





**APPLIKATION**

Durchblick bei Nässe – UV-Vis-Spektroskopie: Polarisierte Sonnenbrillen 2

Was schwimmt denn da im Wasser? – Wasseranalytik der Huminsäure mit Fluoreszenzspektroskopie 6

Qualitätskontrolle von Zeolithen als Waschpulverzusatz mit EDX-8000P 9

Präparative Aufreinigung von Ibuprofen und seinen chemisch verwandten Substanzen 12

Eine neue Antidopingmethode für den Reitsport 14

Analyse von Dioxinen in Nahrungs- und Futtermitteln mit GC-MS/MS 16

Bio-Kunststoff in Getränkeflaschen 22

**Automobilindustrie** – Neue Testmethoden für Verbundwerkstoffe 24

Ethanol als Benzinzusatz – Bestimmung höherer Alkohole und flüchtiger Verunreinigungen mittels gas-chromatographischer Methoden 26

**PRODUKTE**

Schnell, schneller, Velox Core Shell – Die neuen »Velox Core Shell« Säulen für LC bieten mehr Applikationsmöglichkeiten 20

**AKTUELLES**

Einsatz für den guten Zweck! – Social Day 2018: Shimadzu Europa pflanzt 1.500 neue Bäume 5

Pyrolyse-GC-MS Anwendertreffen – 28. März 2019, Duisburg 28

**MÄRKTE**

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



# Durchblick bei Nässe

## UV-Vis-Spektroskopie: Polarisierte Sonnenbrillen vermeiden Blendung durch nasse Oberflächen

**K**aum werden die Tage länger, sind sie wieder ein alltäglicher Anblick: Sonnenbrillen. Dem Variantenreichtum in Form und Farbe von Gläsern und Gestell sind heute kaum Grenzen gesetzt. Dabei spielen nicht nur modische Aspekte eine Rolle: So erhöhen zum Beispiel gelbe Gläser den Kontrast, während grüne Gläser für eine nahe-



Abbildung 1: Untersuchte Sonnenbrillen. Oben: Modelle ohne Polfilter, unten: Modelle mit Polfilter.

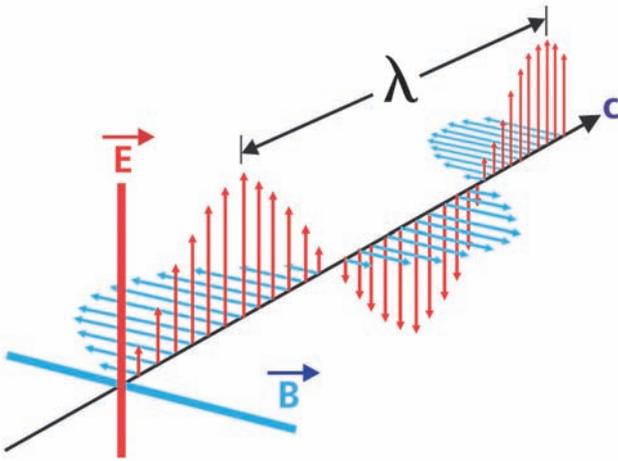


Abbildung 2: Vektordarstellung einer elektromagnetischen Welle mit Ausbreitungsrichtung C, Wellenlänge  $\lambda$ , elektrischem Feldvektor E und magnetischem Feldvektor B.

zu unverfälschte Farbwahrnehmung sorgen.

Für die notwendigen Schutzfunktionen entscheidend sind die Tönung (Abschwächung des transmittierten Lichts) und der abgedeckte Wellenlängenbereich, die durch geeignete Materialien und Beschichtungen optimiert werden. Hochwertige Sonnenbrillen blockieren unabhängig von ihrer Tönung für sichtbares Licht sämtliches Licht mit Wellenlängen unterhalb 400 nm, bieten also vollständigen UV-Schutz.

Eine Sonderstellung nehmen Sonnenbrillen mit polarisierenden Gläsern ein, die insbesondere für Wassersportler und Autofahrer vermarktet werden. Hier sind Polfilter in Form von Folienpolarisatoren auf die Brillengläser aufgebracht, die eine besonders hohe Dämpfung von horizontal polarisiertem Licht ermöglichen. Sonnenlicht ist unpolarisiert, die Reflexion an glatten Oberflächen führt allerdings zu einer Polarisation horizontal zu dieser Oberfläche. Polfilter sind somit geeignet, um die Blendung durch diese Reflexionen zu vermeiden.

**Polarisation an Oberflächen**

Licht kann, wie in Abbildung 2 dargestellt, als elektromagnetische Welle beschrieben werden. Der Vektor C beschreibt die Ausbreitungsrichtung des Lichts,  $\lambda$  die Wellenlänge, E ist das elektrische Feld und B das dazu senkrecht ausgerichtete magnetische Feld. Die Ausrichtung des elektrischen

Felds wird auch als Polarisation bezeichnet. Ein Lichtstrahl besteht aus der Überlagerung vieler solcher Wellen mit je nach Lichtquelle sehr unterschiedlichen (zum Beispiel Sonne) oder gleichen (zum Beispiel Laser) Eigenschaften.

Der Lichtstrahl wird anteilig oder vollständig polarisiert, wenn bestimmte Polarisationsrichtungen ausgefiltert werden und somit eine dominiert.



Abbildung 4: Polarisator (links) und Depolarisator (rechts). Die Linie auf der Halterung des Polarisators gibt die transmittierte Polarisationsrichtung an.

Beispielsweise wird bei der Reflexion an Oberflächen das Licht horizontal zur Reflexionsebene bevorzugt reflektiert [1], etwa bei Wasser oder Schnee. An optischen Elementen, wie Spiegeln und Gittern eines UV-Vis-Spektrophotometers, wird das zur Messung verwendete Licht zu einem geringen Teil ebenfalls polarisiert. Der Grad der Polarisation hängt in beiden Fällen vom Eintrittswinkel ab.

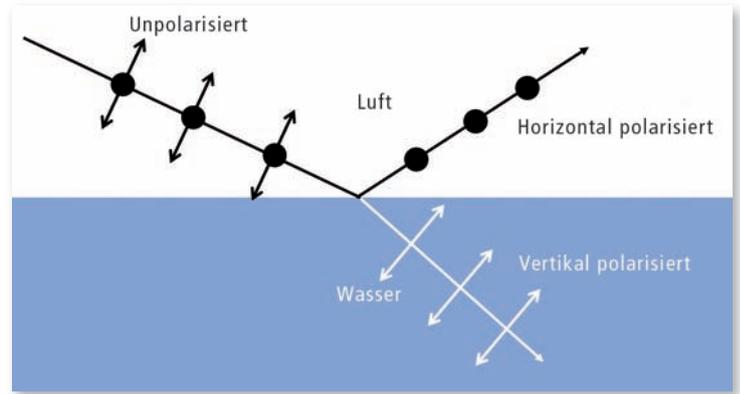


Abbildung 3: Polarisation bei Reflexion an einer Oberfläche. Zur Oberfläche vertikal polarisiertes Licht wird besser transmittiert, während zur Oberfläche horizontal polarisiertes Licht besser reflektiert wird. Der Grad der Reflexion ist vom Einfallswinkel abhängig.

Diese Eigenpolarisation muss kompensiert werden, wenn Proben mit polarisierenden Eigenschaften untersucht werden. Ein Polarisator (Abbildung 4, links) lässt nur Licht einer bestimmten Polarisationsrichtung passieren und gibt somit die Polarisationsrichtung des Probenstrahls vor. Dadurch werden anschließende Polarisationseffekte (zum Beispiel bei Reflexion an der Probe) eliminiert. Ein Depolarisator (Abbildung 4, rechts) erzeugt aus

zur Montage des Polarisators und Depolarisators verwendet. Der Messaufbau ist in Abbildung 5 (Seite 4) gezeigt. Für die Vergleichsmessungen mit polarisiertem und unpolarisiertem Licht wurden ein Folienpolarisator (Spektralbereich 400 - 700 nm) und ein Hanle-Depolarisator (Spektralbereich 180 - 2.500 nm) verwendet.

Als Proben wurden je zwei Sonnenbrillen mit und ohne polarisierende Gläser untersucht. Die Sonnenbrillen wurden so positioniert, dass Bügel und Rahmen den Probenstrahl nicht blockierten. Von jeder Sonnenbrille wurde das Transmissionsspektrum im Wellenlängenbereich 400 - 700 nm in vier verschiedenen Konfigurationen gemessen:

- ohne zusätzliche Optik im Strahlengang
- mit depolarisiertem Licht (Depolarisator an Position A)
- mit vertikal polarisiertem Licht (Polarisator in 0°-Stellung an Position A)
- mit horizontal polarisiertem Licht (Polarisator in 90°-Stellung an Position A).

**Polfilter für gezielte Absorption**

Abbildung 6 (Seite 4) zeigt die Transmissionsspektren der oben beschriebenen Sonnenbrillen. Die Sonnenbrillen aus Abbildung 1 werden hier anhand ihrer Glasfärbung als Orange (oben links), Grün (oben rechts), Schwarz (unten links) und Bunt (unten rechts) bezeichnet. ▶

teilweise polarisiertem Licht wieder vollständig unpolarisiertes Licht [2].

**Messaufbau und Proben**

Zur Messung der UV-Vis-Spektren wurde ein Shimadzu UV-3600 Plus UV-Vis-Spektrophotometer verwendet. Die Grundplatte des Rotating-Film-Holder-Zubehörs (dt. rotierbarer Filmhalter) wurde

Die Anordnung der Spektren ist analog zur Anordnung der Fotos aus Abbildung 1.

Nur die Spektren der polarisierenden Gläser ohne zusätzliche Optik zeigen größere Absorption bei 470 nm und 665 nm. Die Transmission ist außerdem geringer als bei der Messung mit vorgeschaltetem Depolarisator. Dies weist darauf hin, dass der Probenstrahl zum Teil horizontal polarisiert ist. Da der Polarisationsgrad abhängig vom Einfallswinkel auf das polarisierende Element ist, sind diese Effekte nur indirekt von der Wellenlänge abhängig. Ohne Depolarisator wird das Spektrum also beeinflusst.

Für die orangene und grüne Sonnenbrille sind alle vier Spektren deckungsgleich. Die Polarisation des Probenstrahls spielt für die Transmission also keine Rolle. Bei den Spektren der schwarzen und bunten Sonnenbrille ergibt sich jedoch ein anderes Bild.

Die Transmission für horizontal polarisiertes Licht, wie zum Beispiel im Wassersport zu erwarten,

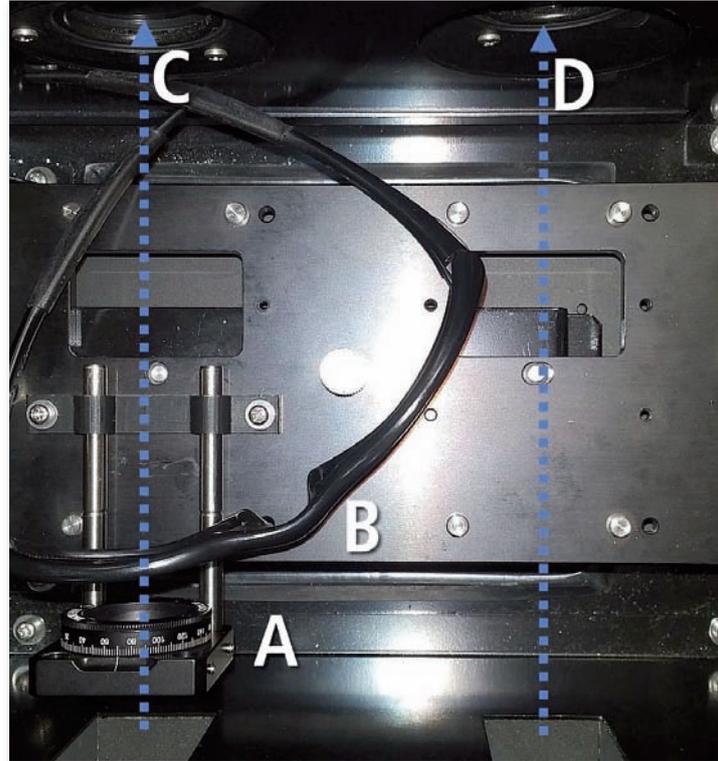


Abbildung 5: Messaufbau. A: Halterung für Polarisator oder Depolarisator, B: Sonnenbrille, C: Probenstrahl, D: Referenzstrahl.

ist sehr gering. Während die schwarze Sonnenbrille in diesem Messbereich noch ca. 20 % Trans-

mission für vertikal polarisiertes Licht aufweist, sinkt dieser Wert auf ca. 10 % für unpolarisiertes

Licht und unter 5 % für horizontal polarisiertes Licht.

Diese Effekte sind bei der bunten Sonnenbrille weniger ausgeprägt. Die Spektren mit unpolarisiertem und vertikal polarisiertem Licht sind fast deckungsgleich in diesem Messbereich. Die Abschwächung von horizontal polarisiertem Licht ist allerdings immer noch deutlich erkennbar. Besonders stark abgeschwächt wird das Licht bei der bunten Sonnenbrille im Wellenlängenbereich von 500 nm - 620 nm, während die Abschwächung bei der schwarzen Sonnenbrille über den gesamten Spektralbereich bis 650 nm gleichmäßig ist.

**Fazit**

Viele Fragestellungen der Optik-Industrie drehen sich um polarisiertes Licht. Mit einem Depolarisator wird sichergestellt, dass die Probe mit vollständig unpolarisiertem Licht bestrahlt wird. Dadurch werden Messartefakte vermieden und die Eigenschaften von polarisierenden Proben können untersucht werden.

**Literatur**

- [1] <https://de.wikipedia.org/wiki/Polarisation>
- [2] [https://en.wikipedia.org/wiki/Depolarizer\\_\(optics\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Depolarizer_(optics))

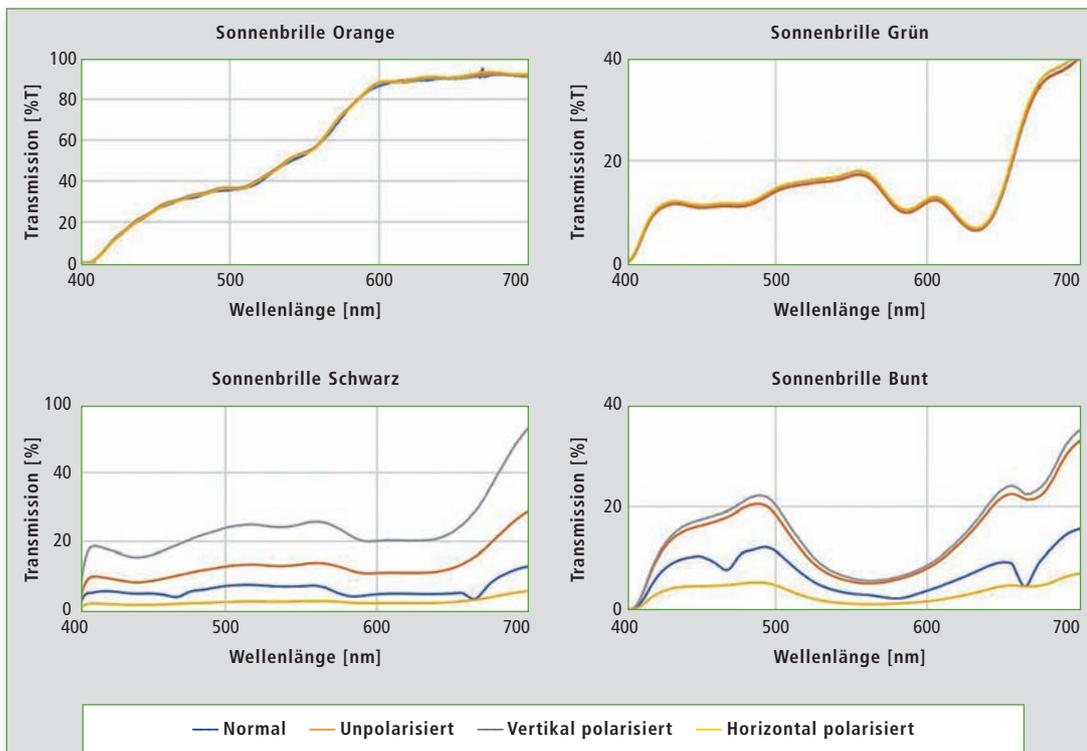


Abbildung 6: Spektren der vier Sonnenbrillen aus Abbildung 1 in allen vier Messkonfigurationen im Bereich von 400 - 700 nm. Oben: Modelle ohne Polfilter, unten: Modelle mit Polfilter.

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:

- Applikation: [shimnet.shimadzu.local/product/Spectro/Spectro\\_UV/Application\\_Notes/SCA-100-022\\_Sunglasses.pdf](http://shimnet.shimadzu.local/product/Spectro/Spectro_UV/Application_Notes/SCA-100-022_Sunglasses.pdf)

# Einsatz für den guten Zweck

Social Day 2018: Shimadzu Europa pflanzt 1.500 neue Bäume



Der Social Day, mit dem Shimadzu-Mitarbeiter soziale Projekte unterstützt, ist seit 2013 innerhalb des Unternehmens zu einer Tradition geworden. Zum wiederholten Mal haben sich Freiwillige aktiv für ihre Kommune engagiert und im Dezember 2018 geholfen, mit 1.500 neuen Bäumen eine Waldfläche im Duisburger Stadtwald aufzuforsten. Damit soll ein Beitrag zur langlebigen Waldentwicklung geleistet werden. Bisher war das stark aufgelichtete Waldstück nur mit Birken und Adlerfarn bewachsen.

Die 1.200 jungen Stieleichen und 300 Esskastanien, Winterlinden und Hainbuchen wurden so ausgewählt, dass sie in das natürliche Baumartenspektrum passen, um auf den sandigen Böden auf Dauer gut zu wachsen. Wälder mit diesen einheimischen Bäumen dienen zahlreichen seltenen und gefährdeten Tier-, Pflanzen- und Pilzarten als Lebensraum. Zudem sind insbesondere Eiche und Linde

sehr langlebig, sodass sich auch künftige Menschengenerationen an diesem Biotop erfreuen werden. Das bepflanzte Waldstück ist Teil der Duisburger Sechs-Seen-Platte, ein Erholungsgebiet mit einem Wanderwegenetz von 18 Kilometern.

Die zwei- bis dreijährigen Bäumchen mit einer Größe von etwa 1,50 m wurden relativ dicht

gepflanzt, damit sie in den ersten 20 bis 30 Jahren unter sich ausmachen können, wer am besten wächst. Das kopiert die Natur, die durch natürliche Aussaat von den Mutterbäumen eine unvorstellbar große Anzahl an Sämlings-Nachwuchs produziert, der sich über die Jahre so entwickelt, dass nur noch wenige Bäume übrig bleiben, die sich im Laufe des Baumwachstums immer weiter reduzieren.

Üblicherweise setzen sich die Bäume durch, die sich langfristig den besten Platz an der Sonne sichern, die also auf sehr lange Sicht am meisten Licht bekommen.

## Gesellschaftliche Verantwortung

Die ‚Anliegen für das Wohlergehen von Menschheit und Erde umzusetzen‘, zählt zu den festgeschriebenen Unternehmensprinzipien von Shimadzu. Sich für seine Kommune, Gesellschaft und Umwelt zu engagieren, drückt diesen Anspruch auf lokaler Ebene aus.

Im Jahr seines 50. Jubiläums in Europa, hat Shimadzu dieses langfristig angelegte Projekt gern unterstützt und bedankt sich bei allen 30 teilnehmenden Mitarbeitern von Shimadzu Deutschland und Shimadzu Europa für ihr individuelles soziales Engagement.





# Was schwimmt denn da im Wasser?

## Wasseranalytik der Huminsäure mit Fluoreszenzspektroskopie



Abbildung 1: Herbstliche Ansicht eines Stadtparks mit Teich, der mit Frischwasser versorgt wird

**W**asser ist die Grundlage allen Lebens, aller Natur und Lebensräume. Als Trinkwasser zum Lebensmittel verarbeitet, ist es ein Stoff, der strengstens geprüft wird. Aber auch in der Chemie hat Wasser

eine wichtige Aufgabe: Es ist ein gutes Lösungsmittel und nimmt viele Substanzen auf.

Der natürlichste Weg des Wassers in den Naturkreislauf zu gelangen, führt als Regen in den Boden und

dann in Gewässer oder tieferdige Brunnen. Dabei nimmt es Bodenbestandteile auf und trägt sie gelöst oder als Schwebeteilchen mit. Es sind sichtbare und unsichtbare Anteile.

Sichtbare Teilchen geben dem Wasser zumeist eine erdige Färbung, ein Erscheinungsbild wie es normal ist für Freilandteiche oder Seen (Abbildung 1). Findet man jedoch eine leichte Tönung in einer Flasche Trinkwasser, dann empfindet man es rein subjektiv als abweichend von Norm und Erfahrung. Trinkwasser wird als farblos und klar erwartet.

