

Cannabis-Prüfung

Maßgeschneiderte Lösungen
entsprechend der aktuellen
Vorschriften

Rookie of the Year

Neues Bench-Top-Gerät
MALDI-8020 ergänzt Portfolio

Let's have a party!

Die 50-Jahr-Feier mit dem
Blick nach vorne





APPLIKATION

- Die Quantifizierung der Farbe – Analyse von Farbpigmenten mit UV-Vis Spektroskopie und Farbanalyse-Software 2
- Der Countdown läuft – RoHS II – Screening von Phthalaten in Elektro- und Elektronikgeräten 6
- Maßgeschneiderte Lösungen für die Cannabis-Prüfung 8
- Kopfschmerzen vom Wein? – Bestimmung von höheren Alkoholen und Ethylacetat in Wein 12
- Laufzeiten verkürzt, Möglichkeiten erweitert – Quantifizierung von Verunreinigungen in Öl und Gas zur Wiederverwertung 18
- Sauer? Basisch? Chelatisierend? Für inerte Säulen kein Problem! – Bei reaktiven Substanzen sind inerte LC-Säulen ausschlaggebend für eine symmetrische Peakform 19

PRODUKTE

- Rookie of the Year – MALDI-8020: neues Bench-Top-Gerät ergänzt MALDI-Portfolio 5
- Vom Fettberg zum Kraftstoff – Qualitätskontrolle von Biokraftstoffen 16

AKTUELLES

- Multimodale Bildgebung mit Element- und Molekular-MS – Interview mit Prof. Uwe Karst, Universität Münster 14
- Let's have a party! – Die 50-Jahr-Feier mit dem Blick nach vorne 22

FÜR SIE GELESEN

- Der Kohlenstoffgehalt im Reinstwasser – Risikoabschätzung, Versuche, Maßnahmen 11

MÄRKTE

- Chemical, Petrochemical, Biofuel and Energy
- Clinical
- Environment
- Food, Beverages, Agriculture
- Pharmaceutical
- Plastics and Rubber
- Automotive

Die Quantifizierung der Farbe

Lasertoner und Nagellack – Analyse von Farbpigmenten mit UV-Vis Spektroskopie und Farbanalyse-Software

Farben und Pigmente machen die Welt bunter. Doch heutzutage ist Farbe nicht nur Zierde, Signal oder Symbol, sie kann auch wertvoll sein: Toner für Laserdrucker wird nachgesagt, er sei teurer als sein Gewicht in Gold.

Abhängig von ihren Eigenschaften, dient Farbe als Schutzschicht gegen Sonnenlicht, Hitze, Korrosion und vieles mehr. Um für ihre Aufgaben eine gleichbleibende Farbqualität zu gewährleisten, werden für die Herstellung Richtlinien und Farbmodelle eingesetzt, so dass der Farbeindruck von der subjektiven, menschlichen Wahrnehmung entkoppelt ist.

Die Materialeigenschaft „Farbe“ ist mit der Absorption, Transmission und Reflexion von sichtbarem Licht verknüpft. Pigmente absorbieren Licht bestimmter Wellenlängen und erscheinen somit in der Komplementärfarbe des absorbierten Lichts. Daher ist die UV-Vis Spektroskopie die Methode der Wahl, um die Farbe von Pigmenten zu ermitteln.

Schon die Wellenlängen der Transmissions- oder Reflexions-



Abbildung 1: Shimadzu UV-2600 Spektrophotometer

Maxima geben erste Hinweise auf die Farbe, doch die Auswertung anhand von Farbmodellen ist praktischer und unabhängiger von der Messmethode. Mit einer Farbanalyse-Software werden aus Transmissions- oder Reflexions-Spektren Farbkoordinaten

berechnet, die die Farbe der Probe anhand eines Farbmodells beschreiben.

In dieser Applikation wurden ein Shimadzu UV-2600 Spektrophotometer und die ISR-2600plus Integrationskugel benutzt, um die Diffuse-Reflexionsspektren von Lasertoner-Pigmenten zu messen und daraus mit der LabSolutions UV-Vis Farbanalyse-Software Farbkoordinaten zu berechnen. Zusätzlich wurden Nagellack-Proben in direkter Transmission gemessen und der gleichen Farbauswertung unterzogen.

Integrationskugeln

Die Integrationskugel ist eine Hohlkugel aus hochreflektierendem Material mit Öffnungen für

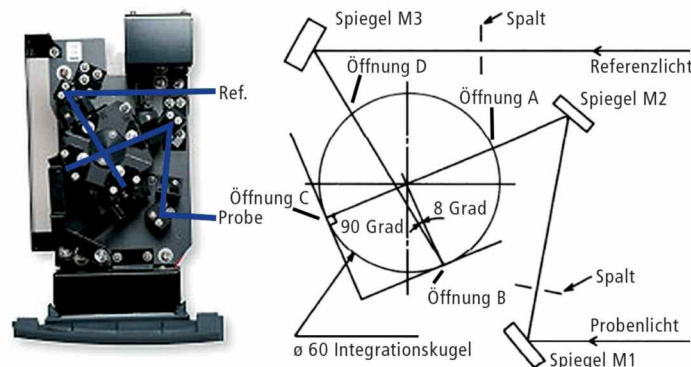


Abbildung 2: Shimadzu ISR-2600plus Integrationskugel mit Strahlengang

Detektoren, Proben oder Weiß-Standards. Licht, das in die Kugel durch eine streuende Probe einfällt oder von ihr reflektiert wird, wird durch Reflexionen an der inneren Oberfläche der Kugel gesammelt, so dass es von den eingebauten Detektoren gemessen werden kann.

Abbildung 2 zeigt den Strahlen-gang in der ISR-2600plus. Die Detektoren sind im rechten Diagramm nicht dargestellt, da sie oberhalb und unterhalb der Zeichnungsebene angebracht sind. Proben- und Referenz-Strahl können nach Bedarf getauscht werden.

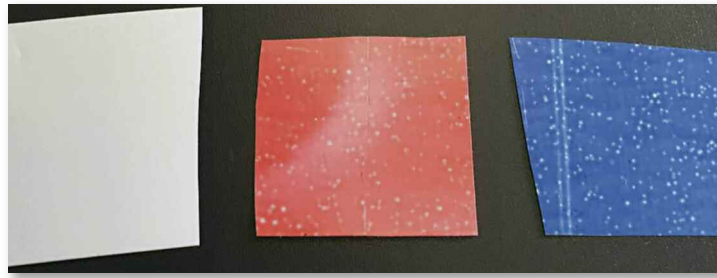


Abbildung 4: Laser-Toner-Filme. Von links nach rechts: Weiß, rot und blau.



Abbildung 5: Nagellack-Proben. Von links nach rechts: Gel-biau, blau, türkis, gelb, orange, pink, rot.

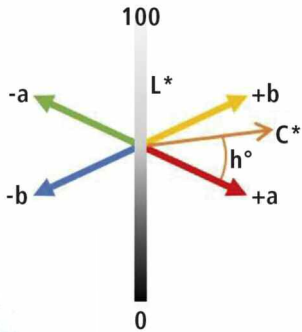


Abbildung 3: CIELab Farbschema in Vektordarstellung

Um die reine diffuse Reflexion einer Probe zu messen, wird die Probe an Öffnung C angebracht und durch Öffnung A bestrahlt. Das gerichtet reflektierte Licht kann die Kugel durch Öffnung A verlassen und nur das gestreut reflektierte Licht wird detektiert. Um die gesamte Reflexion zu messen, wird die Probe an Öff-

nung B angebracht und durch Öffnung D bestrahlt. Der Einfallswinkel des Probenstrahls beträgt hier 8°, und die Mischung aus gerichtet und gestreut reflektiertem Licht wird detektiert. Für Transmissionsmessungen wird die Probe an Öffnung A angebracht und durchstrahlt. Weißstandards werden benutzt, um die nicht benutzten Öffnungen zu verschließen.

Farbmodelle

Zwei übliche Farbmodelle wurden in dieser Applikation benutzt. Die Formeln, nach denen die Farbwerte im Detail berechnet werden, sind hier nicht näher beschrieben.

Das erste benutzte Farbmodell ist das Tristimulus Modell [1], in dem Farbe als Kombination von drei (abstrakten) Farbstimuli X, Y und

Z beschrieben wird. Dieses Modell basiert auf den drei Arten von Farbrezeptoren im menschlichen Auge und der Art, wie die Farb-erize im Gehirn verarbeitet werden. Die grafische Darstellung der berechneten Farbkoordinaten erinnert an den Farbkreis (in diesem Kontext auch „Farb-Hufeisen“), wie zum Beispiel in Abbildung 8 (Seite 4) links.

Das CIELab [2] Modell basiert auf einem dreidimensionalen Farbraum und wurde entwickelt, um die theoretische Beschreibung der Farbe an die übliche Wahrnehmung anzugleichen. Die Achsen im 3D-Koordinatensystem basieren auf den drei Stimuli Hell – Dunkel, Rot – Grün und Blau – Gelb. Jeder Punkt im CIELab-Farbraum kann in der Ebene einer Helligkeit L* auf zwei Arten beschrieben werden: durch die

kartesischen Farbkoordinaten a* und b* oder Polarkoordinaten Farbton (Hue) h° und Buntheit (Chroma) C*. Der Farbton beschreibt den Winkel relativ zum a-Vektor und die Buntheit den Abstand zur L-Achse.

Da unsere Farbwahrnehmung von Lichtquelle und Betrachtungswinkel abhängt, gehen diese Bedingungen auch in die Berechnung der Farbwerte ein. Referenzlichtquelle und Betrachtungswinkel werden je nach Zielsetzung der Farbmessung ausgewählt, zum Beispiel für die Farbechtheit von Stoffen, die im Geschäft unter definierten Lichtverhältnissen präsentiert werden. Hier wurden die Normlichtquelle D65, die Sonnenlicht simuliert, und ein Betrachtungswinkel von 2° – typisch für kleine Objekte – für alle Berechnungen verwendet.

Proben

Zwei Pulver- und drei Film-Proben von Laserdruck-Toner wurden analysiert. Die Pulver sind sehr grobkörnig und konnten nicht durch Pressen mit Bariumsulfat gemessen werden, die bevorzugte Präparationsmethode für Pulver. Daher wurden sie in einer speziellen Pulverzelle gemessen. Die Toner-Proben wurden an der Öffnung für die diffuse Reflexion (Öffnung C in Abbildung 2) an der Integrationskugel befestigt. Als Weißstandard wurde Bariumsulfat benutzt, aus dem auch die Integrationskugel besteht. ▶

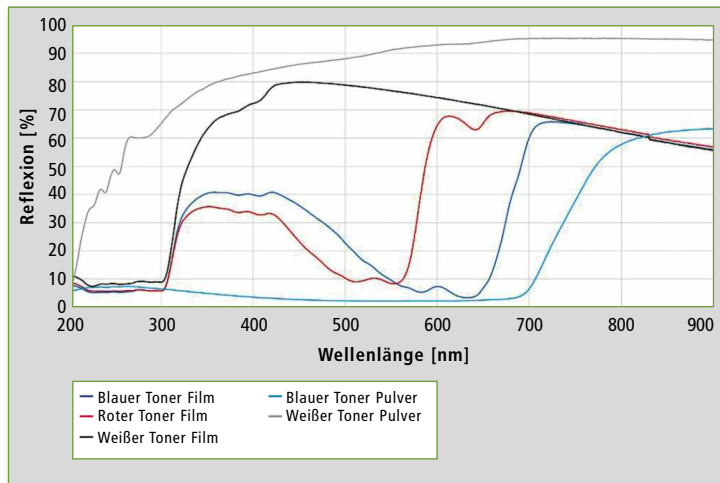


Abbildung 6: Diffuse-Reflexionsspektren der Lasertoner-Proben

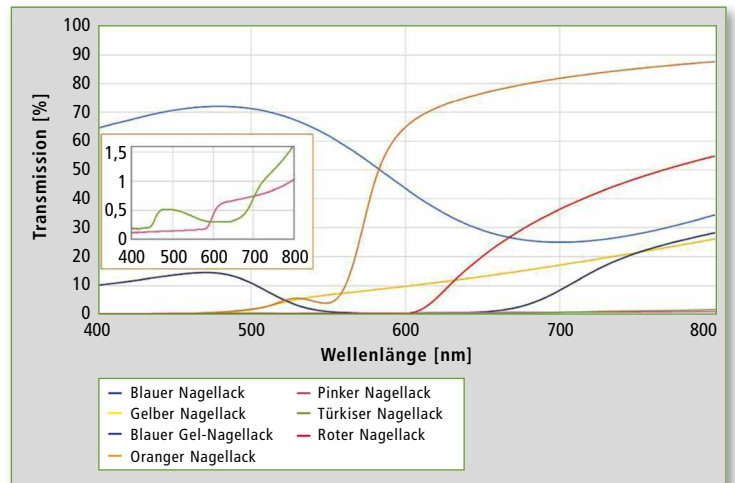


Abbildung 7: Spektren der Nagellack-Proben. Die Spektren von Türkis und Pink sind zusätzlich vergrößert dargestellt.

Sieben unterschiedliche Nagellacke wurden auf Mikroskop-Objektträger aus Glas aufgetragen und mit einem Filmhalter in direkter Transmission ohne Integrationskugel gemessen. Als Referenz wurde ein sauberer Objektträger verwendet.

Spektr

Die Spektren der diffusen Reflexion im Bereich 900 - 200 nm sind in Abbildung 6 (Seite 3) gezeigt. Die dunkle und helle blaue Linie zeigt die Messung von Film und Pulver des blauen Toners, die schwarze und graue Linie zeigt die Messung von Film und Pulver des weißen Toners und die rote Linie zeigt die Messung vom Film des roten Toners.

Alle Film-Spektren weisen Strukturen im Bereich um 400 nm auf. Diese stammen vermutlich vom Untergrundmaterial, da sie in den Pulver-Messungen nicht reproduziert sind. Die Spektren der weißen Proben verlaufen als mehr oder weniger glatte Linie über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich, wie erwartet. Das Spektrum der roten Probe zeigt ein Reflexions-Maximum bei 600 nm und generell eine höhere Reflexion im roten Wellenlängenbereich. Die blaue Farbe ist nicht eindeutig als Bande zu erkennen: Beide blauen Proben zeigen die höchste Reflexion oberhalb 700 nm (im roten Spektralbereich) und ein lokales Maximum bei 600 nm. Blau ist hier eine Mischfarbe und wird erst in der detaillierten Farbbestimmung erkennbar.

Die Spektren der Nagellack-Proben sind in Abbildung 7 gezeigt. Die meisten Farben sind hier bereits anhand der Transmissions-Maxima erkennbar. Die Spektren der blauen Nagellacke zeigen ein Transmissionsmaximum unterhalb 500 nm, am Rand des blauen und grünen Spektralbereichs. Blau ist hier wieder eine Mischfarbe.

Das Spektrum des türkisen Nagellacks zeigt ein Transmissions-Maximum bei etwa 500 nm, im grünen Spektralbereich. Dieses Maximum ist beim orangenen Nagellack zu einer längeren Wel-

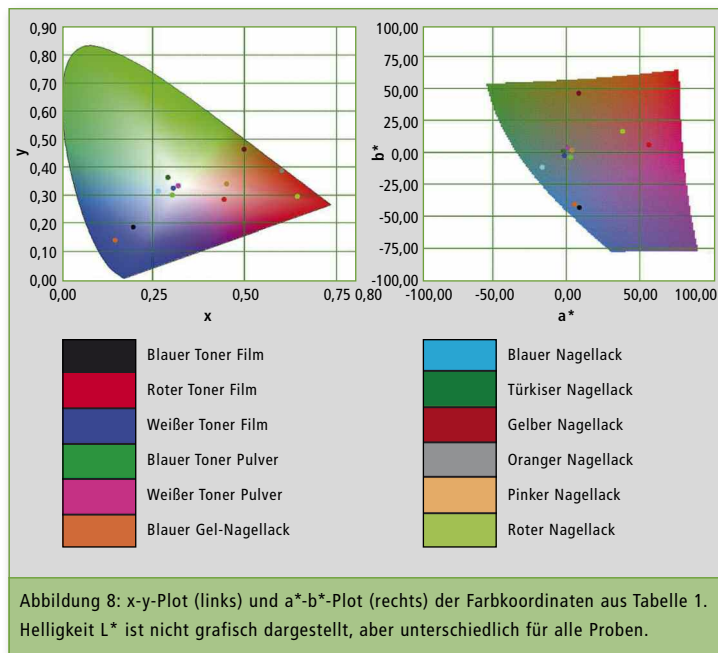


Abbildung 8: x-y-Plot (links) und a*-b*-Plot (rechts) der Farbkoordinaten aus Tabelle 1. Helligkeit L* ist nicht grafisch dargestellt, aber unterschiedlich für alle Proben.

lenlänge (529 nm) verschoben. Die Spektren des gelben und roten Nagellacks zeigen keine scharfen Maxima, sondern eine generell erhöhte Transmission im gelben, bzw. roten Spektralbereich. Dieser Anstieg der Transmission ist besonders steil im Spektrum des pinken Nagellacks, das eine scharfe Kante bei 600 nm aufweist. Alle Spektren zeigen einen Anstieg der Transmission am roten Ende der Wellenlängen-Skala.

Farbanalyse

Die fünf Diffuse-Reflexionsspektren aus Abbildung 6 (Seite 3) und die sieben Transmissionsspektren

Peak-Wellenlänge, Farbkoordinaten x, y, a* und b* und Helligkeit L*. Alle Farbkoordinaten und die Helligkeit wurden mit Normlichtquelle D65 und 2° Betrachtungswinkel berechnet.

