

## Sorgenfreies Arbeiten

Die neue, wegweisende  
LC-Technologie  
der Nexera LC-40

## Die Suche im analytischen Dickicht

Spurennachweis von Schwefel-  
verbindungen mit SCD

## 20 Jahre

Shimadzu Schweiz feiert  
Jubiläum



**APPLIKATION**

- Duftstoffe und Empfindlichkeit – Bestimmung von heterozyklischen Sauerstoffverbindungen in Citrus-Extrakten 4
- Glas ist nicht gleich Glas – Qualitätskontrolle von Fensterglas nach DIN EN 410 7
- Erweiterung der GCMS auf pharmazeutische Wirkstoffe – NDMA- und NDEA-Analyse 10
- Alles Styrol, oder was? Identifizierung von Kunststoffen im Recycling 14
- Dieser Duft! Multidimensionale (heart-cut) GC-O/GC-O/MS 22
- Überwachung des Gesamtaromatengehalts im Benzin – Anwendung von GCMS-QP2020 auf ASTM D5769-04 25
- Die leuchtende Limonade – Fluoreszenzanalyse von Chinin-Aroma in verschiedenen Zubereitungen 30

**PRODUKTE**

- Wegweisende LC-Technologie – Die neue Nexera LC-40 kombiniert einfache Bedienung und sorgenfreies Arbeiten 12
- Safety first – gut geschützt mit Vorsäulen 18
- Die Suche im analytischen Dickicht – Der Spurennachweis von Schwefelverbindungen mit SCD 28

**AKTUELLES**

- Shimadzu Schweiz feiert 20-jähriges Jubiläum 2
- Ausgezeichnet für herausragende Gestaltung – iF DESIGN AWARD 2019 32

**MÄRKTE**

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

# Das Gesicht im Schweizer Markt

## Shimadzu Schweiz feiert 20-jähriges Jubiläum



Team-Kunstwerk »Made by Individuals« zum 20-Jahre-Jubiläum, 2019



**E**in kleiner Büroraum im Industriegebiet von Reinach (Baselland) und zwei Stelleninserate in der lokalen Zeitung; dies waren die Anfänge der Shimadzu Schweiz GmbH. 1999 hatte Shimadzu Europa einen Verantwortlichen in die Schweiz geschickt, um dort direkt den Markt aufzubauen. Am 18. Februar 1999 wurde Shimadzu Schweiz offiziell ins Handelsregister eingetragen. Damit war der Grundstein für die vielversprechende Zukunft gesetzt.

Der Ort der Niederlassung wurde mit Bedacht gewählt. Sie ist am Rande von Basel ansässig, wo sich die Schweiz, Frankreich und Deutschland treffen. Die Gegend ist eine der dynamischsten Wirtschaftsgebiete der Schweiz. Pharmazetika und Spezialchemie sind zum Schwerpunkt der

industriellen Produktion der Region geworden.

Im Netzwerk der Geschäftsstellen und Distributionsbüros von Shimadzu in allen Ländern Europas ist Shimadzu Schweiz eine von zehn eigenständigen Niederlassungen. Dieser Status erlaubt mehr Freiheit, die Geschäftsabläufe an die Anfor-

derungen der Kunden und Märkte anzupassen und auf lokale kulturelle Bedingungen und Traditionen zu reagieren.

**Vom Start-Up zum KMU**

Mit fünf Personen an Bord war die Shimadzu Schweiz einem Start-Up gleich, was sich auch im damaligen Arbeitsalltag wie-



Carméla Meisenbach, Opendays Office Reinach, 2000



Aktuelles Gruppenfoto, Bad Ramsach Läufelfingen, 2018

derspiegelte. Eine erste Mitarbeiterin wurde im Mai 1999 für den Innendienst gewonnen. Ihr Stellenantritt wurde gefolgt vom ersten Servicetechniker und einer zweiten Sachbearbeiterin. Die fünfte Person war zuständig für den Verkauf (drei dieser ersten Mitarbeiter, E. Pelosi, U. Gschwind und Ch. Marx, sind bis heute für Shimadzu Schweiz tätig). Schon bald wurde das erste Büro zu klein und die Mannschaft zog innerorts an den heutigen Standort in der Römerstrasse 3. Mit einem Tag der offenen Tür wurde der neue Standort im Jahr 2000 feierlich eingeweiht.

Nach den anfänglichen Herausforderungen nahmen im Laufe der Zeit die Vorgänge und Aufgaben immer mehr Form an und werden bis heute stets den Kundenbedürfnissen angepasst. Ein grosser Fortschritt war 2007 die Einführung des Warenwirtschaftssystems. Es strafft die Prozesse, erlaubt detailliertere Einblicke und pro-



20-Jahre-Feier, Schloss Binningen, 2019



Action-Painting, 2019

fessionalisiert die Abläufe, so dass Shimadzu seither effizienter geworden ist.

### ILMAC wichtig als Marktforum

Um den Bekanntheitsgrad zu steigern und sich in der Branche weiter zu etablieren, nahm Shimadzu Schweiz 2005 zum ersten Mal an der ILMAC in Basel teil. Bis heute ist die Messe für Labor und Pro-

jekttechnologie eine der wichtigsten Ausstellungen für die Niederlassung; dort werden die Neuheiten ausgestellt, Kundenkontakte gepflegt und neue Beziehungen geknüpft.

Entschied man sich anfangs für einen Standplatz unter der Rolltreppe, der sich jedoch als zugig erwies und bei einigen Mitarbeitern nach den Messetagen zu Nackenstarre führte, so ist Shimadzu Schweiz seit mehreren Jahren an einem der grössten Stände, E201, in der Haupthalle zu finden. Dort wird

im September 2019 mit diversen Attraktionen das 20-Jahre-Jubiläum gefeiert. Alle Marktpartner sind herzlich eingeladen, Shimadzu während dieser Tage zu besuchen.

### Basis für Stabilität und Sicherheit sowie Wachstum und Erfolg

Bis heute ist Shimadzu Schweiz auf die Größe eines mittleren KMU gewachsen. Qualifizierte

Service- und Verkaufingenieure, Applikationschemiker und das schlagkräftige Innendienst-Team bilden zusammen eine eingespielte Einheit. Sie sind das Gesicht von Shimadzu am Schweizer Markt.

Seit den Anfängen hat sich viel verändert, nicht nur in technischer und organisatorischer Hinsicht, sondern auch personell. Die Stärke von Shimadzu Schweiz ist die Konstellation von erfahrenen und jungen Mitarbeitern. Die erfahrene Generation kann die jüngere schulen, während umgekehrt die jungen Talente neue Ideen, Werkzeuge und Netzwerke einbringen. Das besondere Arbeitsklima und die positive Stimmung tragen die Mitarbeiter nach außen zu den Kunden, an deren Resonanz und Reaktionen Shimadzu seine Leistungen misst und stetig weiter steigert.

Seit zwei Jahrzehnten können sich die Kunden in der Schweiz auf Shimadzu als Marktpartner verlassen, und der Rundum-Service ist ihnen gewährleistet – innovativ, anpassungsfähig und vertrauenswürdig. Auch in Zukunft wird Shimadzu Schweiz dafür sorgen, dass diese Balance immer bestehen bleibt, als Basis für Stabilität und Sicherheit sowie Wachstum und Erfolg.



