Untersuchung der beiden Systeme.





Víctor Cutillas analysiert Pestizidrückstände im EU-Referenzlabor für Pestizidrückstände in Obst und Gemüse (EURL-FV) an der Universität von Almería in Spanien. Die Analyse von Pestizidrückständen ist für die Gewährleistung der Lebensmittelsicherheit und die Einhaltung von Vorschriften von entscheidender Bedeutung. Das EURL-FV trägt entscheidend zur Verbrauchersicherheit bei, indem es die Qualität, Genauigkeit und Vergleichbarkeit der Testergebnisse zur Lebensmittelsicherheit verbessert.

Die gebräuchlichste Methode in der Pestizidrückstandsanalyse ist die Umkehrphasen-Flüssigchromatographie in Kombination mit der Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS). Dies liegt an ihrer Robustheit und breiten Anwendbarkeit für semipolare und einige thermolabile Pestizide. Die überkritische Flüssigkeitschromatographie (Supercritical Fluid Chromatography, SFC), die in Bereichen wie dem Pharmasektor weit verbreitet ist, wird jedoch aufgrund ihrer Vorteile, etwa bei der Ionisierung, gelegentlich auch in der Pestizidrückstandsanalyse eingesetzt.

Irgendwann waren Cutillas und das EURL-FV-Team intensiv mit ihren Analysen beschäftigt und verwendeten sowohl LC-MS/MS- als auch SFC-MS/MS-Methoden. Je mehr Proben sie untersuchten, desto deutlicher wurde, dass thermolabile Verbindungen, die für gewöhnlich in der Ionenquelle leiden, bei Verwendung der SFC hier eine bemerkenswerte Stabilität aufwiesen. Darüber hinaus zeigten bestimmte Stoffgruppen bei der SFC eine weitaus bessere Empfindlichkeit als jemals zuvor bei der LC. Zwar erwarteten die Wissenschaftler eine gewisse Verringerung der Matrixeffekte durch die SFC, doch die Ergebnisse übertrafen ihre Erwartungen oft – manchmal sogar drastisch.

#### **Vergleich der Leistung von LC und SFC bei der Analyse von Lebensmitteln auf mehrere Pestizidrückstände**

Cutillas fragte sich, ob er und sein Team die potenziellen Vorteile der SFC für ihre Arbeit unterschätzt hatten, und beschloss, eine formelle Studie zu den beiden Methoden durchzuführen. Ziel der Studie war es, die Leistung der LC und SFC in Bezug auf 215 Pestizide in Obst und Gemüse unter Verwendung desselben Massenspektrometers (ein Nexera UC gekoppelt mit einem LCMS-8060, beide von Shimadzu) direkt zu vergleichen. Der Schwerpunkt lag auf der Empfindlichkeit, den Matrixeffekten und der Ionisierungseffizienz verschiedener Lebensmittelproben, darunter Tomaten, Lauch, Zwiebeln und Orangen.

#### **Empfindlichkeit und Temperatur der Ionenquelle**

Im Rahmen der Studie wurden die optimalen Oberflächentemperaturen für die Elektrosprayionisation (ESI) beider Techniken beurteilt, in Abbildung 1 zusammengefasst. Die LC zeigte bei 350 °C eine leicht höhere Empfindlichkeit. →

### Ermittelte Verbindungen

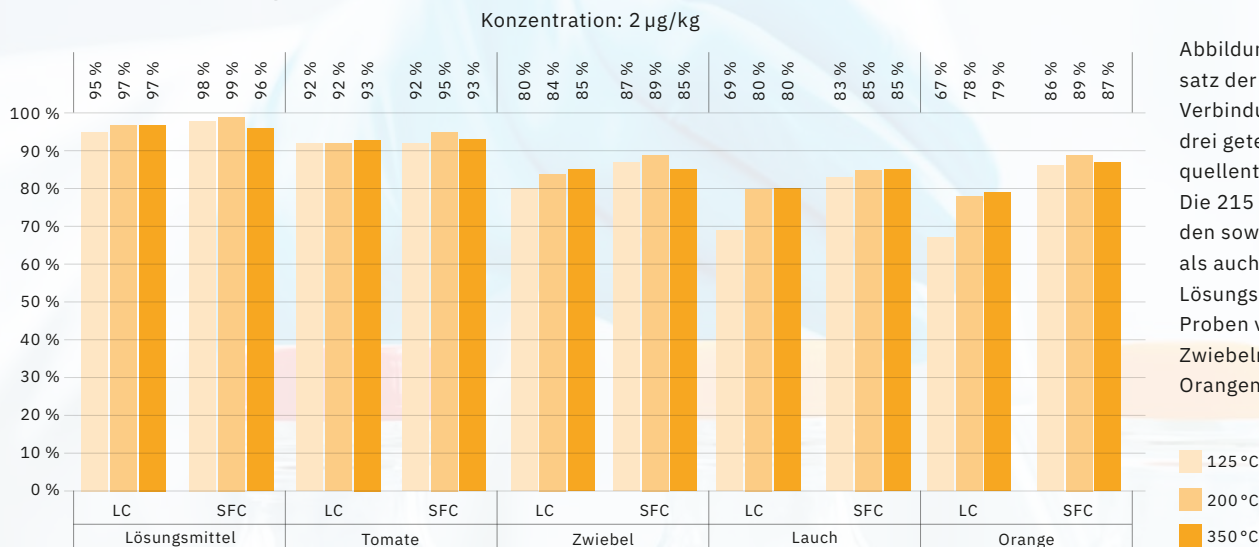


Abbildung 1: Prozentsatz der bestimmten Verbindungen bei den drei getesteten Ionenquellentemperaturen. Die 215 Pestizide wurden sowohl mittels LC als auch mittels SFC in Lösungsmitteln und in Proben von Tomaten, Zwiebeln, Lauch und Orangen untersucht.

Im Vergleich dazu zeigte die SFC über einen breiteren Temperaturbereich konstante Ergebnisse, wobei 99 % der Pestizide in einem reinen Lösungsmittel und 95 % in der Tomatenmatrix selbst bei niedrigeren Temperaturen wie 200 °C und 125 °C bestimmt wurden.

Bei komplexen Matrices wie Lauch und Zwiebeln wurden die Unterschiede deutlich. Bei Lauch wurden mithilfe der LC bei 350 °C 80 % der Pestizide identifiziert, bei 125 °C jedoch nur 69 %. Bei der SFC blieb die Identifizierungsrate hingegen bei allen Temperaturen höher und lag zwischen 83 % und 85 %. Dies deutet darauf hin, dass die SFC bei verschiedenen Temperaturen der Ionenquelle vielseitiger und ohne Beeinträchtigung der Empfindlichkeit eingesetzt werden kann, was für Labore, die mit einer Vielzahl von Lebensmittelproben arbeiten, von erheblichem Nutzen ist.

#### Empfindlichkeit der Stoffgruppen

Einzelne Stoffgruppen reagierten auf die jeweilige Chromatographietechnik unterschiedlich. So handelte es sich beispielsweise bei 27 % der 70 Verbindungen, die bei der LC eine höhere Empfindlichkeit zeigten, um Organophosphate.