Abbildung 8 ist die grafische Darstellung der x- und y-Farbkoordinaten auf der linken Seite und der a*- und b*-Koordinaten auf der rechten Seite. Die Auftragung zeigt, dass alle erwarteten Farben tatsächlich in dieser Analyse gefunden werden, auch wenn sie in den Spektren nicht auf den ersten Blick erkennbar sind. Im a*-b*-Plot sind die weißen Proben scheinbar im grünen Bereich zu

Probenname	Peak [nm]	x	y	L*	a*	b*
Blauer Toner Film	421	0,2	0,2	40,0	8,7	-43,2
Roter Toner Film	600	0,4	0,3	57,6	56,1	5,9
Weißer Toner Film	451	0,3	0,3	90,0	-1,7	-2,3
Blauer Toner Pulver	400	0,3	0,3	16,0	2,7	-3,5
Weißer Toner Pulver	599	0,3	0,3	96,5	0,5	3,5
Blauer Gel-Nagellack	470	0,1	0,1	19,4	5,3	-40,7
Blauer Nagellack	478	0,3	0,3	80,5	-16,6	-11,6
Türkiser Nagellack	480	0,3	0,4	3,5	-2,4	0,8
Gelber Nagellack	600	0,5	0,5	31,6	8,4	46,5
Oranger Nagellack	600	0,6	0,4	57,0	55,3	88,4
Pinker Nagellack	600	0,5	0,3	2,1	3,6	1,6
Roter Nagellack	600	0,6	0,3	11,9	38,0	16,4

Tabelle 1: Auswertung der UV-Vis-Messungen mit LabSolutions Farbanalyse

aus Abbildung 7 wurden mit dem LabSolutions UV-Vis Color Modul [4] ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Berechnete Werte sind:

finden, aber sie weisen eine Helligkeit L* nahe 100 % auf, die grafisch nicht dargestellt ist. Alle drei Koordinaten sind wichtig, um die genaue Farbe zu beschreiben.

Im x-y-Plot befinden sich beide Datenpunkte im weißen Zentrum der Darstellung, wie erwartet.

Zusammenfassung

UV-Vis Spektroskopie ist ein wertvolles Werkzeug für Farbana-lyse und Qualitätskontrolle. Auch wenn das individuelle Farbempfinden unterschiedlich ist, ermöglichen Farbmodelle mit definierten Normlichtquellen und Betrachtungswinkeln eine Bestimmung von überprüfbar Farbkoordinaten. Diese Auswertung kann auf Reflexions- und Transmissions-Spektren angewendet werden. Mit der LabSolutions UV-Vis Color Software, kann die Farb-analyse von Proben einfach ohne Datenexport durchgeführt und sogar automatisiert werden.

Besonderer Dank gilt:

Dr. Robert Keighley, Shimadzu UK, für die Messungen der Lasertoner-Proben

Literatur

- [1] <https://de.wikipedia.org/wiki/CIE-Normvalenzsystem>
- [2] <https://de.wikipedia.org/wiki/Lab-Farbraum>
- [3] ISO 11664-2:2007(E)/CIE S 014-2/E: 2006 colorimetric illuminants
- [4] LabSolutions UV-Vis Brochure



Rookie of the Year

MALDI-8020: neues Bench-Top-Gerät ergänzt MALDI-Portfolio

Mit dem MALDI-8020 erweitert Shimadzu seine MALDI-Familie. Das lineare Bench-Top-Flugzeit-massenspektrometer eignet sich für zahlreiche Anwendungen im positiven Ionenmodus, etwa für Analysen von Proteinen, Peptiden oder Polymeren. Es richtet sich an Forscher, die MALDI-basierte diagnostische Methoden entwickeln sowie an Routinelabors, die Qualitätskontrolle und schnelle Untersuchung intakter Proben betreiben.

Das MALDI-8020 ist schnell, akkurat und hochauflösend und passt durch seine kompakte Größe in jedes Labor. Das robuste Design verspricht zuverlässige Analysen und geringen Wartungsaufwand. Seine Merkmale machen

es zum 'Rookie of the Year', zum Newcomer des Jahres.

Überzeugende Leistung

Mit einem Massenbereich von 1 - 500.000 Da, einer Massenauflösung von über 5.000 (bei ACTH 18 - 39, m/z 2.465), einer Massengenauigkeit von < 20 ppm bei interner Kalibration und einer Sensitivität von 250 amol (Glu-Fib, m/z 1.570) erreicht das MALDI-8020 die gleichen Spezifikationen wie sein wesentlich größerer Bruder Axima Assurance für Hochdurchsatz-Screening.

Kompakte Größe – leise Pumpen

Mit einer Größe von 450 x 745 x 1.055 mm und einem Gewicht von 86 kg passt das neue MALDI-8020 auf jeden Labortisch. Eine ölfreie Membranpumpe und eine Turbopumpe gewährleisten einen zuverlässigen und geräuscharmen Betrieb (< 55 dB).

Optimierte Ionenquelle für eine schnellere Analyse

Besonders schnelle Motoren sorgen für eine hohe Geschwindigkeit des Probenträgers. Die Installation der Motoren außerhalb des Vakuums reduziert das zu evakuierende Volumen und damit die Pumpzeit nach Probenwechsel auf

marktweit schnelle – etwa 1:30 min. Durch den 200-Hz-Feststofflaser kann die Analysezeit weiter optimiert werden. Die Shimadzu-typischen weiten Ionenoptiken erhöhen die Ionentransmission und verringern die Wahrscheinlichkeit von Kontaminationen. Ist die Quelle dann doch einmal verschmutzt, kann sie mit dem UV-Laser-basierten TrueClean innerhalb von zehn Minuten gereinigt werden.

Zahlreiche Anwendungsfelder

Die MALDI Solutions Software ermöglicht eine intuitive und damit einfache Bedienung und bietet Schnittstellen für die Auswertung von Polymer-, Protein- und Oligonukleotid-Spektren. Mit SampleStation, AuraSolution und QC Reporter stehen verschiedene Optionen zur automatisierten Laborroutine zur Verfügung. Während der Probenpräparation können die Daten mit der SampleStation-Software erfasst werden.

Ein Barcode-Reader ist in das Massenspektrometer integriert und ermöglicht über AuraSolution die automatisierte Messung. In der Software QC Reporter können verschiedene Kriterien vorgegeben werden, nach denen eine automatische Auswertung der Analysen erfolgt.

Die Daten werden in einer Microsoft® SQL Datenbank gespeichert und automatisiert gesichert. Durch individuelle Benutzer-Anmeldung kann der Nachweis für die Qualitätskontrolle sichergestellt und einzelnen Benutzern verschiedene Rechte zugewiesen werden. Auf diese Weise ist der Benutzer für mögliche Audits gerüstet.

Fazit

Das MALDI-8020 bietet durch seine kompakte und robuste Bauweise eine kostengünstige Lösung für weite Anwendungsfelder von Forschung und Lehre bis zur Qualitätskontrolle.



Rookie of the year: das neue kompakte MALDI-8020

IMPRESSUM

Shimadzu NEWS, Kundenzeitschrift der Shimadzu Europa GmbH, Duisburg

Herausgeber

Shimadzu Europa GmbH
Albert-Hahn-Str. 6 - 10 · D-47269 Duisburg
Telefon: +49 (0)203 76 87-0
Telefax: +49 (0)203 76 66 25
shimadzu@shimadzu.eu
www.shimadzu.eu

Redaktion

Uta Steeger
Telefon: +49 (0)203 76 87-410
Ralf Weber, Maximilian Schulze

Gestaltung und Produktion

m/e brand communication GmbH GWA
Düsseldorf

Auflage

Deutsch: 5.340 · Englisch: 4.505

© Copyright

Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, November 2018. Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Redaktion gestattet.

Windows ist Warenzeichen der Microsoft Corporation. ©2018 Apple Inc. Alle Rechte vorbehalten. Apple, das Apple Logo, Mac und Mac OS sind Warenzeichen von Apple.



Der Countdown läuft

RoHS II – Screening von Phthalaten in Elektro- und Elektronikgeräten

Ab 22. Juli 2019 tritt die EU-Richtlinie RoHS II in Kraft. Damit ist die Übergangszeit vorbei, und die Grenzwerte für vier Phthalsäureester in Elektro- und Elektronikgeräten müssen eingehalten werden.

Einige der als Phthalate bezeichneten Ester der Phthalsäure sind in Europa schon seit vielen Jahren aufgrund ihrer potenziellen Gesundheitsgefährdung verboten. So existieren seit 2009 Grenzwerte für den Gehalt bestimmter Phthalate in Spielzeug und Babyartikeln, die von Kindern in den Mund genommen werden können. Die Liste der Produkte, für die die Phthalatkonzentration gesetzlich geregelt sind, wird kontinuierlich erweitert. Dazu gehören kosmetische Mittel, Kunststoffe für Lebensmittelverpackungen und bald auch die Elektro- und Elektronikgeräte.

Immer wieder tauchen einige Phthalate als gesundheitsgefährdende Substanzen in den Schlagzeilen auf. Besonders die niedermolekularen Phthalate wie das (Di-(2-ethylhexyl)-)phthalat (DEHP), das Dibutylphthalat (DBP), das Benzylbutylphthalat (BBP) und das Diisobutylphthalat (DIBP) sind verdächtig, eine endokrinologische (hormonähnliche) Wirkung zu haben. Endokrine Disruptoren stören den Hormonhaushalt und können ausreichend hoch konzentriert gesundheitliche Störungen hervorrufen. Besonders heftig wird derzeit die Wirkung von Stoffen diskutiert, die in das Sexualhormonsystem eingreifen und die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.

DEHP, BBP, DBP und DIBP in RoHS-II-Richtlinie

Deshalb wurden die oben aufgeführten Verbindungen DEHP, BBP, DBP und DIBP mit in die EU-Chemikalienverordnung REACH aufgenommen und dürfen seit dem 21.02.2015 nur noch



Abbildung 1: Pyrolyse-GCMS

mit einer schwer zu erlangenden Ausnahmeregelung hergestellt und verwendet werden. Darüber hinaus hat die EU-Kommission beschlossen, die vier Phthalate mit der RoHS-II-Richtlinie zu beschränken (Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten – Directive on the Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment).

Die RoHS-II-Richtlinie gibt eine zulässige Höchstkonzentration von 0,1 Massenprozent (sprich maximal 1.000 mg/kg) pro Substanz vor. Die vorgesehene Übergangsfrist läuft für die meisten Gerätegruppen am 22.07.2019 aus. Für medizinische Geräte sowie Kontroll- und Messinstrumente gilt eine längere Frist bis 2021.

Weltweit werden Phthalate noch immer als Weichmacher insbesondere in Kunststoffen eingesetzt, wie PVC, Nitrocellulose oder synthetischem Gummi. Nun sind aufgrund der aktuellen EU-Gesetzgebung die Hersteller von elektrischen und elektronischen Geräten in der Pflicht sicher zu stellen, dass ihre Geräte RoHS-konform sind. Der Hersteller muss also wissen, dass der Gehalt der vier regulierten Phthalate geringer ist als der Grenzwert von 1.000 mg/kg. Insbesondere Unter-

metrie mit Nutzung des Zusatzes der Pyrolyse/thermische Desorption (Py/TD-GC-MS)“. Der hier beschriebene Py-Screener wurde speziell als Screening-Methode entwickelt, um Phthalate in Polymeren zu bestimmen und ist vollständig konform zu Teil 8 der IEC 62321 Norm.

Ein großer Vorteil der Screening-Methode: sie kommt nahezu ohne Probenvorbereitung aus, und das bereits vollständige Methodenpaket ermöglicht es, Polymerproben schnell zu analysieren, ohne die sonst notwendige Methodenentwicklung. Klassische Methoden Phthalate zu analysieren und quantifizieren, basieren auf einer aufwendigen Probenvorbereitung, in diesem Fall einer Extraktion der Proben mit Lösungsmittel über mehrere Stunden und anschließender GC-MS-Analytik.

nehmen, die zugelieferte Produkte verarbeiten, müssen dem Zulieferer vertrauen oder selber kontrollieren.

Spezielle Screening-Methode für Phthalate in Polymeren

Die internationale Normenreihe IEC 62321 stellt Prüfverfahren bereit, die es der elektrotechnischen Industrie ermöglichen, die Konzentration bestimmter regulierter Stoffe in elektrotechnischen Produkten auf einer weltweit einheitlichen Grundlage zu bestimmen. Teil 8 dieser Norm (IEC 62321-8:2017) beschreibt das Verfahren zur Bestimmung von „Phthalaten in Polymeren mittels Gas-Chromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) und Gas-Chromatographie-Massenspektro-

Basis des Py-Screeners ist ein gekoppeltes Pyrolyse-GCMS. Für die Messung wird ein kleines Stück der Polymerprobe (ca. 0,5 mg) in einem Edelmetalltiegel platziert und anschließend von einem automatischen Probengeber in den bereits vorgeheizten Pyrolyseofen gebracht. Mit einem speziellen Temperaturprogramm werden die semi-volatilen Phthalate aus dem Polymer extrahiert. Die gasförmigen Phthalate werden mit dem Heliumträgergasstrom in den Gas-Chromatographen transportiert, auf der analytischen Säule getrennt, mit dem Massenspektrometer identifiziert und quantifiziert.

Pyrolyse-GC-MS-Methodenpaket

Das Methodenpaket des Py-Screeners begleitet den Anwender



Abbildung 2: Werkzeugsatz zur Probenvorbereitung

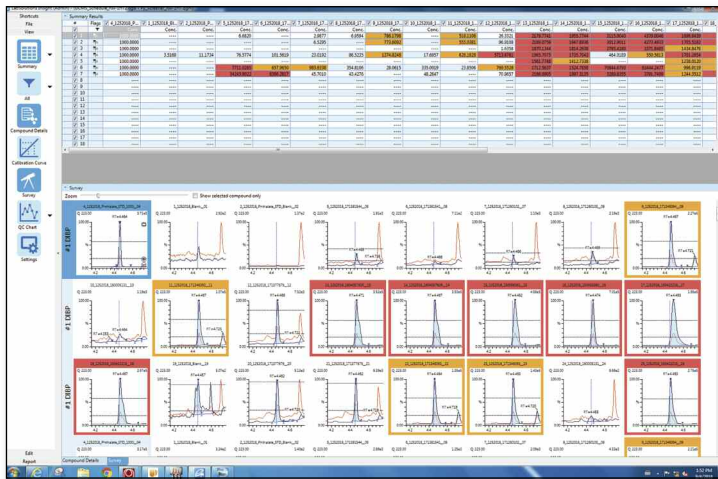


Abbildung 3: Spezielle Auswertesoftware: Zur schnelleren, optischen Identifizierung werden abweichende Konzentrationen von Indikatorsubstanzen farblich markiert.

direkt von Anfang an mit einem ausführlichen Handbuch, das jeden Arbeitsschritt beschreibt. Die Probenvorbereitung der Standards und der Polymerproben können sogar über eine Video-Anleitung verfolgt werden. Die Probe wird, je nach Form, mit den Werkzeugen aus dem Toolkit (Abbildung 2) ausgestanzt oder geschnitten und danach für die Quantifizierung gewogen. Die Methoden- und Geräteparameter sind bereits für die Analyse der Phthalate optimiert; Batchtabellen für Probengeber und Gerätesoftware müssen nur noch ausgefüllt werden.

Kalibrierungs- und Quantifizierungsparameter inklusive QA/QC Kontrollen, um die Geräteempfindlichkeit und die Säulenperformance zu überprüfen, sind schon Teil der Methode. Mit der einzigartigen AART-Funktion (Automatic Adjustment of Retention Time) der GCMSolution Software und einem simplen Alkanstandard können die Retentionszeiten der Quantifizierungstabelle einfach und schnell an eine neue Säule, oder, nach Wartungsarbeiten, an die gekürzte Säule angepasst werden.

Die Auswertung der Messungen erfolgt in der LabSolution Insight Software, die speziell für die Bearbeitung großer Probenmengen entwickelt wurde. Die Daten werden übersichtlich tabellarisch und graphisch dargestellt, die Quantifizierungsergebnisse sind mit sogenannten Flags farblich gekennzeichnet (Abbildung 3). So kann der Anwender mit einem Blick erfassen, ob die Konzentra-

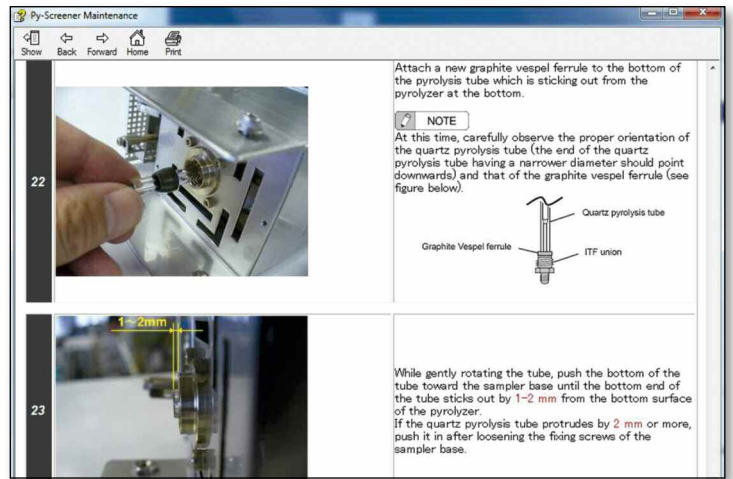
tion einer Polymerprobe unbedenklich ist oder weit über dem Grenzwert liegt. In beiden Fällen bedarf die Probe keiner weiteren Untersuchung.