# Duftstoffe und Empfindlichkeit

## LRI bei der LC: Zuverlässige Bestimmung von heterozyklischen Sauerstoffverbindungen in Citrus-Extrakten

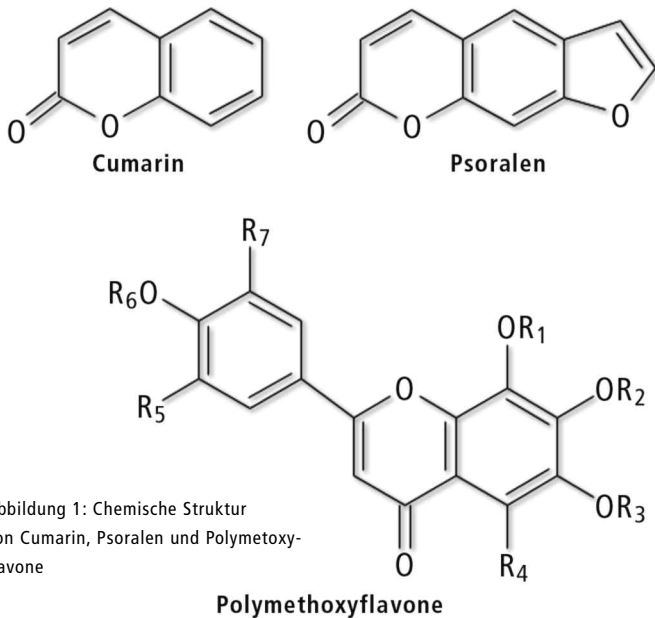


Abbildung 1: Chemische Struktur von Cumarin, Psoralen und Polymethoxyflavone

Citrus-Duftstoffe mit ihrem frischen und belebenden Geruch sind in Kosmetika sehr geschätzt. Wie Abbildung 1 zeigt, liegen ihnen Moleküle zugrunde wie Cumarin (C), Furocumarin (FC), auch Psoralene genannt, und Polymethoxyflavone (PMF), für gewöhnlich als heterozyklische Sauerstoffverbindungen (OHC) bezeichnet. Sie werden häufig für abspülbare (rinse-off) oder auf der Haut verbleibende (leave-on) kosmetische Produkte verwendet.

Furocumarine beispielsweise werden auf Basis verschiedener Pflanzen erzeugt, wie Bergamotte, Zitrone, Limone oder Bitterorange. FCs zeigen allerdings phototoxische Wirkungen nach Sonnenbestrahlung, so dass ihr maximaler Anteil in Kosmetika vom Europaparlament durch die Verordnung (EC) Nr. 1223/2009 [1] sowie durch Stellungnahmen von mehreren Verbänden beschränkt wurde.

Obwohl für die Beschreibung nicht-flüchtiger Fraktionen von Citrus-Ölen viele fortschrittliche Analysestrategien zur Verfügung

stehen, um ihre Echtheit und den OHC-Gehalt zu ermitteln, ist die Flüssigkeitschromatographie (LC) gekoppelt mit einem Photodiodenarray-Detektor (PDA) noch immer die am weitesten verbreitete Methode bei der Mehrzahl der Unternehmen. Das liegt an den geringen Gerätekosten und der einfachen Handhabung, was die Routine-Analytik bei der Qualitätskontrolle begünstigt.

Für die kosmetische Industrie ist es sehr wichtig, die nicht-flüchtige Fraktion von Citrus-Ölen sehr genau zu bestimmen, da sie die notwendige quantitative Information liefert, um Essenzen zu kombinieren, ohne die offiziellen Grenzwerte zu überschreiten. Citrus-Öle werden tatsächlich häufig destilliert oder anderen Prozessen unterzogen, um den Gehalt an Psoralenen zu vermindern.

Trotz der weit verbreiteten Erkenntnisse über die Eignung der HPLC-PDA-Technik für die Analytik von Extrakten, befasst sich eine neuere Arbeit der offiziellen Selbstregulierungsbehörde der Duftstoffindustrie IFRA

(International Fragrance Association) mit den Grenzen der PDA-Detektion bei der FC-Bestimmung von kalt gepressten Citrus-Öl-Extrakten. Aufgrund der niedrigen Selektivität und Empfindlichkeit der PDA-Detektion setzten die Autoren die Quantifizierungsgrenze (limit of quantification = LOQ) von 15 Ziel-FCs auf 10 mg/l [2].

### Die passende Strategie zur Identifikation und Quantifizierung von FCs

Zwar ist eine PDA-Detektion verglichen mit anderen Nachweismethoden weniger selektiv, aber FCs zeigen charakteristische

UV-Vis-Spektren und lassen sich mit dem PDA und richtiger Vorgehensweise korrekt identifizieren und quantifizieren. Die hier beschriebene Methode nutzt den linearen Retentionsindex (LRI) als zusätzliches Identifikationskriterium in Verbindung mit der UV-Vis-Bibliothek - genauso wie bei der GC, bei der die Identifizierung auf der spektralen Ähnlichkeit (EI-MS) und dem LRI-Filter basiert.

Der LRI ist ein Parameter der die Retentionszeit der Zielsubstanzen mit einer Referenz-Standardmischung korreliert. Somit wird den Analyten durch Injektion einer geeigneten homologen Reihe von



Abbildung 2: UHPLC Nexera-i-System

Standards ein spezifischer LRI-Wert zugeschrieben [3]. Eine automatische Identifikation durch die Software aufgrund der spektralen Ähnlichkeiten unterliegt zusätzlich den Eingrenzungen des LRI-Bereichs, was eine eindeutige Identifikation gewährleistet. Falls durch hohe Übereinstimmung mit der Bibliothek mehrere Kandidaten vorgeschlagen werden, liefert der LRI die auf dem Retentionsverhalten basierende Information, um die Identifikation auf genau einen Kandidaten einzuzengen.

**Das chromatographische System der Wahl**

Einer der Gründe, warum das LRI-System bei der LC eingeschränkt ist, ist die geringe Reproduzierbarkeit von älteren Geräten, die selbst zwischen fortlaufenden Analysen für Unterschiede in der Flussrate und dem Elutionsgradienten verantwortlich ist. Unter diesem Aspekt ist die Nexera-i (Abbildung 2) ein ideales UHPLC-System, um die genannte Methode einzusetzen. Durch ihre Robustheit hat die Nexera-i alle notwendigen Eigenschaften, die Stabilität im Zusammenhang mit dem LRI-Ansatz zu gewährleisten. Die Nexera-i automatisiert auch viele Routineanalysen und erfüllt die Erwartungen von Unternehmen, rasche und zuverlässige Ergebnisse und eine angemessene Datenaufarbeitung bei der Qualitätskontrolle zu erreichen.

LRI, Kalibrationskurven und UV-Vis-Bibliothek wurden durch die Analyse von 35 Standardverbindungen von FC, C und PMF unter den in Tabelle 1 (Seite 6) beschriebenen HPLC-PDA-Bedingungen gewonnen [4]. Wegen ihrer Eigenschaft, bei 254 nm zu absorbieren und wegen ihres breiten Spektrums von Retentionszeiten wurde die homologe Reihe der Alkyl-Arylketone (von C8 bis C13) für eine LRI-Berechnung ausgewählt – geeignet, um das chromatische Fenster aller Zielsubstanzen abzudecken.

**Kalibrationskurven und Bibliothek**

Kalibrationskurven wurden auf zwei Arten erzeugt: im reinen Lösungsmittel sowie über drei

unterschiedlich destillierte, als Leerproben eingesetzte Ölextrakte, um Matrixeffekte abzuschätzen und korrekte LOQ zu liefern. Die kleinsten linearen Werte der Leerprobenkurven wurden als LOQ angesehen, da sie die geringste Konzentration anzeigen, die von der Matrix nicht beeinflusst war.

Die Spektren der in reinem Lösungsmittel injizierten Zielsubstanzen wurden für die Erzeugung der Bibliothek gesammelt. In weniger als 10 min wurden alle Standards getrennt. Abbildung 3 zeigt die automatische Berechnung des LRI mit der LabSolutions-Software, Version 5.85, für die Analyse der Alkyl-Arylketone. Das entsprechende manuelle Verfahren für die LRI-Ermittlung würde die Gleichung verwenden, die von den Dool und Kratz entwickelt wurde [4].

Das LRI-System bei der LC anzuwenden, war dank der Robustheit des Nexera-i-Systems möglich. Die hohe Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Retentionszeiten ist in Abbildung 4 (Seite 6) wiedergegeben.