Umgekehrt handelte es sich bei 22 % der 77 Verbindungen, die bei der SFC eine höhere Empfindlichkeit zeigten, um Triazole wie Bromuconazol und Cyproconazol. Diese erhöhte Empfindlichkeit ist vermutlich auf die Unpolarität des bei der SFC eingesetzten überkritischen CO<sub>2</sub> in Verbindung mit seinem einzigartigen Elutionsmechanismus zurückzuführen.

Die durchschnittlichen logP<sub>ow</sub>-Werte fielen bei beiden Techniken ähnlich aus, was darauf hindeutet, dass die Polarität allein nicht die beste Methode für jedes Pestizid bestimmt.

#### Matrixeffekte und Ionenunterdrückung

Matrixeffekte können die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Analyse von Pestizidrückständen erheblich beeinträchtigen. Die Studie ergab, dass die SFC eine geringere Ionenunterdrückung aufwies als die LC, insbesondere bei komplexen Matrices wie Lauch, Zwiebeln und Orangen. Beispielsweise wiesen beim Lauch nur 5 % der Pestizide im LC-Verfahren geringe oder nicht vorhandene Matrixeffekte auf (0–20 %), wohingegen 28 % der Pestizide bei der SFC in diese Kategorie fielen.

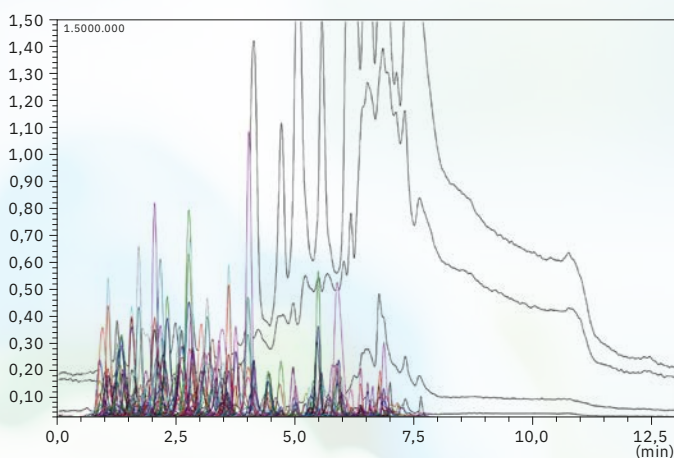
|         | M.E. (%) | LC-MS/MS | SFC-MS/MS |
|---------|----------|----------|-----------|
| Tomate  | 0–20     | 90 %     | 83 %      |
|         | 20–50    | 8 %      | 13 %      |
|         | > 50     | 1 %      | 4 %       |
| Zwiebel | 0–20     | 11 %     | 29 %      |
|         | 20–50    | 28 %     | 21 %      |
|         | > 50     | 61 %     | 50 %      |
| Lauch   | 0–20     | 5 %      | 28 %      |
|         | 20–50    | 23 %     | 22 %      |
|         | > 50     | 72 %     | 50 %      |
| Orange  | 0–20     | 7 %      | 53 %      |
|         | 20–50    | 53 %     | 18 %      |
|         | > 50     | 39 %     | 28 %      |

Tabelle 1: Prozentsatz der 215 Pestizide, die von Matrixeffekten in Tomaten-, Lauch- und Orangenmatrices betroffen sind, unter Verwendung von Umkehrphasen-LC und SFC

Noch auffälliger war der Unterschied bei Orangen. Nur 7 % der mittels LC analysierten Pestizide wiesen geringe Matrixeffekte auf, während es bei der SFC 53 % waren. Diese Ergebnisse liefern die wichtige Erkenntnis, dass die SFC die durch koextrahierte Matrixkomponenten verursachte Ionenunterdrückung wirksamer reduziert. Auch die unterschiedlichen Elutionsprofile der SFC und der LC spielen eine entscheidende Rolle, wobei der einzigartige Mechanismus der SFC die Überlappung zwischen Analyten und störenden Substanzen reduziert und so die Empfindlichkeit und Messgenauigkeit erhöht (Abbildung 2).

Aus der vergleichenden Studie von Cutillas ging hervor, dass die SFC jedoch deutliche Vorteile bei der Analyse komplexer Lebensmittelmatrices mit vielen Koextrakten bietet. Da die Empfindlichkeit bei niedrigeren Temperaturen der Ionenquelle aufrechterhalten werden kann, eignet sie sich besonders für thermolabile Verbindungen. Mit ihrer gleichbleibend hohen Empfindlichkeit über einen breiten Temperaturbereich und geringeren Matrixeffekten bietet die SFC eine zuverlässige und vielseitige Alternative für die moderne Pestizidrückstandsanalyse.

### SFC



### LC

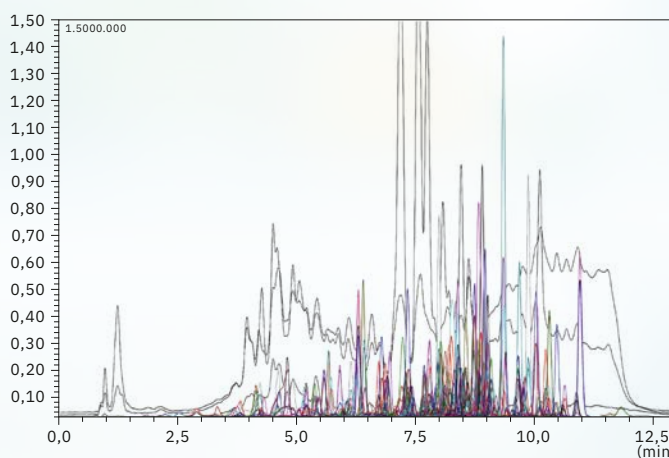


Abbildung 2: Gesamt-Ionenchromatogramme (TIC) der Orangenmatrix überlagert mit den Chromatogrammen der Multirückstandsmethoden bei einer Konzentration von 5 µg/kg

Cutillas betont außerdem, dass die SFC aufgrund der geringeren Abfallmenge eine nachhaltigere Analyse-methode darstellt. Das verwendete CO<sub>2</sub> ist recycelbar, wohingegen bei der LC eine größere Menge organischer Lösungsmittel zum Einsatz kommt. Darüber hinaus können Labore durch die Verwendung von Geräten wie dem Nexera UC beide Methoden auf derselben Plattform ohne zusätzliche Hardware ausführen.