Der warme Sommer 2018 bescherete eine Lieferung von stillem Mineralwasser mit leichter Tönung (Abbildung 2). Dies galt es mit der Fluoreszenzspektroskopie zu untersuchen.

Es ist aus der Literatur bekannt, dass sich in Wasser Huminsäure befinden kann, ein natürliches Abbauprodukt von organischen Quellen, wie Blättern und Gräsern. Dies ist bei Freilandwässern natürlicherweise der Fall; Huminsäure füttert das Leben im Wasser. Die Huminsäure ist kein beständiges Molekül. Durch Sauerstoff oxidiert sie und zerfällt chemisch gesehen in Tryptophan und L-Tyrosin. Von dieser Reaktion könnte man ableiten: ist keine Huminsäure mehr anwesend, ist auch das Adäquat an Sauerstoff im Wasser verbraucht [1], [2], [3].

Bei der folgenden Anwendung interessierte, die Änderung des Huminsäure-Gehalts mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie festzustellen. Huminsäure, Tryptophan sowie Tyrosin weisen unter Anregung im ultravioletten Bereich ein Fluoreszenzspektrum auf. Die komplexen Moleküle sind aufgrund ihrer chemischen Struktur reich an Ringsystemen, und es können einzelne Elektronen in energetisch höhere Zustände angeregt werden.



Abbildung 2: Stilles Mineralwasser mit leichter Einfärbung aus einer Lieferung im Sommer 2018

Fluorophore	Proben und Referenzen								
	Huminsäure 20 mg/l	Tyrosin 1 mg/l	Tryptophan 1 mg/l	Bi-destilliert	Mineralwasser	Brunnen stehend Schlauch	Brunnen frisch gepumpt	Teich ruhend	Teich fließend
A	0	0	976	0	0	34	0	86,1	38,6
B	0	583	0	0	0	44,5	0	45,7	32
C1	100	0	0	0	27	34,9	36,6	24,9	82,6
C2	51	0	0	0	17	30	26,5	17,3	40

Tabelle 1: Intensitäten der Fluorophoren in den Proben und Referenzen

Die so aufgenommene Energie wird unter Leuchten wieder abgegeben, wenn das Elektron in seinen energetischen Grundzustand zurückfällt.

Für diese Fluoreszenz-Analytik wurde ein schnelles Screening eingesetzt, das in einer EEM-Sicht (Excitation-Emission-Matrix) endet. Die Fluoreszenzspektroskopie ist eine sehr empfindliche und selektive Messtechnik. Sie kann Spuren von fluoreszenzaktiven Substanzen in einer Mischung sichtbar machen.

**Proben**

Für diese Untersuchung wurden diverse Proben gesammelt:

- Ein chemisch reines Wasser – bidestilliert
- Brunnenwasser, stehend, aus einem Gartenschlauch
- Brunnenwasser, frisch gepumpt, aus einem Gartenschlauch
- Teichwasser stehend
- Teichwasser mit Frischwasser-austausch und
- Mineralwasser ohne Kohlensäure (stilles).

Als Referenzmaterial dienen Lösungen von Tyrosin (1 mg/l), Tryptophan (1 mg/l) und Huminsäure (20 mg/l, pH 8 bis 9).

Alle eingesetzten Flüssigkeiten wurden in eine Fluoreszenzküvette überführt. In der Standardausführung haben die Küvetten vier polierte Fenster und sind mit einer Schichtdicke von 10 x 10 mm dimensioniert. Der Quarz dieser Küvette ist selber fluoreszenzfrei. Die Fenster in dieser Ausführung werden benötigt, da Fluoreszenz ein Streulicht ist, was in einem Winkel von 90 Grad von der Einstrahlrichtung der Anregungsquelle detektiert wird. Das Referenzmaterial wurde ausgewogen und mit bidestilliertem Wasser verdünnt. Dieses Wasser wurde ebenfalls untersucht, um eventuelle Kontaminationen durch dieses Wasser auszuschließen (siehe Abbildung 3).

**Analyse der DOM in natürlichem Wasser**

„Dissolved Organic Matter“ (gelöster organischer Kohlenstoff) wurden mit dem Shimadzu

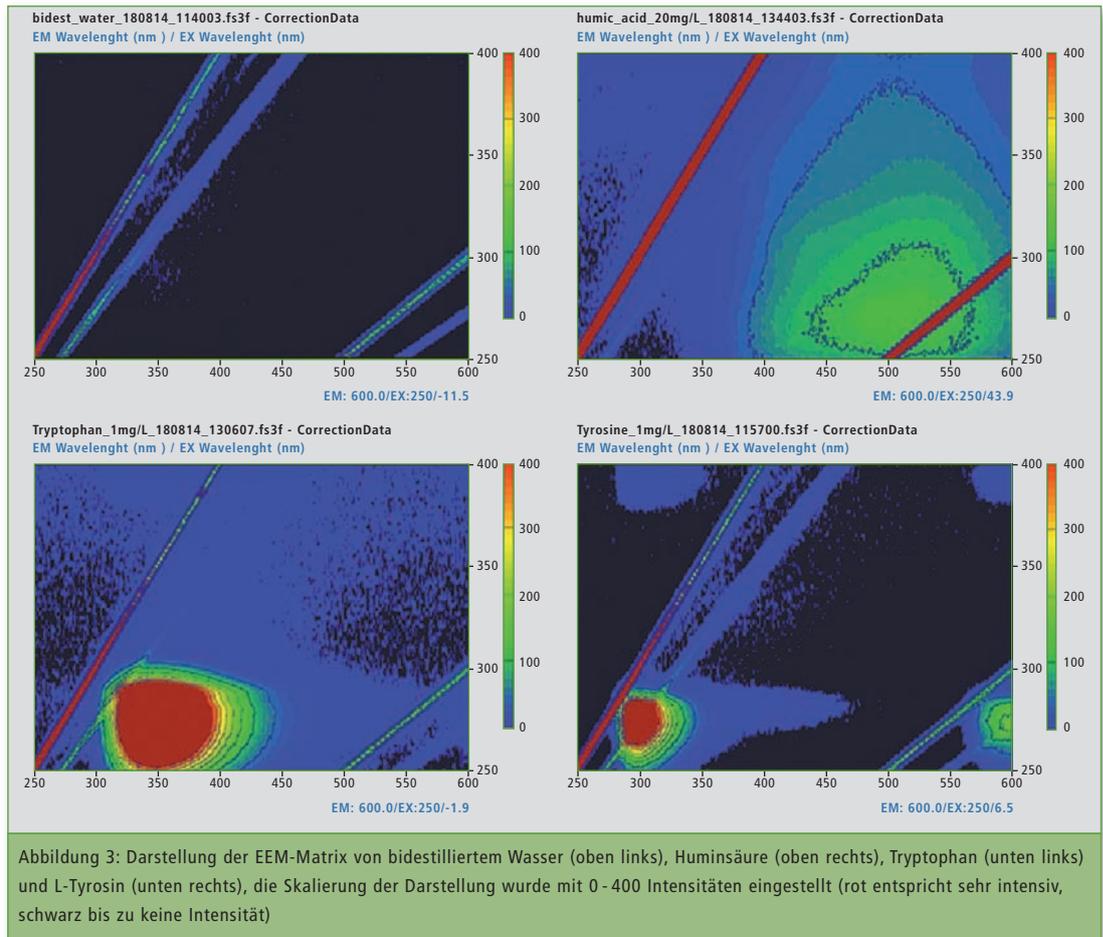


Abbildung 3: Darstellung der EEM-Matrix von bidestilliertem Wasser (oben links), Huminsäure (oben rechts), Tryptophan (unten links) und L-Tyrosin (unten rechts), die Skalierung der Darstellung wurde mit 0-400 Intensitäten eingestellt (rot entspricht sehr intensiv, schwarz bis zu keine Intensität)

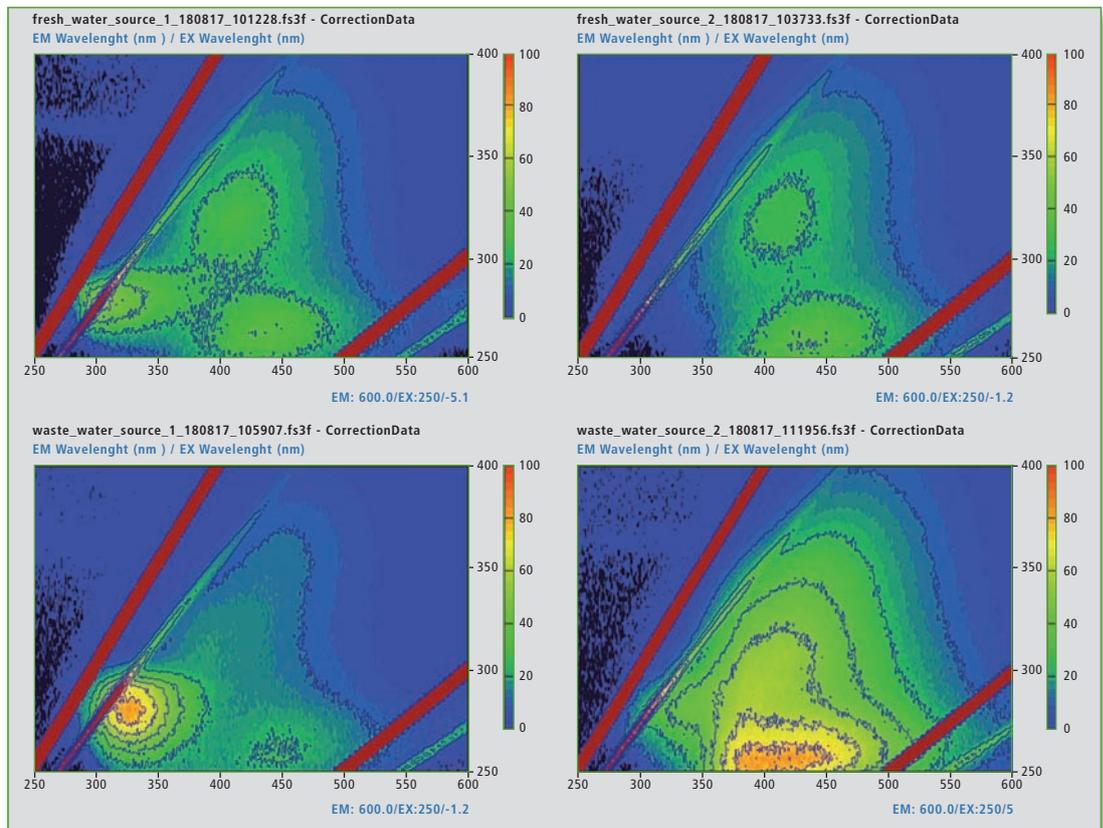


Abbildung 4: Darstellung der EEM-Matrizes von stehendem Brunnenwasser im Schlauch (oben links), fließendem Brunnenwasser aus einem Schlauch (oben rechts), stehendem Teichwasser (unten links) und fließendem Teichwasser (unten rechts)

Fluoreszenzspektrophotometer RF-6000 untersucht. In einem schnellen Screening wurden die EEM-Matrices der Proben und Referenzen erstellt. Die EEM-Matrix entsteht, wenn die Anregungswellenlängen in kleinen Schritten langsam erhöht und das jeweilige Fluoreszenzspektrum dagegen aufgetragen wird. Je nach Aufnahmegeschwindigkeit kann es ca. 2 Minuten (60.000 nm/s) oder ca. 13 Minuten (2.000 nm/s) dauern, die Matrix zu erstellen.

Aus der Messung der Referenzen war es möglich, die analytischen Wellenlängen zur Identifikation der beteiligten Proteine zu gewinnen. Destilliertes Wasser zeigt kein Vorhandensein eines Fluorophors, wie es zu erwarten war.

Es wurde für Tryptophan die Anregungswellenlänge (EX) bei 275 nm und der Emissionswellenlängenbereich (EM) bei 340 - 381 nm gefunden. Für L-Tyrosin liegen die EX bei 275 nm und EM bei 310 - 320 nm. Die Huminsäure weist zwei aktive Flächen in der EEM auf: bei EX 300 - 370 nm und EM 400 - 500 nm, sowie EX 240 - 260 nm und ein EM von 450 - 500 nm.

Auf gleiche Weise wurden nun die 5 Proben aus unterschiedlichsten Quellen untersucht. Alle Proben wiesen geringere Konzentrationen als das Referenzmaterial auf. Es zeigte sich (Abbildungen 4 und 5), dass das Mineralwasser eine geringe Konzentration einer Huminsäure-Verwandten enthielt. In den stehenden Wassern hat die Signalgruppe der Huminsäure stark abgenommen. Es überwiegen Tryptophan und L-Tyrosin ähnliche Stoffe. Beide frischen Wasser ent-

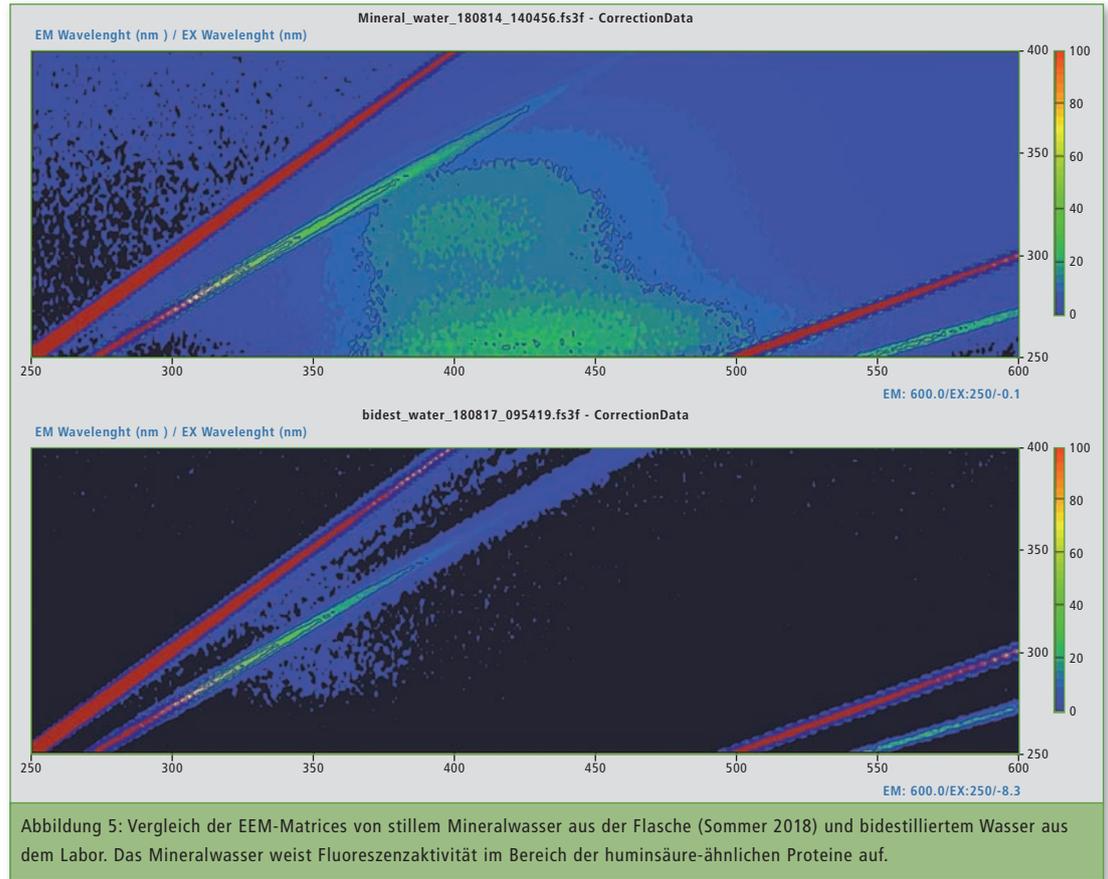


Abbildung 5: Vergleich der EEM-Matrices von stillem Mineralwasser aus der Flasche (Sommer 2018) und bidestilliertem Wasser aus dem Labor. Das Mineralwasser weist Fluoreszenzaktivität im Bereich der huminsäure-ähnlichen Proteine auf.

halten dagegen mehrheitlich huminsäure-ähnliche Proteine. In Tabelle 1 (Seite 6) sind die gefundenen Intensitäten aller beteiligten Proben und Referenzen wiedergegeben, um auch den quantitativen Aspekt sichtbar zu machen.

**Fazit**

Die Anregungs(Excitation)-Emission-Matrix (EEM) der Fluoreszenzspektroskopie ist eine sehr schnelle Technik, um einen Überblick über gelöste organische Bestandteile (DOM) in Wasser zu erhalten. Mit dieser Möglichkeit lässt sich die Wasserqualität zum

Beispiel im Abwasserreinigungsprozess und auch die Verschmutzung des natürlichen Wassers überwachen.

**Literatur**

[1] Hudson, N., Baker, A. and Reynolds, D. (2007). Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters – a review. *River Research and Applications* 23: 631-649.  
 [2] Yan, Y., Li, H. and Myrick, M. L. (2000). Fluorescence fingerprint of waters: excitation-emission matrix spectroscopy as a tracking tool. *Applied Spectroscopy* 54(10): 1539-1542.  
 [3] AD-0133, Shimadzu Asia Pacific, 2016

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:



- Applikation: AD-0133: Excitation-Emission Matrix (EEM) Fluorescence Spectroscopy for Analysis of Dissolved Organic Matter (DOM) in Natural Water and Wastewaters
- Applikation: SCA\_105\_010: Dissolved organic matter analysis (DOM) and its appearance under different environmental conditions –fluorescence EEM matrices of different sources

**FORUM  
LABO  
PARIS**

**YOUR MEETING  
WITH SHIMADZU'S  
FUTURE**

26. - 28. März, 2019  
 Paris expo Porte de Versailles  
 Stand H64-J65  
 Paris, Frankreich



# Harte Röntgenstrahlung für weiches Wasser

## Qualitätskontrolle von Zeolithen als Waschpulverzusatz mit EDX-8000P

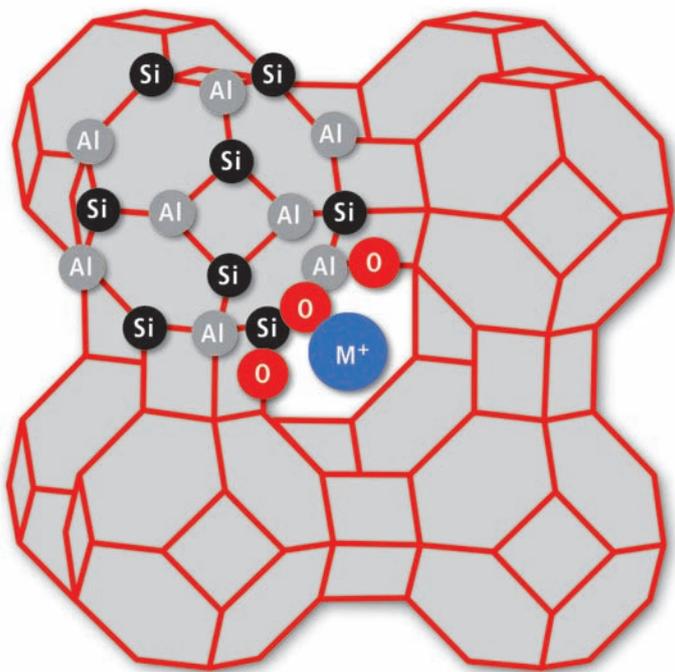


Abbildung 1: Struktur von Zeolith A. Al- und Si-Atome (Ecken) sind über gemeinsame Bindungen zu O-Atomen (Kanten) verbunden, so dass ein Käfig aus abwechselnden  $\text{AlO}_4$  und  $\text{SiO}_4$  Tetraedern entsteht. Nur einzelne Atome sind beschriftet, um das Bindungsmotiv zu erklären.

Viele Waschmittel enthalten Zeolithe als Wasserenthärter. Damit ersetzen sie Phosphate, die zuvor zu extremem Algenwuchs und nachhaltigen Schädigungen an Gewässern führten. Auch wenn Zeolithe als natürliche Mineralien existieren, werden sie für den technischen Einsatz künstlich mit einer definierten Stöchiometrie und Struktur hergestellt [1]. Ein typisches Beispiel ist Zeolith A mit gleichen Anteilen Silizium und Aluminium. Der Vorteil für die technische Anwendung ist die gut definierte anionische Käfigstruktur aus  $([\text{AlO}_2]_{12}[\text{SiO}_2]_{12})^{12-}$  Blöcken, wie in Abbildung 1 dargestellt.