Die UV-Vis-Bibliothek besteht aus 35 Spektren, die im Bereich 190-370 nm von 19 FC, 8 C und 7 PMF aufgenommen wurden. In den meisten Fällen war die Bibliothek im Stande, einen einzigen Kandidaten zu liefern (Abbildung 5, Seite 6), in einigen Fällen spielt jedoch der LRI bei der korrekten Identifikation die Schlüsselrolle. Dies zeigt, wie eine Kombination von Bibliothek und LRI die geringe Selektivität der PDA-Detektion bei der Unterscheidung von Molekülen mit sehr ähnlichen Spektren beseitigt.

**Kalt-gepresste Citrus-Öl-Extrakte: Korrekte quantitative Bestimmung von FC**

Der zweite Untersuchungsschwerpunkt bestand in einer Begrenzung der Interferenz von Matrixeffekten, um eine korrekte quantitative FC-Bestimmung in kalt-gepressten Citrus-Ölextrakten zu erhalten. Die aus destillierten Citrus-Ölen erstellten Kalibrationskurven zeigten, wie Überbewertungen zu vermeiden sind.

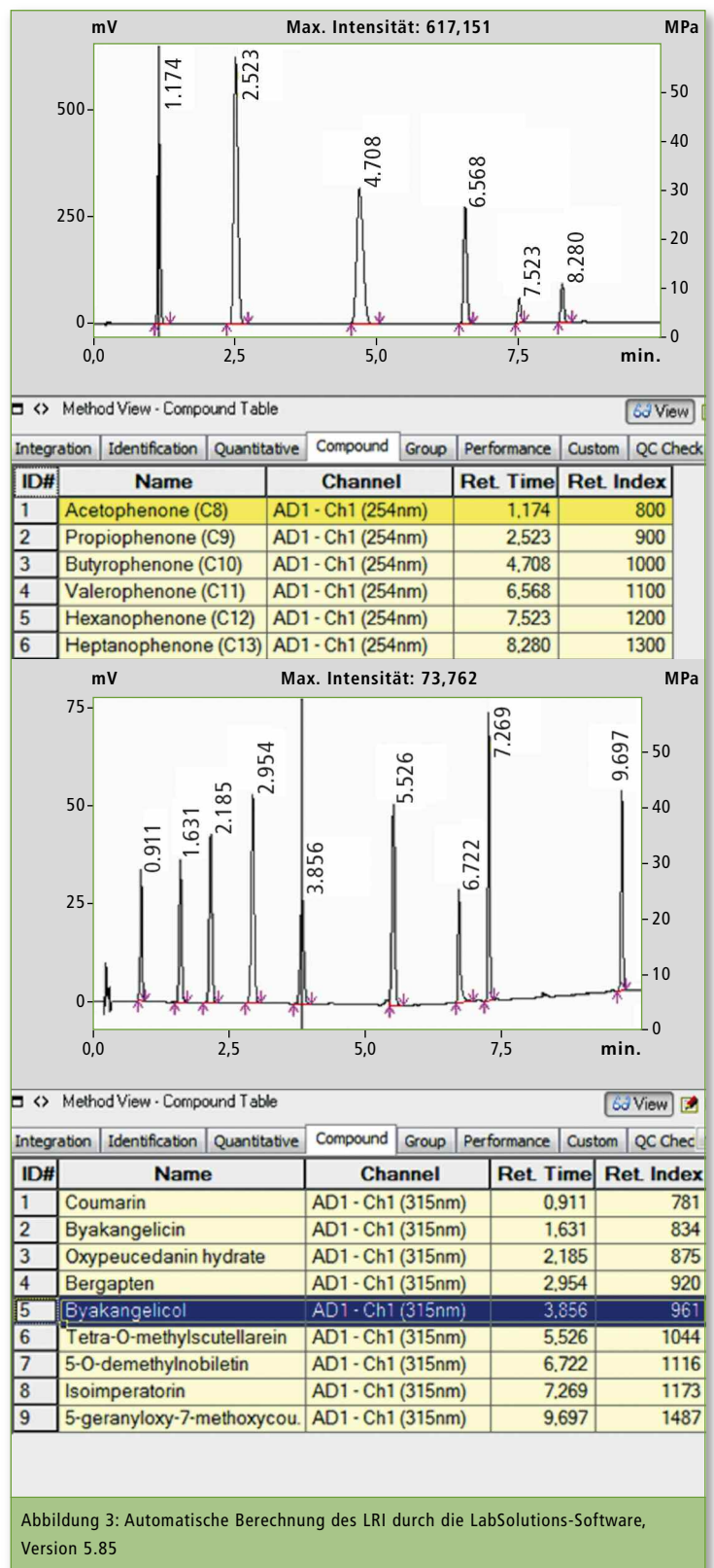


Abbildung 3: Automatische Berechnung des LRI durch die LabSolutions-Software, Version 5.85

Auf Basis der kleinsten linearen Kurvenwerte ermittelte LOQ ergaben stets erheblich niedrigere Werte als von der IFRA vorgeschlagen. Insbesondere ergab jedes Molekül einen spezifischen LOQ, der von dem als Matrix verwendeten destillierten Öl abhängig war

und folglich von der Gegenwart spezifischer ko-eluierter störender Verbindungen.

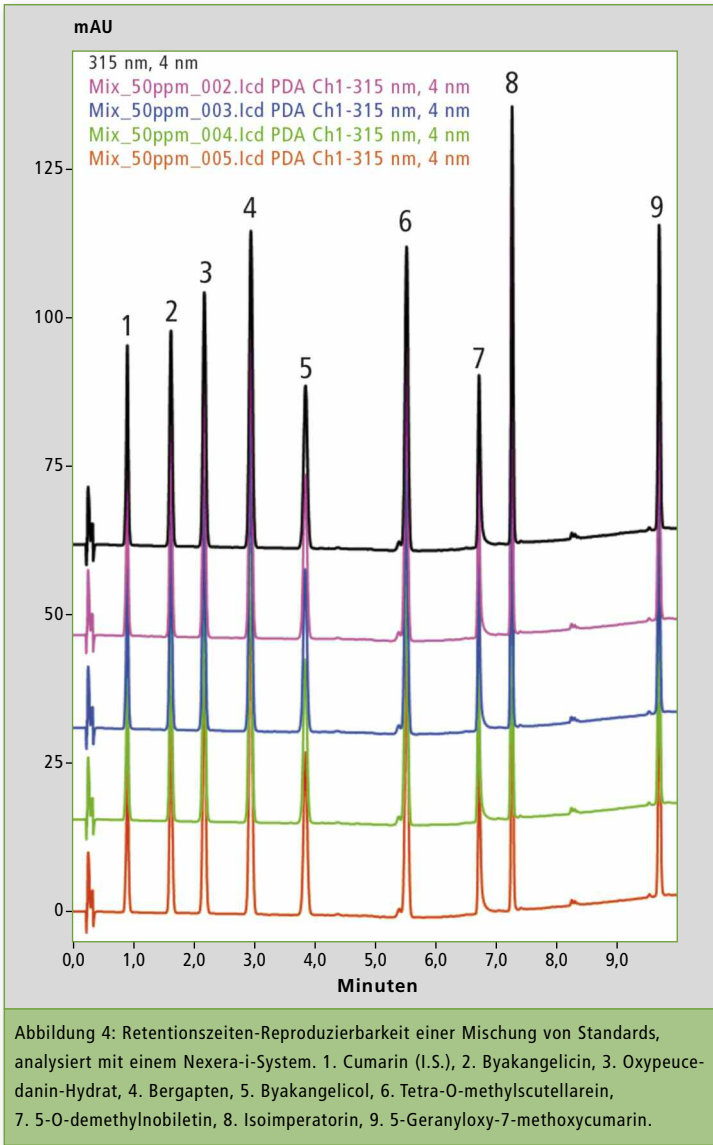


Abbildung 4: Retentionszeiten-Reproduzierbarkeit einer Mischung von Standards, analysiert mit einem Nexera-i-System. 1. Cumarin (I.S.), 2. Byakangelicin, 3. Oxypeucedanin-Hydrat, 4. Bergapten, 5. Byakangelicol, 6. Tetra-O-methylscutellarein, 7. 5-O-demethylnobiletin, 8. Isoimperatorin, 9. 5-Geranyloxy-7-methoxycumarin.