Wissen ist kompliziert, und oft verbirgt sich hinter dem, was wir zu wissen glauben, nichts anderes als der Schleier unserer Unwissenheit. Was hier zunächst nur als Plan B galt, entpuppte sich überraschend als bah-

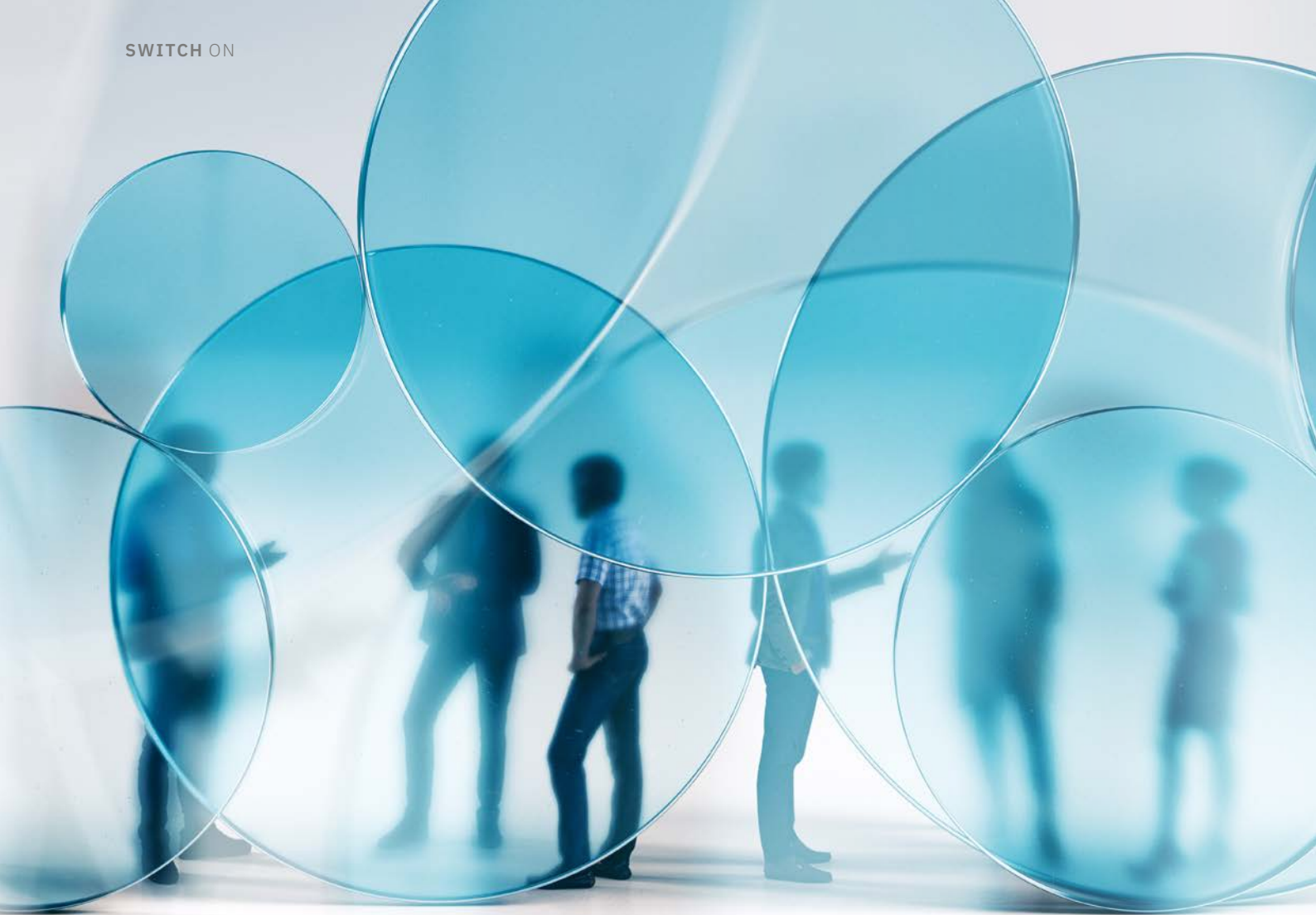
brechende Entdeckung. Das wahre Wissen schlummerte schon die ganze Zeit im Verborgenen und wartete geduldig darauf, dass ein neugieriger Wissenschaftler es ans Tageslicht holt. Und nun gibt es dank Víctor Cutillas und dem Team des EURL-FV in Spanien eine effizientere, genauere und nachhaltigere Methode zur Gewährleistung der Lebensmittelsicherheit. Das Ergebnis ist Fortschritt: für Labore, die Wissenschaft und die Menschheit.



#### Hinweis

Weitere Informationen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.





**Produkte aus Acrylglas sind aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken – vom Uhrglas bis zum U-Boot-Druckkörper. Nur die transparenten Trennwände aus der Coronazeit gehören hoffentlich für immer der Vergangenheit an. Je nachdem, ob kristallklarer Durchblick oder Milchglas gefragt ist: Die Trübung der Acrylscheibe wird als sogenannter Haze-Wert definiert, der nach der Norm ASTM D 1003 ermittelt wird. Dieser Wert kann mit einem UV-Vis-Spektralphotometer (kurz Spektrometer) bestimmt werden. Aber: Der Messprozess ist umständlich und im Laboralltag fehlt die Zeit, die dafür benötigten Daten von Hand auszuwerten. Daher galt es, den Prozess zu automatisieren und dabei die Anforderungen der Norm im Blick zu behalten.**

Acrylglas ist ein Kunststoff, der seit seiner Erfindung ein breites Anwendungsspektrum gefunden hat. Kein Wunder, denn der Werkstoff ist nicht nur ein Leichtgewicht, sondern kann auch problemlos thermoformiert werden. In den meisten Fällen ersetzt die Kunststoffscheibe Mineralglas und soll daher ebenso transparent sein. Doch es gibt auch Anwendungsbeispiele für transluzentes Acrylglas, beispielsweise als Diffusor in LED-Panels oder zur Beleuchtung unter Wahrung der Privatsphäre (Abbildung 1). Der Grad der Trübung einer Acrylglas-Scheibe ist also eine wichtige Spezifikation für die künftige Nutzung und muss im Rahmen der Qualitätskontrolle überprüft werden.

Nach der Norm ASTM D 1003 wird die optische Qualität von Kunststoffscheiben als sogenannter Haze-Wert angegeben. Dieser ist definiert als das prozentuale Verhältnis von diffuser zu gesamter Transmission von sichtbarem Licht durch die Probe. Je niedriger der Haze-Wert, desto klarer ist das Material.

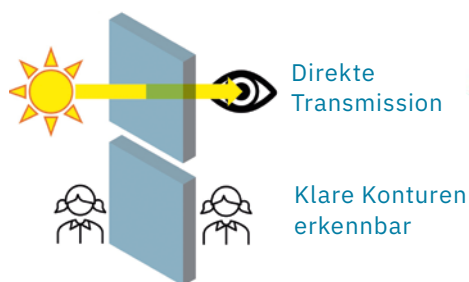
# Keine trüben Aussichten beim Acrylglas

## Einfache Bestimmung des Haze-Werts mit LabSolutions UV-Vis

Dr. Benjamin Thomas, Shimadzu Europa GmbH



### Transparent: 0 % Haze



### Transluzent: 100 % Haze

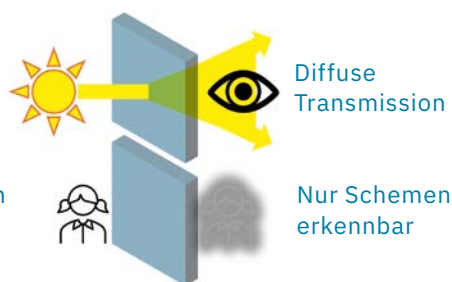


Abbildung 1: Vergleich zwischen einer transparenten und einer transluzenten Acrylglas-Scheibe. Je höher der Anteil der diffusen Transmission ist, desto stärker verschwimmen Konturen, die durch die Scheibe noch wahrgenommen werden.