Moleküle, wie zum Beispiel Wasser, die klein genug sind um in diese Porenstruktur einzudringen,

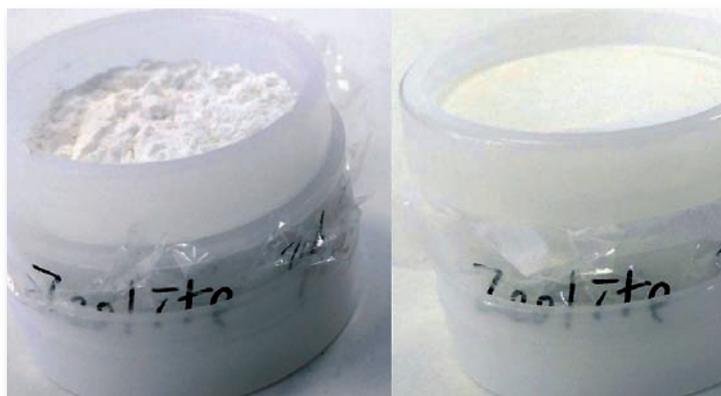


Abbildung 2: Für EDX-Messungen vorbereitetes Zeolith-Pulver. Links: offener Cup, rechts: verschlossener Cup für Vakuum-Messungen.

werden dort fest gebunden bis das Zeolith erhitzt wird. Die nutzbare Porengröße für den Einsatz als Molekularsieb liegt in der Größenordnung 0,3 - 0,5 nm und wird durch die gebundenen Kationen bestimmt, die abhängig von ihrem Atomradius, Ladung und Bindungsstärke einen Teil der Poren blockieren.

Für den Einsatz als Wasserenthärter kommen nur Natrium und Kalium als Kationen in Frage. Während der Wäsche werden sie durch Kalzium oder Magnesium aus dem Waschwasser ersetzt, die stärker an den Zeolithkäfig binden. Ohne  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$  bildet sich nun kein Kalk mehr. Um die bestmögliche Produktqualität für jede Zielanwendung zu garantieren, muss die elementare Zusammensetzung (Aluminium (Al), Silizium (Si), Natrium (Na) und weitere Elemente) der hergestellten Zeolithe überwacht werden.

### Einfache Probenpräparation

Eine übliche Methode für präzise Elementanalytik ist die optische Emissionsspektrometrie mit in-

duktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES oder kurz ICPE). Mineralische Proben, wie Zeolith, erfordern einen aufwendigen Aufschluss vor der Analyse. Das bedeutet den Einsatz von Vorbereitungszeit und Chemikalien, unter anderem Flußsäure.

Eine schnelle Alternative für das Routinelabor ist energie-dispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie (EDX), etwa durch das EDX-8000P, ein System, das mit der so genannten harten Röntgenstrahlung von 15 - 50 keV Proben durchdringt. Hierbei wird das Zeolith-Pulver zur Messung ohne Vorbehandlung in spezielle Probenbehälter (Cups) gefüllt. Ein Aufschluss ist nicht notwendig und die Messzeit liegt im Minutenbereich, einschließlich Probenvorbereitung.

Der Detektor des EDX-8000P ist optimiert für die Analyse leichter Elemente, wie Natrium, Aluminium und Silizium. Für diese Messung unter Vakuumbedingungen werden die Cups luftdurchlässig verschlossen. Damit wird verhindert, dass sie durch den plötzlichen Druckabfall platzen. ♦

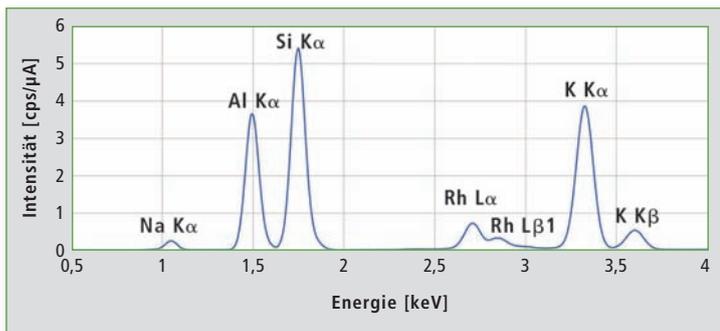


Abbildung 3: EDX-Spektrum von Zeolith A3 Probe 1, gemessen mit 15 kV Röntgenröhrenspannung (C-Sc Kanal), 100 s live time und Vakuum. Die Rhodium-Linien sind gestreute Strahlung von der Röntgenröhre.

**Schnelle Messungen**

Ein weiterer Vorteil des EDX-8000P für diese Anwendung ist, dass die Probenzusammensetzung ohne Einsatz von Standards durch Fundamentalparameter-Methoden (FP) bestimmt werden kann. Zwei solcher Fundamentalparameter sind die Ordnungszahl und Konzentration der detektierten Elemente. Diese werden als Ergebnis der gemessenen Intensitäten ausgegeben. Weitere Fundamentalparameter, wie Probengeometrie, Dichte oder festgelegte Konzentrationen werden entweder manuell hinzugefügt oder anhand typischer Streulichtmuster berechnet, um den Algorithmus zu unterstützen.

FP-Methoden werden für schnelle Prüfungen (screening) benutzt, und die Qualität hängt sehr stark davon ab, wie gut die Probe vom verwendeten Modell beschrieben wird. Für eine bessere Quantifizierung der Elemente werden Kalibrationskurven herangezogen. Hier wurden vier Proben von Zeolith 3A mit unterschiedlichem Verhältnis von Natrium zu Kalium untersucht. Dazu wurde jeweils eine FP-Methode und eine quantitative Methode benutzt, die anhand von ICPE-Ergebnissen kalibriert wurde.

Abbildung 3 zeigt ein typisches EDX-Spektrum des synthetischen Zeoliths nach 100 Sekunden Mess-

zeit. Alle detektierten Maxima im gezeigten Messbereich wurden mittels FP-Analyse ausgewertet. Die Rhodium-Linien sind Untergrundstrahlung von der Röntgenquelle und werden daher nicht für die quantitative Analyse benutzt.

Tabelle 1 vergleicht die ICPE-Ergebnisse des Herstellers mit den qualitativen und quantitativen EDX-Ergebnissen der gleichen Zeolith 3A-Proben. Die FP-Ergebnisse für Aluminium und Silizium sind in guter Übereinstimmung mit den ICPE-Ergebnissen. Natrium und Kalium weichen hingegen stärker ab. Mit der kalibrierten EDX-Methode wird nur noch eine geringe Abweichung für alle Elemente beobachtet.

Für die Kalibration der EDX-Methode wurden die ICPE-Ergebnisse dieser Proben als Standards benutzt. Die Kalibrationskurven sind in Abbildung 4 gezeigt. Auf den ersten Blick scheint die Quantifizierung von Aluminium und Silizium anhand dieser Kurven schlechter zu sein als mittels FP-Methode. Der Grund ist, dass alle Proben nahezu identische Konzentrationen dieser beiden Elemente enthalten und sich somit nicht stark genug für die lineare Kalibration unterscheiden.

**Matrixkorrektur**

Ein wichtiger Rohstoff für Zeolith ist das Aluminiumerz Bauxit. Um den Herstellungsprozess im Rahmen der optimalen Parameter zu fahren, muss der Gehalt an Aluminium- und begleitenden Oxiden im Rohmaterial überwacht werden. Die analytischen Methoden für künstliches Zeolith sind schnell für den Naturstoff Bauxit adaptiert. Bei der Anwendung muss beachtet werden, dass Begleitstoffe die gemessene Intensität der Aluminium-Linien beeinflussen können.

Um den Effekt verschiedener Matrixkorrekturfunktionen zu demonstrieren, sind in Tabelle 2 die Ergebnisse für fünf Bauxit-Proben aufgelistet, die mit verschiedenen Methoden gemessen wurden. Die gleichen Proben wurden als Standards benutzt. Das störende Element für die Aluminium-Intensitäten ist in

diesem Beispiel Eisen. Bei Proben mit gleichem Aluminiumgehalt korreliert die unterschiedliche Intensität der Aluminium-Linien mit dem unterschiedlichen Eisengehalt.

Um die Matrixkorrektur zu testen, wurde die De Jongh (dj)-Methode [2] mit einem störenden Element zur Berechnung des Korrekturfaktors benutzt. Jedes Begleitelement wurde einzeln für die jeweilige Korrektur der Aluminium-Konzentration verwendet, die aus den gleichen Rohdaten jeweils neu mit jeder Korrekturmethode berechnet wurde. Tabelle 3 zeigt die Koeffizienten und die gemittelte Abweichung zu den ICPE-Ergebnissen für jedes Korrektur-Element. Wie erwartet, führt die Korrektur durch Eisen zu den besten Ergebnissen. Allerdings sind die Ergebnisse auch dann noch gut, wenn Eisen in der Korrekturformel durch Titan ersetzt wird.

Um die gemittelte Abweichung in Tabelle 3 zu berechnen, wurde die relative Abweichung für jedes EDX-Ergebnis von dem ICPE-Ergebnis der jeweiligen Probe bestimmt (siehe Formel 1).

Aus diesen Abweichungen für jede Probe wurde der Mittelwert für jede Methode berechnet (siehe Formel 2).

Wenn das störende Element schwierig zu bestimmen ist, kann es ein guter Ausgangspunkt sein, auf diese Weise verschiedene mögliche Korrekturen zu testen und die Methode mit der geringsten Abweichung zu bekannten Werten zu finden. Generell sollte der Koeffizient möglichst klein sein ( $\pm 0,001$ ), um Überkompensation zu vermeiden.

**Fazit**

Das EDX-8000P ist das ideale Instrument zur schnellen Qualitätskontrolle. Die Fundamentalparameter-Methode kann durch die Eingabe zusätzlicher Daten (zum Beispiel von Glühverlustmessungen) verbessert werden, um unbekannte Proben ohne Kalibration zu messen. Durch Matrixkorrekturfunktionen ist es möglich, auch kompliziertere Mineralien verläss-

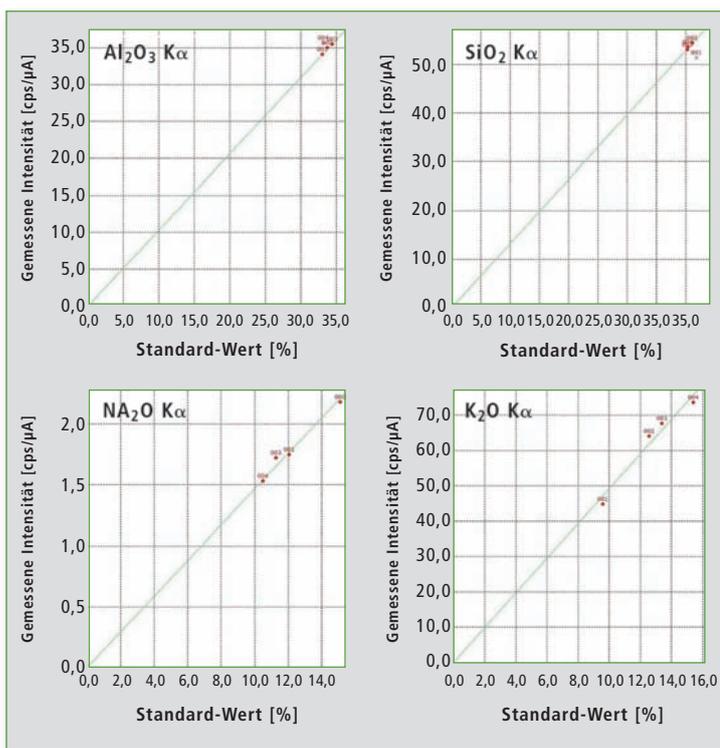


Abbildung 4: Kalibrationskurven für die EDX-Methode aus Tabelle 1

Konzentration in Gewichts-%												
Probe	Zeolith 3A Probe 1			Zeolith 3A Probe 2			Zeolith 3A Probe 3			Zeolith 3A Probe 4		
Methode	ICPE	FP	Kal.									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,06	33,34	34,05	33,77	32,32	34,00	34,67	32,49	34,38	33,18	32,33	34,68
SiO <sub>2</sub>	41,90	40,78	40,24	41,90	40,70	41,20	40,34	39,57	40,33	40,44	39,55	40,71
Na <sub>2</sub> O	15,09	13,86	15,38	12,05	10,85	11,89	11,27	10,81	11,69	10,50	9,67	10,36
K <sub>2</sub> O	9,59	11,98	9,68	12,57	16,02	13,04	13,39	17,03	13,72	15,42	18,29	14,86

Tabelle 1: Vergleich der Ergebnisse für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O für verschiedene Zeolith-Proben und Methoden. Alle Elemente werden als Oxide ausgewertet, um die mineralische Probe möglichst gut zu beschreiben.

Konzentration von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gewichts-%					
	Baux 1	Baux 2	Baux 3	Baux 4	Baux 5
ICPE	78,25	59,58	60,77	62,63	66,78
FP	84,02	68,75	67,34	68,69	67,63
Kal. (ohne Korrr.)	74,22	59,90	65,03	67,08	63,71
Kal. (Si Korrr.)	75,49	57,60	64,66	67,09	63,64
Kal. (Ca Korrr.)	77,45	58,85	65,33	39,84	59,80
Kal. (Ti Korrr.)	77,43	56,43	60,44	61,29	61,16
Kal. (Fe Korrr.)	77,14	61,29	61,40	65,13	61,49

Tabelle 2: Aluminiumgehalt in fünf verschiedenen Bauxit-Proben, ermittelt mit verschiedenen Methoden. Die verschiedenen kalibrierten EDX-Methoden unterscheiden sich nur in dem Element, das zur dj-Matrixkorrektur herangezogen wird.

lich zu analysieren. Auf diese Weise trägt die EDX-Methode mit ihrer harten Röntgenstrahlung dazu bei, auch Anwendungen wie Wasserenthärtung umzusetzen.

#### Danksagung

Wir danken unseren Kollegen im Shimadzu-Büro in Sarajewo für ihre Unterstützung und die zur Verfügung gestellten Proben.

#### Literatur

- [1] Zeolithe – Eigenschaften und technische Anwendungen, Lothar Puppe, Chemie in unserer Zeit 1986, <https://doi.org/10.1002/ciuz.19860200404>
- [2] X-ray fluorescence analysis applying theoretical matrix corrections. Stainless steel, Willy K. De Jongh, X-Ray Spectrometry 1973, <https://doi.org/10.1002/xrs.1300020404>

$$Abw(Baux1, FE) = \frac{EDX(Baux1, FE) - ICPE(Baux1)}{ICPE(Baux1)} \cdot 100\%$$

Formel 1: Probenabweichung

$$Abw(FE) = \frac{Abw(Baux1, FE) + Abw(Baux2, FE) + \dots}{5}$$

Formel 2: Mittelwertberechnung

Matrix Korrektur für Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Element	Koeff.	Mittlere Abweichung
Ohne	Ohne	4,80 %
Si	-0,003	4,94 %
Ca	-0,054	15,63 %
Ti	0,137	3,71 %
Fe	-0,007	3,54 %

Tabelle 3: Korrektur-Elemente mit den jeweiligen Koeffizienten für die dj-Matrixkorrektur aus Tabelle 2 und den entsprechenden gemittelten Abweichungen für die jeweilige Korrekturmethode

## Automotive

# Delivering confidence

full range of analytical and testing solutions



Besuchen Sie Shimadzu:

automotive  
**testing expo 2019**  
europe

21.-23. Mai 2019

Stuttgart

Stand 8530





# Aufreinigung leicht gemacht

## Präparative Aufreinigung von Ibuprofen und seinen chemisch verwandten Substanzen mit der Prominence UFPLC

**P**harmazeutische Unternehmen entwickeln chemische Verbindungen, die zunehmend komplexer werden – Medikamente mit zahlreichen funktionellen Gruppen in einem einzigen Molekül, Polymerverbindungen, Biopharmazeutika wie Peptide, Proteine und viele andere, die insbesondere zur Serienproduktion aufgereinigt werden müssen. Aufsichtsbehörden drängen zudem auf strengere Reinheitsanforderungen bei pharmazeutischen Produkten, ganz besonders bei Arzneiwirkstoffen. Zusätzlich zu dem Standardverfahren der Kristallisation besteht ein akuter Bedarf an alternativen Werkzeugen, um der steigenden Zahl von Aufreinigungsproblemen entgegenzutreten.

Gegenwärtig ist die präparative HPLC die leistungsstärkste und vielseitigste Technik für Reinigungsaufgaben in der pharmazeutischen Industrie. Ein Prominence Ultra Fast Preparative and Purification Liquid Chromatograph (UFPLC) ermöglicht eine erhebliche Arbeitersparnis bei der präparativen Reinigung. Das geschieht durch Automatisierung nicht nur der Fraktionierung der Zielverbindung, sondern auch der gekoppelten Konzentrierungs-, Reinigungs- und Rückgewinnungsprozesse. Dieser Artikel stellt ein Beispiel für die präparative Aufreinigung einer Mischprobe des Pharmawirkstoffs Ibuprofen und seiner Analoga mit Hilfe einer UFPLC von Shimadzu vor (Abbildung 1) [1].

### Die präparative Aufreinigung mit einem UFPLC-System

Mit einer Kombination aus präparativer LC und Trap-Säulen führt das UFPLC-System bezogen auf die präparative Isolation der Zielsubstanzen automatisch die verschiedenen Prozesse durch:

1. Abtrennung der Zielsubstanzen aus komplexen Proben mit Hilfe der präparativen LC und Einbringen in Trap-Säulen
2. Austausch des Lösungsmittels in den Trap-Säulen gegen ultra-reines Wasser
3. Eluierung der Zielsubstanzen von den Trap-Säulen mit organischem Lösungsmittel.

Einen Überblick über die entsprechenden Prozesse gibt Abbildung 2.

Das System integriert einen präparativen Flüssigchromatographen und eine präparative LC mit einer Fraktionsammlung für bis zu fünf Verbindungen von Interesse. Es wird über eine spezielle Walk-Up-Software gesteuert, die den Arbeitsablauf speziell für Nicht-Experten vereinfacht. Mit ihr lassen sich die Bedingungen der chromatographischen Trennung und der Isolation von Zielsubstanzen einfach festlegen. In weniger als 90 Minuten können hochreine Verbindungen 'getrappt', eluiert und gesammelt werden. Für Anwendungen, die eine Isolierung gering konzentrierter Zielverbindungen beinhaltet, wird einfach eine wiederholte Injektion und Sammlung auf derselben Säule

durchgeführt, um die auf der Säule angereicherte Substanzmenge vor der Eluierung zu erhöhen.

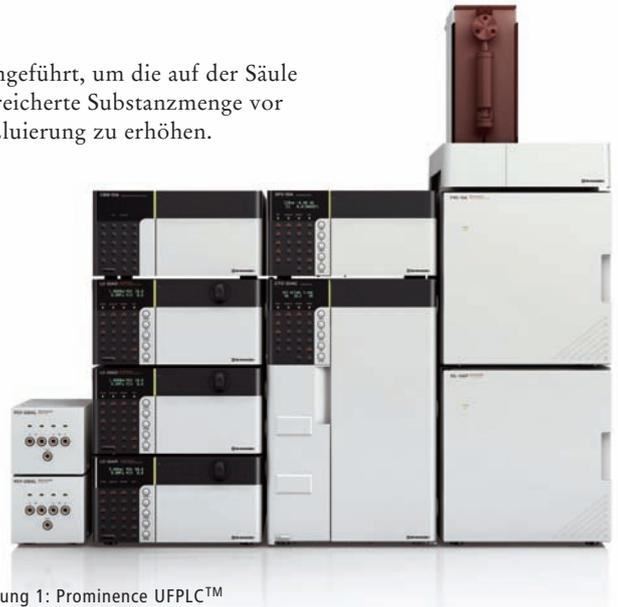


Abbildung 1: Prominence UFPLC™

### Hochreine Verbindungen wahlweise als freie Basen wiedergewonnen

Eine Prominence UFPLC beseitigt einige der Probleme, die mit der konventionellen präparativen LC einhergehen, insbesondere die geringe Reinheit der gesammelten Verbindungen aufgrund von Zusätzen in der mobilen Phase, die zu Verunreinigungen in der endgültig erfassten Fraktion werden und eine Pulverisierung behindern. Die Trap-Säule „Shim-pack C2P-H“ von Shimadzu hält Zielverbindungen stark zurück, was erlaubt, unerwünschte organische Lösungsmittel, Wasser und Zusatzstoffe auszuspülen. Eine Säulenspülung mit einer wässrigen Ammoniaklösung ermöglicht zusätzlich, die Zielverbindungen als freie Basen wiederzugewinnen, die sich im Allgemeinen einfacher pulverisieren lassen. In der Regel sind die Ergebnisse von besserer Qualität und können für Wirkstoffscreening und pharmakokinetische Untersuchungen eingesetzt werden. Alle eluierten Verbindungen werden zuletzt in einem hochflüchtigen organischen Lösungsmittel aufgenommen, was die Trocknungsdauer der Fraktion um bis zu 90 % senkt verglichen mit konventionellen LC-Fractionen.