Im Falle der FC lagen diese Grenzen für fast alle Verbindungen bei 0,1 oder 0,5 mg/l, bezogen auf die verwendeten destillierten Öle (Bergamotte, Zitrone und Mandarine).

**Fazit**

Beide Strategien, das heißt die Übernahme des LRI-Ansatzes und die Kalibrationskurven der Leerproben, zeigten, dass eine korrekte Bestimmung von FC, C und PMF in kalt-gepressten Citrus-Ölextrakten möglich ist.

Das Nexera-i-System eignet sich hervorragend für diese Anwendung. Die Robustheit des Systems macht den LRI-Ansatz ideal einsetzbar. Wegen ihrer einfachen Handhabung ist die Nexera-i für die Qualitätskontrolle von Öl-extrakten und vielen anderen Pro-

ben geeignet.

Die Methode wurde für eine OHC-Bestimmung in verschiedenen kalt-gepressten Citrus-Ölen eingesetzt. Kalibrationskurven

Säule	Ascentis Express C <sub>18</sub> Säule (50 x 4,6 mm, 2,7 µm)*
Lösungsmittel A	Wasser/Methanol/THF (85:10:5 v/v)*
Lösungsmittel B	Methanol/THF (95:5 v/v)*
Elution Gradient	0 min, 15 % B; 4,5 min, 28 % B, 7 min = 60 % B, 11 min = 85 % B, 14 min = 85 % B
Flussrate	2 ml/min
Ofen-Temp.	40 °C
Injektions-Vol.	2 µl
PDA	4,1667 Hz, Zeitkonstante 0,480 s, Wellenlänge Bereich 190 - 370 nm OHC-Chromatogramm bei 315 nm extrahiert, Chromatogramm der homologen Reihe bei 254 nm extrahiert

Tabelle 1: HPLC-PDA-Analysebedingungen. \*Merck Life Science (Merck KGaA, Darmstadt, Germany).

von Leerproben lieferten genauere Ergebnisse: Faktisch waren alle berechneten Mengen immer niedriger als die mit Eichkurven in reinem Lösungsmittel erhaltenen Daten.

Der Einsatz des LRI in der LC war die Hauptherausforderung dieser Untersuchung und zeigte seine Gültigkeit und Eignung bei der zuverlässigen Identifizierung von OHC, speziell FC, sogar bei Konzentrationen niedriger als 10 mg/l.

Die Methode wurde für die LRI-Berechnung auch auf ein Nexera UHPLC-Gerät angewandt, gekoppelt an ein LCMS-8060. Die Ergebnisse waren absolut vergleichbar und unterstreichen das Anwendungskonzept des LRI in der Flüssigkeits-Chromatographie.

damit Furocumarin und seine nachteiligen Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit zu bewerten.

**Autoren**

Adriana Arigo<sup>1</sup>, Francesca Rigano<sup>2</sup>, Paola Dugo<sup>1,2,3</sup> und Luigi Mondello<sup>1,2,3,4</sup>

- 1 Department of Chemical, Biological, Pharmaceutical and Environmental Sciences, University of Messina, Italien
- 2 Chromaleont S.r.l. c/o Department of Chemical, Biological, Pharmaceutical and Environmental Sciences, University of Messina, Italien
- 3 Unit of Food Science and Nutrition, Department of Medicine, University Campus Bio-Medico of Rome, Italien
- 4 BeSep S.r.l. c/o Department of Chemical, Biological, Pharmaceutical and Environmental Sciences, University of Messina, Italien

Der nächste Schritt wird die Anwendung dieses Analyseansatzes auf andere Matrices sein, beispielsweise auf Nahrungsmittel. Zunehmend mehr wissenschaftliche Artikel beschäftigen sich

**Literatur**

- [1] European Parliament, Official Journal of the European Union, L 342 (2009) 59, 22.12.2009. Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on cosmetic products (recast) (Text with EEA relevance). <https://eur-lex.europa.eu>
- [2] Macmaster, A.P. et al. Quantification of selected furocoumarins by high performance liquid chromatography and UV-detection: capabilities and limits. J Chromatogr. A. 2012;1257:34-40.
- [3] van den Dool, H. and Kratz, P.D. A Generalization of the Retention Index System Including Linear Temperature Programmed Gas-Liquid Partition Chromatography. J Chromatogr.1963;11: 463-471.
- [4] Russo, M. et al. Reduced time HPLC analyses for fast quality control of citrus essential oils. J Essen Oil Res. 2015;4: 307-315.

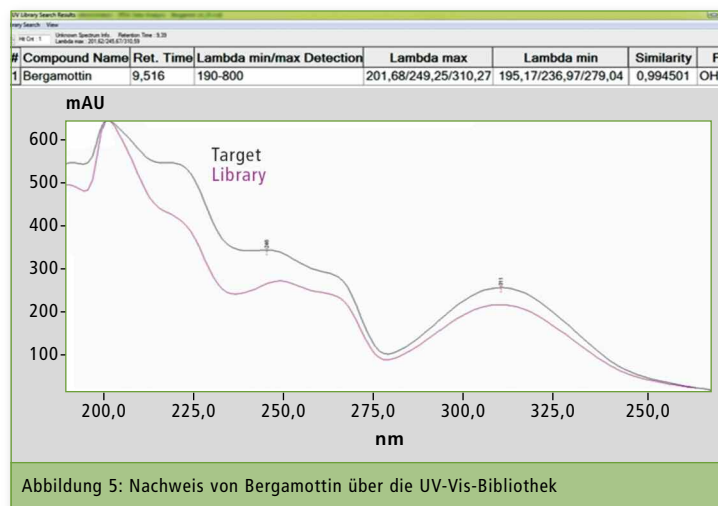
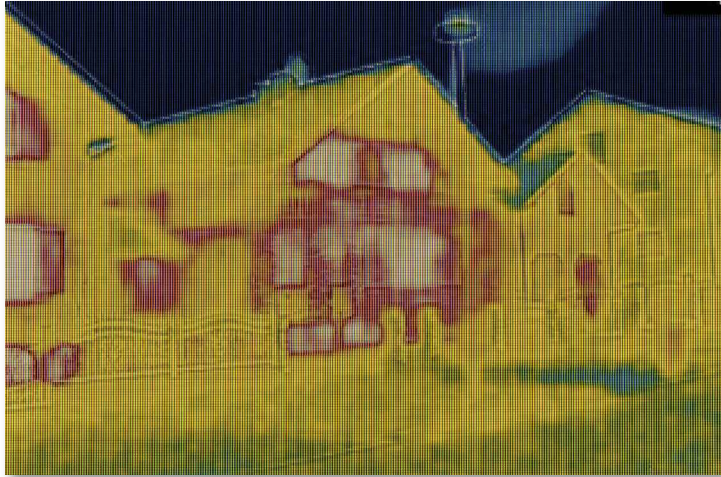


Abbildung 5: Nachweis von Bergamottin über die UV-Vis-Bibliothek



# Glas ist nicht gleich Glas

## Qualitätskontrolle von Fensterglas nach DIN EN 410



Bauthermografie: Flächen mit erhöhtem Wärmeabgabegrad werden durch die Falschfarbe rot gekennzeichnet.