Screening und exakte Quantifizierung ohne Umbau mit einem GC-MS

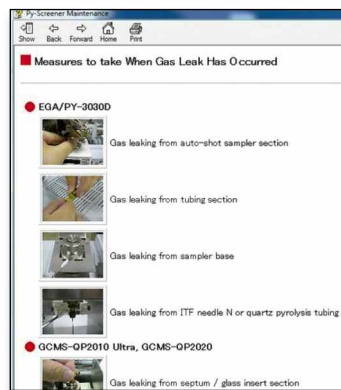
Liegt die mit der Screening-Methode ermittelte Phthalatkonzentration jedoch um den Bereich des Grenzwerts (500 - 1.500 mg/kg), sollte um die Konzentration exakt zu bestimmen, eine weitere, genauere Quantifizierung durchgeführt werden. Eine Möglichkeit ist die klassische GC-MS-Methode mit vorheriger Extraktion der Probe und anschließender Flüssiginjektion.

Dafür bietet sich das Twin-line-MS von Shimadzu als optimale Lösung an. Das Twin-line-System ist mit einem zusätzlichen Flüssiginjektor, einem entsprechenden Probengeber (AOC-20i) und einer zweiten Kapillarsäule ausgestattet. Beide Säulen können mit einem speziellen Kit gleichzeitig in das Massenspektrometer eingebaut werden. Dies ist nur aufgrund der besonderen Leistungsstärke der Turbomolekularpumpe des GCMS-QP2020NX möglich, die einen Säulenfluss bis zu 15 ml/sec zulässt. Mit diesem System können, ohne weiteren Umbau am GC-MS, entweder Polymerproben gescreent oder flüssige, extrahierte Proben exakt quantifiziert werden.

Zu dem Rundpaket gehört ebenfalls ein „Maintenance Navigator“, der den Anwender bei



Abbildungen 4a und 4b: Beispiele aus dem Maintenance Navigator



regelmäßig anfallenden Wartungsarbeiten, wie Austausch des Pyrolyse- oder Injektorliners, durch ausführliche Beschreibungen und klare Schritt-für-Schritt-Bildung unterstützt. Tritt ein Leck im System auf, finden sich im „Maintenance Navigator“ wertvolle Hinweise zur systematischen Fehlersuche (Abbildungen 4a und 4b).

Analyse von polybromierten Flammschutzmitteln

Schon in der RoHS-I-Richtlinie ist, neben den Grenzwerten für einige Schwermetalle, eine Maximalkonzentration vorgeschrieben für die organischen Verbindungen PBB (polybromierte Biphenyle) und PBDE (polybromierte Diphenylether), die als Flammschutzmittel eingesetzt wurden. Auch diese Verbindungen sind GC-MS-gängig und können mit dem Py-Screener-System analysiert werden. Die optimierten Methoden sind bereits Teil des Pakets und können bei Bedarf direkt genutzt werden.

Fazit

Das Screening-System „Py-Screener“ ist ein umfassendes

Paket zur normkonformen Analyse von Phthalatäureestern in elektrotechnischen Produkten. Dieses Paket enthält neben optimierten Methoden- und Geräteparametern, vorgefertigte Sequenzen für Pyrolyзатор und GC-MS Software, ein Toolkit zur Probenvorbereitung sowie eine spezielle Auswertesoftware. So wird die Quantifizierung von Phthalaten auch für ungeübte Anwender leicht erlernbar. Als Screening-Methode spart der Py-Screener verglichen mit klassischen Methoden nicht nur jede Menge Lösungsmittel, sondern auch viel Zeit, da ein Großteil der Polymerproben direkt nach der ersten Messung von der weiteren Analytik ausgeschlossen werden kann.

Literatur

- [1] Amtsblatt der Europäischen Union 4.6.2015.
- [2] Deligierte Richtlinie (EU) 2015/836 der Kommission vom 31. März 2015 zur Änderung von Anhang II der Richtlinie 2011/65/ EU des Europäischen Parlaments und des Rats hinsichtlich der Liste der Stoffe, die Beschränkungen unterliegen.

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:

- Broschüre: C146-E285 Py-Screener
- Applikation: Analysis of Phthalate Esters using the Py-Screener (1) (LAAN-J-MS-E110); Analysis of Phthalate Esters using the Py-Screener (2) (LAAN-J-MS-E111)
- Technical Report: Comparison of Screening Method (Py-GCMS) and Quantitative Method (Solvent Extraction-GCMS) for Phthalate Ester Analysis





Maßgeschneiderte Lösungen für die Cannabis-Prüfung

Analytische Lösungen entsprechend der aktuellen Vorschriften

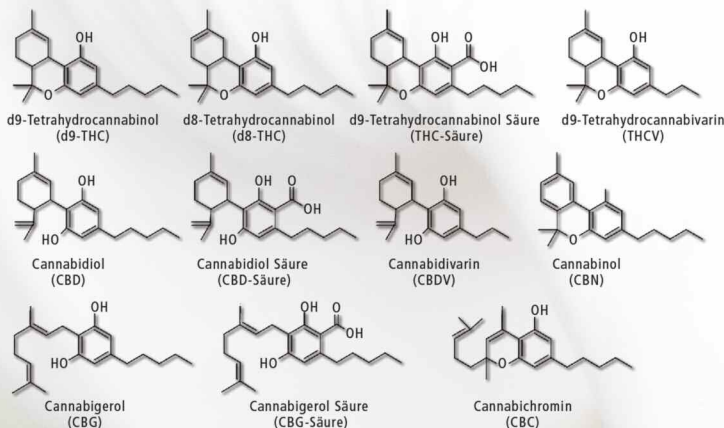


Abbildung 1: Bei der Wirksamkeitsprüfung ermittelte Cannabinoide

Seit Juli 2018 haben über 20 europäische Staaten Cannabis für medizinische Zwecke legalisiert, und von weiteren wird erwartet, dass sie in den kommenden Jahren folgen werden. Der Besitz von Cannabis ist auf Grund von Landesgesetzen noch immer unzulässig; es gibt jedoch eine laufende Diskussion, Cannabis für die Medizin und den Genuss zuzulassen. Die Nachfrage nach Cannabis-Prüfung und entsprechenden analytischen Methoden nimmt daher stetig zu.

Zahlreiche Vorteile für die Gesundheit sind über Cannabis berichtet worden. Hierzu gehören allgemeine Schmerzlinderung, Wirkung gegen Übelkeit und Minderung von Krämpfen und Autismus. Eine Qualitätskontrolle (QC) von Cannabinoiden ist unentbehrlich hinsichtlich einer genauen Kennzeichnung von Cannabis-Produkten für medizinische wie Genussbezogene Märkte. Cannabinoide sind die wichtigsten aktiven Wirkstoffkomponenten; daher sind sie die Zielverbindungen für Wirksamkeitsprüfungen. Terpene beeinflussen den homöopathischen Effekt, und auch in Cannabis-Produkten müssen Verunreinigungen kontrolliert werden, wie Pestizidrückstände und Mykotoxine, um die

Verbrauchersicherheit zu gewährleisten.

Shimadzu bietet für die Cannabis-Analytik inklusive Probenaufbereitung eine große Auswahl analytischer Systeme und Ausstat-

tungen. Sie umfassen kundenorientierte Lösungen sowie entsprechende Konfigurationen und Anwenderunterstützung.

Wirksamkeitsprüfung für Cannabis-Produkte mit der HPLC

Während sich der Grund für die kontroverse Sicht auf Cannabis als legales Arzneimittel aus dem psychoaktiven Effekt von nur einem einzigen enthaltenen Cannabinoid ableitet, nämlich dem Δ^9 -Tetrahydrocannabinol (d9-THC), wurde auch durch den Einsatz einer Kombination anderer Phytocannabinoide ein therapeutischer Nutzen berichtet, z.B. Schmerzlinderung und verminderte Ausprägung von Übelkeit und Krämpfen [1, 2]. Zudem zeigten zahlreiche Studien ein hohes Sicherheitsniveau im

Hinblick auf ein breites Spektrum an Nebenwirkungen, und es ist bisher keinerlei Toleranz gegenüber Cannabidiol (CBD), einer anderen Cannabis-Hauptkomponente, nachgewiesen worden [3, 4]. CBD-reiche Produkte mit einem fehlenden oder vernachlässigbaren d9-THC-Gehalt werden daher immer populärer, da sie ohne Rezept – wie für d9-THC-enthaltene Medikamente notwendig – legal bezogen werden können.

Regulative Forderungen bezüglich d9-THC legen den primären Fokus auf die Wirksamkeitsprüfung. Cannabis-Pflanzenmaterial enthält d9-Tetrahydrocannabinol-säure (THCA), eine nicht-psychoaktive Carbonsäureform des d9-THC. Sie ist eine Vorstufe und wird beim Erhitzen in THC

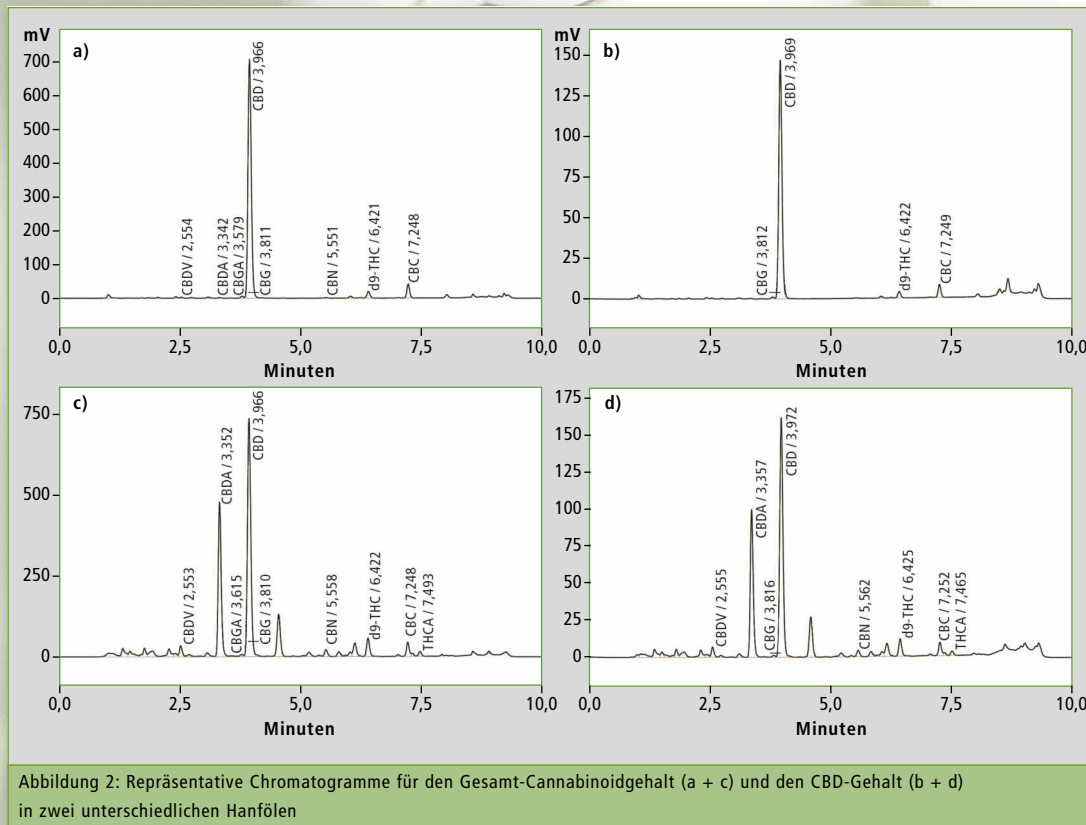


Abbildung 2: Repräsentative Chromatogramme für den Gesamt-Cannabinoidgehalt (a + c) und den CBD-Gehalt (b + d) in zwei unterschiedlichen Hanfölen

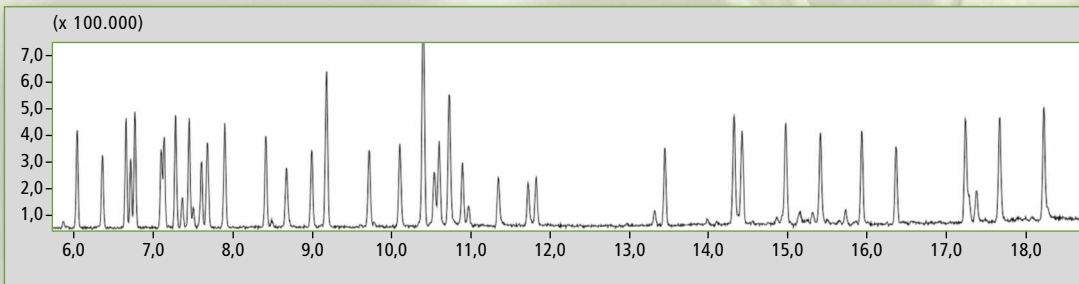


Abbildung 3: TIC-Chromatogramm des Terpen-Standards

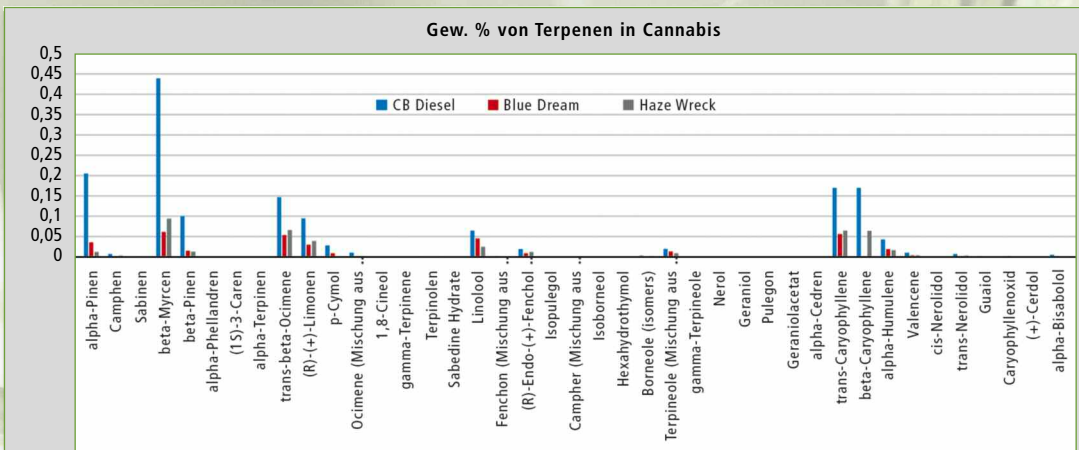


Abbildung 4: Terpen-Verteilung in drei verschiedenen Cannabis-Stämmen: CB Diesel, Blue Dream und Haze Wreck

Untersuchung zeigt, dass bei 3 von 5 zufällig ausgewählten Proben die tatsächlichen CBD-Konzentrationen nicht den angegebenen Inhalten entsprachen. Sie ist eine einfache und schnelle CBD- und Gesamt-Cannabinoid-Prüfung für eine verbesserte Qualitätskontrolle von Cannabis-Produkten.

Terpen-Profile mit GC-MS

Terpene und Terpenoidverbindungen werden in Harzdrüsen (wo auch THC gebildet wird) produziert und geben Cannabis seinen einzigartigen Duft und Geschmack. Neben ihren aromatischen Eigenschaften besitzen Terpene auch gesundheitliche Vorteile. Sie sind unverzichtbare, medizinische Kohlenwasserstoff-Grundbausteine und haben eine synergistische Beziehung mit Cannabinoiden, indem sie den gesamten homöopathischen Effekt beeinflussen.

Vom Piniengeruch von Pinen bis zum zitrusähnlichen Duft von Limonen wird die Charakterisierung von Terpenen einfach per Gas-Chromatografie erhalten. Mit einem Shimadzu GCMS-QP2020, dem HS-20 Headspace-Sampler (Dampfraum) und der NIST-Spektrenbibliothek lassen sich mehr als 3.000 Duft- und Geschmackskomponenten für die effizienteste Terpen-Profilerstellung identifizieren.

Cannabis besitzt über 140 Terpen-Verbindungen, von denen viele von medizinischem Interesse sind [5]. Zu den überwiegenden Terpenen in Cannabis gehören

- β -Myrcen, das antibiotische Eigenschaften besitzt und die muskelrelaxierende Wirkung von THC verstärkt,
- α -Pinen, das die bronchodilatatorische Wirkung von THC

umgewandelt. Die HPLC ist die bevorzugte Methode, Cannabinoide in ihrer Säureform zu quantifizieren, da die hohen Temperaturen bei der GC nur die Erfassung des Gesamt-THC erlauben.

Die Cannabis-„Stärke“ wird normalerweise durch Quantifizierung der Hauptkomponenten einschließlich THCA, THC, CBD und CBN bestimmt. Die HPLC-Analysesysteme der i-Series ermöglichen eine verlässliche Quantifizierung von elf wichtigen Cannabinoiden (Abbildung 1) mit Hilfe einer schnellen und einfachen HPLC-UV-Untersuchung. Im beschriebenen Beispiel wurde sie zur Qualitätskontrolle von Hanföl mit Blick auf die Etikettenangabe des CBD- sowie des THC-Gehalts eingesetzt.

Fünf Hanfölprouben von diversen Versandhändlern wurden in Isopropylalkohol gelöst, mit Methanol verdünnt und vor der HPLC-Analyse gefiltert. Abbildung 2 zeigt Chromatogramme, die durch die Analyse zweier unterschiedlicher Hanfölprouben zur Bestimmung des Gesamt-Cannabinoidgehalts (81-fach verdünnt) ebenso

wie nur des CBD-Gehalts (405-fache Verdünnung) erhalten wurden.