### Präparative Reinigung von Ibuprofen und seinen Analoga

Ibuprofen ist ein nichtsteroidaler entzündungshemmender Wirkstoff (nonsteroidal anti-inflammatory drug = NSAID), der in fiebersenkenden Medikamenten und Analgetika eingesetzt wird. Die United States Pharmacopeia (USP) bietet Analysemethoden für Ibuprofen und sein Analog 4-Isobutylacetophenon unter Verwendung von Valerophenon als internen Standard an [2] (Abbildung 3). Dieser Artikel beschreibt die präparative Aufreinigung der drei Komponenten mit Hilfe des UFPLC-Systems von Shimadzu. Die Bedingungen von präparativer LC und Reinigung sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Abbildung 4 zeigt das präparative LC-Chromatogramm der Mischlösung von Ibuprofen und verwandten Verbindungen. Zur Herstellung der Probe wurden die drei Zielsubstanzen in einer Konzentration von 5 mg/l in mobiler Phase gelöst.

### Reinheitsprüfung von Ibuprofen und seinen Analoga

Die per UFPLC gesammelten Ibuprofen-, Valerophenon- und



Abbildung 2: Prominence UFPLC™-Fraktionierungs-, Konzentrierungs-, Reinigungs- und Eluierungsarbeitsablauf

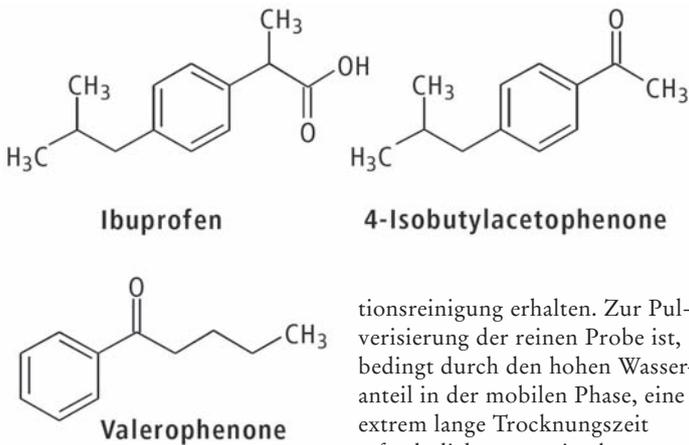


Abbildung 3: Chemische Strukturen von Ibuprofen und verwandten Verbindungen

4-Isobutylacetophenon-Fraktionen wurden mit der Standard-HPLC analysiert, um die Reinheit der Verbindungen zu prüfen. Tabelle 2 zeigt die Analysebedingungen und Abbildung 5 die für jede Fraktion erhaltenen Chromatogramme. Die Reinheit der in jeder Fraktion enthaltenen Zielsubstanzen, bestimmt über die Flächennormierung bei UV 230 nm, sind in Tabelle 3 aufgelistet.

**Fazit**

Mit einem Prominence UFPLC (Ultra-Fast Preparative and Purification Liquid Chromatograph) wurde gezeigt, dass eine schnelle Rückgewinnung von hochreinen Zielsubstanzen über einen einfachen automatisierten Arbeitsablauf möglich ist. Einzelsubstanzen lassen sich in hoher Reinheit durch präparative Trennungen und Frak-

tionsreinigung erhalten. Zur Pulverisierung der reinen Probe ist, bedingt durch den hohen Wasseranteil in der mobilen Phase, eine extrem lange Trocknungszeit erforderlich, wenn eine konventionelle präparative Umkehrphasen-LC gewählt wird. Darüber hinaus kann in den Fällen, in denen eine nicht-flüchtige Pufferlösung verwendet wird, das Salz nach der Trocknung ausfallen. Bei der präparativen Reinigung mit der UFPLC ist es möglich, das im Trennprozess eingesetzte, nicht-flüchtige Salz zu entfernen, da die Entsalzung in den Trap-Säulen stattfindet. Die Trocknungsdauer ist beträchtlich reduziert, da zur Probenrückgewinnung von den Trap-Säulen organische Lösungsmittel eingesetzt werden. Dies trägt wesentlich dazu bei, die Effizienz jeder Anwendung zu verbessern, für die eine präparative Aufreinigung benötigt wird.

**Literatur**

- [1] N. Kosuke, Shimadzu Application News No. L526, Preparative Purification of Ibuprofen and Its Related Substances by Prominence UFPLC
- [2] USP Monograph for Ibuprofen

Bedingungen der präparativen LC	
Säule	Shim-pack™ VP-ODS (250 × 10 mm, 5 µm)
Mobile Phase	A: 1 % (wt/v) Chloressigsäure (pH 3,0) B: Acetonitril A/B = 2/3 (v/v)
Flussrate	9,0 ml/min
Säulen-Temperatur	Umgebungstemperatur
Injektions-Volumen	100 µl
Detektion	UV 230 nm
Spül-Bedingungen	
Säule	Shim-pack™ C2P-H (30 × 20 mm, 25 µm)
Lösungsmittel	A: 2 % (v/v) Acetonitril aq. sol., B: Wasser
Zeit-Programm	A: 15 ml/min (0 - 2 min) → A: 8 ml/min (2,01 - 4 min) → B: 8 ml/min (4,01 - 8 min)
Elutionsbedingungen	
Eluent	Acetonitril
Flussrate	4,5 ml/min
Detektion	UV 230 nm

Tabelle 1: Bedingungen der präparativen LC-Trennung und der Reinigung durch das UFPLC-System

Bedingungen der analytischen LC	
Säule	Shim-pack™ VP-ODS (250 × 4,6 mm, 5 µm)
Mobile Phase	A: 1 % (wt/v) Chloressigsäure (pH 3,0) B: Acetonitril A/B = 2/3 (v/v)
Flussrate	2,0 ml/min
Säulen-Temperatur	30 °C
Injektions-Volumen	10 µl
Detektion	UV 230 nm

Tabelle 2: Analysebedingungen der HPLC-Trennung von gereinigten Fraktionen

Verbindungen	Fläche %
Ibuprofen	99,2
Valerophenon	99,6
4-Isobutylacetophenon	99,8

Tabelle 3: Reinheitsgrade der in gesammelten Fraktionen enthaltenen Zielsubstanzen (Flächenprozent, UV 230 nm)

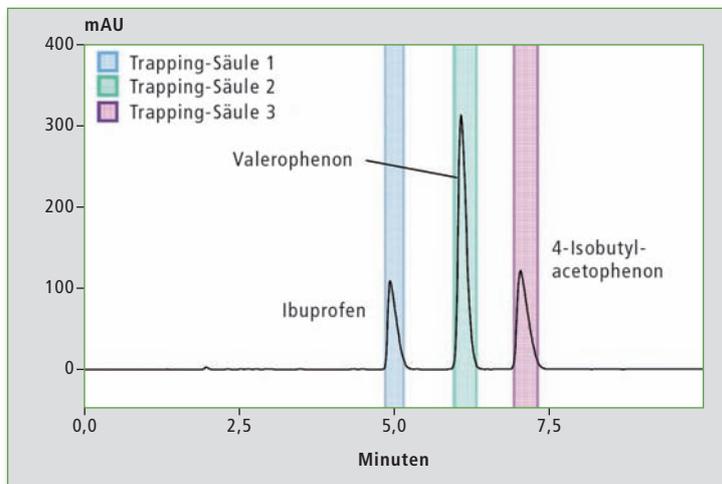


Abbildung 4: Präparatives LC-Chromatogramm von Ibuprofen und seinen Analoga (UFPLC)

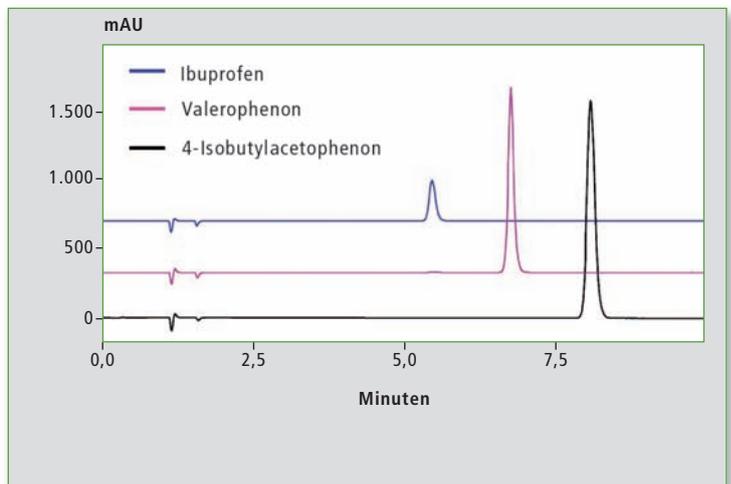


Abbildung 5: HPLC-Analyse von Ibuprofen und verwandten Verbindungen in den durch UFPLC erhaltenen Fraktionen



# Eine neue Antidopingmethode für den Reitsport

## Einsatz eines LCMS-8050 zur Quantifizierung von Capsaicin und Dihydrocapsaicin in Pferdeserum



Mitglieder des Forschungsteams

Für Polizei, Staatsanwaltschaft und Gerichte analysiert das toxikologische Forschungsinstitut im polnischen Breslau regelmäßig biologische Proben und Beweismaterial. Die Forschung umfasst zielgerichtete sowie Screening-Analysen auf Arzneimittel, Suchtmittel, neue psychoaktive Verbindungen, Alkohole, flüchtige Stoffe, Anabolika und vieles mehr. Das Institut arbeitet auch an der Entwicklung neuer Analysemethoden, um spezifische Kundenbedürfnisse aus Wissenschaft, Industrie, Veterinär- und Humanmedizin zu bedienen.

Die Arbeitsgruppe „Innere Medizin für Pferde“ (= Equine Internal Medicine Unit), Teil der Abteilung und Klinik „Innere Krankheiten von Pferden, Hunden und

Katzen“ (= Department of Internal Disease with Clinic for Horses, Dogs and Cats) umfasst ein Team von Wissenschaftlern, die sich auf klinische Arbeit, Lehre und Forschung rund um innere Erkrankungen von Pferden konzentrieren. Der derzeitige Forschungsschwerpunkt liegt auf Asthma, Stoffwechsel- wie endokrinen Erkrankungen sowie Nierenversagen bei Pferden. Die Einsatzmöglichkeiten innovativer Biomarker für die Diagnostik werden ebenfalls untersucht.

### Starke schmerzlindernde Eigenschaften von Capsicum-Schoten (Paprika-Schoten)

Die Alkaloide Capsaicin und Dihydrocapsaicin der Capsicum-Schoten werden in der Human-

wie Tiermedizin wegen ihrer starken schmerzlindernden Eigenschaften eingesetzt. Der lokalanästhetische Effekt besteht darin, die Nervenenden zu betäuben. Bei

Pferden werden sowohl capsaicin- als auch dihydrocapsaicinhaltige Gele oder Salben eingesetzt, etwa bei Lahmheit oder lokalen Gliederschmerzen. Aufgrund der starken schmerzlindernden Eigenschaften und des schnellen Wirkungseintritts wurde Capsaicin von der Internationalen Reiterlichen Vereinigung auf die Liste verbotener Substanzen gesetzt.

Y. You et al. [1] setzten 2013 ein UHPLC-MS-MS-System erfolgreich ein, um Capsaicin in Plasma-proben nachzuweisen. Die beschriebene Methode ist als schnell, selektiv, empfindlich, reproduzierbar, zuverlässig und vollständig validiert.

Das Forschungsziel der hier vorgelegten Publikation [2] bestand darin, die Zeitgrenze zu bestimmen wie lange Capsaicin und Dihydrocapsaicin detektierbar sind nach einem Langzeiteinsatz eines Capsaicin-enthaltenden Gels bei Pferden. Von besonderem Interesse war herauszufinden, wann Pferde nach einer längeren Anwendung von Capsaicin-Salbe oder -Gel gemäß den Herstellerempfehlungen und unter Einhal-



Mitglieder des Forschungsteams

zung der Antidoping-Bestimmungen wieder an einem Wettkampf teilnehmen können.

**Probenaufbereitung**

Die Serumprobe (200 µl) wurde in ein 2 ml fassendes Polypropylen-Probengefäß überführt. 20 µl in Methanol gelöstes Phenacetin (100 ng/ml) wurden als interner Standard hinzugefügt. Eine Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Dichlormethan (1 ml) wurde fünf Minuten lang durchgeführt. Nach der Extraktion wurden die Proben bei 10.000 rpm für fünf Minuten zentrifugiert. Die organische Phase wurde in ein 2 ml Probengefäß überführt und bei 40 °C unter einem Stickstoff-Strom zur Trockene eingedampft. Der Extrakt wurde in 25 µl Methanol gelöst, in ein inertes Glasgefäß überführt und mittels eines UHPLC-QqQ-MS/MS analysiert.

**UHPLC-MS/MS-Analyse**

Die Analyse wurde mit einem Nexera X2 UHPLC-System gekoppelt an ein LCMS-8050 Triple-Quadrupol-Massenspektrometer mit Elektro-Spray-Ionisation (ESI positive) durchgeführt. Die Analyten wurden anschließend mittels Multiple Reaction Monitoring (MRM) quantifiziert. Die MRM-Übergänge lagen bei

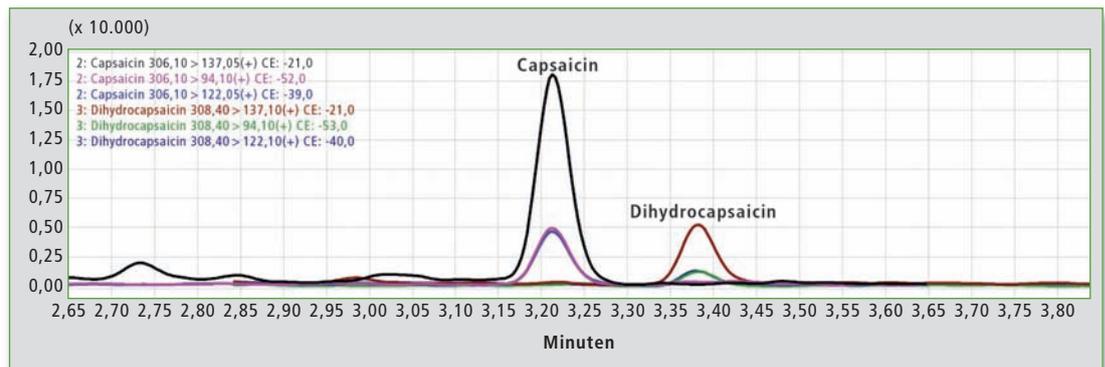


Abbildung 1: Multiple Reaction Monitoring (MRM) von Capsaicin und Dihydrocapsaicin in einer Konzentration von 1 pg/ml in reinem Pferdeserum

m/z 180,30 → 110,05; 180,30 → 93,10; 180,30 → 65,05 für Phenacetin, m/z 306,10 → 137,05; 306,10 → 94,10; 306,10 → 122,05 für Capsaicin und m/z 308,40 → 137,10; 308,40 → 94,10; 308,40 → 122,10 für Dihydrocapsaicin. Die Analyten wurden auf einer C<sub>18</sub> Säule (1,7 µm, 2,1 × 50 mm) bei 40 °C getrennt. Eine Mischung aus 10 mM Ammoniumformiat / 0,1 % Ameisensäure in Wasser (A) und 0,1 % Ameisensäure in Acetonitril (B) wurde als mobile Phase verwendet. Das Injektionsvolumen betrug 1 µl.

**Ergebnisse**

Die Quantifizierungsgrenzen der Analyse lagen bei 0,5 pg/ml für Capsaicin und 1 pg/ml für Dihydro-

drocapsaicin. Abbildung 1 zeigt das Chromatogramm des aufgearbeiteten Pferdeserums mit Capsaicin (1 pg/ml) und Dihydrocapsaicin (1 pg/ml).

Hinsichtlich Capsaicin- und Dihydrocapsaicin-Konzentrationen in Pferdeplasma [1] hat die Forschung von Y. You et al. von 2013 belegt, dass nach Auftragen einer 0,025 % Capsaicin-enthaltenen Paste sowohl Capsaicin als auch Dihydrocapsaicin im Plasma nachgewiesen werden konnten – nach zwei Stunden in einer Konzentration von nahezu 242 bzw. 155 pg/ml, nach 24 Stunden aber mit einer Konzentrationsabnahme auf ca. 5 bzw. 3 pg/ml. Bei einer Nachweisgrenze (LOQ) von 0,5 pg/ml bzw. 1 pg/ml, konnte mit dieser Methode Capsaicin noch 24 Stunden nach Anwendung von Gelen effektiv nachgewiesen werden.

Eine sehr gute Linearität wurde im Konzentrationsbereich von 0,5 bis 1.000 pg/ml (Capsaicin) und 1 bis 1.000 pg/ml (Dihydrocapsaicin) erreicht. Kalibrierkurven und lineare Regressionskoeffizienten sind aus Abbildung 2 ersichtlich.

**Reale Probenanalyse**

Die beschriebene Methode kam für den Nachweis von Capsaicin und Dihydrocapsaicin in Pferdeserum nach lokaler Langzeitgabe erfolgreich zum Einsatz [2].

**Schlussfolgerungen**

Die unbestrittenen Vorteile der dargestellten Methode bestehen in ihrer Einfachheit, der hohen Emp-

findlichkeit und der schnellen Probenaufbereitung. Die Nachweismöglichkeit von Capsaicin und seinen Metaboliten in Konzentrationen von 0,5 pg/ml bzw. 1 pg/ml erlaubt, Doping im Pferdesport effektiv zu bekämpfen. Capsaicin besitzt noch mehr Anwendungsbereiche, daher lässt sich die beschriebene Methode nach geringfügigen Modifikationen für eine Bestimmung von Capsaicin und Dihydrocapsaicin in Chilischoten einsetzen, in Selbstverteidigungswaffen oder in biologischen Proben von Personen, die diesen Substanzen ausgesetzt waren.

**Autoren**

Paweł Szpot, Marcin Zawadzki, Marta Siczek, Agnieszka Zak, Natalia Siwinska, Malwina Słowikowska, Artur Niedzwiedz Arbeitsgruppe „Innere Medizin für Pferde“, Teil der Abteilung und Klinik „Innere Krankheiten von Pferden, Hunden und Katzen, Breslau, Polen

**Literatur**

1. Y. You, C. E. Uboh, L. R. Soma, F. Guan, D. Taylor, X. Li, Y. Liu, J. Chen: Validated UHPLC-MS-MS Method for Rapid Analysis of Capsaicin and Dihydrocapsaicin in Equine Plasma for Doping Control, Journal of Analytical Toxicology (2013) 37(2) 122-132. DOI 10.1093/jat/bks098.
2. A. Zak, N. Siwinska, M. Slowikowska, H. Borowicz, P. Szpot, M. Zawadzki and A. Niedzwiedz: The detection of capsaicin and dihydrocapsaicin in horse serum following long-term local administration BMC Veterinary Research (2018) 14:193. DOI 10.1186/s12917-018-1518-9

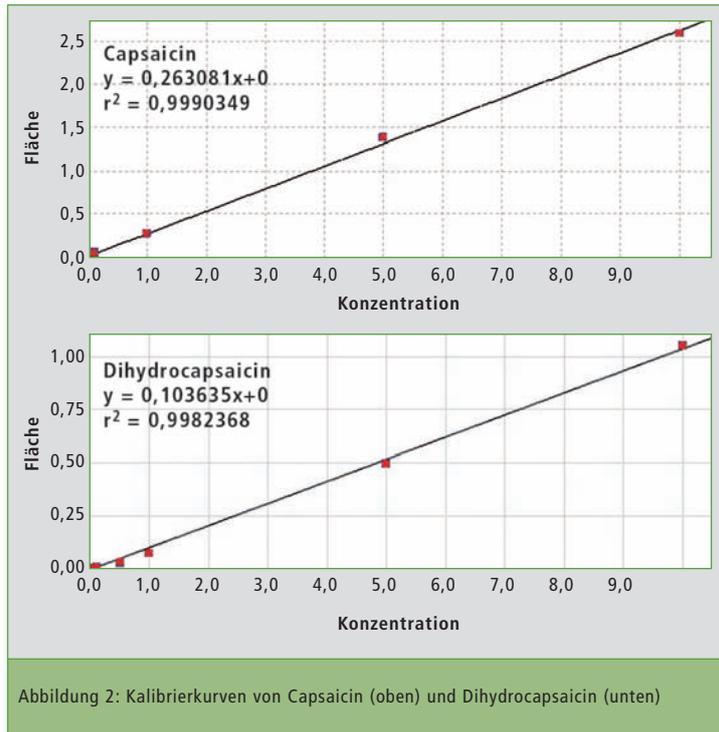


Abbildung 2: Kalibrierkurven von Capsaicin (oben) und Dihydrocapsaicin (unten)



GCMS-TQ8050 NX

# Kostengünstiger bei vereinfachter Handhabung

## Analyse von Dioxinen in Nahrungs- und Futtermitteln mit GC-MS/MS

**P**ersistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants = POP) sind schwerflüchtig und lassen sich weltweit nachweisen, selbst in abgelegenen Gebieten. Sie reichern sich in biologischem Material an – mit negativen Auswirkungen auf Umwelt und menschliche Gesundheit. In unterschiedlichem Ausmaß widerstehen diese organischen Verbindungen einem photolytischen, biologischen und chemischen Abbau.