Die für diese Berechnung benötigten Transmissionswerte werden entweder mit einem speziellen Hazemeter gemessen, das in der Norm exakt beschrieben ist, oder aus Spektren berechnet, die mit einem UV-Vis-Spektrophotometer (kurz Spektrometer) bestimmt werden.

### Hazemeter vs. Spektrometer

Der größte Unterschied zwischen einem Hazemeter und einem Spektrometer ist der Monochromator. Dieser befindet sich im Spektrometer zwischen Lichtquelle und Probe und trennt das weiße Licht der Lichtquelle in die verschiedenen Wellenlängen – in diesem Fall für sichtbares Licht von 380 nm bis 780 nm (Abbildung 2).

Ein Hazemeter verfügt nicht über einen Monochromator und misst somit immer nur einen einzelnen Wert: die Helligkeit der Lichtquelle hinter der Probe. Beim Spektrometer hingegen wird die Transmission der Probe für jede Wellenlänge gemessen. Das hat den Vorteil, dass aus dem →

Spektrum neben dem Haze-Wert noch andere Parameter berechnet werden können, wie die Farbe oder die Durchlässigkeit speziell von ultraviolettem oder infrarotem Licht. Diese Werte werden je nach Anwendungsgebiet von anderen Normen gefordert, wie der DIN EN 410 für die Farbechtheit und Wärmeisolierung von Fensterglas.

Doch genau diese Vielseitigkeit wird dem Spektrometer zum Verhängnis: Den Haze-Wert zu ermitteln bedeutet einen Mehraufwand gegenüber dem Hazemeter. Berechnung und Auswertung müssen zu großen Teilen noch von Hand erledigt werden. Labore standen also bisher vor der Entscheidung, entweder ein Hazemeter anzuschaffen, das aber nur einem Zweck dient, oder den Mehraufwand in Kauf zu nehmen.

### Berechnung des Haze-Werts

Beide Instrumente können sowohl die gesamte Transmission messen, indem alles Licht auf den Detektor abgebildet wird, als auch die diffuse Reflexion, indem nur das an der Probe gestreute Licht auf den Detektor abgebildet wird. Ein Datensatz besteht somit aus den Rohdaten von vier Messungen:

1. Leermessung mit Messaufbau für die gesamte Transmission,  $T_1 \sim 100\%$
2. Gesamte Transmission durch die Probe,  $T_2 \leq 100\%$
3. Leermessung mit Messaufbau für die diffuse Transmission,  $T_3 \sim 0\%$
4. An der Probe gestreutes Licht,  $T_4 \leq T_1$

Da bei einer Leermessung kein Licht an einer Probe reflektiert, absorbiert oder gestreut wird, entspricht der Transmissions-Messwert der Leermessung beim Aufbau für die gesamte Transmission idealerweise 100 % und beim Aufbau für die Messung der diffusen Transmission idealerweise 0 %. Wird die Messung durch eine Probe hindurchgeleitet, wird die gesamte Transmission aufgrund von Reflexion und Absorption weniger als 100 % betragen. Der Messwert der diffusen Transmission hängt stark vom Haze-Wert ab und liegt zwischen 0 % (0 % Haze) und dem Messwert der gesamten Transmission (100 % Haze).

Im Fall der Messung per Spektrometer muss zunächst bei jedem der Schritte das gesamte Spektrum in einen einzelnen Transmissionswert konvertiert werden.

Der korrigierte Haze-Wert wird aus diesen vier Einzelmessungen berechnet, indem der Haze-Wert der Leermessung (idealerweise 0) vom Haze-Wert der Probe subtrahiert wird. Dieser letzte Rechenschritt ist für gewöhnlich nicht direkt in der Software des Spektrometers möglich und erfordert den Export der Rohdaten

in eine Auswerte-Software, wie beispielsweise Microsoft Excel, MathWorks MATLAB oder OriginLab Origin. Ein manueller Schritt, bei dem sich leicht Fehler einschleichen können.

### Der Automatisierungsprozess

Um den Anwendern diesen zeitraubenden Prozess zu erleichtern, musste die LabSolutions UV-Vis Software entsprechend erweitert und automatisiert werden. Nach sorgfältiger Lektüre der ASTM D 1003 wurde zunächst eine Excel-Vorlage für die Auswertung nach manuellem Export der Daten erstellt und anschließend um die automatische Messung erweitert.

In der nun angepassten Software kann zur Vereinfachung eine Excel-Vorlage mit vorbereiteten Formeln oder Makros genutzt werden, um den finalen Report zu erstellen. Für die Anwendung im regulierten Umfeld (21 CFR Part 11) bietet Shimadzu das Multi-Data-Report Werkzeug zum LabSolutions Manager an, eine Tabellenkalkulationsanwendung mit voller Nachvollziehbarkeit über einen Audit Trail und elektronische Unterschriften. Für beide Fälle können vorbereitete Haze-Vorlagen angefragt werden.

### Laborsoftware in der Praxis

Vier unterschiedlich eingetrübte Acrylglas-Scheiben mit den dazugehörigen Transmissionsspektren und Haze-Werten (Abbildung 3) dienen dazu, die Auswirkung des Haze-Werts zu demonstrieren. Dazu wurden sie vor das Gesicht der Figur des Shimadzu Gründers Genzo Shimadzu Sr. gestellt.

Die oberste Probe mit einem Haze-Wert von etwa 0 % weist nahezu keine diffuse Transmission auf und das Bild ist klar erkennbar. Während die gesamte Transmission bei allen weiteren Proben nahezu gleich bleibt, steigt der Messwert der diffusen Transmission mit dem Haze-Wert an und die Konturen von Gen-sans Gesicht verschwimmen zunehmend. Bei der untersten Probe mit fast 100 % Haze sind die Konturen kaum noch erkennbar und die Kurven der gesamten und diffusen Transmission sind fast deckungsgleich.

Die Messung der vier benötigten Rohdatensätze und die Analyse werden nun durch das spezielle Messprogramm vereinfacht, das den Nutzer durch die verschiedenen Schritte führt und sicherstellt, dass die Rohdaten im richtigen Format in die Berichtsvorlage eingefügt und ausgewertet werden.

Die grafische Oberfläche dieses Programms ist in Abbildung 4 gezeigt. Anwender werden mit klaren Anweisungen und bei Bedarf auch Abbildungen Schritt für Schritt



durch die Analyse geleitet. Die relevanten Metadaten (Handelt es sich um eine Probe- oder Leermessung? Soll die gesamte oder die diffuse Transmission gemessen werden?) werden automatisch im Hintergrund erzeugt und an LabSolutions UV-Vis weitergegeben. Der Report wird anschließend je nach regulatorischer Anforderung per Excel oder Multi-Data-Report erstellt, wobei die hier beschriebenen Formeln bereits in der Reportvorlage hinterlegt sind.