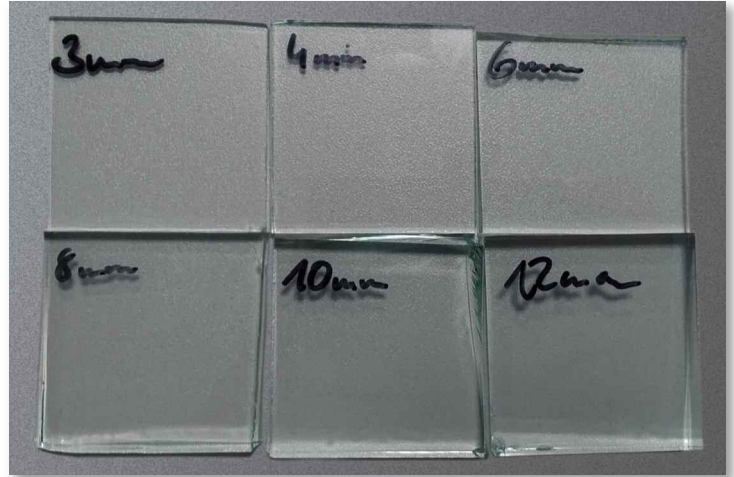


Abbildung 1: Untersuchte Glasproben. Von links oben nach rechts unten: 3, 4, 6, 8, 10 und 12 mm Dicke, unbeschichtetes Kalknatron-Floatglas.

Fenster, Glasdächer, Wintergärten – Glas ist nicht nur ein bedeutender Baustoff, sondern auch Architekturelement. Es gestaltet Flächen, und moderne Gläser können sogar statische Funktionen übernehmen. Eine intelligent gewählte Verglasung ist ein wichtiger Beitrag für die effektive Wärmedämmung eines Gebäudes. Daher ist es für Bauherren wichtig, Materialien anhand definierter Kenngrößen vergleichen zu können. Für Glas und ähnliche Baustoffe sind sie für den europäischen Markt in erster Linie in der DIN EN 410 definiert.

### Proben und Messaufbau

Shimadzu hat sechs Proben aus klarem, unbeschichtetem Kalknatronglas (Abbildung 1) zur Verwendung im Bauwesen untersucht. Dieses klare, durchsichtige oder eingefärbte Glas lässt sich im Innen- und Außeneinsatz verwenden. Alle Proben wurden im Floatglas-Verfahren hergestellt und unterscheiden sich nur in ihrer Schichtdicke. Floatglas ist die heute am meisten eingesetzte Glasart und wird in einem langen, stetigen Fluss produziert.

Die zur Berechnung der Kenngrößen benötigten Spektren

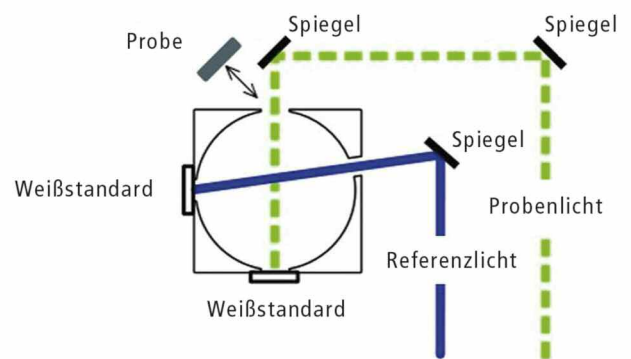
wurden mit einem Shimadzu UV-3600 Plus Spektralphotometer mit ISR-1503F Integrationskugel aufgenommen. Diese Integrationskugel hat einen Durchmesser von 150 mm und drei Detektoren (Photomultiplier, InGaAs, PbS), um den kompletten DIN-gerechten Messbereich von 300 - 2.500 nm abzudecken.

Bei der Integrationskugel handelt es sich um eine Hohlkugel, die innen mit einem hochreflektierenden Material beschichtet ist. Im Fall der ISR-1503F ist es Spectralon®, ein Polymer aus Fluor und Kohlenstoff. Diffus in die Kugel gestreutes Licht wird so lange an den Wänden reflektiert, bis es auf einen der drei Detektoren trifft. Für die Auswertung nach DIN EN 410 wird die Glasprobe einmal im Modus für diffuse Transmission und einmal im Modus für diffuse Reflexion (8° Einfallswinkel) gemessen. Die verschiedenen Messkonfigurationen sind in Abbildung 2 gezeigt.

### Definitionen der Kenngrößen

Die in DIN EN 410 definierten Kenngrößen sind in Abbildungen 3 und 4 (Seite 8) dargestellt. Hier soll nur auf die Berechnungen

### Transmissionsmessung:



### Reflexionsmessung:

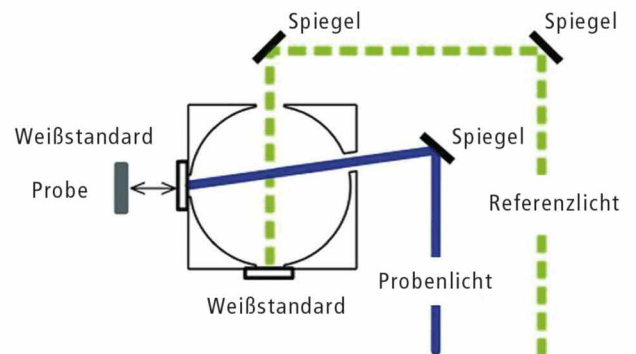


Abbildung 2: Messkonfigurationen mit der Integrationskugel. Das Diagramm zeigt die Seitenansicht mit der Gerätefront links. Durch die Bestrahlung mit 8° Einfallswinkel wird auch das gerichtet reflektierte Licht auf die Innenwand der Kugel abgebildet und nicht auf die Eingangsapertur.

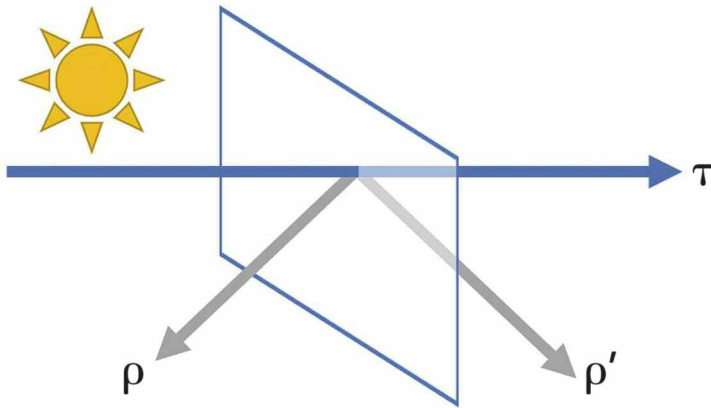


Abbildung 3: Lichttechnische Kenngrößen einer Einzelverglasung: Transmission  $\tau$  durch die Scheibe, Reflexion  $\rho$  an der Außenseite und Reflexion  $\rho'$  an der Innenseite.

für unbeschichtete Einfachverglasung eingegangen werden.

Ausgangspunkt für alle Berechnungen sind die Messungen der Transmission durch die Probe und der Reflexion von jeder Proben-seite. Bei beschichtetem Glas kann die Transmission je nach Seite unterschiedlich ausfallen, hier muss also definiert werden, welche Seite im verbauten Fenster jeweils die Innen-, und die Außenseite darstellt.

Die Kenngrößen sind:

- Spektraler Transmissionsgrad  $\tau(\lambda)$  und spektraler Reflexionsgrad  $\rho(\lambda)$  im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 2.500 nm.
- Lichttransmissionsgrad  $\tau_v$  und Lichtreflexionsgrad  $\rho_v$  für die Normlichtart D65. [5]
- Direkter Strahlungstransmissionsgrad  $\tau_e$  und direkter Strahlungsreflexionsgrad  $\rho_e$  normiert auf die relative spektrale Verteilung der Sonnenstrahlung. [6]
- Gesamtenergiedurchlassgrad  $g$ .
- UV-Transmissionsgrad  $\tau_{UV}$  normiert auf die relative Spektralverteilung des UV-Bereichs der Globalstrahlung. [7]
- Allgemeiner Farbwiedergabeindex  $R_a$ .
- Gesamt-Durchlassfaktor SC.