Zwei der fünf geprüften Öle waren klar, schwach gelb/grün gefärbt und zeigten einen hohen Anteil von CBD am Gesamt-Cannabinoidgehalt (92 %). Beide überprüften Proben lagen auch nahe bei der Etikettenangabe von 95 % bzw. 92 %. Dies führte zu der Vermutung, dass diese beiden Öle Produkte einer mehrstufigen Reinigung nach Extraktion waren.

Anders das Erscheinungsbild einer dritten Probe: Sie war nicht transparent, braun/grün gefärbt, erschien körnig, wies auch einen deutlich „erdigen“ Geruch auf und zeigte den höchsten Gehalt an CBD und Gesamt-Cannabinoiden

beim niedrigsten Verhältnis von CBD zu Gesamt-Cannabinoiden (59 %). Dieses Öl war sehr wahrscheinlich das Ergebnis einer nur einfachen Extraktion ohne weitere Veredelung. Obgleich der prozentuale CBD-Anteil laut Etikett der niedrigste war (81 %), enthielt diese Probe den höchsten CBD-Anteil verglichen mit allen anderen geprüften Ölen.

Die zwei übrigen Hanföle, 122 % bzw. 200 % höher getestet als die Kennzeichnung, stellen Art und Genauigkeit der zur Überprüfung eingesetzten Verfahren und die Berechtigung der Kennzeichnung in Frage.

Alle Proben enthielten, wie von den Hanfprodukten erwartet, weniger als 0,3 % d9-THC. Diese

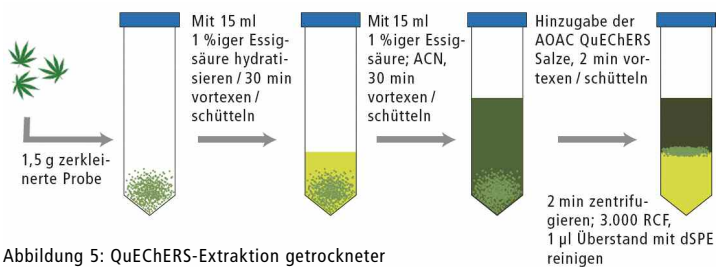


Abbildung 5: QuEChERS-Extraktion getrockneter Cannabis-Blüten zur Pestizid-Analyse

verbessert und entzündungshemmende Eigenschaften aufweist sowie

- **β-Caryophyllen**, das sich ebenfalls wie ein entzündungshemmender Wirkstoff verhält und neben anderen gesundheitlichen Vorteilen die zytoprotektive Wirkung von THC im Magen steigert [6, 7].

Die Konzentration einzelner Terpene variiert je nach Stamm. Sie kann zwischen 0,1 und 1,5 % des Gesamttrockengewichts liegen und sehr von der Erntezeit, von Trocknungs- und Lagerungsbedingungen abhängen. Die Terpen-Werte können mit der Zeit abnehmen und nach dreimonatiger Lagerung um mehr als die Hälfte reduziert sein [8].

Die Abnahme des Gehalts über die Zeit variiert für verschiedene Terpene. Aufgrund der Einzigartigkeit der Terpen-Profile lassen sie sich von den Züchtern teilweise als „Fingerabdruck“ für einen spezifischen Stamm einsetzen. Als Beispiel wird hier die Analyse diverser Cannabis-Stämme auf 41 Terpene mit Hilfe der GC-MS mit Headspace-Injektion beschrieben.

Eine Fünfpunkt-Kalibrationskurve wurde mit Konzentrationen zwischen 12,5 - 100 µg/ml erzeugt. Ein Teil der Blüte von 1 g Gewicht wurde eingefroren und anschließend gemahlen, um eine repräsentative Probe zu sichern. 10 bis 30 mg der Blüte wurden dann in ein Headspace-Fläschen eingewogen und mit einem Deckel verschlossen. Das endgültige Ergebnis wurde auf Gewichtsprozente berechnet.

Die erste Cannabis-Probe, CB Diesel, wurde kurz nach der Ernte analysiert. Die sich ergebenden Terpen-Gewichtsprozente waren mit denen in der aktuellen Literatur vergleichbar [5]. Die beiden

anderen Proben, Blue Dream und Haze Wreck, wurden bei Raumtemperatur aufbewahrt und vor der Analyse für einen Monat dem Licht ausgesetzt. Es wurde gezeigt, dass unterschiedliche Lagerungsbedingungen die Terpen-Ergebnisse über die Zeit verändern können, was in die Überlegung einbezogen werden sollte, wenn Cannabis-Proben analysiert werden (Abbildung 4).

Pestizid-Screening mit LC-MS-MS

Pestizide werden in kommerziellen Anbaubetrieben eingesetzt, um die Insekten und Spinnen auf den Cannabis-Pflanzen abzutöten. Ab bestimmten Konzentrationen können Pestizide karzinogen und mutagen sein, was Konsumenten ernsthaft schaden kann, insbesondere bei immungeschwächten Patienten, die medizinischen Cannabis konsumieren. Ein empfindlicher und selektiver Nachweis von Rückständen ist für den Verbraucherschutz notwendig. QuEChERS-Extraktion und LC-MS-Analyse bieten einen effizienten Nachweis von Pestiziden, die üblicherweise für die Cannabis-Kultivierung verwendet werden.

Pestizidfreier, ökologisch gewachsener Cannabis wurde für Spiking Experimente und Kalibrationskurven verwendet. Eine Vielzahl für den Verkauf angebotener Cannabis-Proben, einschließlich Konzentraten, wurde anschließend auf Pestizide analysiert.

Proben wurden gemäß des QuEChERS-Extraktionsprotokolls (Abbildung 5) aufbereitet und mit einer Prominence HPLC und einem LCMS-8050 Triple-Quadrupol-Massenspektrometer von Shimadzu analysiert. Für den Nachweis wurde eine Electrospray-Ionisation im kontinuierlichen Polaritätsumschaltmodus eingesetzt.

Optimierte MRM-Einstellungen wurden für jede Komponente verwendet und mindestens ein Gewichtungs- und ein Kennzeichnungsübergang wurden gewählt. Die Retentionszeiten wurden bestimmt und dazu verwendet, die MRM-Bereiche für einen optimalen Arbeitszyklus zu programmieren. Abbildung 6 zeigt ein repräsentatives Chromatogramm einer Pestizid-Mischung, mit der eine Cannabis-Matrix auf mittlerem Niveau (31 ppb) versetzt wurde.

Eine Kalibrationskurve wurde aus der versetzten Matrix über einen Bereich von 20 bis 2.000 ng/g Trockenblütengewicht angefertigt. Die Quantifizierungsgrenzen wurden durch dreifache Probenmessung bei verschiedenen Werten bestimmt. Ein Signal-Rausch-Verhältnis von mindestens 10 zu 1 und ein RSD von 20 % oder bes-

ser war an der Quantifizierungsgrenze erforderlich. Zusätzlich wurde eine Reproduzierbarkeit innerhalb von 20 % RSD für drei QC-Wiederholungen, in drei verschiedenen Cannabis-Stämmen erreicht.

Das am häufigsten nachgewiesene Pestizid war Piperonylbutoxid. Es ist sehr verbreitet in Pestizid-Formulierungen, um die Wirksamkeit der Hauptinhaltsstoffe zu erhöhen und wurde über weite Konzentrationsbereiche detektiert. Myclobutanil, ein Antipilzmittel aus dem Cannabis-Anbau, wurde ebenso in zahlreichen Proben nachgewiesen. Bei den Cannabis-Konzentraten wurde ein hoher Prozentsatz positiv auf ein oder mehrere Pestizide getestet.

Literatur

- [1] Perry G. Fine, Mark J. Rosenfeld, Rambam Maimonides Medical Journal, October 2013, Volume 4, Issue 4
- [2] Klein TW, Newton CA, Adv Exp Med Biol. 2007;601:395-413.
- [3] LM Borgely, et al., "The pharmacologic and clinical effects of medical cannabis", Pharmacotherapy (Review) 33 (2):195-209 (February 2013).
- [4] Kerstin Iffland, Franjo Grotenhermen Cannabis and Cannabinoid Research Volume 2.1, 2017 DOI: 10.1089/can.2016.0034.
- [5] Giese, M.W., Lewis, M.A., Giese, L. and Smith, K.M. Development and Validation of a Reliable and Robust Method for the Analysis of Cannabinoids and Terpenes in Cannabis. Napro Research, California, 2015.
- [6] Parland, J.M., and Russo, E.B. Cannabis and Cannabis Extracts: Greater than the Sum of Their Parts? The Haworth Press, Pennsylvania, 2001.
- [7] E. Russo, Taming THC: Potential Cannabis Synergy and Phytocannabinoid-Terpenoid Entourage Effects, British Journal of Pharmacology 163 (2011) 1344.
- [8] Chemistry and Analysis of Phytocannabinoids and Other Cannabis Constituents. Humana Press, New Jersey.

Shimadzu unterstützt nicht die Verwendung seiner Produkte im Zusammenhang mit illegaler Nutzung, dem Anbau oder Handel von Cannabisprodukten. Shimadzu billigt nicht die unrechtmäßige Verwendung von Marihuana, wir liefern lediglich eine Übersicht über die Cannabis-Analytik-Industrie.

<https://www.shimadzu.eu/cannabis-testing-solutions>

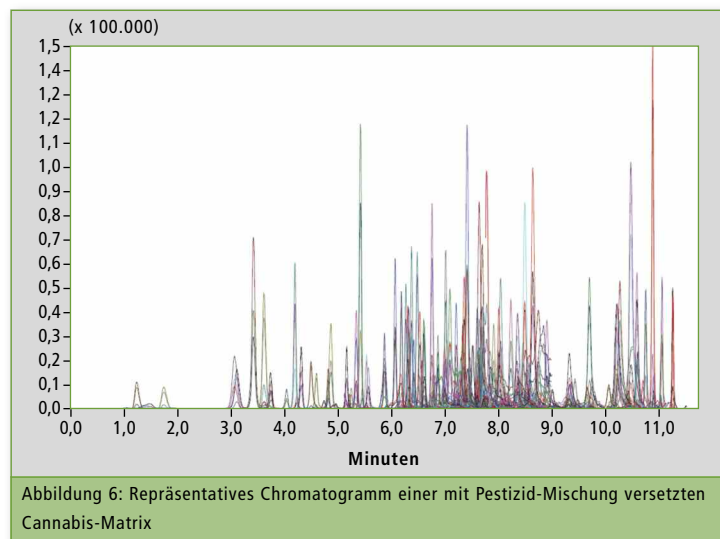


Abbildung 6: Repräsentatives Chromatogramm einer mit Pestizid-Mischung versetzten Cannabis-Matrix



Der Kohlenstoffgehalt im Reinstwasser

Risikoabschätzung, Versuche, Maßnahmen

Viele Industriezweige benötigen Reinstwasser, etwa die Pharmaproduktion oder die Chipherstellung. Um zu prüfen, ob das Wasser konstant die gewünschte Qualität aufweist, sind regelmäßige Kontrollen des organischen Kohlenstoffs erforderlich.

Der Definition der Reinheit von Reinstwasser für die Produktion liegen verschiedene physikalische, chemische und mikrobiologische Parameter zugrunde. Ein zentraler Summenparameter ist der Gehalt an gesamtem organischem Kohlenstoff, TOC (Total Organic Carbon). Er umfasst die größte aller Stoffgruppen.

Um den TOC zu bestimmen, wird die Reinstwasserprobe mit einer Säure versetzt, welche die anorganischen Kohlenstoffverbindungen, Carbonate und Hydrogencarbonate, zu Kohlendioxid umsetzt. Ein Spülgas, in der Regel synthetische Luft, treibt das entstehende CO₂ aus. Anschließend wird ein Aliquot der Probe oxidiert, um die gelösten organischen Substanzen zu Kohlendioxid umzusetzen, das ein NDIR-Detektor (non-dispersiv infrarot) erfasst.

Regelmäßige Kontrolle

Ganz gleich, wie ein Reinstwasser hergestellt wird, es ist niemals völlig frei von Fremdstoffen, etwa organischen Verbindungen. Mit der Zeit steigt der Kohlenstoffgehalt im Wasser. So geben Materialien, mit denen das Wasser in Kontakt kommt, organische Stoffe ab, und aus der Umgebungsluft lösen sich organische und anorganische Substanzen im Reinstwasser. Daher ist es anspruchsvoll, Reinstwasser zu lagern und handzuhaben, und es muss vor der Verwendung kontrolliert werden. Reinstwasser ist in der TOC-

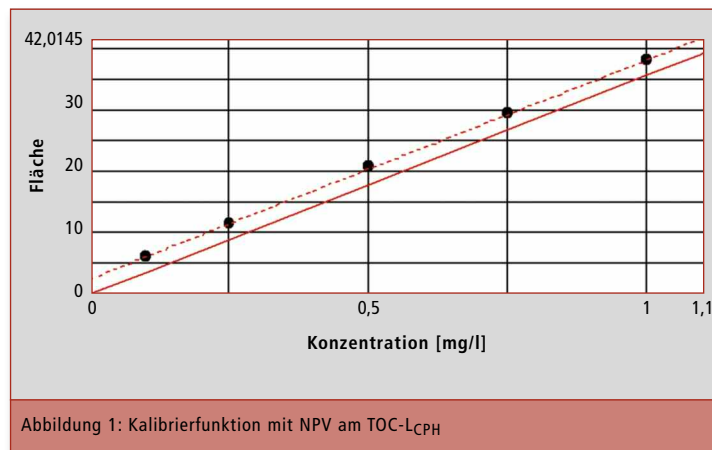


Abbildung 1: Kalibrierfunktion mit NPV am TOC-L_{CPH}

Analyse zugleich Probe wie Betriebsmittel, es ist in den Spüllösungen der TOC-Analysatoren enthalten oder mit ihm werden Kalibrierlösungen angesetzt.

Durch den Blindwert oder Grundeintrag des verwendeten Reinstwassers in den Standardlösungen verschieben sich die Ergebnisse zu höheren Messwerten, und damit bekommt die Kalibriergerade einen positiven Y-Achsenabschnitt. Je kleiner der Messbereich, desto größer ist der Einfluss des Blindwerts auf die Kalibrierung.

Bei der TOC-Messung von Reinstwasserproben und Proben im Spurenbereich ist ein solcher Achsenabschnitt nicht erwünscht, da solche Proben keinen Grundeintrag mitbringen. Bei der Quantifizierung mittels Kalibrierkurve über die Formel: TOC-Gehalt = (gemessener Flächenwert minus Achsenabschnitt) geteilt durch die Steigung, würde der TOC-Gehalt ungewollt verändert. Um dies zu vermeiden, steht vor der Auswertung eine Nullpunktverschiebung (NPV), die Parallelverschiebung der Kalibriergeraden durch den Nullpunkt, um den Blindwert aus der Herstellung der Standardlösungen im TOC-Gehalt herauszurechnen (Abbildung 1).

Verunreinigungen aus der Umgebung

Neben den Blindwerten aus dem verwendeten Reinstwasser und den Reagenzien können bei der TOC-Messung Verunreinigungen aus der Umgebung hinzukommen. Diese sind oft zufällig, in vielen Fällen weder reproduzierbar noch eindeutig bestimmbar. Sie stammen beispielsweise aus den Rückständen in Probenflaschen, Messgefäßen und Chemikalien oder kommen aus der Laborumgebung.

Um diesen Verunreinigungsprozess zu veranschaulichen, wurde ein Reinstwasser aus einer Flasche (HPLC-Reinstwasser) analysiert. Die TOC-Spezifikation des Wassers lag bei unter 5 µg/l. Ein Aliquot der Probe wurde entnommen, analysiert, und die Flasche wieder fest verschlossen. Bereits der erste Analysenwert entsprach nicht den Spezifikationen, sondern wies einen höheren TOC-Gehalt von 25 µg/l auf. Dieser Versuch wurde innerhalb von drei Stunden einige Male wiederholt. In diesem Zeitraum stieg der TOC-Gehalt bis über das Dreifache des Anfangswerts (Tabelle 1, Seite 12).

Die Art und Zahl an Verunreinigungsquellen, deren Einfluss und

Auswirkung auf die Spurenanalytik, ist unter anderem abhängig von Aufbau, Ausstattung und Analysenparametern eines Labors. Daher ist es notwendig, dass jedes Labor, das solche Reinstwasser-Messungen durchführt, sich über Kohlenstoffquellen Klarheit verschafft. Durch Versuche und Untersuchung der Laborabläufe sind die Verunreinigungsquellen zu identifizieren und zu bewerten. Auf Basis einer Risikoabschätzung sind Maßnahmen zu treffen, die den Kohlenstoffeintrag auf ein vertretbares Maß begrenzen.

Verunreinigungsquellen identifizieren

Ein einfacher Versuch zeigt, wie groß der TOC-Eintrag aus der Laborluft ist: Vier Bechergläser mit je 100 ml bleiben offen in dem Labor stehen, in dem die TOC-Analytik stattfindet. Das Reinstwasser aus einem fünften Becherglas wird direkt für die Messung abgefüllt und angesäuert. Alle zwei Stunden wird eines der vier offenen Bechergläser für die Analytik abgefüllt und angesäuert. Am Arbeitsende werden alle fünf Proben (0 h, 2 h, 4 h, 6 h und 8 h) auf TOC untersucht.