Dadurch entfällt eine Übertragung in ein zusätzliches Programm zur Auswertung. Diese Automatisierung des letzten und entscheidenden Rechenschritts spart Zeit und vermindert Fehler, die durch die Übertragung entstehen können.

Der Haze-Wert von Acrylglas ist entscheidend für die technische Anwendung des jeweiligen Produkts. Eine klare Scheibe mit niedrigem Haze-Wert erlaubt einen ungetrübten Blick, während eine trübe Scheibe mit hohem Haze-Wert die Konturen aller dahinter betrachteten Objekte verschwimmen lässt. Die manuelle Bestimmung des Haze-Werts erfordert einiges Hintergrundwissen. Dies wurde durch ein Programm mit automatisierten Messungen und klaren Anweisungen erleichtert und ermöglicht nun auch die Analyse durch weniger erfahrene Anwender. Die LabSolutions UV-Vis Software erlaubt die Automatisierung über Makros und den Export der Daten in Excel. Mit dem hier vorgestellten Paket aus Gerät, Software und Berichtsvorlagen wird dieser Prozess so automatisiert, dass man nur noch die Proben einlegen und „Start“ drücken muss und einen fertigen Bericht erhält.

### Hinweis

Weitere Informationen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.

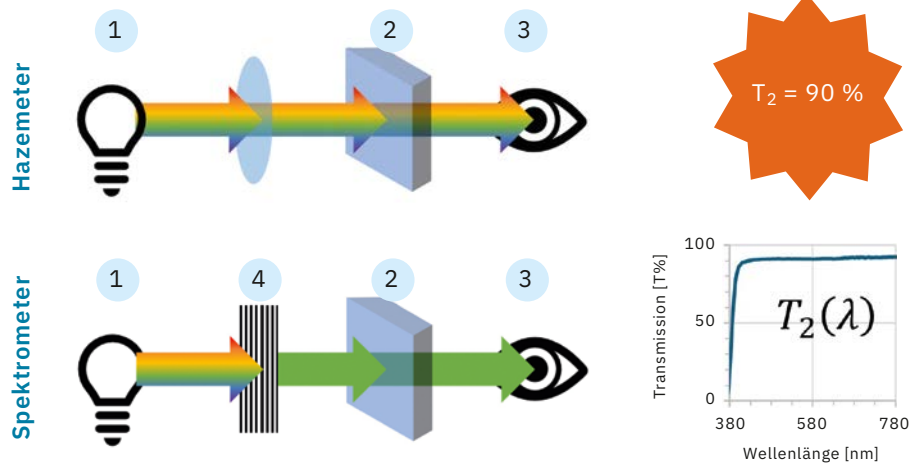


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Hazemeters nach ASTM D 1003 (oben) und eines Spektrometers (unten). Beide Instrumente beinhalten eine Lichtquelle (1), eine Probe (2) und einen Detektor (3), allerdings verfügt das Spektrometer zusätzlich über einen Monochromator (4).

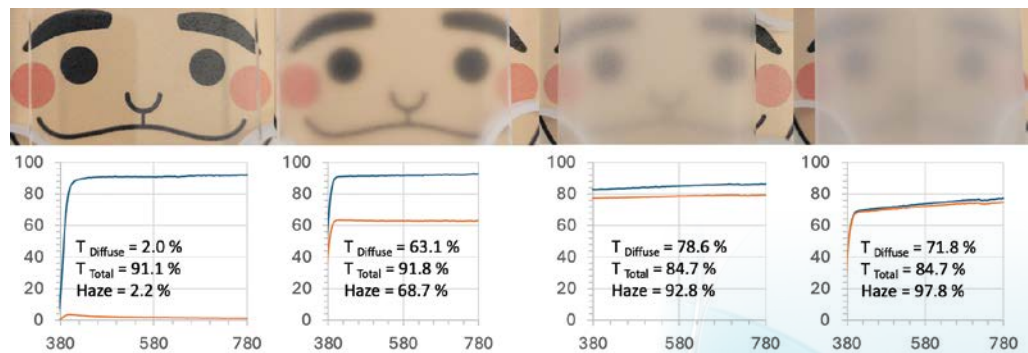


Abbildung 3: Beispiele für verschiedene Haze-Werte, ansteigend von der obersten zur untersten Probe. Während die gesamte Transmission (blaue Kurve) für alle Proben nahezu identisch ist, nimmt die diffuse Transmission (orange Linie) mit steigendem Haze-Wert zu.

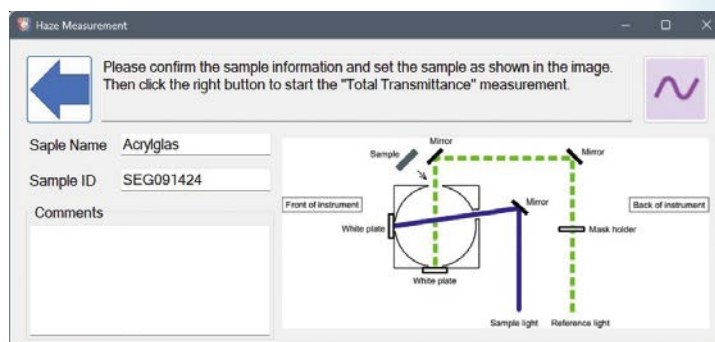


Abbildung 4: Grafische Oberfläche des LabSolutions UV-Vis Haze-Makros mit klaren Instruktionen zur Vorbereitung der Messung

# Ein Beitrag zum Klimaschutz



## Analytische Prozesskontrolle bei der Bioethanol-Herstellung

Martin Meyer, Shimadzu Europa

**Im Kampf gegen den Klimawandel hat der Treibstoff Bioethanol in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen. Da das Ausgangsmaterial aber in den meisten Fällen auch als Futter- oder Nahrungsmittel verwendet werden könnte, tragen die Bioethanol-Produzenten eine große Verantwortung, die Rohstoffe so effizient wie möglich zu nutzen. Dafür ist eine genaue Steuerung des überwiegend biologischen Prozesses entscheidend. Dieser Artikel gibt einen Einblick in den Herstellungsprozess vom Rohstoff bis zum fertigen Ethanol. Kann die Technologie von Shimadzu dazu beitragen den Vorgang zu optimieren?**

Morgens halb neun in Deutschland – Hochbetrieb an den Tankstellen landauf, landab. Stehen Autofahrer vor der Zapfsäule, haben sie die Wahl: E5 oder E10? Was viele nicht wissen: Das E steht für „Ethanol“ oder vereinfacht gesagt „Alkohol“, und die Zahl gibt den Ethanolanteil im Produkt an – 5 bzw. 10 %. Der Verkauf von E10-Benzin wurde 2011 in Deutschland als Klimaschutzmaßnahme eingeführt, denn die höhere Beimischung des aus erneuerbaren Quellen gewonnenen Bioethanols soll die CO<sub>2</sub>-Bilanz des Straßenverkehrs verbessern.