Die gemessenen Transmissions- und Reflexionswerte ( $\tau[\lambda]$ ,  $\rho[\lambda]$ ) werden für Einzelverglasungen zur Berechnung der rein lichttechnischen Kenngrößen  $\tau_v$ ,  $\rho_v$ ,  $\tau_e$ ,  $\rho_e$ , und  $\tau_{UV}$  gemäß Gleichung 1 mit tabellierten Normierungsfaktoren verrechnet.

$$x_i = \frac{\sum_{\lambda} N(\lambda) \cdot M(\lambda)}{\sum_{\lambda} N(\lambda)}$$

Gleichung 1: Verallgemeinerte Form der Gleichungen zur Beschreibung einer Einzelverglasung mit  $\lambda$  als Wellenlänge in Nanometern,  $x_i$  als Kenngröße,  $N(\lambda)$  als Normierungsfaktor und  $M(\lambda)$  als Messwert (Transmission oder Reflexion). Die Grenzen der Summe und der Normierungsfaktor sind von der jeweiligen Kenngröße abhängig und in DIN EN 410 tabelliert.

Aus dem Transmissionspektrum im sichtbaren Bereich und den in

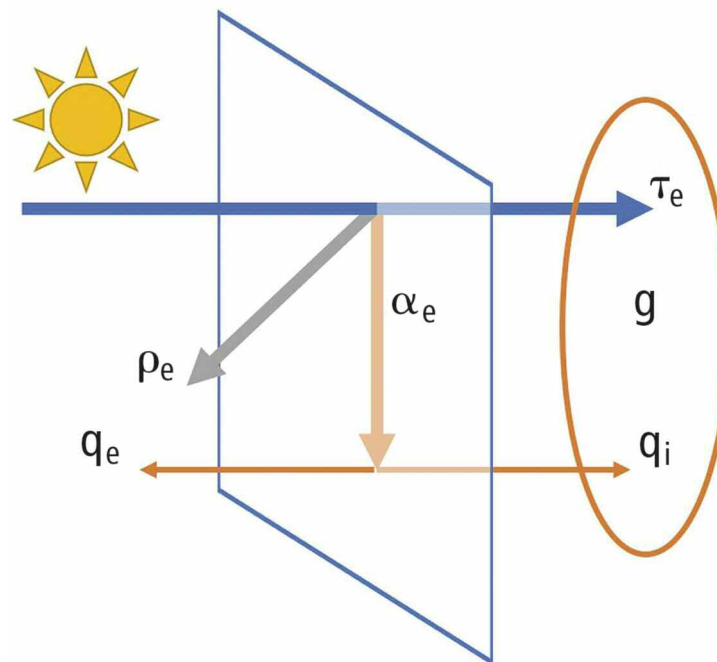


Abbildung 4: Strahlungsphysikalische Kenngrößen einer Einzelverglasung: Direkter Strahlungsabsorptionsgrad  $\alpha_e$ , sekundärer Wärmeabgabegrad nach außen  $q_e$  und nach innen  $q_i$  und Gesamttransmissionsgrad  $g$  als Produkt von  $\tau_e$  und  $q_i$ .

DIN EN 410 tabellierten Werten für definierte Testfarben wird außerdem der allgemeine Farbwiedergabeindex  $R_a$  berechnet. Dieser beschreibt, wie stark die Farbwahrnehmung durch die Scheibe beeinflusst wird.

Bei Mehrfachverglasung muss die innere Reflexion zwischen den Scheiben für alle Berechnungen mit einbezogen werden. In diesem Fall werden die Spektren der verwendeten Scheiben zunächst einzeln gemessen, um  $\tau(\lambda)$  und  $\rho(\lambda)$  für das Gesamtsystem zu berechnen. Aus  $\tau_e$  und  $\rho_e$  werden die weiteren Kenngrößen ermittelt, die in Abbildung 4 dargestellt sind und die thermischen Eigenschaften der Verglasung beschreiben.

Der direkte Strahlungsabsorptionsgrad  $\alpha_e$  ist der Teil der Sonnenstrahlung, der gemäß Gleichung 2 vom Glas absorbiert wird.

$$\alpha_e = 1 - \tau_e - \rho_e$$

Gleichung 2: Direkter Strahlungsabsorptionsgrad  $\alpha_e$  mit direktem Strahlungstransmissionsgrad  $\tau_e$  und direktem Strahlungsreflexionsgrad  $\rho_e$

Die absorbierte Energie wird vom Glas in Wärme umgewandelt und entsprechend in Form des sekundären Wärmeabgabekoeffizienten nach außen ( $q_e$ ) und innen ( $q_i$ ) abgegeben. Die Berechnung des Gesamttransmissionsgrads  $g$  kann für Einzelverglasung mit unbeschichtetem Kalknatronglas zu Gleichung 3 zusammengefasst werden.

$$g = \tau_e \cdot q_i = \tau_e \cdot 0,24 \cdot \alpha_e$$

Gleichung 3: Vereinfachte Formel zur Berechnung des Gesamttransmissionsgrads  $g$ . Für Mehrfachverglasungen muss  $q_i$  über die Wärmeleitfähigkeit des Gaszwischenraums berechnet werden.

Für diesen Sonderfall kann auch die Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten  $U_g$  der Scheibe als Funktion der Glasdicke gemäß Gleichung 4 zusammengefasst werden.

$$U_g = x \cdot 1,17 \text{ m}^{-1}$$

Gleichung 4: Vereinfachte Formel zur Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten  $U_g$  aus der Glasdicke in Metern. Bei Mehrfachverglasungen müssen zusätzlich Dicke und Wärmeleitfähigkeit der Gaszwischen-schichten mit einbezogen werden.

Aus  $g$  wird schließlich nach Gleichung 5 der Durchlassfaktor SC (für Englisch „shading coefficient“) berechnet. Für Mehrfachverglasung muss die Wärmeleitfähigkeit des Gaszwischenraums einbezogen werden. Die entsprechenden Berechnungen sind in DIN EN 673 gegeben. Je nach Material oder Beschichtung kann auch die Bestimmung des korrigierten Emissionsgrades jeder einzelnen Scheibe aus FTIR-Spektren nach DIN EN 12898 notwendig sein.

$$SC = \frac{g}{0,87}$$

Gleichung 5: Durchlassfaktor SC gemäß DIN EN 410



Kenngröße	Einheit	3 mm	4 mm	6 mm	8 mm	10 mm	12 mm
Wärmedurchgangskoeffizient, $U_g$	$\frac{W}{m^2 K}$	5,78	5,75	5,69	5,62	5,56	5,50
Gesamtenergiedurchlassgrad, $g$	%	88,03	87,17	84,94	83,42	81,21	78,93
Lichttransmissionsgrad, $\tau_v$	%	90,36	90,11	89,43	88,76	88,18	86,91
Lichtreflexionsgrad, $\rho_v$	%	8,83	8,97	8,91	9,10	8,76	8,42
Direkter Strahlungstransmissionsgrad, $\tau_e$	%	86,92	85,79	82,79	80,80	77,74	74,59
Direkter Strahlungsreflexionsgrad, $\rho_e$	%	8,51	8,51	8,34	8,44	7,96	7,54
Direkter Strahlungsabsorptionsgrad, $\alpha_e$	%	4,57	5,70	8,87	10,75	14,30	17,88
Sekundärer Wärmeabgabegrad nach innen, $q_i$	%	1,11	1,38	2,15	2,61	3,47	4,34
UV-Transmissionsgrad, $\tau_{UV}$	%	70,64	69,93	64,78	61,07	57,40	53,47
Durchlassfaktor, $SC$	%	101,19	100,20	97,64	95,88	93,35	90,72
Allgemeiner Farbwiedergabeindex, $R_a$		98,71	98,52	97,99	97,66	97,03	96,45

Tabelle 1: Kenngrößen der ausgewerteten Proben, berechnet aus den in Abbildung 5 gezeigten Transmissions- und Reflexionsspektren und den in DIN EN 410 angegebenen Formeln und Konstanten

**Mess-Ergebnisse**

Die Transmissions- und Reflexionsspektren der in Abbildung 1 gezeigten Proben im Bereich von 300 - 2.500 nm sind in Abbildung 5 gezeigt. Die aus diesen Spektren berechneten Kenngrößen sind in Tabelle 1 angegeben. Zur Berechnung wurde handelsübliche Tabellenkalkulationssoftware benutzt.