Neben den Laborbereichen kann es sinnvoll sein, angrenzende Bereiche oder die Außenluft zu untersuchen, um Kontaminationspfade zu finden. Dieser Versuchsaufbau funktioniert analog ohne Ansäuern für leitfähigkeitsaktive anorganische und organische Verbindungen.

Ein weiterer Versuch, der auch bei gut funktionierendem Laborablauf immer wieder sinnvoll ist, ist die Überprüfung des Laborglassatzes auf TOC-Eintrag: Von den Glasgeräten für die TOC-Analytik werden aus dem Laborschrank willkürlich jeweils mindestens zwei entnommen. Von den Pärchen wird jeweils ein Glasgerät gemäß Arbeitsanweisung vorgepült. Das oder die weiteren Glasgeräte werden ohne weitere Vorbereitung verwendet. Für den eigentlichen Versuch werden die Glasgefäße mit Reinstwasser mit bekanntem TOC-Gehalt (Blindwert-Messung) befüllt und mindestens zwei Stunden stehen gelassen. ▶

Danach werden die Proben für die TOC-Analytik abgefüllt. Bei kleinen Glasgefäßen wie 10-ml-Messkolben können auch mehrere Glasgefäße gespült werden.

Bei Probenahmegefäßen oder Lagerbehältnissen für Säuren, Standards oder Spüllösungen ist es sinnvoll, die Standzeit auf die für die Probenahme oder die Analytik übliche Zeit auszu dehnen. Kunststoffgefäße zu verwenden, ist bei der TOC-Spurenanalytik nicht empfehlenswert.

Falls diese dennoch im Einsatz sind, lassen sich so Glas und Kunststoff vergleichen.

Fazit

Versuche zum Eintrag organischer Substanzen in Reinstwasser sind leicht durchführbar und geben Anwendern Anhaltspunkte, inwieweit sich die Arbeitsumgebung auf die Verunreinigung von Reinstwasser auswirkt. Damit ist es möglich, den Kohlenstoffeintrag zu erfassen und zu mindern.

Entnahme	Uhrzeit	NPOC in µg/l	Injektionen pro Messung
1	12:08	25,21	4
2	13:01	34,08	4
3	13:25	35,77	4
4	14:14	55,88	4
5	14:40	75,08	4
6	15:10	79,25	4

Tabelle 1: Tabelle der Versuchsergebnisse

Dieser Artikel entstand in Zusammenarbeit mit Arno Bayerl, Bereichsleiter Reinigungsvalidierung und Hygiene, TECHPharm GmbH.

Für Sie gelesen in Nachrichten aus der Chemie 5/18

APPLIKATION



Kopfschmerzen vom Wein?

Bestimmung von höheren Alkoholen und Ethylacetat in Wein



Geschmack und Aroma von Weinen lassen sich mit dem Anteil der verschiedenen Alkohole und Lösungsmittel wie Methanol, Butanol und Ethylacetat in Zusammenhang bringen. Allerdings sollen sie, neben Dehydrierung, Histaminen (vergleiche

Shimadzu-NEWS 3/2005), Sulfiten und Tanninen, auch eine der Hauptursachen für Kopfschmerzen sein.

Während Ethylacetat als ein Ester den fruchtigen Geschmack hervorruft, erzeugen die Alkohole

einen lösungsmittelartigen Geschmack. Im Verlauf der Gärung lässt die Hefe Essigsäure und Ethanol zum angenehm schmeckenden Ethylacetat reagieren, erzeugt aber auch die unangenehmen Alkohole Isobutanol, Isoamylalkohol und Methanol [1, 2].

Winzer sind deshalb sehr an einer Quantifizierung dieser Substanzen interessiert. Die Steuerung der Gärprozesse, um einen besseren Geschmack zu kreieren und – sogar noch wichtiger – die Gefahr von Gesundheitsschäden durch andere Alkohole als den Trink-

alkohol zu minimieren, ist eines ihrer Hauptanliegen.

Mit GC-FID ermittelte höhere Alkohole im Wein

Höhere Alkohole mit einem Gas-Chromatographen GC-2030 und einem Flammenionisationsdetektor (FID) zu bestimmen, ist ein schneller und effizienter Weg, den Anteil von Ethylacetat, Isoamylalkohol, n-Propanol, Isobutanol und sogar Methanol zu messen. In einer Testreihe wurde der jünger-

bindungen in der Kalibrationsmischung lagen im Bereich von 50 bis 200 mg/l.

Tabelle 1 zeigt die Parameter der GC-Methode. Die Analysedauer wurde auf 25 Minuten optimiert. Als Säule wurde eine SH-Rxi-624Sil MS von 30 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser (ID) und 1,4 µm Filmdicke (df) verwendet.

Im zweiten Schritt wurde die kalte Weinprobe mit der internen Standardlösung, NaCl und Dichlormethan versetzt und am Vortex durchmischt. Die Phasentrennung wurde bei Raumtemperatur vorgenommen, gefolgt von einer Zentrifugation. Die getrocknete organische Phase ist bereit für die Injektion.

Die Quantifizierung der Zielverbindungen erfolgte über Responsefaktoren, die aus den Flächen und Konzentrationen der Kalibrationsmischung berechnet wurden. Anhand dieser Response-Faktoren wurden die Konzentrationen der Alkohole in der Probe errechnet.

Ergebnisse

Tabelle 2 fasst die Ergebnisse für beide untersuchten Weine zusammen, und Abbildung 2 zeigt ein Chromatogramm des analysierten Shimadzu-Weins.

Beide geprüften Weine zeigen ähnliche Werte für n-Propanol und Ethylacetat. Die Hauptunterschiede wurden für Methanol, Isobutanol und Isoamylalkohol gefunden, von denen der Rotwein wesentlich höhere Anteile enthält. Diese Ergebnisse korrelieren mit den Durchschnittskonzentrationen von Methanol in Rot- und Weißweinen, wie sie in der Literatur angegeben sind. Gemäß [3] sind in Rotweinen etwa 60 bis 230 mg/l und in Weißweinen 17 bis 100 mg/l Methanol vorhanden. Des Weiteren liefert eine gängige Methode

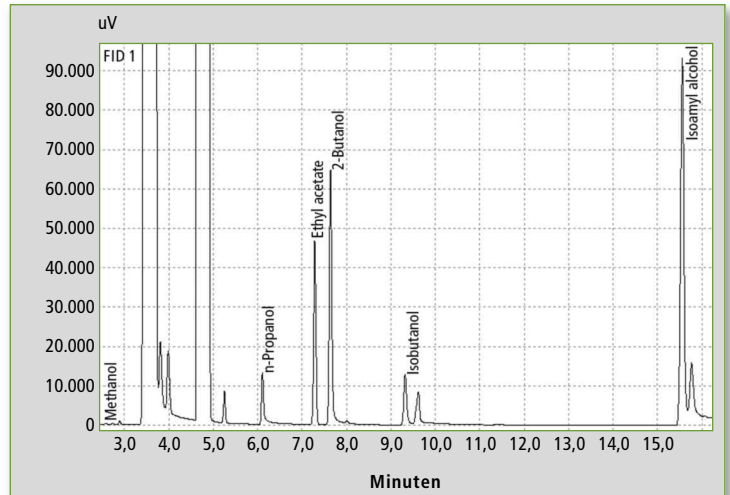


Abbildung 2: Chromatogramm des analysierten Shimadzu-Weins

vom OIV (International Organisation of Vine and Wine) für Methanol vergleichbare Ergebnisse in ihren Validierungsprüfungen zur gas-chromatographischen Methanolanalytik.

Fazit

Mit dem Nachweis von Alkoholen und anderen organischen Verbindungen ist es möglich, die Aromaprofilbildung für Weine zu unterstützen und ihre Qualität zu überwachen. Ein GC-2030 mit einer FID-Detektion bietet einen effizienten Weg, diese sicher zu analysieren, ohne dass aufwendige Ausrüstung und eine komplexe Probenaufbereitung nötig sind. Für Winzer also eine hilfreiche Methode, den Genuss ihrer Weine zu erhöhen ...

Literatur

- [1] Oenology research, Winetech Technical, How higher alcohols and volatile phenols impact on key aromas, Russell Moss, 2015.
- [2] <https://glossar.wein-plus.eu/methanol>
- [3] <https://glossar.wein-plus.eu/essigsaeure-ethylester>

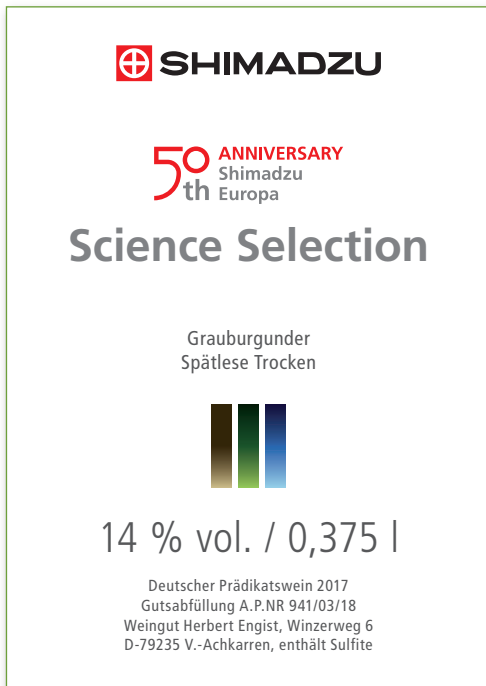


Abbildung 1: Shimadzu-Wein »Science Selection – Grauburgunder Spätlese«

ste Shimadzu-Weißwein „Science Selection – Grauburgunder Spätlese“ (Abbildung 1) geprüft und mit einem trockenen Rotwein verglichen.

Die Probenaufbereitung erfolgte per Flüssigextraktion mit einem organischen Lösungsmittel im Milliliter-Maßstab. Es genügen nur 5 ml Probenvolumen und 2 ml Lösungsmittel, um verlässliche Ergebnisse zu erhalten. In einem ersten Schritt wurden die Alkohole im Chromatogramm identifiziert. Hierzu wurde eine Kalibrationsmischung, hergestellt in einer Weinmatrix bei pH = 3,5, aus einer Standardlösung und einer internen Standardlösung eingesetzt. 2-Butanol wurde hier als interner Standard (ISTD) verwendet. Die Konzentrationen der Ver-

Parameter	Werte
Injektionsvolumen	1 µl, Split 1 : 10
Injektortemperatur	220 °C
Trägergas	He
Trägergasgeschwindigkeit	30 cm/s, konstante Lineargeschwindigkeit
Säulenofen Programm	40 °C, 3 min, 5 °C/min, 50 °C, 4 min, 5 °C/min, 70 °C, 3 min, 45 °C/min, 240 °C, 5 min
FID Temperatur	260 °C

Tabelle 1: Methodenparameter für Alkohole und Ethylacetat in Wein

Zusammensetzung	Rotwein [mg/l]	Shimadzu Wein [mg/l]
Methanol	170	28
n-Propanol	34	39
Ethylacetat	68	58
2-Butanol (ISTD)	100	100
Isobutanol	41	24
Isoamylalkohol	241	120

Tabelle 2: Konzentration in mg/l von Alkoholen und Ethylacetat in beiden analysierten Weinen



Multimodale Bildgebung mit Element- und Molekular-MS

European Innovation Center – Interview mit Prof. Uwe Karst, Universität Münster

Das European Innovation Center (EUIC) von Shimadzu verbindet die Spitzentechnologien des Unternehmens mit wegweisenden Themen und der Fachkompetenz führender Wissenschaftler. Dieses innovationsorientierte Zusammenwirken ist darauf ausgerichtet, neue Lösungen für morgen zu schaffen.

Das European Innovation Center von Shimadzu ist dezentral angelegt, um Märkten und Wissenschaft räumlich nahe zu sein.

Mit ihrer führenden Forschungskompetenz tragen Wissenschaftler europäischer Universitäten akademische Expertise zum Shimadzu European Innovation Center bei. Die wissenschaftlichen Schwerpunkte umfassen klinische Anwendungen, Imaging (Bildgebung), Lebensmittel und Verbundstoffe mit einem Fokus auf neue Methoden, Werkzeuge, Techniken, Diagnostik und Lösungen.

Professor Uwe Karst von der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster bringt innerhalb des EUIC seine wissenschaftliche Expertise zu Bildgebungsverfahren ein. Den Shimadzu-NEWS gibt er Einblicke in seine gegenwärtigen Forschungsprojekte.

Würden Sie zu Beginn kurz die von Ihnen betriebene Forschung skizzieren? Wie stellt sich der derzeitige Stand der Technik dar?

Unsere Arbeitsgruppe ist auf die Entwicklung und Umsetzung analytischer Methoden und Instrumentierung spezialisiert, um sich komplexen analytischen Problemen zu widmen, die hauptsächlich aus dem biomedizinischen Bereich stammen.

Eines unserer Hauptforschungsfelder ist die Speziationsanalyse.

Der Bedarf für eine Speziationsanalyse liegt in der Tatsache, dass physiologische Eigenschaften (Aufnahme, Verteilung, Stoffwechsel und Ausscheidung) von metallhaltigen Verbindungen stärker von der chemischen Umgebung der Metalle als vom Heteroatom selbst abhängig sind. Dies ist leicht anhand des Beispiels zu beweisen, dass sechswertiges Chrom als toxisch und karzinogen angesehen wird, wohingegen dreiwertiges Chrom als möglicherweise unentbehrliches Spurenelement gilt.

Ein zweites zentrales Forschungsgebiet unserer Gruppe besteht in der chemischen Bildgebung – die Analyse der Verteilung und die räumlich aufgelöste Quantifizierung von Analyten mit geringem Molekulargewicht in biologischen Matrices.

Inwieweit sind die Speziationsanalyse und die chemische Bildgebung miteinander verzahnt?

Die Speziationsanalyse und die chemische Bildgebung ergänzen einander ideal hinsichtlich der Analyse von metallhaltigen Verbindungen im menschlichen, tierischen und pflanzlichen Organismus.

Eine Speziationsanalyse nutzt zumeist Flüssigphasentrennungen, um Metall- oder Halbmetallverbindungen vor der Identifizierung mit der Elektrospray-Massenspektrometrie (ESI-MS) und der Quantifizierung mit der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) zu separieren.

Andererseits wird chemische Bildgebung durch die Matrix-unterstützte Laserdesorptions/ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS) und verwandte Techniken genutzt, um Verteilungsinformationen über intakte

Moleküle zu erhalten. Dagegen ist die Verteilung und Quantifizierung von Elementen über die Laserablations-(LA-)gekoppelte ICP-MS und Mikro-Röntgenfluoreszenz (μ XRF) zugänglich. Um ein Beispiel zu geben: Die Untersuchung von Nebenwirkungen bei der Cisplatin-basierten Tumorthherapie erfordert eine Speziationsanalyse, um die einzelnen Platin-Verbindungen, die in Körperflüssigkeiten und Geweben gebildet werden, nachzuweisen und zu quantifizieren. Die Bildgebung durch die LA-ICP-MS liefert dagegen quantitative Verteilungsinformationen von Platin in menschlichen und tierischen Geweben.

Wie in anderen früheren und jetzigen Kooperationen mit verschiedenen Geräteherstellern sehen wir unsere Aufgabe nicht nur in der Entwicklung von Anwendungen, sondern auch darin, zur Weiterentwicklung von bestehenden und zukünftigen Gerätegenerationen beizutragen. Dies umfasst auch Vorschläge für Verbesserungen bei Hardware, Gerätesteuerungssoftware, Datenauswertung und der Integration von Gerätedaten mit Daten anderer Bildverarbeitungstechniken. Im Verlauf unseres derzeitigen Projekts liegt der Fokus auf der LA-ICP-MS und seiner Kombination mit MALDI-MS und MALDI-MS/MS, da viele unserer laufen-



Uwe Karst hat den Lehrstuhl für analytische Chemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster inne. Nach Diplom- und Promotionsstudium in Münster, das er 1993 beendete, ging er als wissenschaftlicher Mitarbeiter an die Universität Colorado in Boulder. Er kehrte für seine Habilitation nach Münster zurück und wurde von 2001 bis 2005 als Professor für analytische Chemie an die Universität Twente in den Niederlanden berufen, bevor er seine derzeitige Stelle übernahm.

Er ist Autor von mehr als 250 Publikationen in einschlägigen Fachzeitschriften und hält 18 Patente. Zusammen mit seiner Forschungsgruppe hat Prof. Karst verschiedene internationale und nationale Tagungen organisiert, darunter das International Symposium on Chromatography 2008, die Metallomics-Tagung 2011 und die European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry 2015.

Wie beschreiben Sie die Forschung, die Sie im Rahmen des European Innovation Center mit Shimadzu betreiben?

Wir arbeiten mit dem EUIC nun über ein Jahr in der Bildgebung zusammen, und derzeit ist eines der Hauptthemen, die Kombination zwischen Laserablation und ICP-MS für chemische Bildgebungszwecke weiter zu verbes-

den analytischen Herausforderungen den kombinierten Einsatz von sich einander ergänzenden Bildgebungsverfahren benötigen.

Warum sind Sie an dieser Forschung interessiert? Worin besteht das Ziel? Warum ist es wichtig?

Die Analyse physiologisch aktiver Verbindungen mit geringem Mole-

kulargewicht ist derzeit (und wahrscheinlich für immer) ein Arbeitsfeld von hoher Komplexität und besonderen analytischen Lösungen. Im Gegensatz zu den sogenannten „-omik“-Techniken ist das Potenzial für Automatisierungsverfahren bei Analysen mit hohem Durchsatz begrenzt, aufgrund der stark variierenden Chemie hinter jedem Analyseproblem, das wir in Angriff nehmen.