Kraftstoffe aus erneuerbaren Quellen geben zwar auch CO<sub>2</sub> an die Umwelt ab, aber die Pflanzen, aus denen sie gewonnen werden, haben vorher viel CO<sub>2</sub> aus der Umwelt gebunden. Dadurch tragen sie weniger zur CO<sub>2</sub>-Belastung bei als fossile Kraftstoffe. Die Herstellung von Bioethanol ist allerdings nicht trivial. Bei Bioethanol dienen Pflanzen mit einem hohen Stärke- oder Zuckergehalt als Ausgangsprodukte.

Bei der Ethanolgewinnung ist es wichtig, zwischen zucker- und stärkehaltigen Rohstoffen zu unterscheiden. Obwohl auch Stärke nur aus miteinander verknüpften Glucosemolekülen besteht, sind zusätzliche Arbeitsschritte notwendig, um die Stärke aufzuspalten und in kleinere Zuckermoleküle zu überführen. Dazu wird das Enzym Alpha-Amylase eingesetzt, um die Stärke in kleinere Kettenstücke (Polysaccharide) zu zerlegen, und das Enzym Glucoamylase, um aus diesen Polysacchariden die Glucose freizusetzen. Zuckerhaltige Rohstoffe wie Zuckerrohr und Zuckerrüben können mithilfe von Hefepilzen direkt zu Ethanol verstoffwechselt werden. →

Weizen



Zuckerrohr



Mais

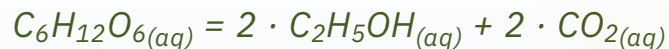


Weintrauben

Abbildung 1: Stoffe, die zur Ethanolherzeugung fermentiert wurden: Weizen, Zuckerrohr, Mais und Weintrauben

### Die Fermentation überwachen

Der biologische Prozess, bei dem Hefepilze Zucker zu Ethanol konvertieren, wird als Fermentation bezeichnet. Dabei wird ein Molekül Glucose chemisch in zwei Moleküle Ethanol und zwei Moleküle  $\text{CO}_2$  umgewandelt.



Trotz der scheinbaren Einfachheit der Formel hängt der Erfolg des Prozesses von einer Vielzahl kritischer Faktoren ab, wie der Zusammensetzung des Rohmaterials, der Temperatur, der Zeit und dem pH-Wert. Daher ist es wichtig, den Prozess regelmäßig zu überwachen, um die Umwandlung in Ethanol so effizient wie möglich zu gestalten. Die Fähigkeit, die verschiedenen Zuckerarten zu identifizieren, ihre Konzentrationen zu bestimmen und den Ethanolgehalt zu kontrollieren, spielt dabei eine entscheidende Rolle. Während des Prozesses können auch verschiedene organische Säuren entstehen, die zwar in geringen Mengen vorhanden sind, aber einen erheblichen Einfluss auf den pH-Wert haben. Ein erhöhter Gehalt an organischen Säuren und ein daraus resultierender niedriger pH-Wert können die Fermentation zum Erliegen bringen. Es ist wichtig, diese Aspekte im Auge zu behalten, um mögliche Störungen frühzeitig zu erkennen und einen reibungslosen Ablauf des Fermentationsprozesses zu gewährleisten. Nur so kann aus dem Ausgangsstoff die größtmögliche Menge Ethanol gewonnen werden.

Die Bestimmung der Zuckerarten stellt eine besondere Herausforderung dar, da viele dieser Stoffe chemisch sehr ähnlich sind. So haben beispielsweise Fructose und Glucose die gleiche chemische Formel, unterscheiden sich jedoch in ihren Strukturen.

Erschwert wird die Analyse zusätzlich dadurch, dass die meisten Zucker mit einem UV-Vis-Detektor nicht unterschieden werden können. Zudem werden organische Säuren in der Regel mit anderen chromatographischen Methoden bestimmt als Zucker. Daher ist es äußerst schwierig, alle Komponenten in einer einzigen Methode zu kombinieren und zu analysieren.

Shimadzu bietet mit der Shim-pack SCR-102H Säule eine Lösung an, die sowohl Ionenausschluss- als auch Größenausschlusschromatographie ermöglicht. Die Säule kann gleichzeitig Zucker und organische Säuren trennen, sodass diese identifiziert und ihre Mengen bestimmt werden können. Die Eignung der Säule wurde durch die Erstellung und Messung von realen Fermentationsproben überprüft.

## Durchführung des Tests

Die stärkehaltigen Rohstoffe Weizen und Mais sowie die zuckerhaltigen Rohstoffe Zuckerrohr und Weintrauben wurden fermentiert. Für die stärkehaltigen Rohstoffe wurde wie folgt vorgegangen: Zunächst wurden die trockenen Mais- und Weizenkörner in einer Probenmühle zu einem feinen Pulver zerkleinert. Anschließend wurden 40 g des jeweiligen Pulvers in 200 g Wasser gelöst. Diese Mischung wurde in einen Kolben gegeben und unter ständigem Rühren mit ca. 0,2 g Alpha-Amylase versetzt. Um optimale Bedingungen für das Enzym zu gewährleisten, wurde die Mischung auf 70 °C erhitzt und mindestens 3 Stunden auf dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde die Temperatur auf 55 °C gesenkt, 0,2 g Glucoamylase zugegeben und ebenfalls mindestens 3 Stunden lang gehalten. Nach diesem Schritt wurden alle Proben auf die gleiche Weise behandelt. Sowohl die zerkleinerten Zuckerrohr- und Traubenextrakte als auch die zuvor behandelten Weizen- und Maisaufschlüsse wurden mit 0,5 g Hefe versetzt und bei Raumtemperatur der Fermentation überlassen.

Während des gesamten Vorgangs wurden in regelmäßigen Abständen Proben aus den Aufschlüssen entnommen. Diese Proben wurden zunächst zentrifugiert, um die festen Bestandteile abzutrennen. Anschließend wurde ein Teil des Überstandes durch einen Spritzenvorfilter (0,45 µm) filtriert. Wenn die Proben nicht sofort gemessen werden konnten, wurden sie bei -20 °C gelagert, um den Fermentationsprozess zu unterbrechen.

Die so vorbereiteten Proben wurden unter den in Tabelle 1 aufgeführten Analysebedingungen direkt zur Messung verwendet.