POPs in Nahrungs- und Futtermitteln lassen sich mit unterschiedlichen Techniken analysieren. Verglichen mit anderen POPs sind Dioxine besonders toxisch, so dass eine quantitative Analyse bis herab zu niedrigen Konzentrationen erforderlich ist. Bisher wurde die Dioxin-Analyse mit Hilfe der hochauflösenden GC-HRMS durchgeführt, die eine äußerst genaue Quantifizierung liefert. Eine Triple-Quadrupol-GC-MS/MS ist jedoch kostengünstiger und einfacher zu handhaben als die GC-HRMS, so dass ihr Einsatz verstärkt erforscht wird.

In den letzten Jahren hat sich die quantitative Genauigkeit der GC-MS/MS deutlich verbessert, wodurch diese Analysetechnik in der EU (EU589/2014, 644/2017)

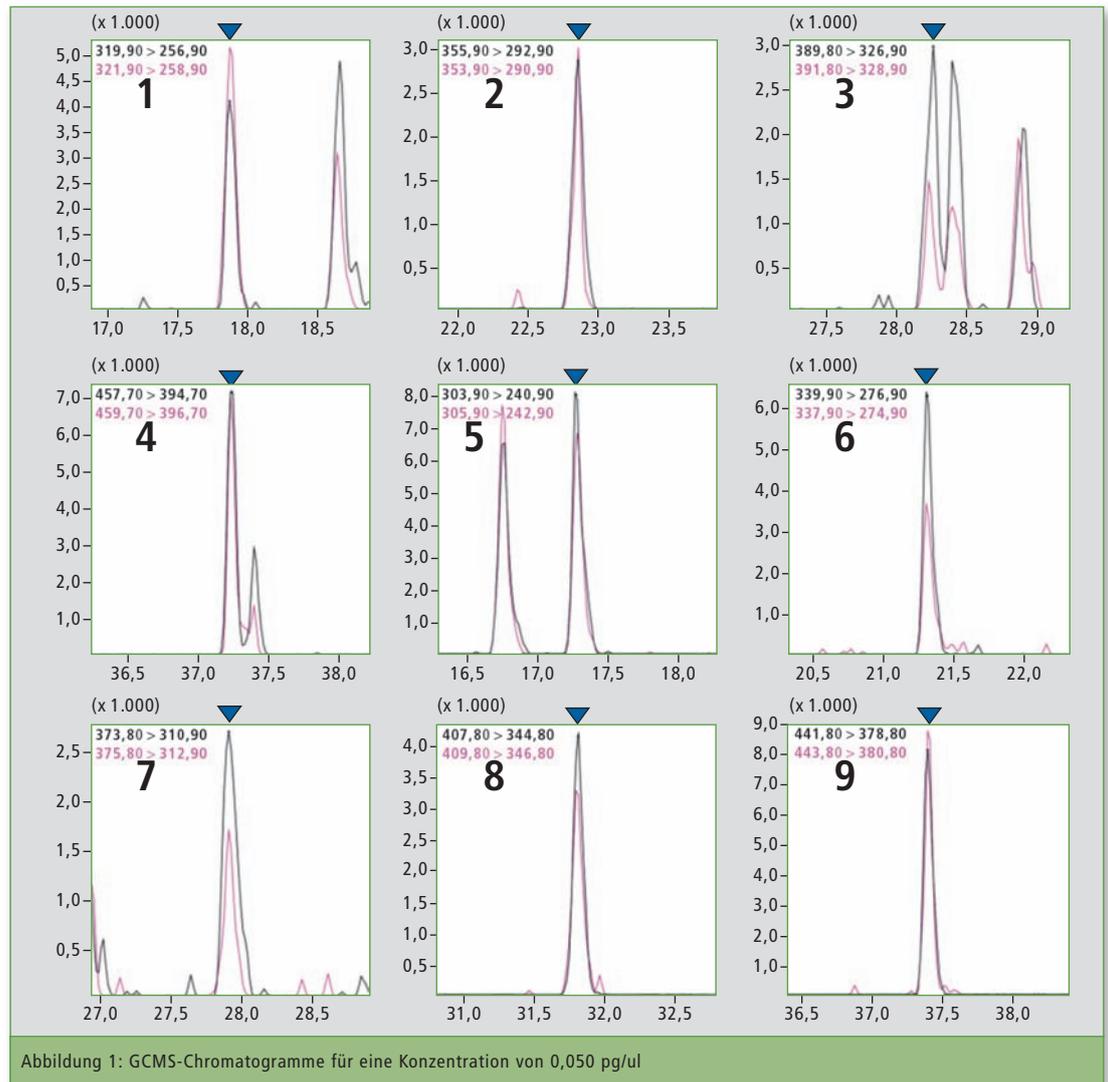


Abbildung 1: GCMS-Chromatogramme für eine Konzentration von 0,050 pg/ul

offiziell anerkannt wurde. Soll aber von der GC-HRMS zur GC-MS/MS gewechselt werden, ist es notwendig, die spezifischen quantitativen Fähigkeiten beider Verfahren zu vergleichen.

Das Triple-Quadrupol-Massenspektrometer GCMS-TQ8050 NX von Shimadzu verwendet einen hochempfindlichen Detektor, der Konzentrationen im Femto-gramm-Bereich nachweist; das macht ihn für eine Analyse von Dioxinen in Nahrungs- und Futtermitteln geeignet. Darüber hinaus besteht das „GC-MS/MS Method Package for Dioxins in Foods“ aus geprüften Methodendateien – mit optimalen Voraussetzungen für die Analyse von Dioxinen und einem Werkzeug zur Report-Erstellung, um die Aspekte gemäß EU-Vorschriften zu dokumentieren.

Für diesen Artikel wurden Dioxine (nur polychloriertes Dibenzop-dioxin [PCDD] und polychloriertes Dibenzofuran [PCDF]) in 44 Verbindungen und 200 Proben von Nahrungs- und Futtermitteln mit Hilfe eines GCMS-TQ8050 NX in Kombination mit dem Methodenpaket analysiert. Darüber hinaus wurden die Analyseergebnisse von GC-MS/MS und GC-HRMS verglichen, um die quantitativen Möglichkeiten bei-der Techniken zu beurteilen.

**Methodendateien für die Analyse von Dioxinen**

Die Merkmale des „EU Regulation Compliant GC-MS/MS Method Package for Dioxins in Foods“ sind:

- Geprüfte Methodendateien für optimale Voraussetzungen hinsichtlich der Analyse von Dioxinen.
- Retentionszeiten und Zeitprogramme lassen sich automatisch einstellen, selbst dann wenn sich Retentionszeiten der gemessenen Verbindung ändern, etwa bei Wartungsarbeiten an der Säulenspitze.
- Ein Werkzeug zur Report-Erstellung ist diesem Produkt beigefügt. Es kann automatisch

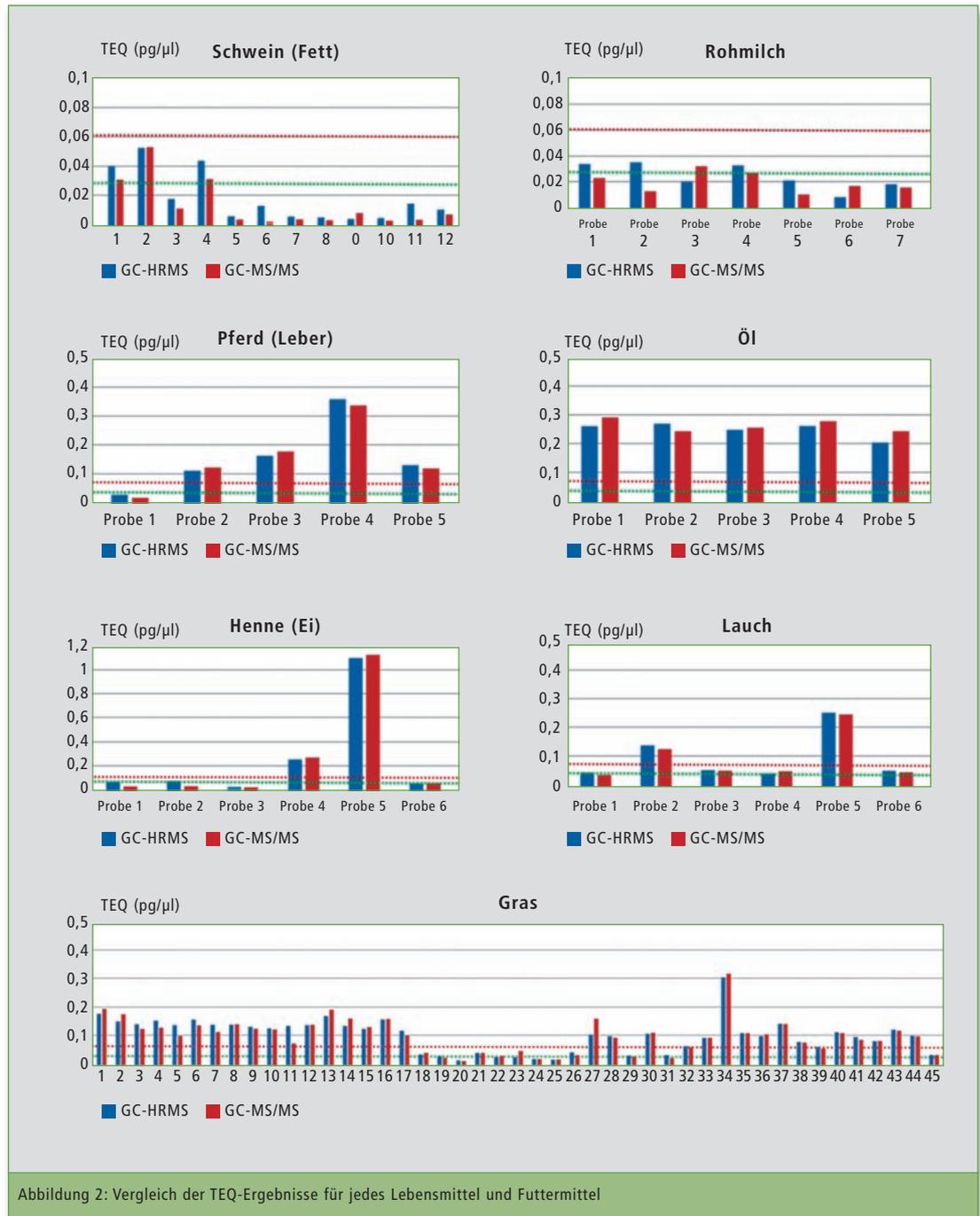


Abbildung 2: Vergleich der TEQ-Ergebnisse für jedes Lebensmittel und Futtermittel

Reports verfassen, die die Aspekte gemäß EU-Vorschriften dokumentieren.

**Experiment**

Für die diversen Nahrungsmittelproben wurde eine Vorbehandlung mit Hilfe von automatischen Probenvorbereitungseinheiten (Extraktion: SpeedExtractor [BUCHI]; Reinigung: GO-xHT [Miura Co., Ltd.]) durchgeführt. Als Lösungsmittel für die Proben wurden 10 µl Nonan verwendet. Eine Mischung aus DF-ST und

DF-LCS von Wellington Laboratories wurde als Standard eingesetzt. Als Analysebedingungen für die GC-MS/MS, wurden die geprüften Bedingungen des Methodenpakets angewendet. Die Analysebedingungen sind in Tabelle 1 (Seite 18) im Detail dargestellt.

**Analyseergebnisse für die Standards**

Bei der Analyse von Dioxinen in Nahrungsmitteln sind die Höchstwerte (Maximum Levels = ML) für jede Probe festgelegt. Für die

Nahrungs- und Futtermittelproben im Rahmen dieser Studie lagen die ML für Schweinefleisch und -fleisch mit 1 pg/g Fett am niedrigsten. Hinzu kommt, dass die benötigte Quantifizierungsgrenze (limit of quantitation = LOQ) für jede Verbindung in der Analyse vom ML der Proben abhängig ist sowie von der Vorbehandlungsmethode und dem TEF (toxic equivalence factor = toxischer Äquivalenzfaktor) jeder Substanz. Die Verbindungen 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin und

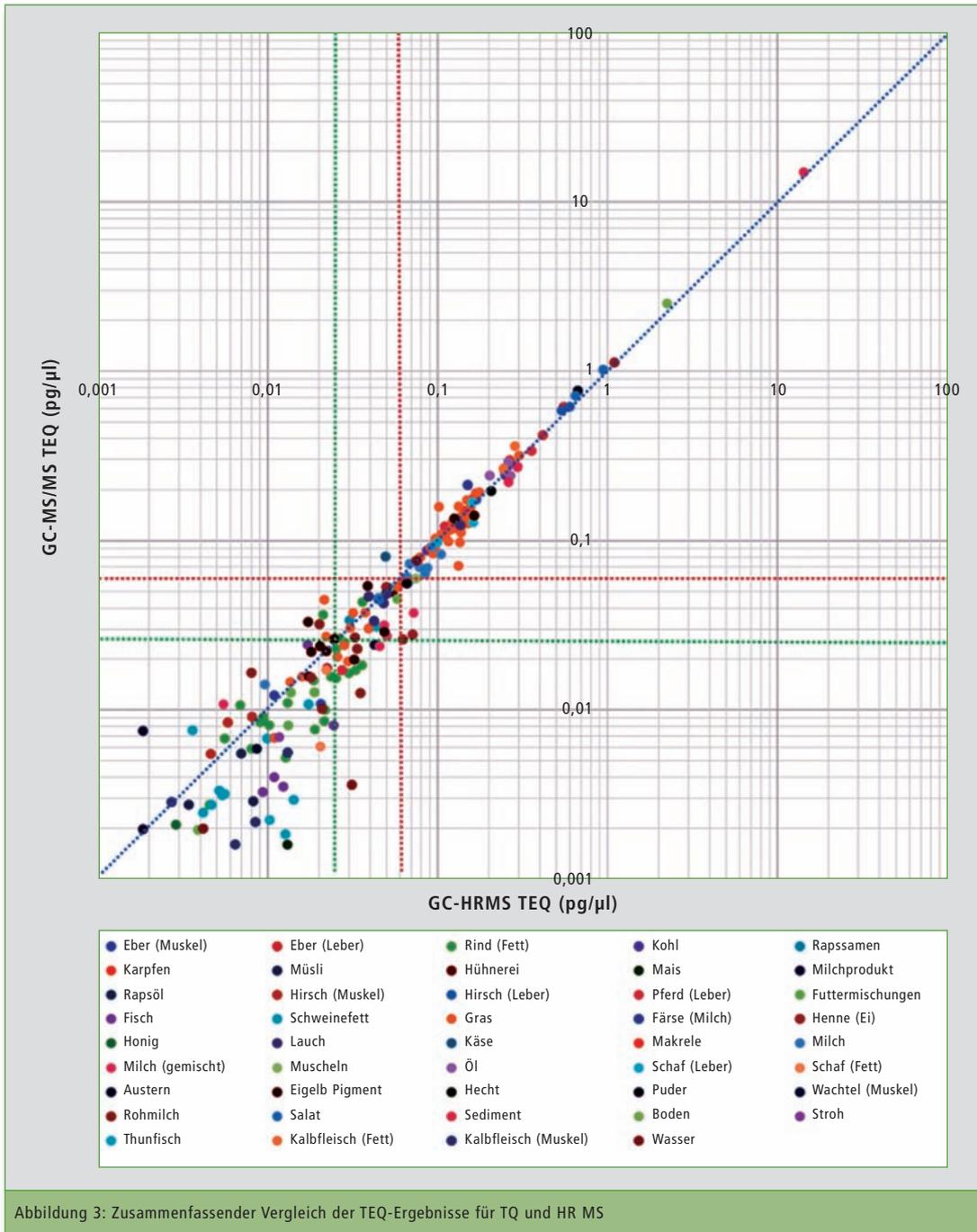


Abbildung 3: Zusammenfassender Vergleich der TEQ-Ergebnisse für TQ und HR MS

1,2,3,7,8-Pentachlordibenzo-p-dioxin haben den höchsten TEF (TEF = 1), was niedrigere LOQs als andere Verbindungen nach sich zieht. Die LOQ in dieser Studie betrug für beide Dioxine im Schweinefett und -fleisch 0,060 pg/ul bezogen auf die Konzentration im finalen Probenfläschchen.

**Signal-Rausch-Verhältnis (nachfolgend „Methode 1“)**

Die Konzentration eines Analyten im Probenextrakt, die ein Signal

des Messgerätes bei zwei unterschiedlichen Ionen mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von 3:1 für das weniger intensive Rohdatensignal erzeugt.

**Niedrigster Konzentrationswert in der Eichkurve (nachfolgend „Methode 2“)**

Der niedrigste Konzentrationswert in der Eichkurve, der eine akzeptable ( $\leq 30\%$ ) und gleichbleibende (wenigstens gemessen am Beginn und am Ende einer

analytischen Probenserie) Abweichung vom mittleren relativen Reaktionsfaktor liefert, der für alle Punkte der Eichkurve bei jeder Probenserie berechnet wird. In diesem Artikel wurde zur Bestätigung eine Bewertung mit Hilfe beider Kriterien durchgeführt.

Wie bereits erwähnt, ist es für 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin notwendig, den LOQ auf 0,060 pg/ul oder weniger festzulegen. Dementsprechend wurde der STD so eingestellt, dass die Konzentration jeder Substanz 0,050 pg/ul betrug (für Octachlordibenzo-p-dioxin und Octachlordibenzofuran 0,100 pg/ul). Anhand der Analyseergebnisse wurde offensichtlich, dass die Kriterien für Methode 1 für alle Substanzen erfüllt waren. Signal-Rausch-Verhältnisse für jede Verbindung zeigen Abbildung 1 und Tabelle 2.

Zusätzlich wurde mit Methode 2 eine Eichkurve auf Basis aller sechs verwendeten Konzentrationen (Level) aufgestellt – 0,025 pg/ul, 0,050 pg/ul, 0,100 pg/ul, 0,250 pg/ul, 0,500 pg/ul und 1 pg/ul. Für jede Substanz sind die Konzentrationen an jedem Punkt der Eichkurve (Level) in Tabelle 3 dargestellt. Für jede Verbindung wurde beim Vergleich von Level-1-RRF und Mittelwert-RRF gefunden, dass alle Verbindungen die Kriterien für Methode 2 erfüllten. Aus den weiter oben erwähnten Ergebnissen wurde deutlich, dass im LOQ-Bereich für alle Verbindungen die Kriterien erfüllt waren.

**Analyseergebnisse für die Untersuchungsproben**

Wie bereits ausgeführt, unterscheidet sich der Toxizitätsgrad für jede Dioxin-Verbindung. Der TEF, berechnet für jede Verbindung unter Zugrundelegung der Toxizität von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin als 1, wird als Stärkeindex verwendet. Die TEF-Werte sind für jede Substanz in Tabelle 3 aufgeführt. Die ML für Dioxine in Nahrungs- und Futtermitteln sind durch ihre toxischen Äquivalente festgelegt (TEQ).

Der TEQ wird durch Multiplikation der Konzentration jeder Substanz mit dem TEF und anschließender Ermittlung des Gesamt-TEQ für alle Verbindungen berechnet.

Für Nahrungsmittelproben zeigt Abbildung 2 einen Vergleich von TEQ-Werten aus GC-MS/MS und GC-HRMS. TEQ von 0,060 pg/ul (rote Linie) und von 0,025 pg/ul (grüne Linie) dienen als Indikatoren für die Proben.

### Fazit

Dioxine aus 44 Verbindungen und 200 Proben von Nahrungs- und Futtermitteln wurden mit einem GCMS-TQ8050 NX und dem „EU Regulation Compliant GC-MS/MS Method Package for Dioxins in Foods“ analysiert. Außerdem wurden die Analyseergebnisse von GC-MS/MS und GC-HRMS verglichen, um die quantitativen Möglichkeiten bei der Analyse auszuloten. Vor der Analyse wurde mit der GC-MS/MS ein STD gemessen, und es wurde bestätigt, dass die Kriterien am LOQ erfüllt waren.

Aus den oben erwähnten Erkenntnissen ist ersichtlich, dass die Analyse mit dem GCMS-TQ8050 NX und dem Methodenpaket ein quantitatives Potenzial bietet, das dem der GC-HRMS gleichwertig ist und zwar für Proben in dem für die Analyse benötigten Konzentrationsbereich. Allerdings können bei Konzentrationen unterhalb des benötigten Bereichs Unterschiede in der quantitativen Leistungsfähigkeit auftreten. Aus diesem Grund ist es notwendig, sich des Systemzustands zu vergewissern durch Bestätigung der quantitativen Leistungsfähigkeit am LOQ sowie durch die Bewertung, ob eine reduzierte Empfindlichkeit vorliegt.