Was ich an diesem Forschungsfeld mag, ist aber genau diese chemische Variabilität und die Notwendigkeit, den Herausforderungen mit einer Kombination von Technik und Chemie zu begegnen. Für jede Fragestellung gibt es eine Fülle von möglichen Ansätzen, die es zu prüfen gilt, und interdisziplinäre Arbeitsgruppen mit Kollegen aus Medizin und Biologie müssen gut zusammenarbeiten, um erfolgreich zu sein. Noch während meiner Postdoc-Zeit hätte ich nicht erwartet, zu Untersuchungen über Platin-Nebenwirkungen bei der Krebs-Chemotherapie, über die Ablagerung von Gadolinium aus Kontrastmitteln bei der Kernspintomographie (MRT) im menschlichen Gehirn oder über die durch bestimmte Typen von Nanopartikeln verursachte Fibrose in der Lunge beitragen zu können.

Noch spannender ist, dass eine Kombination von chemischer und medizinischer Bildgebung völlig neue Wege für die Forschung eröffnet. MRT, Computertomographie (CT) oder Positronen-Emissions-Tomographie (PET) ergänzen sich hochgradig bezüglich des in vivo/in vitro-Zustands, der räumlichen Auflösung, der Nachweisgrenzen und der Quantifizierungsmöglichkeiten.

Auf welche Weise unterstützen die Geräte von Shimadzu Ihre Forschung?

Wie oben dargelegt, sind kombinierte Bildgebungsverfahren besonders faszinierend. Daher sind Kooperationen mit Herstellern, die in verschiedenen Bereichen der chemischen Bildgebung aktiv sind, für uns besonders interessant - und hoffentlich für die Hersteller gleichermaßen. Ich komme gerade von einem großen

Radiologenkongress zurück, auf dem Shimadzu auf seinem Stand Systeme für die medizinische Bildgebung zeigte. Während wir seit mehr als 20 Jahren chromatographische Geräte von Shimadzu, etwa LC und GC, sowie spektroskopische Systeme, etwa UV/Vis, Fluoreszenz und AAS, in Forschung und Lehre einsetzen, wurde unsere Kooperation in der Bildgebung erst vor drei Jahren aufgenommen und dreht sich derzeit um LA-ICP-MS- und die ergänzende MALDI-MS-Arbeit.

Worin bestehen die Stärken von Shimadzu verglichen mit anderen Anbietern (nicht auf die Geräte beschränkt)?

Kooperationen basieren immer auf Vertrauen und persönlichen Beziehungen. Beides entstand mit Shimadzu während meiner Habilitationsphase, in der ich eine sehr begrenzte Ausstattung hatte. Es entstand eine ausgezeichnete Beziehung zu einem lokalen Vertriebsmitarbeiter, der uns auch später in einem viel größeren Umfang unterstützte als wir erwarten konnten; er war einfach ein herausragender Repräsentant für das Unternehmen.

Natürlich sind auch Leistungsstärke und Robustheit der Geräte wichtig, aber je komplexer die analytische Herausforderung wird, desto mehr kommt es auf eine ausgezeichnete Kommunikation und Zusammenarbeit zwischen den Personen auf beiden Seiten an. In unserer gegenwärtigen Situation ist zusätzlich das breite Angebot an Bildgebungsgeräten eines jeden Herstellers für uns interessant. Bei der Komplexität unserer analytischen Fragestellungen erhöht dies die Chancen, damit die schwierigsten Herausforderungen zu bewältigen.

Könnten Sie irgendwelche Wünsche formulieren, die Sie im Hinblick auf Analyse- und Messgeräteanbieter haben?

Lassen Sie mich mit der allgemeinen Feststellung beginnen, die sich überhaupt nicht an einen bestimmten Anbieter richtet: Während die Welt der analytischen Herausforderungen gerade mehr und mehr zusammenwächst,

inklusive der sich gerade auflösenden Trennung zwischen „organischer“ und „anorganischer“ Analyse, gibt es oft unternehmerische Entscheidungen von Geräteanbietern, die zu einer Aufspaltung von Produktlinien und zu einer Aufspaltung von Geschäftsbereichen führen, die angesichts der steigenden Komplexität der analytischen Herausforderungen schwer zu verstehen sind. Manchmal wünsche ich mir, dass Wissenschaftler mehr an den Geschäftsentscheidungen bei den Geräteanbietern beteiligt wären, weil sie nicht an einem schnellen Umsatz, sondern an langjährigen Geschäftsbeziehungen und -entwicklungen in einer komplexen Marktsituation interessiert sind. Vielleicht ist es naiv zu glauben, dass vernünftige Langzeit-Entscheidungen manchmal Entscheidungen mit schneller Profitaussicht dominieren sollten, aber es würde den technischen Fortschritt so sehr beschleunigen.

Etwas bodenständiger ist mein Wunsch, dass die Hersteller die Integration ihrer Hauptproduktlinien zunehmend verbessern, was speziell für unsere Forschungsbereiche der Speziationsanalyse und der chemischen Bildgebung ausgezeichnet wäre. Dies ist einer der wichtigsten Faktoren und wir versuchen in unserer Kooperation zur Bildgebung mit dem European Innovation Center von Shimadzu hierzu beizutragen.

Werfen Sie einen Blick in die Zukunft: Was wird auf dem Gebiet der Bildgebung geschehen und wie wird die Veränderung die Instrumentierung und Verfahren in zehn Jahren beeinflussen?

Meiner Meinung nach ist dies weitgehend identisch mit meiner Antwort zu Ihrer vorherigen Frage: Ich bin mir der Tatsache bewusst, dass Ihre derzeit wichtigsten Märkte nicht die Forschungsfelder beinhalten, die wir gegenwärtig bearbeiten, und dass Ihre Umsätze wesentlich aus den Massenmärkten in Routinelabors kommen. Allerdings sind wir mit einem steigenden Komplexitätsgrad konfrontiert, und es wird für die Zukunft immer wichtiger, darauf vorbereitet zu sein. Während die medizinische Bildverarbeitung

aufgrund ihres unmittelbaren und offensichtlichen Nutzens für Patienten/Kunden kontinuierlich expandieren wird, ist dies für die chemische Bildgebung schwerer vorherzusagen, da die unmittelbare Notwendigkeit für den zahlenden Kunden nicht mehr so eindeutig ist. Daher werden massive Investitionen auf diesem Gebiet zurückgehalten.

Bezüglich wissenschaftlicher Inhalte wird es bei der chemischen Bildgebung ebenfalls einen massiven Fortschritt geben, was zu einem beträchtlichen Optimismus hinsichtlich der zukünftigen Entwicklung führt. Um jedoch die Massenmärkte in Routinelabors (Medizin, Umwelt, Nahrungsmittel) zu erreichen, wird eine signifikante Verminderung der Kosten pro Analyse sowie des Bedarfs an hochqualifiziertem Personal erforderlich sein. Dies lässt sich nur durch starke Verbesserungen bezüglich der Analyse-Geschwindigkeit (mehr Punkte pro Sekunde im Bildgebungsmodus), durch verbesserte Hard- und Software-Integration und durch Zusammenarbeit zwischen unterschiedlichen Abteilungen eines einzigen Anbieters oder möglicherweise sogar durch strategische Allianzen zwischen Anbietern von sich einander ergänzenden Instrumentierungen erzielen.

Lassen Sie mich mit der Feststellung schließen, dass es mehr Licht am Horizont gibt, aber der vollständige Sonnenaufgang durch harte Arbeit und kluge Entscheidungen in Hochschulen und Industrie verdient werden muss. Wir werden unser Bestes geben, um dazu beizutragen!



Vom Fettberg zum Kraftstoff

Qualitätskontrolle von Biokraftstoffen mittels Gas-Chromatographie



Biodiesel-Raffinerie der Firma Argent Energy in Großbritannien

Argent Energy ist in Großbritannien der führende Anbieter von Biodiesel. Abfallfette, etwa gebrauchte Speiseöle, Talg und Abscheiderfette, werden in qualitativ hochwertige Biokraftstoffe für die Transportbranchen umgewandelt. Trotz der riesigen inhärenten Variabilität der Ausgangsmaterialien, muss das Unternehmen zuverlässig und konsistent die strengen Qualitätsstandards für Ester- und Glyceridgehalt in den erzeugten Biokraftstoffen erfüllen. Das unternehmenseigene Labor in Stanlow bei Liverpool verlässt sich auf ein Trio von Gas-Chromatographen, um seinen Biodiesel zu analysieren. Der letzte Neuzugang war ein Nexis GC-2030 von Shimadzu, der installiert wurde, um die Prüfkapazität zu steigern und die Produktionstechniken zu optimieren.

Wer kürzlich mit einem Londoner Bus unterwegs gewesen ist, könnte mit Biodiesel von Argent Energy befördert worden sein, vielleicht sogar raffiniert aus dem

Fettberg der Stadt, einer monströsen Kanalverstopfung, die entfernt wurde. Teile davon wurden an Argent Energy zur Weiterverarbeitung übergeben.

Vom Fettberg zum Kraftstoff

Um von einem Fettberg zu Kraftstoff zu kommen, muss Argent Energy mehrere Prüfrunden im Labor durchführen – Screening des Rohmaterials, das die Raffinerien erreicht, Prüfung im Fertigungsprozess und Analyse des Endprodukts – alles von Wissenschaftlern überwacht, die in Produktion, Qualitätskontrolle (QC) sowie Forschung und Entwicklung (F&E) der Stanlow-Labors arbeiten.

Während das Labor für die Produktion normalerweise basische Titrationsmethoden zur Kontrolle des rohen Ausgangsmaterials einsetzt, hängen die QC- wie F&E-Labors bei Prozessoptimierung und Überprüfung des Endprodukts stark von der Gas-Chroma-

tographie (GC) ab. So wird sichergestellt, dass der gesetzlich zulässige Höchstanteil an Gesamtglyceriden im Biodiesel (0,2 %) nicht überschritten wird.

Steve Lindley, Leiter des QC-Labors in Stanlow, erklärte: „Im Verlauf des Raffinerieprozesses müssen wir alle Glyceride in ein Endprodukt umwandeln, das zu nahezu 100 % aus Estern besteht. Um unser Ergebnis abzusichern,

setzen wir die GC ein, um auf Spurenanteile von jeglichen verbliebenen Glyceriden zu prüfen und den Estergehalt im Biokraftstoff zu bestimmen. Wir versuchen, die wirklich geringsten Triglyceridlevels zu erreichen. Die Geräte von Shimadzu sind ausgezeichnet für dieses Tätigkeitsfeld geeignet, nicht zuletzt wegen der Unterstützung eines Temperaturprogramms zwischen 270 und 400 °C – eine wirkliche Heraus-



Lastzug mit Biokraftstoff für Personenbeförderung und Frachtverkehr

Argent Energy ist in Großbritannien der führende Anbieter von erneuerbarem Kraftstoff. Das Unternehmen versorgt das kommerzielle Frachtverkehrswesen und die Personenbeförderungsbranche mit Biodiesel. An den Standorten Motherwell bei Glasgow in Schottland und Stanlow bei Liverpool in England produziert Argent Energy Biodiesel durch Raffination von Abfallölstömen aus Fabrikanlagen, Betrieben sowie der Nahrungsmittelindustrie und dem Gaststättengewerbe.

wir haben, überladen und der Nachweis war nicht optimal.“

Steve Lindley fügte hinzu: „Die Kombination von Spuren- und Hochkonzentrationsanalysen mit demselben Gerät stellt eine Herausforderung für ein QC-Labor dar. Bei den Glyceriden suchen wir nach sehr, sehr niedrigen Anteilen. Wenn wir dann Proben mit einer hohen Analyt-Konzentration durch dasselbe System schicken, kann die Säule kontaminiert werden und eigenartige Ergebnisse liefern. Es gab die Notwendigkeit, die beiden Prüffelder zu trennen. Daher kontaktierten wir Shimadzu, um zu sehen, welche Lösungen das Unternehmen anbieten konnte.“

ClickTek-Anschlüssen von Shimadzu viel einfacher zu werkstelligen als mit den konventionellen Verschraubungen, und die im Ofen eingebaute Beleuchtung sorgt dafür, dass Sie wirklich sehen, was Sie gerade tun. Die Touchscreen-Bedienung des Systems ist unkompliziert. Deshalb können Anwender mit gut einem Tag Training lernen, wie das Gerät zu bedienen ist – unabhängig davon, ob sie nun neu am GC sind oder schon vertraut mit Shimadzu-Software waren.“

Steve Lindley sagte: „Die Unterstützung von Shimadzu ist praxisbezogen; die technischen Spezialisten von Shimadzu erledigten viel Arbeit im Hintergrund, um

Labortisch von Argent Energy. Er wurde erst vor wenigen Monaten installiert und das Unternehmen erkundet gerade seine Möglichkeiten hinsichtlich bestehender und potenzieller Anwendungen. Steve Lindley: „Wir sind eines der ersten Unternehmen in Großbritannien, die ein Nexis GC-2030 erhalten haben. Wir experimentieren gerade damit, wie wir das System langfristig einsetzen. Im Moment betreiben wir zwei unterschiedliche Säulen, um zu sehen, welche uns die besten Ergebnisse liefert. Es könnte sich herausstellen, dass wir einen Typ finden, der am besten für Proben mit hohen Analyt-Konzentrationen ist und einen anderen für niedrige Konzentrationen.“

forderung beim Glycerid-Screening, der nicht viele GCs gewachsen sind.“

Keine Spuren hinterlassen

Obwohl sich die QC- und Forschungslabors in Stanlow bis vor kurzem zwei GC-2010-Geräte von Shimadzu teilten, haben sie sehr unterschiedliche analytische Anforderungen, die einige operative Hürden aufgezeigt haben. Während das QC-Labor Spurenanalysen durchführt, besteht die Hauptaufgabe der Forschungslabore in der Methodenentwicklung und der Prozessplanung. Dazu gehört der regelmäßige Umgang mit Proben von erheblich unterschiedlicherer Zusammensetzung als jene des QC-Teams. Dadurch ergab sich eine klare Notwendigkeit, die Arbeitsfelder zu trennen.

Lee Knight, Chemiker für Verfahrensentwicklungen im F&E-Labor, führte aus: „Die Zusammensetzung der Rohstoffe, die uns erreichen, variiert gewaltig. Wir erhalten nie das gleiche Rohmaterial zweimal, und daher müssen wir auf Einzelfallbasis arbeiten und unsere Arbeitsverfahren entsprechend anpassen. Die heutigen Rohmaterialien unterscheiden sich sehr stark hinsichtlich Glycerid-Gehalt und Zusammensetzung. Wir müssen daher nach irgendetwas zwischen 10 und 70 % Triglyceride in unseren Bearbeitungsproben Ausschau halten – der Unterschied kann wirklich so hoch sein. Dies hat die Säulen, die



Laborarbeit: Prüfung im Fertigungsprozess und Analyse des Endprodukts

Erweiterung auf Nexis GC-2030

Die GC-Anwendungsspezialisten von Shimadzu untersuchten diverse mögliche Lösungen für Argent Energy, bevor sie schließlich den kürzlich eingeführten Nexis GC-2030 empfahlen – ein Zweisäulen-Gerät mit FID-Detektoren. Im Sinne besserer Handhabung und Benutzerfreundlichkeit enthält das System zwei Autosampler – einen für jede Säule – was eine Übernacht-Analyse von nicht dringlichen Proben ermöglicht, mit unmittelbar zugänglichen Ergebnissen, die am Morgen fertig sind.

Lee Knight beobachtete: „Die Säuleninstallation ist mit den

geeignete Start-Konfigurationen und Geräteanordnungen zu finden. Sie sind immer per Telefon oder via Email mit uns im Kontakt oder besuchen uns sogar im Labor. Nexis ist Shimadzus jüngstes GC-System, und bietet für unseren Anwendungsbereich noch bessere Detektionseigenschaften und größere Empfindlichkeit. Dass wir jetzt einen dritten GC besitzen, wird die Belastung der anderen Geräte reduzieren und uns in die Lage versetzen, Spuren- und Hochkonzentrationsanalysen zu trennen.“

Ein Erstanwender

Der Nexis GC-2030 ist eine noch relativ neue Ergänzung für den

Zukunftspläne

Mit Blick nach vorn ist geplant, fortlaufend Spurenglycerid- und Estergehaltsanalysen auf den beiden GC-2010 durchzuführen und den Nexis einzusetzen, um prozessbegleitende Prüfungen, Methodenentwicklung und Prozessentwicklung zu unterstützen, damit die Betriebszustände der Anlagen optimiert werden. Lee Knight: „Wir schauen nun auf die nächsten großen Schritte bei der Methoden- und Prozessentwicklung. Also: Wo liegt derzeit der Hauptnutzen, beispielsweise zu verstehen, wie sich ein Bearbeitungsverfahren verfeinern lässt, um Kosten für Reagenzien zu sparen, den Durchsatz zu steigern und Qualität und Beständigkeit zu verbessern – mit dem Ziel eines besseren, effektiveren Dauerzustands. Es ist ein laufender Prozess, aber es sieht so aus, als könnten wir mit weniger Bearbeitungsschritten bei den Prozessproben von einer noch größeren Verlässlichkeit unserer Ergebnisse profitieren. Um das alles zu stützen, müssen wir genauere Bearbeitungsverläufe- und Rohstoffanalysen durchführen, wobei der Nexis GC-2030 einen großen Vorteil darstellt, da er uns hilft, unsere Zielsetzungen zu erreichen.“



Laufzeiten verkürzt, Möglichkeiten erweitert

Quantifizierung von Verunreinigungen in Öl und Gas zur Wiederverwertung

Das walisische Unternehmen Celtic Recycling mit zwei Niederlassungen nahe der Hauptstadt Cardiff gehört zu einer kleinen Zahl von Spezialunternehmen, die mit großen Energieversorgern wie National Grid arbeiten, um Hochspannungsanlagen am Ende ihrer Nutzungsdauer sicher zu entfernen, zu zerlegen und zu recyceln. Dazu zählt auch der Umgang mit einzelnen Komponenten, etwa öl- und gasgefüllten Transformatoren.