Die Retentionszeiten der Peaks wurden durch Messung einzelner Standards zugeordnet, und durch Messung verschiedener Konzentrationen wurden Kalibriergeraden erstellt. →

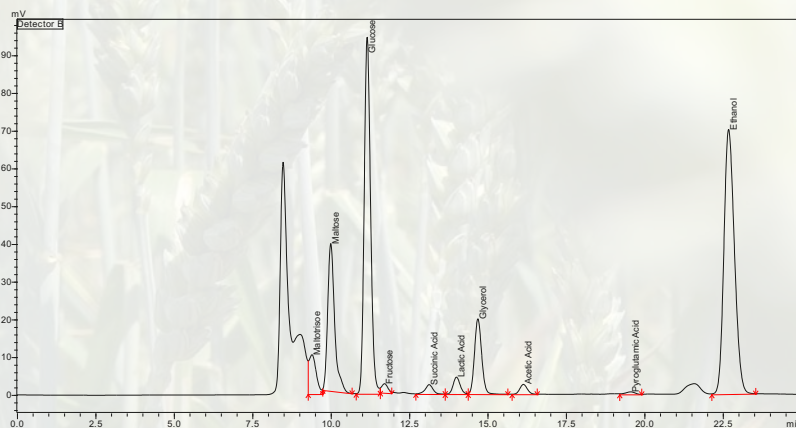
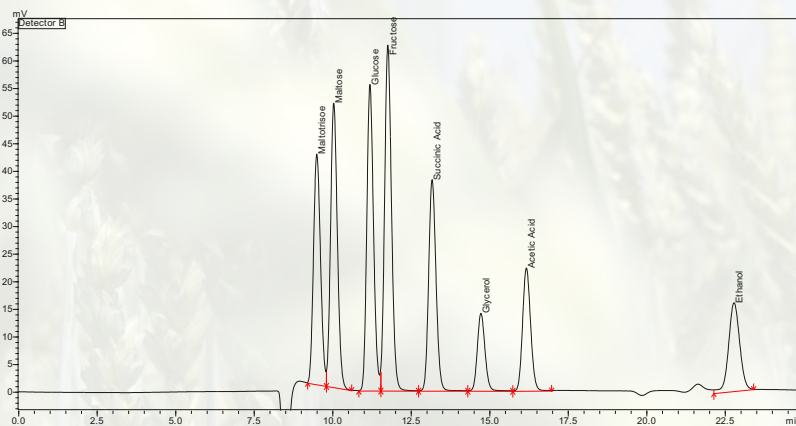


Abbildung 2: Standards (oben) und reale Fermentationsprobe (unten) auf der Shim-pack SCR-102H mit RID-Detektor

### Analyseparameter

|                   |                             |
|-------------------|-----------------------------|
| System            | LC-2040                     |
| Säule             | Shim-pack SCR-102H          |
| Mobile Phase      | Wasser + 5 mM Schwefelsäure |
| Säulenofen        | 50 °C                       |
| Laufzeit          | 25 min                      |
| Flussrate         | 0,65 ml/min                 |
| Injektionsvolumen | 10 µl                       |
| <b>Detektoren</b> |                             |
| RID               | RID-20A                     |
| Zelltemperatur    | 50 °C                       |
| PDA               | LC-2040 PDA                 |
| Zelltemperatur    | 50 °C                       |

Tabelle 1: Analyseparameter

Die so gewonnenen Daten können genutzt werden, um den gesamten Ablauf der Fermentation darzustellen, wie es in Abbildung 3 für den Ausgangsstoff Mais gezeigt wird. Es ist zu erkennen, dass die Zucker (Maltotriose und Maltose) erst nach Zugabe von Alpha-Amylase identifiziert werden können. Dann setzt ein starker Anstieg von Glucose mit der Zugabe von Glucoamylase ein. Nur nachdem die Hefe einige Zeit aktiv war, entsteht Ethanol. Weiterhin ist gut ersichtlich, dass der Abfall der Glucose mit einem gleichzeitigen Anstieg des Ethanolgehalts verbunden ist.

Während die zunächst gebildeten Zucker vollständig abgebaut werden, wird nach einiger Zeit Ethanol zum Hauptprodukt. Mit dem Ethanol steigt auch der Gehalt an Glycerin und Essigsäure. Glycerin ist ein Nebenprodukt der alkoholischen Gärung und wird von der Hefe produziert. Glycerin trägt unter anderem zur Viskosität und Konsistenz von Fermentationsprodukten wie Wein bei. Essigsäure wird durch die universell vorkommenden Acetobacter gebildet, die Ethanol zu Essigsäure oxidieren.

Im Gegensatz dazu benötigen zuckerhaltige Stoffe keine Zugabe von Amylase oder Glucoamylase, da der enthaltene Zucker direkt von der Hefe umgesetzt werden kann. Abbildung 4 zeigt die Vergärung von Weintrauben. Die Trauben enthalten zu etwa gleichen Teilen Glucose und Fructose. Die Hefen bevorzugen jedoch die Glucose, weshalb diese schneller abgebaut wird.

Weitere interessante Rohstoffe sind Zuckerrohr und Zuckerrüben, bei denen Saccharose der vorherrschende Zucker in der Pflanze ist. Saccharose, auch Kristallzucker oder Haushaltszucker genannt, ist ein Zweifachzucker, bei dem Glucose und Fructose miteinander verbunden sind. Diese Bindung wird jedoch im sauren Milieu gespalten. Daher kann für die Analyse von saccharosehaltigen Materialien keine Säule verwendet werden, die mit einer sauren mobilen Phase arbeitet, wie es bei der SCR-102H der Fall ist. Aus diesem Grund wurde zusätzlich die Kohlenhydrat-spezifische Säule Shim-pack SCR-101N eingesetzt, die Zucker in reinem Wasser trennen kann. Abbildung 5 zeigt den Vergleich der Saccharose-, Glucose-,