System-Konfiguration		Analytische Bedingungen (GC)	
Vorbehandlungseinheit (Extraktion)	Speed Extractor (BUCHI)	Insert Liner	Topaz® Single-Schwanenhalsliner mit Wolle
Vorbehandlungseinheit (Reinigung)	GO-xHT (Miura Co., Ltd.)	Säule	SH-Rxi™-5SiI MS (60 m, 0,25 mm I.D., 0,25 µm), SHIMADZU
Autosampler	AOC-20i/S	Injektions-Modus	Splittless
GC-MS/MS	GCMS-TQ-8050 NX	Sampling Time	1,00 min
Software	GCMSsolution™ Ver. 4.45 SP1	Injektions-Temp.	280 °C
	LabSolutions Insight™ Ver. 3.2 SP1	Säulenofen-Temp.	150 °C (1 min) →(20 °C/min) → 220 °C →(2 °C/min) →260 °C (3 min) →(5 °C/min) →320 °C (3,5 min)
	GC-MS/MS Methodenpaket für Dioxine in Lebensmitteln		
Analytische Bedingungen (AOC-20i/s)		HP Injektion	450 kPa (1,5 min)
Anzahl Spülungen mit Lösungsmittel (Vorlauf)	3	Flusssteuerungsmodus	Linear Velocity (45,6 cm/sek)
Anzahl Spülungen mit Lösungsmittel (Nachlauf)	3	Spülfluss	20 ml/min
Anzahl Spülungen mit Probe	0	Trärgas	Helium
Waschvolumen	6 µl	Analytische Bedingungen (MS)	
Injektionsvolumen	2 µl	Ionenquellen-Temp.	230 °C
Viscosity Comp. Time	0.2 Sek.	Interface-Temp.	300 °C
		Detektorspannung	1,8 kV (absolut)

Tabelle 1: GC-MS/MS-Analysebedingungen

Nr. der Verbindung in Abbildung 1	Verbindung	S/N (berechnet)
1	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin	285
2	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxin	1.658
3	1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin	396
4	Octachlorodibenzo-p-dioxin	2.518
5	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran	2.117
6	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofuran	1.882
7	1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofuran	546
8	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofuran	1.784
9	Octachlorodibenzofuran	4.282

Tabelle 2: S/N-Ergebnisse für Standards gemäß Methode 1

Verbindung	TEF	Avg RRF	RRF (lvl 1)	RRF Dev (%) lvl 1
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin	1	1,07	1,15	8,1
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxin	1	1,09	0,97	10,56
1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin	0,1	1,14	1,39	22,26
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxin	0,1	0,95	0,92	2,72
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxin	0,1	1,03	1,25	21,44
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo-p-dioxin	0,01	0,92	0,82	11,46
Octachlorodibenzo-p-dioxin	0,0003	1,19	1,04	12,21
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran	0,1	1,10	1,05	4,66
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofuran	0,03	1,04	1,00	3,23
2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofuran	0,3	0,97	0,89	7,59
1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzofuran	0,1	1,03	0,82	20,72
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran	0,1	1,09	1,36	24,62
2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran	0,1	1,09	1,39	27,83
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofuran	0,1	1,06	1,23	16,10
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofuran	0,01	1,17	1,05	10,37
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofuran	0,01	1,02	0,97	4,97
Octachlorodibenzofuran	0,0003	1,00	0,84	15,80

Tabelle 3: Jede Kalibrierungspunktkonzentration und RRF für die gemessenen Verbindungen



# Schnell, schneller, Velox Core Shell

Die neuen „Velox Core Shell“ Säulen für LC bieten viele Applikationsmöglichkeiten

**B**isher bestand das Shim-pack Säulen Portfolio ausschließlich aus vollporösen Säulen. Die neuen „Shim-pack Velox Core Shell“ Säulen schließen die Lücke im Säulenangebot und decken somit eine größere Menge an Applikationswünschen ab als zuvor. Das Wort Velox kommt aus dem Lateinischen und bedeutet „schnell“ beziehungsweise „rasch“ und steht für Säulen, die eine schnelle Trennleistung aufweisen. Im Vergleich zu konventionellen, vollporösen Säulen erreichen sie daher eine kurze Analysenzeit.

## Die Core-Shell-Technologie

Core Shell bedeutet, dass die einzelnen Partikel aus dem Füllmaterial der Säule nicht wie üblich vollporös vorliegen, sondern einen festen Kern (Core) haben, der mit dem vollporösen Material umhüllt ist wie eine Schale (Shell). Wortwörtlich heißt Core Shell also umhüllter Kern.

Der feste Kern ist undurchlässig für Lösemittel und Analyt. Da-

Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Core-Shell-Partikels mit festem Kern (dunkelblau) und der porösen Schicht (hellblau)

durch ergibt sich eine wesentlich kürzere Kontaktzeit von Probe und stationärer Phase. Für die Analyse resultiert daraus eine kürzere Analysenzeit und höhere Effizienz. Eine der Charakteris-

tiken ist, dass die Effizienz einer kleineren, vollporösen Partikelgröße (zum Beispiel 1,9 µm) mit einer größeren Partikelgröße eines Core-Shell-Partikels (2,7 µm) vergleichbar ist.

Da der Rückdruck des Systems mit kleiner werdenden Partikeln stark ansteigt, ist ein weiterer vorteilhafter Effekt von Core-Shell-Partikeln ein insgesamt geringerer Druckanstieg – vor allem, wenn das HPLC-System nicht sehr druckstabil ist, aber eine schnellere Trennung erwünscht ist. Auch die Flussrate kann dementsprechend höher gewählt werden als bei Säulen mit vollporösen Materialien. Im Folgenden werden diese applikativ getesteten Effekte gezeigt.

## Messparameter und Methoden

- Instrument:** LC-2040C 3D (Shimadzu)
- Säule:** Shim-pack Velox C<sub>18</sub>; (150 mm x 3,0 mm I.D., 2,7 µm); Shim-pack GIST C<sub>18</sub>; (150 mm x 3,0 mm I.D., 3,0 µm)
- Mobile Phase:** 35 % H<sub>2</sub>O; 65 % ACN
- Ofentemperatur:** 40 °C
- Flussrate:** 0,4 ml/min
- Injektionsvolumen:** 0,5 µl

## Ergebnisse

Die beiden Chromatogramme beim Vergleich einer vollporösen Säule und einer Core-Shell-Säule sind in Abbildung 2 und 3 gezeigt. Die Methoden waren bei beiden Säulen identisch. Die Retentionszeiten werden in Tabelle 1 miteinander verglichen.

Beim Vergleich der Abbildungen sowie der Tabelle wird deutlich, dass die Velox-C<sub>18</sub>-Säule sehr viel

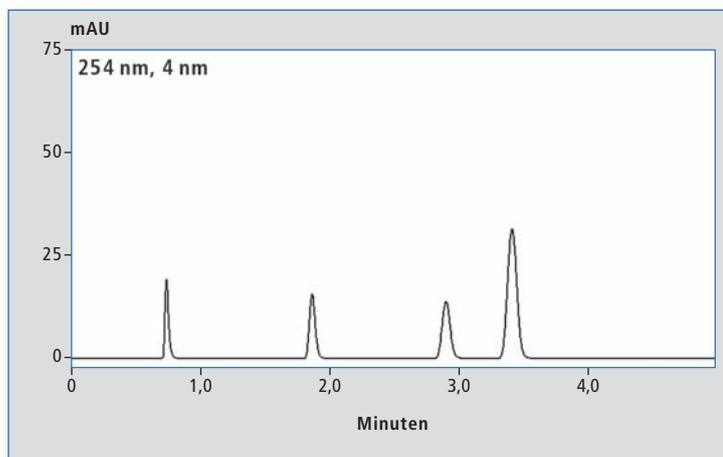


Abbildung 2: Chromatogramm der GIST-C<sub>18</sub>-Säule; 3 µm, 150 x 3.0 mm

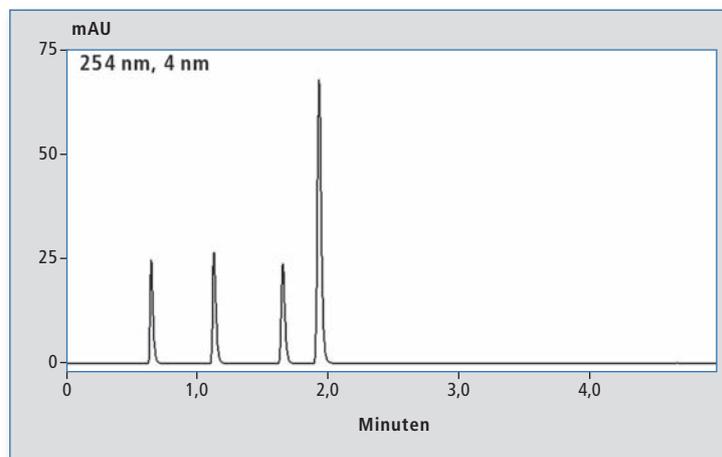


Abbildung 3: Chromatogramm der Velox-C<sub>18</sub>-Säule; 2.7 µm, 150 x 3.0 mm

kürzere Retentionszeiten aufweist als die vollporöse GIST-C<sub>18</sub>. Auch die Peakbreite ist geringer, damit einhergehend ist die Effizienz bei der Velox-C<sub>18</sub>-Säule wesentlich höher.

Beim letzten Peak Naphthalin unterschieden sich die Retentionszeit und die Peakbreite deutlich. Natürlich spielen neben dem Säulentyp auch der Kohlenstoffgehalt und die Oberfläche der Säulen eine sehr wichtige Rolle und tragen maßgeblich zur Retention bei. Je größer die Oberfläche und der Kohlenstoffgehalt auf der Säule, desto mehr Wechselwirkungen können die Analyten mit der stationären Phase eingehen, und desto höher die Retention.

Der Kohlenstoffgehalt beträgt bei der Velox-C<sub>18</sub>-Säule 7 % und bei der GIST-C<sub>18</sub>-Säule 14 %; die

	t <sub>R</sub> (min) Uracil	t <sub>R</sub> (min) Methyl benzoat	t <sub>R</sub> (min) Toluol	t <sub>R</sub> (min) Naphthalin
GIST C <sub>18</sub>	0,74	1,87	2,90	3,41
Peakbreite 50 %	0,03	0,05	0,07	0,08
Velox C <sub>18</sub>	0,65	1,13	1,66	1,94
Peakbreite 50 %	0,02	0,03	0,03	0,03

Tabelle 1: Retentionszeiten und Peakbreiten der GIST C<sub>18</sub> und Velox C<sub>18</sub>

„sterically protected“, also sterisch geschützt. Durch den sterischen Schutz ist die Säule sehr gut für mobile Phasen im stark sauren pH-Bereich nutzbar (pH 1-3).

Das Retentionsprofil ist ausgeglichen und die Säule eignet sich auch für LC-MS/MS (Massenspektrometrie) Analysen.

#### Shim-pack Velox C<sub>18</sub>

Diese Phase ist die Standardwahl für Umkehrphasen-Chromatographie. Die Velox C<sub>18</sub> weist die höchste hydrophobe Retention im

#### Shim-pack Velox HILIC

Mit der Velox-HILIC (Hydrophile Interaktionschromatographie) können polare Analyten retardiert werden. Die chemische Zusammensetzung der stationären Phase ist reines Silica. Die MS-Sensitivität wird erhöht, unter anderem durch den hohen Organik-Anteil der im HILIC-Modus verwendet werden kann.

#### Anwendung

Wann ist es sinnvoll, in eine Core-Shell-Säule zu investieren? Wie so

vorhanden, mit dem die Probe wechselwirken kann. Bei einer zu konzentrierten Probe wirkt sich dies negativ auf die Peakform aus.

Generell bietet sich eine Core-Shell-Säule an, wenn:

- die Analysenzeit kürzer sein soll, ohne viel zu investieren
- ein höherer Durchsatz gewünscht ist
- das derzeitige HPLC-System kein zu hohes Systemvolumen hat (schmale Peaks werden durch höhere Systemvolumina wieder verbreitert)
- UHPLC-Säulen einen zu hohen Rückdruck geben oder eine kurze Lebensdauer haben
- bei der aktuellen Methode Probleme mit Verstopfungen auftreten
- die Beladbarkeit nicht wichtig ist.

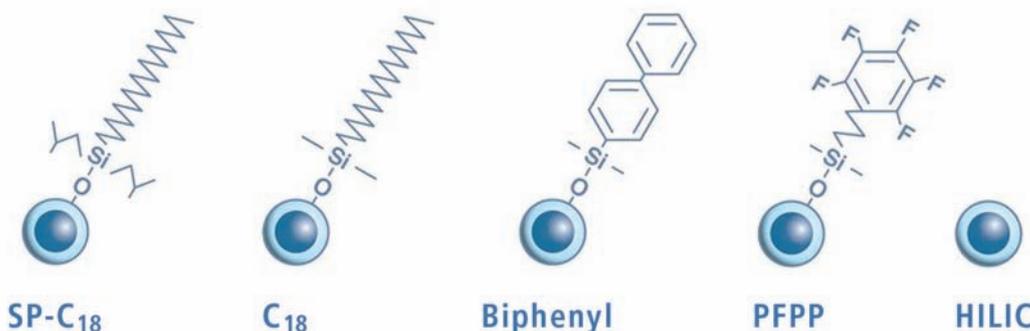


Abbildung 4: Verschiedene stationäre Phasen der Shim-pack Velox-Säulen

Oberfläche ist 130 m<sup>2</sup>/g (Velox) und 350 m<sup>2</sup>/g (GIST). Es ist gut sichtbar, dass die Peaks bei der Methode mit der Velox-Säule sehr viel schmäler und höher sind als mit der vollporösen Säule.

#### Shim-pack Velox-Portfolio

Das Core-Shell-Velox-Portfolio deckt verschiedenste stationäre Phasen und Dimensionen ab. Zu jeder stationären Phase gibt es außerdem eine passende Vorsäule. In Abbildung 4 sind alle Phasen mit den jeweiligen Spezifikationen gezeigt.

Im Folgenden werden die verschiedenen Typen einzeln dargestellt:

#### Shim-pack Velox SP-C<sub>18</sub>

Die Abkürzung SP steht für

Velox-Portfolio auf. Sie ist kompatibel mit leicht sauren bis zu neutralen pH-Werten der mobilen Phase.

#### Shim-pack Velox Biphenyl

Die Biphenyl-Phase bietet eine komplementäre Selektivität zu den Alkylphasen. Sie eignet sich für eine sehr gute Trennung bei aromatischen Verbindungen. Die Biphenyl-Phase ist ideal nutzbar, um die Sensitivität und Selektivität bei LC-MS/MS-Analysen zu erhöhen.

#### Shim-pack Velox PFPP

Die Abkürzung PFPP bedeutet Pentafluorphenylpropyl. Diese Gruppe sorgt für eine alternative Selektivität für Konformationsisomere und halogenierte Verbindungen. Außerdem werden geladene Basen stärker retardiert.

oft richtet sich dies nach der Applikation, aber auch nach dem vorhandenen HPLC-Gerät, mit dem gemessen werden soll. Viele Anwender nutzen Core-Shell-Säulen, um eine existierende HPLC-Methode in eine Methode mit UHPLC-Charakteristika umzuwandeln. Dabei werden vollporöse Säulen mit größeren Partikeln durch Core-Shell-Säulen mit kleineren Partikeln ersetzt. Der Anwender erhält so eine schnellere Analytik und hat keinen zu hohen Gegendruck, welcher das Maximum des HPLC-Systems übersteigt. Ein weiterer Vorteil sind eine hohe Zeit- und Kostenersparnis.

Da durch den festen Kern die Beladbarkeit von Core-Shell-Säulen lange nicht so hoch ist wie bei vollporösen Säulen, ist insgesamt weniger Material in der Säule

#### 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: 5.360 · Englisch: 3.975

#### © Copyright

Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Februar 2019. Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Redaktion gestattet.

Windows ist Warenzeichen der Microsoft Corporation. ©2019 Apple Inc. Alle Rechte vorbehalten. Apple, das Apple Logo, Mac und Mac OS sind Warenzeichen von Apple.



# Bio-Kunststoff in Getränkeflaschen

## FTIR-Analyse von teilweise aus natürlich nachwachsenden Rohstoffen produzierten Getränkeflaschen

**P**lastikverpackungen, Kunststoffmüll, Mikroplastik und der Umweltschutz: Die Belastung von Natur und Meeren durch Kunststoff ist eines der Topthemen in der Presse. Kunststoff verrottet und vermodert nicht; es dauert Jahrzehnte bis Jahrhunderte, bevor er von der Natur abgebaut ist.

alternative Kunststoffe aus natürlichen Grundsubstanzen angestrebt, wie PLA, ein auf Polylactat Säure basierender Kunststoff. Bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften (Stabilität, Flaschen, Boxen und Folien, etc.) ist er jedoch nicht mit der gleichen Flexibilität wie PET ausgestattet. PLA in der Lebensmittelanwendung ist bisher eher

Die FTIR-Spektroskopie erlaubt, die Stoffe zu identifizieren. Ein Shimadzu IRSpirit-T, ausgerüstet mit einer diamantbasierenden Einfach-Reflexionseinheit QATR-S, wurde zu diesem Zweck zur Analyse eingesetzt. Dies ist möglich, da die Polymere auf Hitze reagieren und dadurch die Molekülgruppen dieser chemischen Verbindungen

Auch die PET-Flaschen selber, die auf dem Markt zur Verfügung stehen, zeigen unterschiedlichste Verhältnisse der Anteile an A- beziehungsweise C-PET auf. Dies verteilt sich zudem auch auf den kompletten Flaschenkorpus.

Die PET-Varianten sind außen, innen oder am Flaschenhals meistens nicht gleich. Die Ursache liegt darin, dass PET auf die Formung unter Hitze mit Kristallisation reagiert [2]. Das Infrarotspektrum wird des Weiteren durch die Anordnung der Molekülstrukturen im PET beeinflusst sowie durch den Herstellungsprozess des PETs als Polymer. Dieser Artikel konzentriert sich auf PET als A/C-PET.

### A-PET und C-PET unterschiedlich verteilt

In einer eigenen Reihenuntersuchung von Verpackungsmaterial wurden diverse PET-Flaschen für Getränke aus Europa und auch Japan analysiert. Zum Vergleich wurden neun Proben herangezogen (Tabelle 1). Bei allen Untersuchungen der PET-Flaschen wurde an der Außenwand ein höherer Anteil an A-PET gefunden und an der Innenwand mehr Anteil an C-PET.

Reines A-PET ist eher selten in den Flaschen zu finden, was wohl in der Natur von PET liegt. Ebenso reines C-PET gibt es ebenfalls nicht (maximaler Anteil der Kristallisierung liegt bei ca. 75 % [2, 3]).

Ein typisches Infrarotspektrum dieser Flaschen ist in Abbildung 1 zu sehen. Das Augenmerk sei dabei auf die Signale bei ungefähr 1.410 und 1.340  $\text{cm}^{-1}$  gelegt. Je nach Anteil ist das Signal bei 1.340  $\text{cm}^{-1}$  (eher C-PET) höher als das Signal bei 1.410  $\text{cm}^{-1}$  (eher A-PET). Des Weiteren finden Verschiebungen der -CH und  $\text{CH}_2$ -Gruppen statt, was im Bereich um 2.900  $\text{cm}^{-1}$  deutlich wird (Abb. 2).

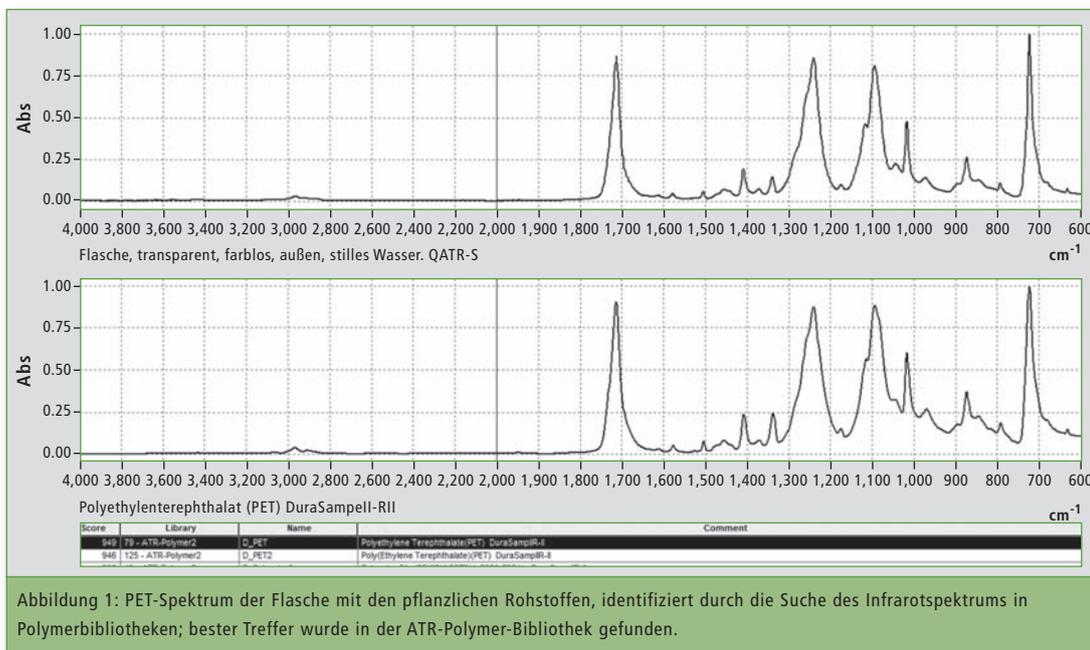


Abbildung 1: PET-Spektrum der Flasche mit den pflanzlichen Rohstoffen, identifiziert durch die Suche des Infrarotspektrums in Polymerbibliotheken; bester Treffer wurde in der ATR-Polymer-Bibliothek gefunden.