Öl wie Gas lassen sich recyceln, sofern eine vorausgehende Prüfung sicherstellt, dass der Grad an Verunreinigungen unter den festgelegten Grenzwerten liegt. Während das Labor von Celtic Recycling bereits seit mehreren Jahren polychlorierte Biphenyle (PCBs) in Isolierölen mit der GC analysiert, stellt die SF₆-Analytik (Schwefelhexafluorid) eine neue Herausforderung dar. Neue Rechtsvorschriften werden es erschweren, reines SF₆ zu importieren. Um die Nachfrage nach recyceltem SF₆ zu steigern, rüstete das Unternehmen sein Labor mit einem individuell konfigurierten Nexis GC-2030 Gas-Chromatograph auf, der Gasanalysen ermöglicht und PCB-Prüfungen verbessert.

Warum PCB-Prüfung?

PCBs wurden in der Vergangenheit als dielektrische Isolierflüssigkeiten in Transformatoren und anderen Hochspannungsanlagen eingesetzt. Zu der Zeit wurden sie als ein ‚Wunderstoff‘ betrachtet, da sie hervorragende Isoliereigenschaften besitzen und sich nicht zersetzen. Ihr Einsatz wurde in den 1980er Jahren verboten, nachdem klar wurde, dass sie für Menschen und die Umwelt gefährlich waren. Trotzdem werden noch immer gelegentlich Isolieröle mit PCBs gefunden, da elektrische

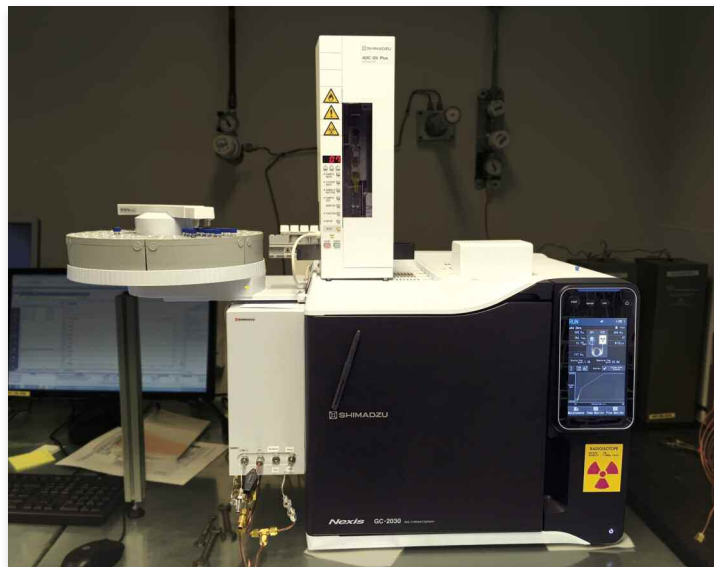


Abbildung 1: Kundenspezifischer Nexis GC-2030 von Shimadzu

Anlagen eine lange Lebensdauer besitzen.

Während Proben mit hohen PCB-Konzentrationen sehr selten sind, können Spurenverunreinigungen immer noch auftreten. Die Ursache liegt zumeist darin, dass PCBs abgepumpt und durch alternative Öle ersetzt wurden, um die gesetzlichen Regelungen zu erfüllen; dabei zurückgebliebene Rest-PCBs verursachen eine Spurenverunreinigung des frischen Isolieröls. Aus diesem Grund durchlaufen alle von Celtic Recycling empfangenen Proben eine quantitative GC-Analyse auf PCBs im Bereich von 5 bis 100 ppm. Proben unterhalb des gesetzlichen Grenzwerts von 50 ppm lassen sich wiederverwenden und recyceln, wohingegen Öle mit PCB-Konzentrationen oberhalb dieser Grenze als Sondermüll behandelt und vernichtet werden.

Die SF₆-Herausforderung

Die seit 2015 vorgenommenen Änderungen in der EU-Gesetzgebung werden es zunehmend schwieriger machen, neue SF₆-

Bestände zu produzieren und zu importieren. SF₆ ist ein inertes Gas mit einem globalen Erderwärmungspotenzial, das vieltausendfach größer ist als bei Kohlendioxid, und somit äußerst schädlich für die Umwelt. SF₆-gefülltes Gerät lässt sich leeren, das Gas lässt sich zurückgewinnen und speichern, doch es gilt eine in der Anlage stattfindende Lichtbogenbildung zu vermeiden, da sie zu hochtoxischen Verunreinigungen führt.

Mobile Analysegeräte weisen deutlich auf vorhandene Verunreinigungen hin, wie etwa Fluorwasserstoff, Schwefeldioxid und Feuchtigkeit, von denen sich die meisten mit Hilfe molekularer Siebe entfernen lassen. Eine der größten Verunreinigungen ist Luft, und Celtic Recycling hat in eine Luftabscheidungsanlage investiert, die es möglich macht, recyceltes SF₆ von einer Qualität ‚so gut wie neu‘ herzustellen.

Ist das gereinigte Gas erst einmal analysiert und seine Qualität durch eine quantitative GC-Analyse zertifiziert, lässt es sich weiterverkaufen. Derzeit ist Celtic Recycling

das einzige Unternehmen in Großbritannien, das diese Dienstleistung anbieten kann.

Das maßgeschneiderte GC-System

Celtic Recycling wollte seine PCB-Analyse-Kapazität steigern und gleichzeitig ein GC-Screening von SF₆ einführen, was jedoch mit dem bisherigen Instrument im Labor nicht durchgeführt werden kann. Während sich eine PCB-Prüfung mit Hilfe einer Standard-GC-Anordnung mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD) erledigen lässt, benötigt SF₆ ein auf Gasanalyse zugeschnittenes System. Das Unternehmen hat daher einen Nexis GC-2030 angeschafft, ein Zweisäulen-Gerät, um von modernster kundenspezifischer Shimadzu-Technik und -Kompetenz für die Gas-Beprobung zu profitieren.

Shimadzu arbeitete eng für die kundenorientierte Systemanpassung mit dem Labor zusammen, so dass SF₆-Proben direkt aus einem Gaszylinder entnommen und mit einem Barriereentladungs-Ionisationsdetektor (Barrier Discharge Ionization detector = BID) auf Verunreinigungen untersucht werden konnten. Der patentierte BID von Shimadzu ist ein Universaldetektor, der alle organischen Verbindungen außer He und Ne detektieren kann.

Er ist deutlich empfindlicher als Wärmeleitfähigkeits- und Flammionisationsdetektoren. Das ermöglicht alle Arten von Spurenkomponenten auf dem 0,1 ppm Niveau nachzuweisen. Der BID-Detektor enthält die einzigartige elektroden-schonende Plasma-bildungstechnologie, die eine Langzeit-Stabilität sicherstellt. Um eine Detektorsättigung zu verhindern, enthält die Gerätekonfiguration ein ‚Ablassventil‘,

wodurch das SF₆ umgeleitet werden kann, nachdem die interessierenden Verbindungen eluiert wurden. PCB-Proben werden über einen Split/Splitlos-Injektor eingegeben und mit einem ECD analysiert.

Nutzen ziehen

Der Nexis GC-2030 wurde Ende 2017 installiert und das Labor erkannte schnell seinen Nutzen. Mit Einführung der SF₆-Analyse wurden nicht nur die GC-Möglichkeiten des Labors erweitert, sie bietet auch zusätzliche Flexibilität, da die SF₆- und PCB-Anordnungen nebeneinander in einem einzigen Gerät installiert sind. Dies vermeidet einen Säulen- und Detektorwechsel ebenso wie das Aufstellen von zwei Geräten – für jeden Analysetyp eines. Die BID-Integration hilft dabei, das System zukunftsicher zu machen, weil dieser Detektor für viele andere Anwendungen geeignet ist, falls sich die Anforderungen in der Zukunft verändern sollten.

GC-Analysen wurden zuvor mit Stickstoff als Trägergas durchgeführt, doch mit der neuen Anordnung wählte das Labor den Einsatz

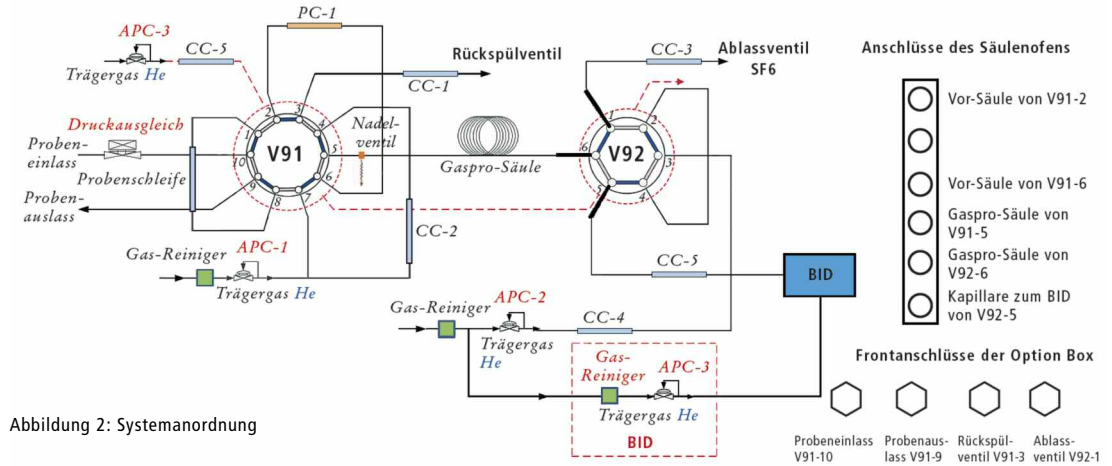


Abbildung 2: Systemanordnung

von Helium. Dies hat die PCB-Laufzeit von 45 auf 22 Minuten gesenkt, wodurch die Umlaufzeiten deutlich verbessert wurden und es möglich ist, im gleichen Zeitfenster mehr Proben zu bearbeiten als vorher. Die leistungsfähige LabSolutions-Software des Systems verbessert die Integration, erleichtert die Detektion kleiner Peaks und unterscheidet sie vom Hintergrundrauschen. Daraus resultiert eine gesteigerte PCB-Empfindlichkeit verglichen mit dem älteren Gerät des Labors.

Das Labor hat nun ein quantitatives Prüfverfahren etabliert, um

den Grad jeglicher Verunreinigungen im SF₆-Gas zu bestimmen. Das hat die Genauigkeit für die meisten Verbindungen verbessert – von etwa 1.000 ppm bei Verwendung des mobilen Analysators auf einstellige Werte im ppm-Bereich mit dem Nexis GC-2030. Bislang erlaubte die neue GC-Prüfung über 3.000 kg SF₆-Gas für den Verkauf aufzuarbeiten, zu zertifizieren und in einer neuen Geräteanordnung wieder zu verwenden.

Die Laborchemikerin von Celtic Recycling, Jennifer Rapp, sagte: „Ich bin sehr zufrieden mit dem neuen System und arbeite gern

damit. Es ist einfach zu bedienen und ich kann mit wenigen Klicks maßgeschneiderte Berichte anfertigen, die sehr professionell aussehen. Die Wartung ist unkompliziert und der Säulenwechsel ist sehr einfach. Die Beleuchtung im Ofen ist ein eindeutiger Fortschritt – ich hatte bis jetzt nicht bemerkt, wie dunkel der Ofen ist! Die Produktspezialisten bei Shimadzu waren großartig, indem sie Schulungen durchführten und mir halfen, die Methoden zu entwickeln. Es ist gut zu wissen, dass ich mich auf ihre Unterstützung verlassen kann.“



Sauer? Basisch? Chelatisierend? Für inerte Säulen kein Problem!

Bei reaktiven Substanzen sind inerte LC-Säulen ausschlaggebend für eine symmetrische Peakform

In jeder chromatographischen Trennung sind symmetrische Peaks mit idealer Gaußform wünschenswert, was bei neutralen Substanzen unter Standardbedingungen oft gegeben ist. Bei der Untersuchung stark saurer, basischer oder aber chelatisierender Verbindungen kommt es allerdings auch häufig zu so genanntem „Peak tailing“ und damit einer deutlich asymmetrischen Peakform. In diesem Fall ist die

Wahl der Säule ausschlaggebend: Sie sollte bei ionisierbaren Analyten so inert wie möglich sein, um unerwünschte sekundäre Interaktionen mit der stationären Phase zu vermeiden.

Die Inertheit einer Säule

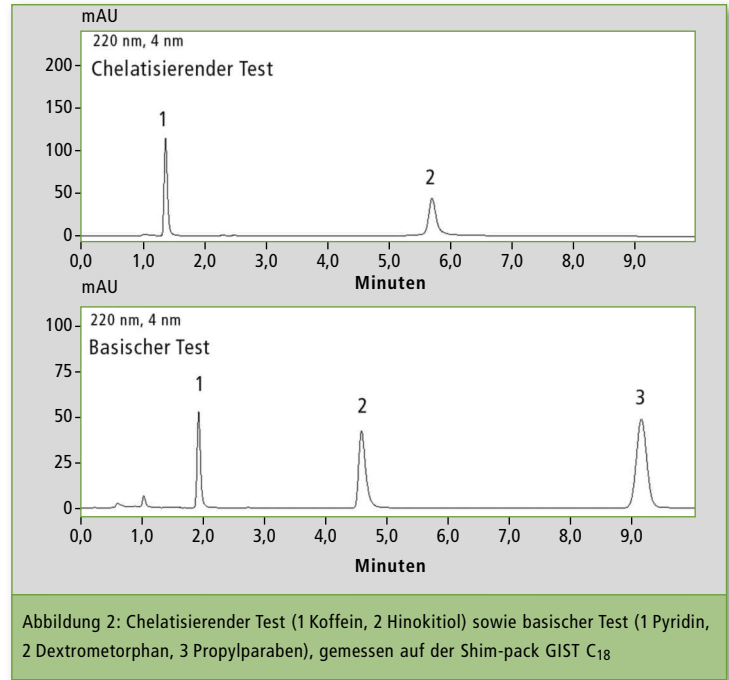
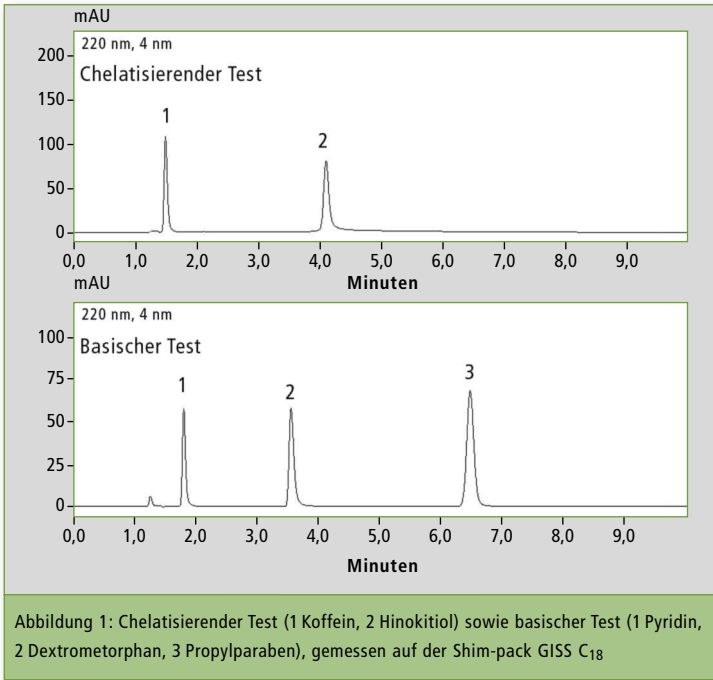
Was genau ist mit „Inertheit“ einer Säule gemeint? Ganz allgemein bedeutet Inertheit, dass so wenig wie möglich unerwünschte

Wechselwirkungen von der Säule mit dem Analyten stattfinden. Für die drei Substanzeigenschaften sauer, basisch und chelatisierend heißt das im Fall einer asymmetrischen Peakform – also bei unerwünschten Wechselwirkungen – folgendes:

Saure Substanzen zeigen eine nicht ausreichend chemisch gebundene Phase oder Verunreinigungen, die in der Phase enthalten

sind und mit den sauren Substanzen reagieren. Eine nicht ausreichend chemisch gebundene Phase enthält freie Silanolgruppen. Unprotonierte Säuren können mit Protonen von protonierten Silanolgruppen konkurrieren. Dadurch entstehen asymmetrische Peaks.

Verunreinigungen auf der Phase, die Wasserstoffbrückenbindungen auslösen können oder basisch



sind, können mit sauren Analyten wechselwirken und zu asymmetrischen Peaks führen.

Positiv geladene, basische Analyten können mit verbleibenden, leicht sauren Silanolgruppen auf der stationären Phase in Wechselwirkung treten, wenn diese eine negative Ladung aufweisen. Das so genannte „Endcapping“, also das Blockieren zugänglicher Silanolgruppen durch Trimethylsilyl-Liganden, wird durchgeführt, um diese Interaktion so weit wie möglich zu reduzieren.