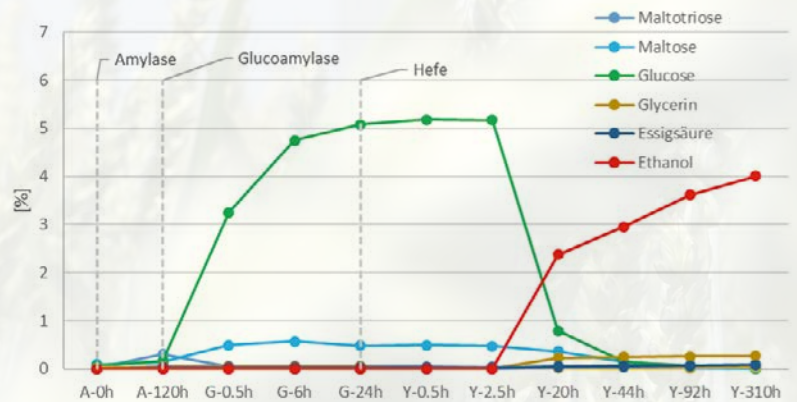


Abbildung 3: Fermentationsverlauf einer Maisprobe

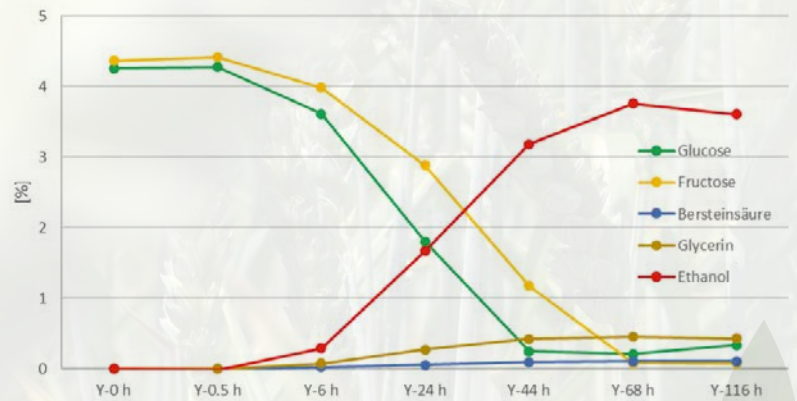


Abbildung 4: Fermentationsverlauf von Weintrauben

Fructose- und Ethanolstandards auf den beiden Säulen. Deutlich zu erkennen ist die Zersetzung der Saccharose bei Verwendung der sauren mobilen Phase, während die SCR-101N klare Peaks zeigt. Da organische Säuren mit der SCR-101N nicht voneinander getrennt werden können, empfiehlt es sich in diesem Fall, die Probe auf beiden Säulen zu analysieren, um ein vollständiges Gesamtbild zu erhalten. Shimadzu bietet hier als Komplettlösung ein Dual-Injection-System an, mit dem auf einem HPLC-System die Probe gleichzeitig auf zwei verschiedenen Säulen und Detektoren bestimmt werden kann.

Bei der Fermentation können übrigens nur Alkoholgehalte von etwa 15–20 % erreicht werden, da Alkohol oberhalb dieser Konzentration als Zellgift wirkt und die Hefen absterben lässt. Für den Betrieb von Kraftstoffmotoren reicht dieser Alkoholgehalt jedoch nicht aus, weshalb das Ethanol anschließend durch Destillation von Wasser und anderen Stoffen getrennt wird. Und wenn es dann dem Benzin zugesetzt wurde, haben Autofahrer an der Tankstelle die Wahl: E5 oder E10?

### Hohe Effizienz durch fortschrittliche Analyse

Die Produktion von Bioethanol gewinnt in unserer auf Nachhaltigkeit ausgerichteten Welt immer mehr an Bedeutung. Aktuell wird bereits an Bioethanol der zweiten Generation geforscht, hergestellt aus Cellulose. Der komplexe Prozess der Ethanolproduktion erfordert eine präzise Kontrolle, um optimale Ergebnisse zu erzielen. Mit den fortschrittlichen Analysemöglichkeiten von Shimadzu – namentlich den Säulen Shim-pack SCR-102H und SCR-101N – kann der gesamte Vorgang überwacht werden. Damit wird die Effizienz gesteigert, was einen wichtigen Beitrag zur Ressourcenschonung leistet. Schließlich strebt Shimadzu stets danach, die besten Produkte anzubieten und eine umweltfreundliche Arbeitsweise zu fördern.

### Hinweis

Weitere Informationen und Literaturhinweise entnehmen Sie bitte der digitalen Version dieser Ausgabe.

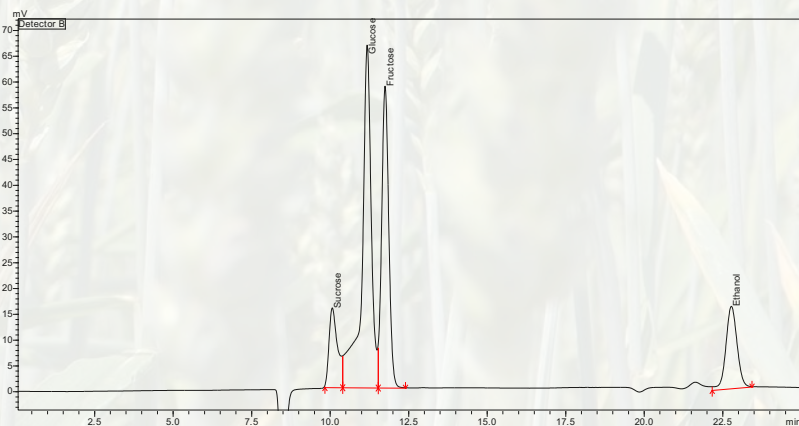
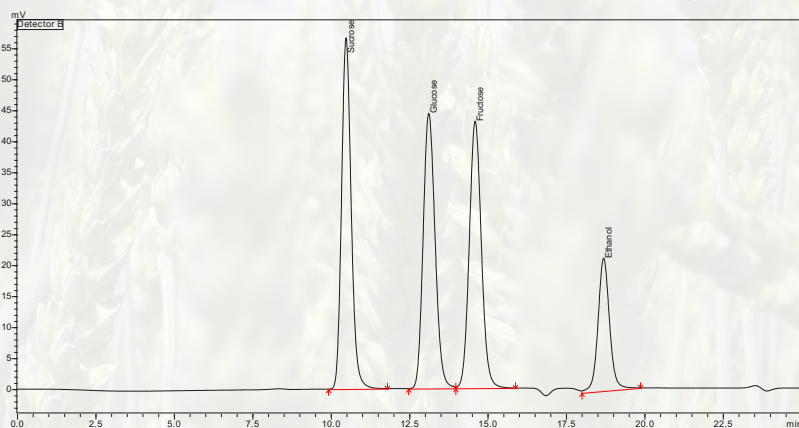


Abbildung 5: Vergleich von Saccharose-, Glucose-, Fructose- und Ethanolstandards auf der SCR-101N (oben) und SCR-102H (unten)



**JEC**  
Paris, Frankreich  
04.–06. März 2025



**ANAKON**  
Leipzig, Deutschland  
10.–13. März 2025



**SETAC**  
Wien, Österreich  
11.–15. Mai 2025



**EUROMEDLAB**  
Brüssel, Belgien  
18.–22. Mai 2025



**HPLC**  
Brügge, Belgien  
15.–19. Juni 2025



**METABOLOMICS**  
Prag, Tschechien  
22.–26. Juni 2025

**secrets of science** Kundenzeitschrift der Shimadzu Europa GmbH, Duisburg

**Herausgeber** Shimadzu Europa GmbH  
Albert-Hahn-Str. 6–10  
D-47269 Duisburg  
Tel.: +49(0)203 7687-0  
shimadzu@shimadzu.eu  
www.shimadzu.eu

**Redaktion** Uta Steeger,  
Sonja Wischnewsky,  
Andrea Wagner-Neumann,  
Christoph Fischer,  
Christopher Brünn

**Gestaltung** Bartenbach AG  
Kaufmannshof 1  
D-55120 Mainz

**Auflage** Deutsch: 4.450  
Englisch: 3.700

**©Copyright** Shimadzu Europa GmbH,  
Duisburg, Januar 2024.  
Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Redaktion.



@ShimadzuEurope

## Noch mehr Einblicke

Sie wollen noch tiefer in die Themen des „Secrets of Science“ Magazins abtauchen? Die digitale Version bietet zu jedem Artikel noch mehr Insights, wie zusätzliche Chromatogramme, Tabellen und inhaltliche Details. Gehen Sie also den Geheimnissen der Wissenschaft auf den Grund.



Digitale Version  
shimadzu-webapp.eu