PET als vielseitig einsetzbarer Kunststoff wird unter anderem genutzt, um Getränkeflaschen herzustellen. Trotz starker Recycling-Bemühungen hat sich die Produktion von 40 auf 56 Mio. Tonnen erhöht (2008 -16) [1]. Dass die stabilen polymerbasierenden Getränkeflaschen aus Polyethylenterephthalat (PET) gefertigt sind, kann man auf den entsprechenden Flaschen lesen, denn das Symbol für PET im Recycling ist ein klar geschriebenes ‚PET‘ im Recycling-Symbol oder ‚1‘ im Recycling-Dreieck. Dieser Stoff kann als Abfall der Wiederverwertung zugeführt werden.

Um das Thema Umweltfreundlichkeit zu bedienen, werden auch

steif und brüchig. Man findet den Kunststoff in Einweggeschirr und Einweggetränkebechern; er wird aber auch bei 3D-Druckern zum Drucken eingesetzt.

### Natürlich nachwachsende Rohstoffe zu 100 % dem Recycling zuführbar?

Es erscheint unglaublich, wenn eine Getränkeflasche zu ca. 25 % aus natürlich nachwachsenden Rohstoffen gefertigt wird und trotzdem als 100 % dem Recycling zuführbar deklariert wird. Um dieses Rätsel zu lösen, wird die FTIR-Spektroskopie eingesetzt, da auf der Getränkeflasche eine Etikettierung auf PET-Polymer gefunden wurde.

gen schwingen. Diese Schwingungen sind charakteristisch für jeden Stoff, und man zeichnet sie wellenzahlabhängig im Bereich von ca. 400 bis 4.000  $\text{cm}^{-1}$  gegen die Molekülabsorption auf und erhält ein sogenanntes mittleres Infrarotspektrum. Es kann mit Hilfe von Bibliotheken identifiziert werden.

### A/C-PET in der Analyse

PET-Flaschen werden aus A/C-PET hergestellt. Je nach Wandstärke (Soft- oder Hartpolymer) und Einsatzgebiet kann ein PET mehr amorphes (A-PET) und weniger kristallines (C-PET) PET enthalten oder umgekehrt. Die beiden groben Klassen weisen unterschiedliche FTIR-Spektren auf.

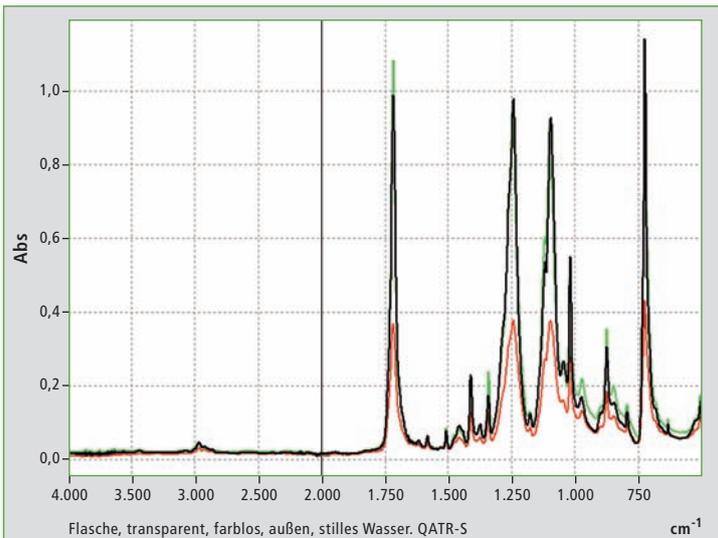


Abbildung 2: Infrarotspektren von einer PET-basierenden Flasche mit den pflanzlichen Rohstoffen für stilles Wasser; Innenwand (grüne Linie), Außenwand (schwarze Linie) und ein Spektrum aus der Mitte (rote Linie) der Flaschenwand

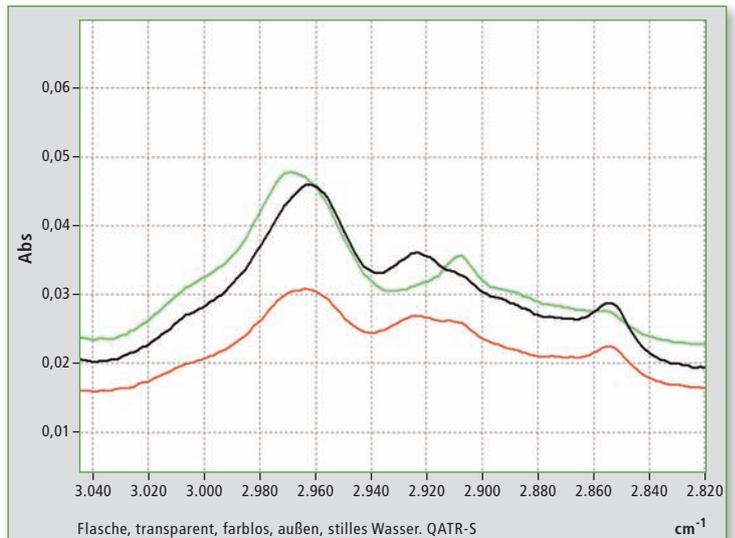


Abbildung 3: Vergrößerung aus der Abbildung 2, Bereich 3.050 bis 2.820  $\text{cm}^{-1}$ , Schwingungsbereich der aliphatischen und aromatischen -CH Molekülgruppen [2]

Neben den ‚Standard-Flaschen‘ wurde außerdem eine Flasche untersucht, die für sich reklamiert, zum Teil aus Pflanzenmaterial hergestellt zu sein. Die Flaschenwand wurde aufgeschnitten und diese von beiden Seiten mit der ATR-Technik analysiert. Da der Infrarotstrahl nur ca. 2  $\mu\text{m}$  in die Oberfläche eintritt, wurde die Wand dreifach untersucht: innen, in der Mitte und außen. Es wurde in allen drei Schichten PET gefunden. Die Analyseergebnisse der Probe erlauben die bessere Zuordnung der Signalgruppen zu den PET-Varianten.

Die Spektren zeigen sehr deutlich den unterschiedlichen Kristallisa-

tionsgrad des PET. Innenwand und Außenwand zeigen Differenzen. Das Spektrum der Mittelschicht ist das Ergebnis aus Außen- und Innenwand. Nach der Superposition ergibt die Addition der beiden äußeren Oberflächen ungefähr das Erscheinungsbild der Mittelschicht (Abbildungen 2 bis 4).

**Fazit**

Die eigentliche Analyse galt der Flasche mit den pflanzlichen Rohstoffen (Zähler 9 in Tabelle 1). Es ist PET mit Hilfe der Bibliotheksuche (Abbildung 1) identifiziert worden. Auf der Flasche wird PET in Miniatur-Abbildung deklariert, das bis zu 22,5 % aus nachwach-

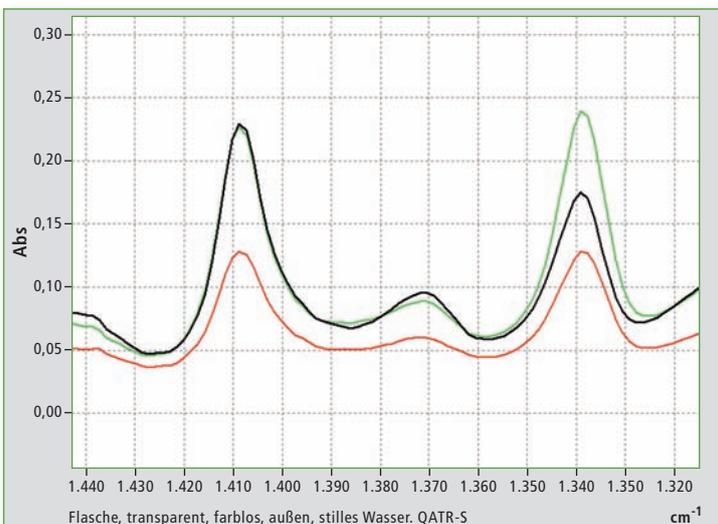


Abbildung 4: Vergrößerung aus der Abbildung 2, Bereich 1.440 - 1.320  $\text{cm}^{-1}$ , Schwingungsbereich der dem Ethylenglycol zugeordnet wird [2]

Produkt	Herkunft	Polymer deklariert
Wasser mit Cola-Geschmack zuckerfrei	D	PET
Mineralwasser mit Zitronengeschmack	NL	PET
Grüner Tee	JPN	PET
Smoothie	D	PET
Bier	D	PET
Tasty Blue water	NL	PET
Mineralwasser CO <sub>2</sub> haltig	NL	PET
Limonade	JPN	PET
Mineralwasser still	D	Flasche mit Anteil pflanzlicher Rohstoffe und Miniatur Recyclingsymbol von PET (nicht sehr offensichtlich)

Tabelle 1: Transparente PET-Flaschen, die nach Gebrauch gesammelt wurden und mit der ATR-Infrarotspektroskopie untersucht wurden. Bis auf eine Flasche waren alle als Polymer der Recycling-Kategorie 01 für PET gekennzeichnet.

senden Rohstoffen hergestellt wurde. Im ersten Gedankengang ein Paradoxon? Des Rätsels Lösung liegt im Werdegang der Ausgangsprodukte zur Erstellung von PET, das zum Beispiel aus den Monomeren Ethylenglycol und Terephthalsäure hergestellt wird. Nach Herstellerangabe, nachlesbar im Internet, wird der PET-Ausgangsstoff Ethylenglycol aus Rohrzucker gewonnen. Hier treffen Natur (pflanzlich) und Herstellung eines technischen Stoffs (PET) zusammen. PET ist einer der wenigen Kunststoffe, der sich nach Gebrauch gut recyceln lässt.

Bio-Kunststoffe werden immer wichtiger für die Industrie, und an Alternativen zum Zuckerrohr

wird geforscht, etwa an Pflanzen, die weltweit verfügbar sind. Dennoch scheint der Weg zu 100 % Bio-Kunststoffflaschen noch weit [4].

**Literatur**

- [1] <https://de.wikipedia.org/wiki/Polyethylen-terephthalat>
- [2] „Plastic Additives Handbook“, H. Zweifel et al, 6<sup>th</sup> edition, Hanser Verlag, 2009.
- [3] FTIR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate) on crystallization, Ziyu Chen, et al, European Polymer Journal 48(9):1586-1610 September 2012.
- [4] [https://www.weser-kurier.de/deutschland-welt/deutschland-welt-wirtschaft\\_artikel,-Coca-Cola-Bis-2020-alle-Flaschen-aus-Zucker-arid,1286848.html](https://www.weser-kurier.de/deutschland-welt/deutschland-welt-wirtschaft_artikel,-Coca-Cola-Bis-2020-alle-Flaschen-aus-Zucker-arid,1286848.html)



# Neue Testmethoden für Verbundwerkstoffe

## Automobilindustrie – Gewicht runter. Zugtest mit DIC-Dehnungsanalyse

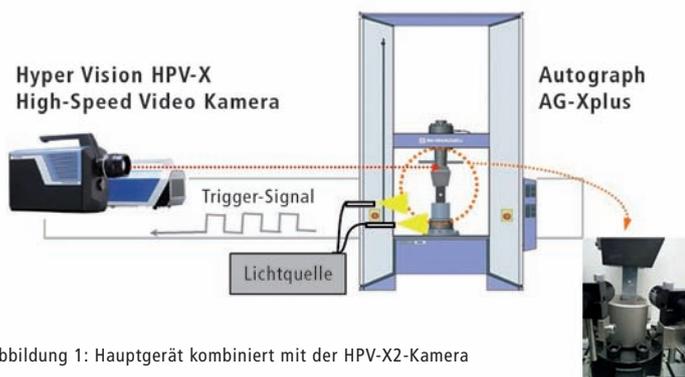


Abbildung 1: Hauptgerät kombiniert mit der HPV-X2-Kamera

Den Energieverbrauch von Autos zu senken und Umweltauflagen zu erfüllen, ist eine der wichtigsten Aufgaben der Automobilhersteller. Ein Lösungsansatz liegt in der Gewichtsreduktion des Wagens, wobei die Sicherheit der Fahrgäste gewahrt bleiben muss.

Zahlreiche neue Werkstoffe werden mit dem Ziel entwickelt, diese Anforderungen auszutariieren. Bei Metallen sind das zum Beispiel hochfester Stahl, Aluminiumlegierungen oder Magnesiumlegierungen. Bei Kunst- und Verbundstoffen wie kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff (CFRP = Carbon Fiber Reinforced Plastic) und glasfaserverstärktem Kunststoff (GFRP = Glass-Fiber Reinforced Plastic) gilt es, Gewichtsreduktion und hohe Festigkeitseigenschaften zu verbinden. Diverse Materialien sind bereits im Einsatz, aber es wird stetig in diese Richtung weitergeforscht.

Bei Verbundmaterialien ist die innere Struktur kompliziert, so dass andere Fehler- oder Versagensarten auftreten können als bei konventionellen Materialien. Wenn sich die Ausfallursache durch strukturelle Analysesimulationen veranschaulichen lässt,

macht die Entwicklung von Automobilteilen aus Verbundmaterialien große Schritte nach vorne. Deshalb ist es wichtig, den Entstehungs- und Zerstörungsmechanismus zu verstehen. Hier wird eine neue Prüfmethode vorgestellt, die die Struktur der Verbundmaterialien rückmeldet. Zusätzlich wird ein dezidiertes Beispiel vorgestellt, obwohl verschiedene Prüftechniken für Verbundmaterialien bereits bestehen.

### Universalprüfmaschine und Hochgeschwindigkeits-Videokamera

Dieser Beitrag erklärt, wie eine Präzisions-Universalprüfmaschine (Autograph AG-X plus 250 kN) und eine Hochgeschwindigkeits-Videokamera (Hyper Vision HPV-X) (Abbildung 1) einzusetzen sind, um das statische Bruchverhalten eines CFRP zu ermitteln, basierend auf der Prüfkraftdämpfungskurve und den Materialbruch-Bildern. Informationen über die Proben sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Ein Loch von 6 mm Durchmesser wird in den Mittelpunkt einer Probe gebohrt. Bruchstellen sind dafür bekannt, sich in Verbundmaterialien leicht von einer

ursprünglichen Schädigungsstelle auszubreiten; ist ein Riss oder Loch vorhanden, ist die Werkstofffestigkeit merklich herabgesetzt. Mit Blick auf einen sicheren Einsatz von CFRP-Materialien, etwa in Flugzeugen, ist es daher extrem wichtig, die Festigkeit von

#### Hinweis

Die im Test verwendete CFRP-Laminatplatte wurde durch Auflaminieren von vorimprägniertem Material hergestellt, mit in einer einzigen Richtung angeordneten Fasern. Der in Tabelle 1 als [+45/0/-45/+90]2s bezeichnete Laminataufbau verweist auf das Auflaminieren von 16 Materiallagen mit +45°, 0°, -45° und +90° angeordneten Fasern in 2-lagiger Anordnung.

Proben mit offenen Bohrlochern zu bewerten.

#### Die Prüfmaschine erzeugt ein Kamerasignal

Bei diesem Test wurde ein Lastwechsel genutzt, der im Verlauf des Probenbruchs eintrat, um die HPV-X-Hochgeschwindigkeits-Videokamera auszulösen. Konkret wurde die AG-X-plus Präzisions-Universalprüfmaschine darauf eingerichtet, ein Signal zu produzieren, sobald die Prüfkraft auf der Probe ihr Maximum zur Hälfte erreicht (in Abbildung 2 als Maximal-Prüfkraft angegeben). Dieses Signal wird zu der Hochgeschwindigkeits-Videokamera gesendet. Die statische Zugfestigkeitsprüfung und die Brucherfassung wurden unter den Bedingungen in Tabelle 2 durchgeführt. Ein Prüfkraft-Weg-Plot für das Bohrloch-Quasi-Isotrope-CFRP (OH-CFRP) ist in Abbildung 2a dargestellt. Ein Prüfkraft-Zeit-Plot zum Verlauf des Materialbruchgeschehens ist ebenfalls aus Abbildung 2b ersichtlich.

Abbildung 2a lässt sich dahingehend interpretieren, dass die

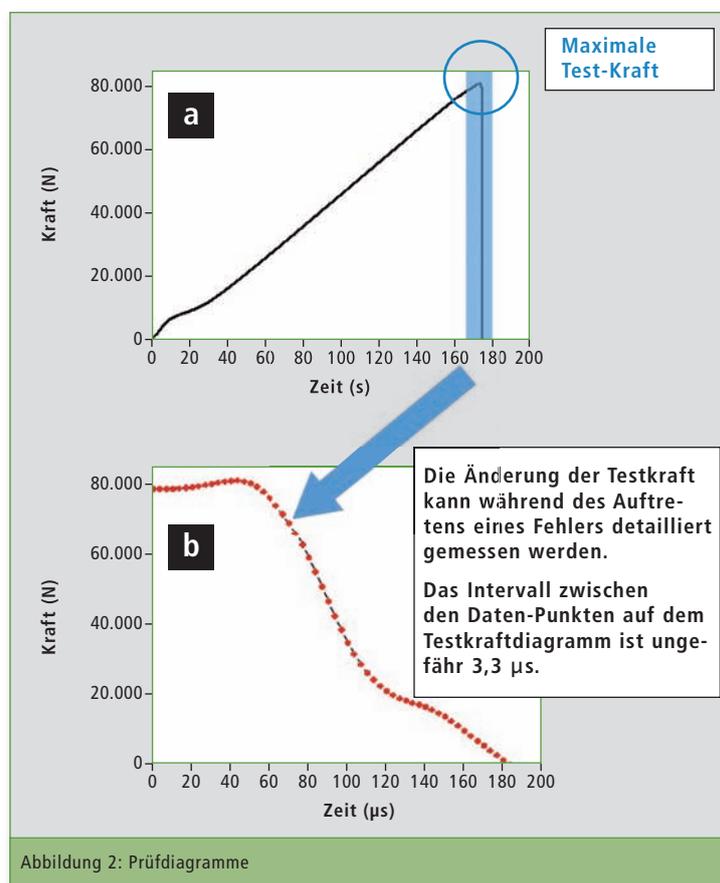


Abbildung 2: Prüfdiagramme

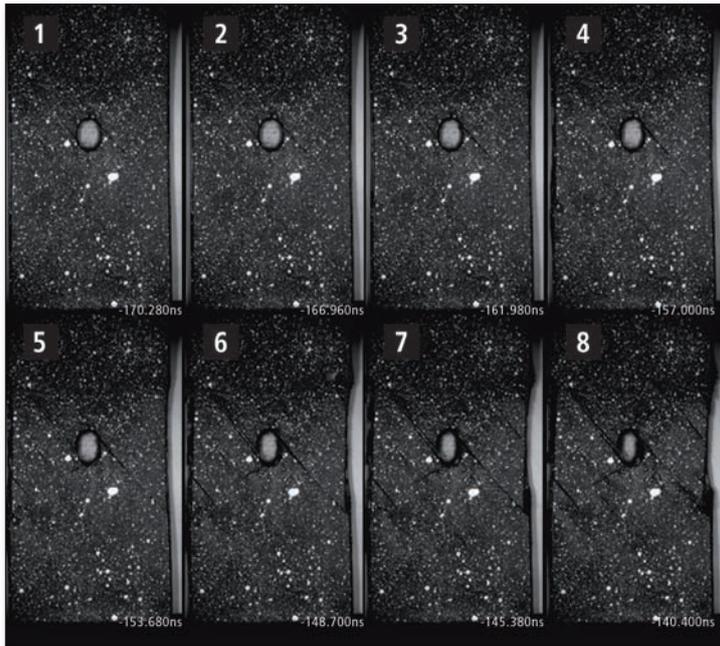


Abbildung 3: Bruchüberwachung

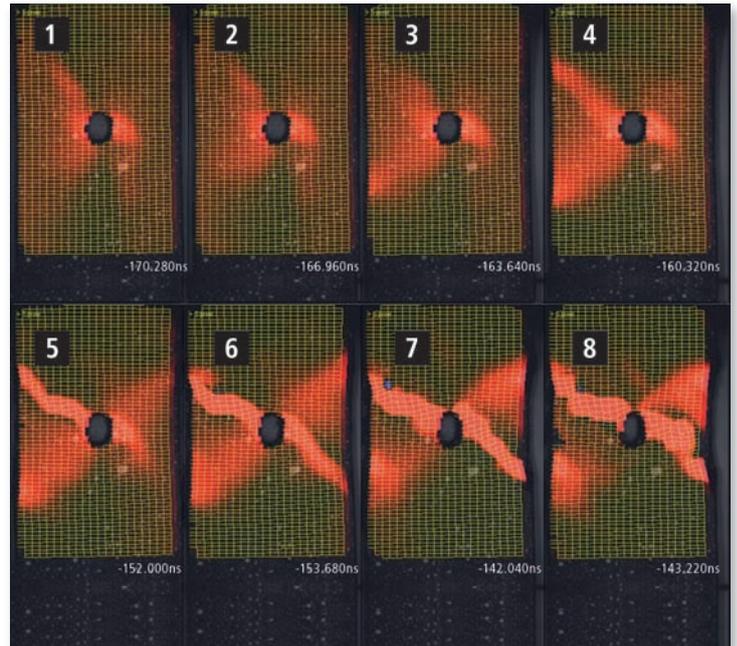


Abbildung 4: Bruchbeobachtung (DIC-Analyse)

Laminatstruktur	Maße L (mm) x B (mm) x T (mm) Lochdurchmesser (mm)
[+45/0/-45+90] <sub>2s</sub>	150 x 36 x 2,9, Ø6

Tabelle 1: Informationen zum Testprüfling

Probe in dem Moment brach, als die maximale Prüfkraft erreicht war, zum Zeitpunkt der plötzlichen Probeentlastung. Dieses Testsystem kann dazu eingesetzt werden, eine Hochgeschwindigkeitsabtastung durchzuführen, um im Detail eine Prüfkraftänderung im Bereich der maximalen Prüfkraft zu messen. Das Zeitintervall zwischen den Datenpunkten im Prüfkraft-Plot beträgt 3,3 µs, siehe Abbildung 2b.