Asymmetrische Peaks chelatisierender Analyten zeigen an, dass auf der Phase Metall vorhanden ist, an das sich chelatisierende Gruppen annähern und potenziell auch irreversibel binden können. Bei den beschriebenen unerwünschten Wechselwirkungen kommt es zu starkem Tailing des Peaks, im schlimmsten Fall auch zu einer Abnahme der Peakfläche.

Ganz wichtig ist: Eine Säule mit wenig Inertheit ist nicht gleichzusetzen mit einer schlechten Säule! Ob Inertheit gewünscht ist oder

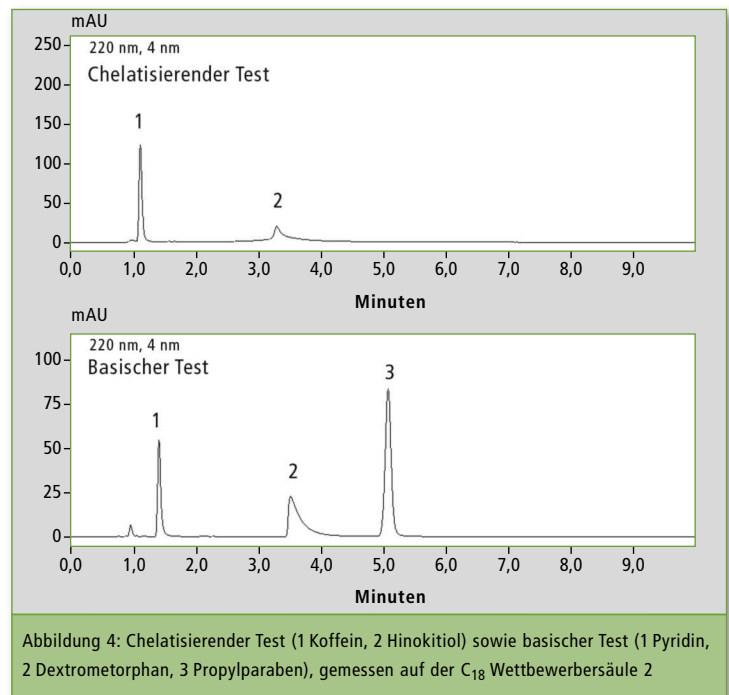
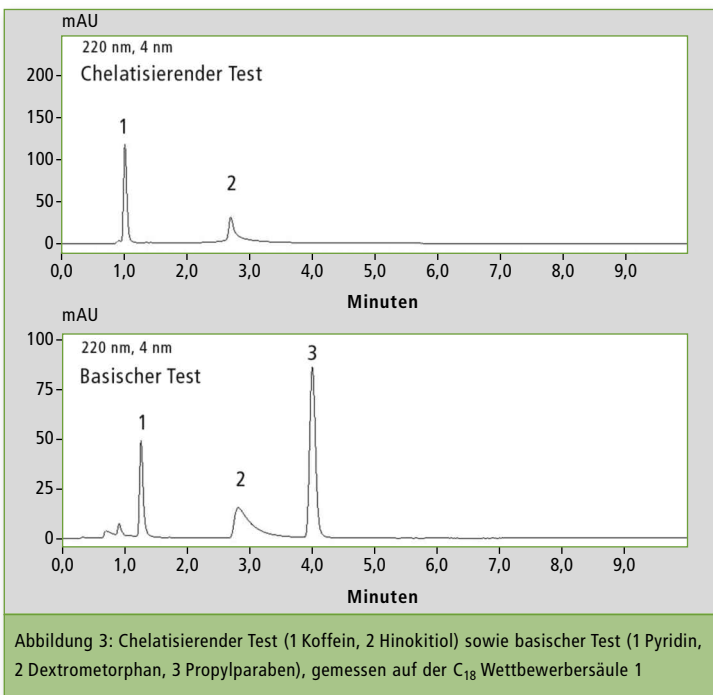
auch nicht, ist immer applikations-spezifisch. Für einige Analyten sind speziell polare Wechselwirkungen oder Metallwechselwirkungen von Vorteil, um eine stärkere Retention zu bekommen.

In diesem Artikel geht es ausschließlich um Analyten, für die inerte Säulen wichtig sind. Es wurden verschiedene Säulentypen hinsichtlich ihrer Inertheit und ihrer Wechselwirkungen untersucht.

Messparameter und Methoden

Instrument:
LC-2040C 3D (Shimadzu)

Säule:
Shim-pack GISS C₁₈; (100 mm x 2,1 mm I.D., 1,9 µm);
Shim-pack GIST C₁₈; (100 mm x 2,1 mm I.D., 2 µm)
C₁₈ (Wettbewerbersäule 1);
100 mm x 2,1 mm ID, 2,7 µm)
C₁₈ (Wettbewerbersäule 2);
100 mm x 2,1 mm ID, 2,6 µm)
Shim-pack GIS RP-Shield;
(150 mm x 4,6 mm I.D., 5 µm)



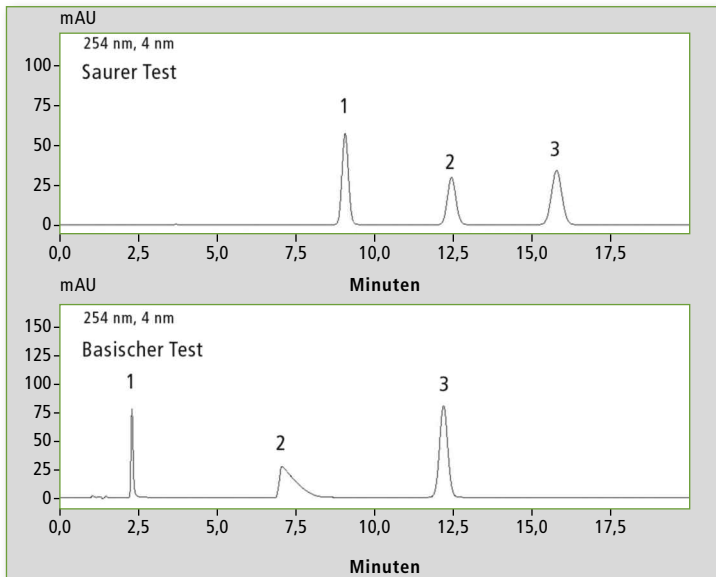


Abbildung 5: Saurer Test (1 Salizylsäure, 2 Methylparaben, 3 Zimtsäure) sowie basischer Test (1 Pyridin, 2 Dextrometorphan, 3 Propylparaben), gemessen auf der Shim-pack GIS RP-Shield

Shim-pack GIST C₁₈-AQ;
 (100 mm x 2,1 mm I.D., 1,9 µm)
Shim-pack GIST Phenyl;
 (100 mm x 2,1 mm I.D., 3 µm)
Shim-pack GIST Phenyl-Hexyl;
 (100 mm x 2,1 mm I.D., 3 µm)

Mobile Phase:
Saurer Test: 75 % 0,1 % H₃PO₄;
 25 % ACN
Chelat-Test: 60 % 0,1 % H₃PO₄,
 40 % ACN
Basischer Test: 65 % 20 mmol
 KH₂PO₄, pH 6,9, 35 % ACN
 Ofentemperatur: 40 °C

Flussrate und Injektionsvolumen sind den Säulendimensionen angepasst.

Ergebnisse

Bei den Messergebnissen der Säulentests gibt es Unterschiede hinsichtlich der Inertheit. Die höchste Inertheit zeigen die Shim-pack GISS C₁₈ und die Shim-pack GIST C₁₈. Die Inertheit ist einer ihrer größten Vorteile. In den Chromatogrammen in Abbildung 1 und 2 ist zu sehen, dass alle Peaks symmetrisch sind und eine hohe Intensität aufweisen.

Dies zeigt eine außerordentliche Inertheit bei der Analyse reaktiver Substanzen, wie z.B. stark sauren, basischen oder chelatisierenden Analyten. Abbildungen 3 und 4 zeigen Vergleichsmessungen auf zwei verschiedenen C₁₈-Säulen

von Wettbewerbern. Verglichen mit Abbildung 1 und 2 weisen der Chelatbildner Hinokitil sowie die basische Substanz Dextrometorphan deutliches Peak tailing und eine geringere Intensität auf.

Die GIS RP-Shield-Säule hat eine polare funktionelle Gruppe, die zwischen der Siliziumdioxid-Oberfläche und den C₁₈-Gruppen eingebettet ist. Dadurch ist sie

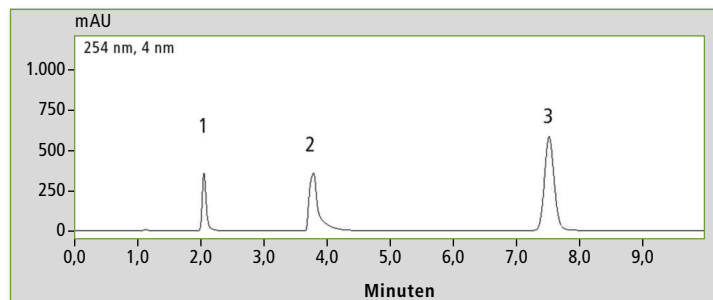


Abbildung 7: Basischer Test (1 Pyridin, 2 Dextrometorphan, 3 Propylparaben), gemessen auf der Shim-pack GIST Phenyl-Hexyl

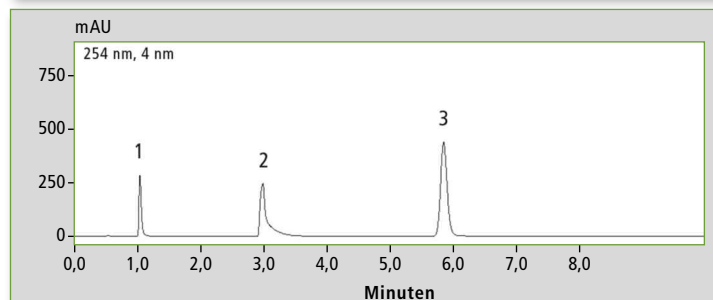


Abbildung 8: Basischer Test (1 Pyridin, 2 Dextrometorphan, 3 Propylparaben), gemessen auf der Shim-pack GIST C₁₈-AQ

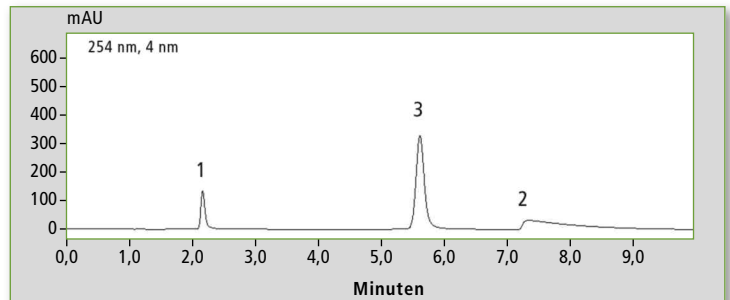


Abbildung 6: Basischer Test (1 Pyridin, 2 Dextrometorphan, 3 Propylparaben), gemessen auf der Shim-pack GIST Phenyl

auch unter 100 % wässrigen Kon-ditionen stabil.

Im Säulentest wird diese Eigen-schaft beim Chromatogramm im basischen Test gut sichtbar, da hier die Peaks, vor allen Dingen der Dextrometorphan-Peak, unförmig und asymmetrisch sind (Abbil-dung 5). Für saure Analyten hingen, die mit dieser Säule ideal gemessen werden können, ergeben sich symmetrische Peakformen.

Die Phenyl-Säule unterscheidet sich von der Phenyl-Hexyl-Säule darin, dass sie kein Endcapping aufweist und daher mehr polare Wechselwirkungen bietet als die inertere Phenyl-Hexyl-Säule. In den Chromatogrammen in Abbil-dung 6 und 7 wird dies beim Ver-

gleich der Analysen der basischen Substanzen auf beiden Säulen ersichtlich.

Dextrometorphan zeigt auf der Phenyl-Säule starkes Tailing vergli-chen mit der Phenyl-Hexyl-Säule; es kommt sogar zu einer Umkehrung der Elutionsreihenfolge. Diese Umkehr entsteht auch durch die unterschiedlichen funktionellen Gruppen der Phenyl-Säule und der Phenyl-Hexyl-Säule.

Verglichen mit konventionellen C₁₈-Säulen, zeigt die GIST C₁₈-AQ-Säule eine sehr gute Retention gegenüber hydrophilen, polaren Analyten. Außerdem ist die Benutzung mit 100 % wässriger mobiler Phase möglich, ohne dass ein Verlust von Retention auftritt. Die C₁₈-AQ-Säule ist sehr inert. Sie zeigt Tailing bei den basischen Substanzen aufgrund der freien Silanolgruppe, welche auf polaren Phasen wie der C₁₈-AQ vorhanden sind (Abbildung 8).

Fazit

Bei der Analyse von stark sauren, chelatisierenden oder basischen Substanzen muss eine möglichst inerte Säule benutzt werden. Im Shimadzu Sortiment zeigen die GIST C₁₈ und die GISS C₁₈ ganz besonders inerte Eigenschaften. Die Substanzen können hervor-ragend mit diesen beiden inerten Säulen gemessen werden und zeigen symmetrische Peaks mit einer hohen Intensität.

Wenn hingegen polare Wechselwir-kungen erwünscht sind, um eine alternative Selektivität für Analy-ten zu erhalten, sollte die Wahl auf eine der verschiedenen Säulen mit polaren Wechselwirkungen im Shim-pack Sortiment fallen.

Let's have a party!

Die 50-Jahr-Feier mit dem Blick nach vorne



#Cheers

Über 300 Gäste aus ganz Europa waren gekommen, um am 11. September 2018 auf den 50. Geburtstag von Shimadzu Europa anzustoßen. In der vollbesetzten Mercator-Halle in Duisburg fand die ‚Magic Mo-

ments Night‘ statt, eine Veranstaltung mit Musik, Show-Acts, Dinner, Festreden, Grußnoten und einem ‚Walk of History.‘ Aus Japan waren Aufsichtsrat und Vorstand vertreten, um gemeinsam mit den Shimadzu-Mitarbeitern,

dem Management der Shimadzu-Niederlassungen und den Distributoren aus den europäischen Ländern zu feiern. Moderiert wurde der Abend von der WDR-Redakteurin Asli Sevindim, die aus Duisburg stammt, dem Sitz



50 years

der Europa-Zentrale von Shimadzu.

Den musikalischen Teil des Abends bestritten einige Mitglieder der Duisburger Philharmoniker. Für den Show-Act waren die

Physikanten & Co zuständig, die Entertainment und Wissenschaft verbinden. Auf der Basis physikalischer Phänomene brachten sie die 300 Gäste zum Lachen, Schmunzeln und Staunen. Sie schossen riesige

Rauchwirbelringe ab, die 20-30 m weit flogen, und zeigten in einer rasanten Experimentenfolge, was alles in Kohlendioxid steckt, sonst nur als bedrohliches Treibhausgas bekannt. ▶



Die Form des naturwissenschaftlichen Edutainments verbindet idealtypisch die Physik und die Chemie, in deren Welten Shimadzu zu Hause ist.

Im Walk of History hatte Shimadzu ein Panoptikum aus 50 Jahren Unternehmensgeschichte in Europa aufgebaut. Historische Anzeigen, Broschüren, Messekonzepte und vieles mehr schlugen

den Bogen zwischen damals und heute. Eine 100-seitige Unternehmenschronik stellt die Entwicklung von Shimadzu Europa in den Zusammenhang des technologischen, wirtschaftlichen, politischen und gesellschaftlichen Wandels in Europa.

Akiro Nakamoto, Aufsichtsratschef der Shimadzu Corporation, betonte in seinem Grußwort die

Wichtigkeit des europäischen Markts. Shimadzu ist dort in allen Ländern vertreten und beschäftigt etwa 750 Mitarbeiter. Der Vorstandsvorsitzende Dr. Teruhisa Ueda überbrachte seine besten Wünsche an die Belegschaft und bezeichnete Shimadzu Europa als starke und kreative Stimme im Gesamtunternehmen, das weltweit über 11.000 Mitarbeiter beschäftigt. Jürgen Kwass, Geschäftsführer

rer Shimadzu Europa, hob hervor, dass ein Jubiläum ein Anlass zum Feiern sei, ebenso wie zum Rückblick und Rekapitulieren, um daraus Schlüsse zu ziehen für den weiteren Weg in die Zukunft. Shimadzu habe hochqualifizierte Mitarbeiter, ausgezeichnete Produkte, ein exzellentes Vertriebsnetzwerk und plane in Europa bald 1.000 Arbeitsplätze zu bieten.

Shimadzu live

EBF
Barcelona, Spanien
21. - 23.11.2018
bcn.europeanbioanalysis-forum.eu

MS-Tage 2018
München
4. - 5.12.2018
www.shimadzu.de/ms-tage

Ministerial Conference on Nuclear Science and Technology
Wien, Österreich
28.11.2018
www.iaea.org/events

Klinische Dag
Deventer, Niederlande
12.12.2018
<https://www.dz.nl/Paginas/Default.aspx>

EMEC19
Royaumont, Frankreich
3. - 6.12.2018
<https://emec19.sciencesconf.org/>

Material and Objects in direct contact with food
Mailand, Italien
13.12.2018
www.packagingmeeting.it



@ShimadzuEurope

NEWS – gedruckt und digital



Printversion: Wenn Sie die Shimadzu News regelmäßig erhalten wollen, senden Sie uns einfach Ihre Post-Adresse an folgende E-Mail: shimadzu-news@shimadzu.eu



Auch als App: Die Shimadzu NEWS gibt es auch als WebApp unter www.shimadzu-webapp.eu



Registrieren Sie sich für unseren Newsletter:
www.shimadzu.eu/newsletter