Wie in Tabelle 1 zu sehen ist, wirkt sich die Glasdicke nur wenig auf den Wärmedurchgangs-

koeffizienten  $U_g$  aus. Daher werden Wärmeschutzverglasungen durch Mehrfachverglasung dünner Scheiben (3 - 4 mm) mit isolierenden Gaszwischen-schichten realisiert. Zusätzliche Wärmedämmung kann erreicht werden, wenn die äußerste Scheibe mit einer Beschichtung versehen wird, die Strahlung im Infrarotbereich nach Außen reflektiert.

Sämtliche Transmissions- und Reflexionsgrade der hier untersuchten Proben nehmen mit grö-

ßerer Dicke ab, am stärksten im UV-Bereich. Entsprechend nehmen Strahlungsabsorptionsgrad und sekundärer Wärmeabgabegrad allerdings zu. Da ein Teil der Wärme nach außen abgegeben wird, nimmt der Gesamtenergiedurchlassgrad dennoch insgesamt leicht ab. Bei diesen fast farblosen Gläsern wird der Farbwiedergabeindex kaum durch die Glasdicke beeinflusst.

**Fazit**

Die in DIN EN 410 und den dort zitierten Normen definierten Kenngrößen sind wichtige Qualitätsmerkmale von Verglasungen für verschiedene Zwecke. Dabei spielt die Materialdicke nur eine untergeordnete Rolle für die berechneten Eigenschaften.

Zur Ermittlung der Kenngrößen für das Ausgangsmaterial einer Verglasung ist ein UV-Vis-NIR Spektrophotometer mit Integrationskugel erforderlich, wie das Shimadzu UV-3600 Plus mit ISR-1503. Für die Beschreibung von Mehrfachverglasungen müssen die Eigenschaften der Zwischenschichten ebenfalls bekannt sein.

**Literatur**

[1] DIN EN 410:2011, Glas im Bauwesen – Bestimmung der lichttechnischen und strahlungsphysikalischen Kenngrößen von Verglasungen (EN 410:2011)  
 [3] DIN EN 673:2011, Glas im Bauwesen – Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizienten (U-Wert) – Berechnungsverfahren (EN 673:2011)  
 [4] DIN EN 12898:2001-04, Glas im Bauwesen – Bestimmung des Emissionsgrades (EN 12898:2001)

[5] CIE No. 15, Colorimetry, 3. Edition (2004)  
 [6] CIE No. 85, Solar spectral irradiance, technical report (1989)  
 [7] P. Bener, Approximate values of intensity of natural UV radiation for different amounts of atmospheric ozone, Final Technical Report 1972, Contract No. DAJA 37-68 C-1077

Weitere Informationen zu diesem Beitrag:

- Applikation: Glass Plate Analysis in Accordance with DIN EN 410 Part 1

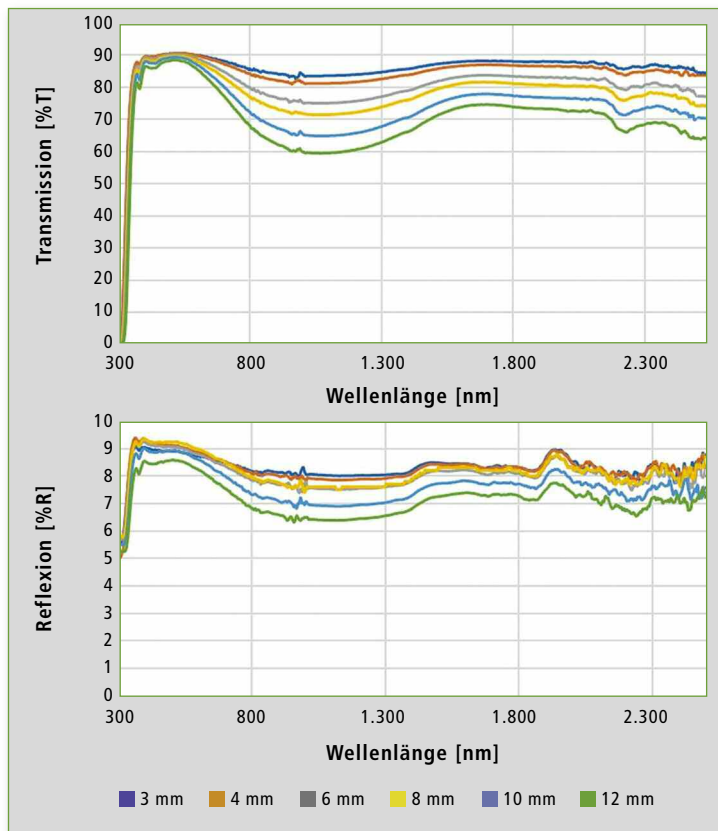


Abbildung 5: Transmissionsspektren (oben) und Reflexionsspektren (unten) der sechs in Abbildung 1 gezeigten Glasproben im Spektralbereich von 300 - 2.500 nm

**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: 5.350 · Englisch: 4.535

© Copyright  
 Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Juli 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.



# Erweiterung der GCMS auf pharmazeutische Wirkstoffe

## Analyse von N-Nitrosodimethylamin (NDMA) und N-Nitrosodiethylamin (NDEA) in pharmazeutischen Wirkstoffen mit der HS-GCMS



Headspace-Autosampler HS-20

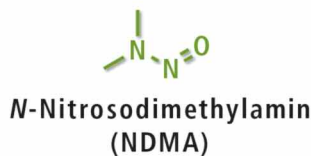
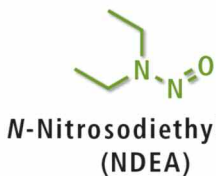


Abbildung 1: Struktur von NDEA und NDMA

**N**-Nitrosodimethylamin (NDMA) und N-Nitrosodiethylamin (NDEA) sind die einfachsten Dialkylnitrosamine. Sie werden noch immer als Nebenprodukt und Verunreinigung von kommunalen Kläranlagen freigesetzt oder von unterschiedlichen Industriezweigen durch die Herstellung von Pestiziden, Gummireifen, Alkylaminen und Farben. Auch fallen NDMA- und NDEA-Verbindungen bei der Produktion von pharmazeutischen Wirkstoffen (Active Pharmaceutical Ingredients = API) an. Die Stoffe werden von der Weltgesundheitsorganisation als Kar-

zinogene der Gruppe 2A (beim Menschen vermutlich krebserregend) klassifiziert.

Kürzlich wurde bei bestimmten Arzneimittelprodukten eine Kontamination mit NDMA und NDEA (Abbildung 1) festgestellt. Es wird angenommen, dass sie im Verlauf des Erzeugungsprozesses in das Endprodukt eingeschleppt wurden. Die Kontamination überstieg bei weitem die für Arzneimittelprodukte gesetzlich festgelegten Belastungsgrenzen. Folgerichtig nahmen Behörden quer durch Europa ebenso wie die US-Bundesbehörde zur Lebens- und

Arzneimittelüberwachung (US Food and Drug Administration = USFDA) alle betroffenen Arzneimittelprodukte vom Markt.

Hinblick auf eine NDMA- und NDEA-Kontamination analysiert.