Die Aufnahmen 1 bis 8 in Abbildung 3 zeigen das Probenverhalten während des Bruchvorgangs im Bereich des Bohrlochs. Aufnahme 1 stellt den Rissbildungsmoment dar, der in der Oberfläche der +45°-Lage auftritt. In diesem Bild deformiert die angewandte Zuglast das runde Bohrloch, mit einem etwa 1,4-fach größeren Lochdurchmesser in Zugrichtung als senkrecht zur Zugrichtung. In Aufnahme 2 schreiten entstandene Risse um das runde Loch entlang der Oberfläche in der +45°-Lage voran. In den Aufnahmen 3 bis 6 lässt sich im äußeren Erscheinungsbild der Probe eine wesentliche Veränderung nah am Ende eines Risses beobachten,

der sich nach unten rechts vom runden Bohrloch fortsetzt. Dies lässt vermuten, dass nicht nur die Oberflächenschicht, sondern auch innere Schichten brechen. Basierend auf Aufnahmen des gleichen Gebiets und dem Zustand der inneren Schichten, der sich am Rand des runden Bohrlochs in den Aufnahmen 7 und 8 erkennen lässt, hat sich der innere Bruch schnell in dem 18 µs dauernden Zeitintervall zwischen den Aufnahmen 3 und 8 entwickelt.

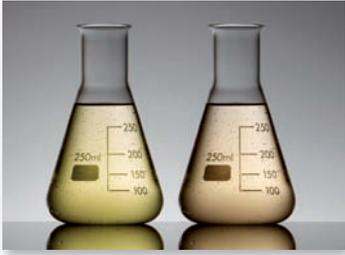
#### Digitale Bildkorrelationsanalyse (Digital Image Correlation = DIC)

DIC-Analyse, vorgenommen an den Aufnahmen zu den Bruchbeobachtungen in Abbildung 3: Schwarz kennzeichnet in der Probe gering belastete Bereiche der Oberflächenschicht, und rot Bereiche unter erheblicher Belastung. Bei Betrachtung der Aufnahmen 1 bis 4 (in Abbildung 4) ergibt sich, dass sich die Belastung im Umfeld des runden Bohrlochs diagonal nach oben-links (-45°) und nach unten-links (+45°) verteilt. Die Aufnahmen 5 bis 8 zeigen die Fokussierung der Belas-

Test-Maschine	AG-Xplus
Kapazität der Lastzelle	250 kN
Jig	Oben: 250 kN Non-Shift-Keilgriffe (mit Trapezfalzzähnen an den Griffflächen für Kompositmaterialien) Unten: 250 kN, schnelle Trigger-fähige Griffe
Grip space	100 nm
Loading speed	1 mm/min
Test-Temperatur	Raum-Temperatur
Software	TRAPEZIUM X (single)
Bruchbeobachtung	HPV-X high-speed video camera (Aufnahmegeschwindigkeit 600 kfps*)
DIC-Analyse	StrainMaster (LaVision GmbH)

Tabelle 2: Prüfbedingungen (\*fps steht für Bilder pro Sekunde. Dies bezieht sich auf die Anzahl von Frames, die in einer Sekunde aufgenommen werden können).

tung diagonal in Richtung unten rechts (-45°) und oben rechts (+45°) vom Bohrloch in Bereiche, welche in den Aufnahmen 1 bis 4 nicht ersichtlich waren. Dies weist auf ein Ereignis in der Oberflächenschicht der Probe hin, das Bruchabläufen ähnelt, die oft in Zugfestigkeitsprüfungen formbarer Metallwerkstoffe festgestellt werden, beispielsweise Rissausbreitung in Richtung der maximalen Scherspannung.



# Ethanol als Benzinzusatz

## Bestimmung höherer Alkohole und flüchtiger Verunreinigungen mittels gas-chromatographischer Methoden

**A**ufgrund der ständig steigenden Nachfrage und des abnehmenden Angebots von Roherdöl experimentieren Forscher schon länger mit alternativen Kraftstoffen. Als mögliche Option, die in signifikanten Mengen für den Rest dieses Jahrhunderts verfügbar sein kann, hat sich Ethanol herausgestellt [1].

nente zugesetzt, da es einen höheren Wärmewirkungsgrad hat. Verglichen mit Benzin mit seiner erhöhten Flüchtigkeit und einem niedrigeren Flammpunkt hat Ethanol zudem ein geringeres Brandrisiko während der Lagerung und des Transports.

Die Euronorm EN 15721 bezieht sich auf die Bestimmung diverser Komponenten, die in Ethanol in unterschiedlichen Konzentrationsanteilen vorkommen können. Die Zielverbindungen werden in folgende Gruppen eingeteilt:

**a) Höhere Alkohole:**  
Propan-1-ol, Butan-1-ol, Butan-2-ol, 2-Methylpropan-1-ol (Isobutanol), 2-Methylbutan-1-ol, 3-Methylbutan-1-ol. Die Verbindungen der ersten Gruppe dürfen bis zu 3 % (m/m) betragen.

**b) Verunreinigungen:**  
Ethanal (Acetaldehyd), Ethylacetat, 1,1-Diethoxyethan (Acetal) sind mit bis zu 2 % (m/m) angegeben.

Die hier vorgestellte gas-chromatographische Methode umfasst die Bestimmung einer Prüfmenge in einem GC-System mit Split-Injek-

tionsmodus. Der einzige Probenvorbereitungsschritt besteht in der Zugabe von Pentan-3-ol zur Probe. Sie wird dann mit dem Split-Injektionsmodus in den GC eingebracht. Ein Flammenionisationsdetektor (FID) wird zum Nachweis der Analyten verwendet.

### Ausrüstung

**Gas-Chromatograph:** Shimadzu GC-2010 Plus, Split/Splitlos-Injektor, FID-Detektor  
**Kapillarsäule:** DB-1701 (60 m x 0,25 mm ID, 1,00 µm Filmdicke)

Zwei Kalibrier-Stammlösungen werden zur Herstellung der Kalibrierstandards und der Kontrollproben verwendet. Die erste Lösung (Katalog-Nummer EN 15721-A) enthält die zehn Zielverbindungen zu 1 % (m/m) und die zweite (Katalog-Nummer EN 15721-A-IS) den internen Standard (1 % m/m Pentan-3-ol).

### Kalibrierlösung und Probenaufbereitung

**Herstellung der Kalibrierlösung:** 1 ml Ethanol wird in ein 2-ml-Fläschchen überführt und auf 0,1 mg genau gewogen. 100 µl Kalibrier-Stammlösung (Katalog-Nummer EN 15721-A) wird hin-

zugefügt und die Menge auf 0,1 mg genau festgehalten. 80 µl der internen Standard-Stammlösung (Katalog-Nummer EN 15721-A-IS) werden beigegeben; auch hier wird die Menge auf 0,1 mg gewogen [3].

**Probenherstellung:** 1 ml der Probe wird in ein 2-ml-Fläschchen überführt und die Menge auf 0,1 mg genau gewogen. 80 µl der internen Kalibrier-Stammlösung (Katalog-Nummer EN 15721-A-IS) wird hinzugefügt und die Menge auf 0,1 mg festgehalten [3].

### Ergebnisse und Diskussion

#### Chromatogramme

Die Analyse wurde mit der Injektion der internen Standard-Stammlösung (Katalog-Nummer EN 15721-A-IS) und der Kalibrier-Stammlösung begonnen, da die Retentionszeiten aller Verbindungen bestimmt werden sollten.

Der nächste Schritt bestand in der Analyse der Kalibrier-Standardlösung, um die Übereinstimmung mit den Akzeptanzkriterien hinsichtlich der chromatographischen Auflösung zu bestätigen. Eine Basislinientrennung wurde für alle Komponenten erreicht ausgenom-



GC-2010 Plus

Dem Benzin beigemischt, erhöht Ethanol die Oktanzahl im Kraftstoff. Diese Maßnahme vermindert den Ausstoß von Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) des Motors um bis zu 30 %. Des Weiteren verbessert Ethanol als Anti-Klopffmittel den Motorbetrieb [2].

Forscher haben herkömmlichen Kraftstoffen Ethanol als Kompo-

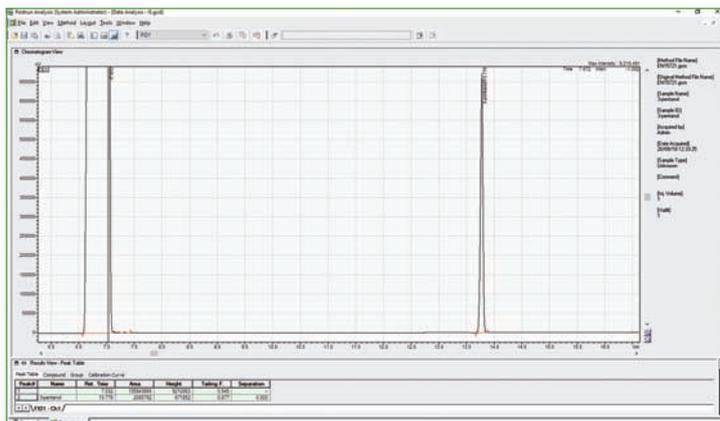


Abbildung 1: Chromatogramm von 3-Pentanol (ISTD)

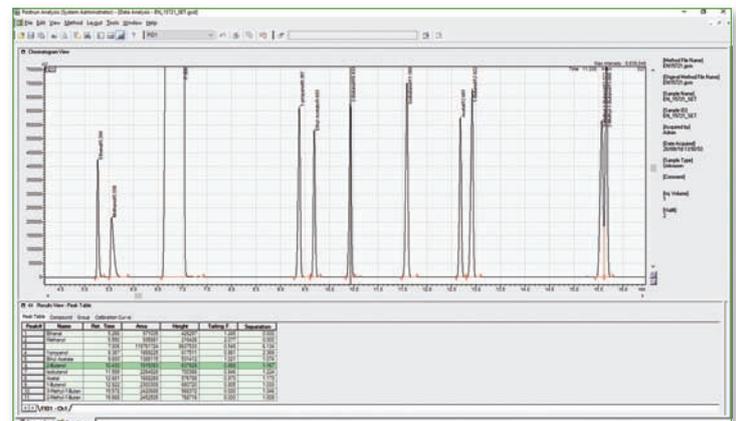


Abbildung 2: Chromatogramm der Kalibrier-Stammlösung

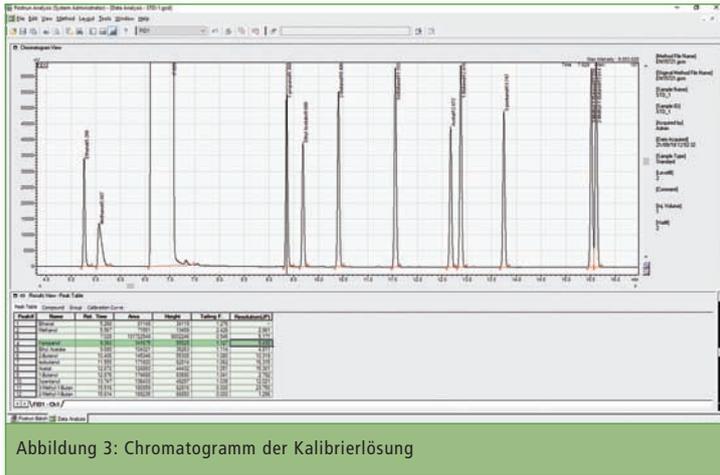


Abbildung 3: Chromatogramm der Kalibrierlösung

men für 2-Methylbutan-1-ol und 3-Methylbutan-1-ol ( $R = 1,3$ ;  $R \geq 1,0$  ist die EN 15721-Vorgabe).

**Kalibrierkurve**

Die Kalibrier-Standardlösung wurde dreimal injiziert, um eine Zweipunkt-Kalibrierkurve ( $y = a \cdot x$ ) für jeden Analyten zu erhalten. Die angestrebten Reproduzierbarkeitsgrade wurden erreicht: Resultierend aus drei Kalibrier-Standardinjektionen betrug die % RSD 0,0 - 0,5 % ( $\% RSD \leq 5,0$  ist die EN 15721-Vorgabe) sowohl für das Flächenverhältnis als auch für den Responsfaktor.

**Darstellung der Ergebnisse**

Die Ergebnisse wurden mit Hilfe der GC Solution Software nach folgenden Gleichungen berechnet

**Auflösung:**  $R = 2 (t_2 - t_1) / 1,699 (W_1 + W_2)$

**Responsfaktor:**  $RF = \text{Fläche (ISTD)} \times C (\text{Verbindung}) / \text{Fläche (Verbindung)} \times C (\text{ISTD})$

**Verunreinigungen:**  $Q = \text{Ethanol} + \text{Ethylethanoat} + 1,1\text{-Diethoxy-}$

ethan + oxidierte Verbindungen  
**Methanol:**  $C_m = \text{Methanolgehalt}$   
**Höhere Alkohole:**  $C_h = \text{Propan-1-ol} + \text{Butan-1-ol} + \text{Butan-2-ol} + \text{2-Methylpropanol} + \text{2-Methylbutan-1-ol} + \text{3-Methylbutan-1-ol}$

Die Konzentration ist angegeben in g/100 g, % (m/m).

**Fazit**

Der EN 15721-Standard wurde erfolgreich mit einem GC-2010 Plus umgesetzt und ergab Chromatogramme mit einer akzeptablen Anzahl theoretischer Böden, wobei der verwendete AOC 20i-Autosampler zur ausgezeichneten Reproduzierbarkeit beitrug.

Die Wahl einer geeigneten Säule war ein kritischer Punkt, um eine akzeptable Auflösung ( $R_s > 1,0$ ) zwischen 2-Methyl-1-butanol und 3-Methyl-1-butanol zu erzielen. Auch die chromatographischen Methodenparameter der EN 15721 und die Übernahme der Standardwerte für die Gasflussraten des Detektors (FID) garantierten, dass alle Akzeptanzkriterien des Standards erfüllt waren.

GC-Parameter	Werte
Split-Injektortemperatur	200 °C
Split-Verhältnis	50
FID-Temperatur	260 °C
FID-Luftstrom	400 ml/min
FID-Wasserstoffstrom	40 ml/min
FID Makeup-Gasstrom	30 ml/min
Trärgas	He
Lineargeschwindigkeit	22 cm/s
Säulenfluss	1,4 ml/min
Ofen-Temperatur-Programm	40 °C → 1 min 5 °C → 250 °C → 2 min

Tabelle 1: Methodenparameter

Kalibrierverbindungen	Beschreibung
Methanol	—
Propan-1-ol	höhere Alkohole
Butan-1-ol	höhere Alkohole
Butan-2-ol	höhere Alkohole
2-Methylpropanol	höhere Alkohole
2-Methylbutan-1-ol	höhere Alkohole
3-Methylbutan-1-ol	höhere Alkohole
Ethanal (Essigsäurealdehyd)	Verunreinigung
Ethylethanoat (Ethylacetat)	Verunreinigung
1,1-Diethoxyethan (Acetal)	Verunreinigung
Pentan-3-ol	interner Standard
Ethanol	Lösungsmittel

Tabelle 2: Reagenzien und Materialien

Zuletzt halfen eine ordnungsgemäße Wartung des Injektors und des Säulenofens vor der Analyse dabei, Chromatogramme mit niedrigem Rauschen und hohen Signal-Rausch-Verhältnissen für die Zielverbindungen zu erhalten.



**Autoren**

Fotis Fotiadis, Georgia Flessia, Dr. Gerasimos Liapatas, Dr. Manos Barbounis N.Asteriadis S.A., Athen, Griechenland

**Literatur**

- [1] G. Najafi, B. Chobadian, T. Tavakoli, D.R. Buttsworth, T.F. Yusaf, M. Faizollahnejad, Appl. Energy 86 (2009) 630-639.
- [2] Y. Barakat, Ezis N. Awad, V. Ibrahim, Egyptian Petroleum Research Institute (EPRI), Egypt (2016), "Fuel consumption of gasoline ethanol blends at different engine rotational speeds",
- [3] EUROPEAN STANDARD EN 15721 "Ethanol as a blending component for petrol – Determination of higher alcohols, methanol and volatile impurities – Gas chromatographic method"

Verbindung	Retentionszeit (min)	LOD (% m/m)	LOQ (% m/m)
Ethanal	5,268	0,0009	0,0028
Methanol	5,567	0,0002	0,0006
1-Propanol	9,360	0,0006	0,0019
Ethylacetat	9,680	0,0017	0,0050
2-Butanol	10,406	0,0002	0,0006
Isobutanol	11,555	0,0003	0,0009
Acetal	12,672	0,0006	0,0017
1-Butanol	12,876	0,0001	0,0002
3-Methyl-1-Butanol	15,516	0,0003	0,0010
2-Methyl-1-Butanol	15,614	0,0002	0,0006
3-Pentanol (ISTD)	13,747	—	—

Tabelle 3: Komponententabelle

# Pyrolyse-GC-MS Anwendertreffen

28. März 2019, in der Shimadzu Laborwelt, Duisburg

**N**utzen Sie die Gelegenheit zum fachlichen Austausch mit Experten aus Forschung und Industrie über die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der Pyrolyse-GC-MS.

Die ganztägige Veranstaltung bietet ein abwechslungsreiches Programm mit Vorträgen aus der Praxis sowie aktuellen Informationen zu Gerätetechnik und Applikationen.

Nutzen Sie auch die Möglichkeit, an einer Führung durch die Shimadzu Laborwelt teilzunehmen – High-End-Testflächen für

die gesamte Instrumentelle Analytik auf über 1.500 qm.

In den Pausen bietet sich ausreichend Zeit für Erfahrungsaustausch und Diskussionen.

Wir freuen uns darauf, Sie zu diesem besonderen Ereignis in Duisburg zu begrüßen!

**Für weitere Informationen nutzen Sie bitte folgenden Link:**

[www.shimadzu.eu/Pyrolysis-User-Meeting](http://www.shimadzu.eu/Pyrolysis-User-Meeting)



## Shimadzu live

### Anakon

Münster, Deutschland

25. - 28.03.2019

[www.gdch.de/anakon2019](http://www.gdch.de/anakon2019)

### Forum Labo

Paris, Frankreich

26. - 28.03.2019

[www.forumlabo.com/](http://www.forumlabo.com/)

### Pyrolysis User Meeting

Duisburg, Deutschland

28.03.2019

[www.shimadzu.eu/Pyrolysis-User-Meeting](http://www.shimadzu.eu/Pyrolysis-User-Meeting)

### Euromedlab

Barcelona, Spanien

19. - 23.05.2019

[www.euromedlab2019.barcelona.org](http://www.euromedlab2019.barcelona.org)

### Automotive

Stuttgart, Deutschland

21. - 23.05.2019

[www.testing-expo.com/europe/en/](http://www.testing-expo.com/europe/en/)

### PEFTEC

Rotterdam, Niederlande

22. - 23.05.2019

[www.ilmexhibitions.com/peftec/](http://www.ilmexhibitions.com/peftec/)



@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](mailto:shimadzu-news@shimadzu.eu)



**Auch als App:** Die Shimadzu NEWS gibt es auch als WebApp unter [www.shimadzu-webapp.eu](http://www.shimadzu-webapp.eu)



Registrieren Sie sich für unseren Newsletter:  
[www.shimadzu.eu/newsletter](http://www.shimadzu.eu/newsletter)