### Das Experiment

Daher ist es unerlässlich, eine empfindliche, genaue, zuverlässige und robuste Analysetechnik zu haben, die auf einem geeigneten Verfahren beruht. Die Technik der Headspace Gas-Chromatography Mass Spectrometry (HS-GCMS) wurde entwickelt, um NDMA in Arzneimitteln nachzuweisen. In diesem Experiment werden die pharmazeutischen Wirkstoffe (API) Valsartan, Losartan und Olmesartan-Medoxomil im

Diese Untersuchung erfolgte mit einem Shimadzu GCMS-QP2020 NX-Single-Quadrupol gekoppelt mit einem HS-20 (Headspace Autosampler). Eine kommerzielle NDMA- und NDEA-Mischung wurde verwendet, um Eichkurven im Konzentrationsbereich von 2,5 - 10 µg/l anzufertigen. Die Standards wurden in N,N-Dimethylsulfoxid hergestellt. Die Betriebsbedingungen des Geräts zeigt Tabelle 1.

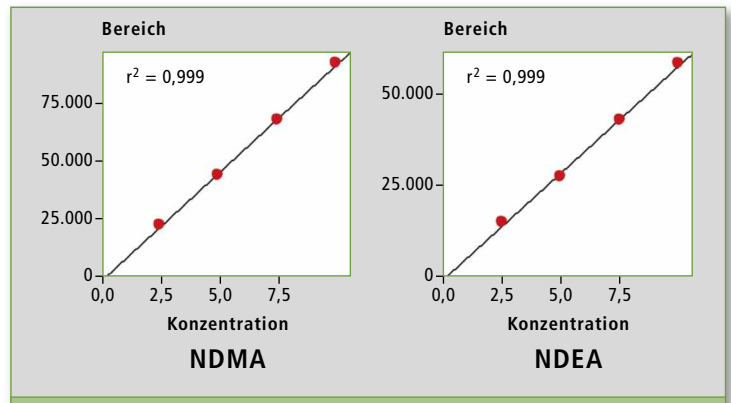


Abbildung 2: Eichkurven von 2,5 ppb bis 10 ppb

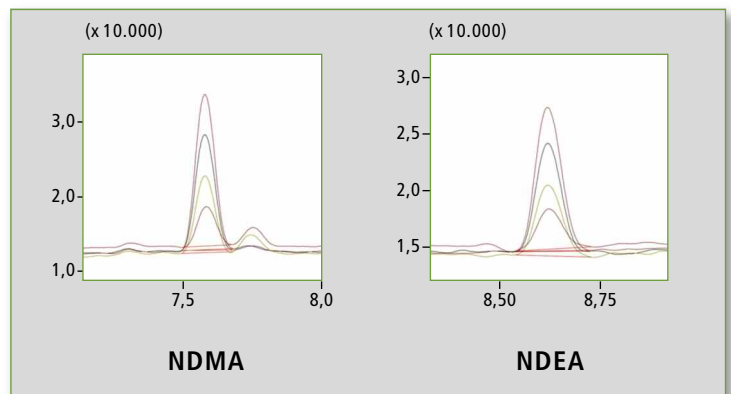


Abbildung 3: Chromatographie-Überlagerung von 2,5 ppb bis 10 ppb

**Linearität der Eichkurve**

Eine auf vier Punkten beruhende Eichkurve von NDMA und NDEA von 2,5 bis 10 µg/l wurde unter den in Tabelle 1 beschriebenen Bedingungen aufgestellt. Retentionszeiten, Korrelationskoeffizient und die LOQ (Quantifizierungsgrenze = limit of quantification), abgeleitet aus dem S/N (Signal-Rausch-Verhältnis = signal/noise) und der % RSD (relative Standardabweichung = relative standard deviation) sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Eichkurven beider Stoffe mit einem r<sup>2</sup> größer als 0,999 für die Eichbereiche 2,5/5,0/7,5 und 10,0 ppb sind aus Abbildung 2 ersichtlich. Abbildungen 3 und 4 zeigen die Chromatographie-Überlagerung aller linearen Bereiche beziehungsweise sechs Wiederholungen der 5,0-ppb-Lösung.

**Probenanalyse und Wiederfindung**

Drei API-Proben (Valsartan, Losartan & Olmesartan-Medoxomil) wurden einzeln in ein 20 ml Headspace-Fläschchen eingewogen. Jeweils 2 ml DMSO wurden als Verdünnungsmittel zugefügt, um eine 5 %-w/v-Lösung (Gewicht/Volumen = weight/volume) herzustellen. Für die Wiederfindungstests wurden einzelne API in 20 ml Headspace-Fläschchen eingewogen, welche mit 2 ml 2,5 ppb / 5,0 ppb und 10,0 ppb NDMA- beziehungsweise NDEA-Standardlösungen versetzt waren. Sie wurden dann einer HS-GCMS-Analyse unterzogen. Die Tabellen 3 und 4 zeigen die Ergebnisse der Probenanalyse und die Genauigkeitsstudie für drei API.

**Fazit**

- Eine hochempfindliche Technik zur Quantifizierung von genotoxischen Verunreinigungen – und zwar NDMA und NDEA – in pharmazeutischen Wirkstoffen (API) wurde mit Hilfe eines GCMS-QP2020 NX mit einem HS-20 Headspace-Autosampler von Shimadzu entwickelt.
- Die entwickelte SIM-Methode lässt sich für ein NDMA- und

Betriebsbedingungen		Shimadzu GCMS-QP2020 NX mit HS-20	
<b>GC-Parameter</b>			
Säule	SH-Stabilwax, 30 m, 0,32 mm ID, 0,25 µm df		
Injektions-Modus	Splittless		
Fluss-Kontroll-Modus	Lineargeschwindigkeit		
Trägergas	Helium		
Säulenfluss	1,60 ml/min		
Lineargeschwindigkeit	45,6 cm/sek		
Temperatur-Programm	40 °C (2 min) → (10 °C/min) → 120 °C → (25 °C/min) → 230 °C (5,6 min)		
<b>HS-20-Parameter</b>			
Modus	Loop (1 ml)		
Ofen-Temperatur	120 °C		
Temperatur der Probenleitung	125 °C		
Temperatur der Transferleitung	130 °C		
Ausgleichszeit	15,0 min		
<b>MS-Parameter</b>			
Temperatur der Ionenquelle	200 °C		
Ionisations-Modus	EI		
Modus	SIM		
	NDMA	NDEA	
	74, 42 & 43	102, 57, 56 & 44	
Elektronenspannung	70 eV	70 eV	

Tabelle 1: GCMS-QP2020 NX-Betriebsbedingungen

Komponente	R.T. [min]	LOQ (2,5 ppb)		r <sup>2</sup>
		S/N	% RSD	
NDMA	7,58	134	4,0	0,999
NDEA	8,63	118	8,2	0,999

Tabelle 2: LOQ-Zusammenfassung

Gefundene Komponenten-Menge [ppb]	API		
	Valsartan	Losartan	Olmesartan-Medoxomil
NDMA [ppb]	Nicht detektiert	Nicht detektiert	Nicht detektiert
NDEA [ppb]	130,4	74,1	Nicht detektiert

Tabelle 3: Durch Probenanalyse gewonnene Ergebnisse

Konzentration	API					
	Valsartan % Wiederfindung		Losartan % Wiederfindung		Olmesartan-Medoxomil % Wiederfindung	
	NDMA	NDEA	NDMA	NDEA	NDMA	NDEA
2,5 ppb	108,6	104,6	95,0	113,4	103,4	114,4
5,0 ppb	99,9	96,5	96,1	107,9	89,8	88,7
10,0 ppb	114,2	114,2	99,8	107,7	98,3	102,7

Tabelle 4: Erhaltene Ergebnisse für drei API in der Genauigkeitsstudie

NDEA-Screening von verschiedenen pharmazeutischen Produkten einsetzen.

- Funktionen der Shimadzu GCMS – wie ultraschnelles Scanning und ASSP™ (Advanced Scan Speed Protocol) – ermöglichen eine empfindliche, selektive, schnelle, reproduzierbare und lineare Analysetechnik.

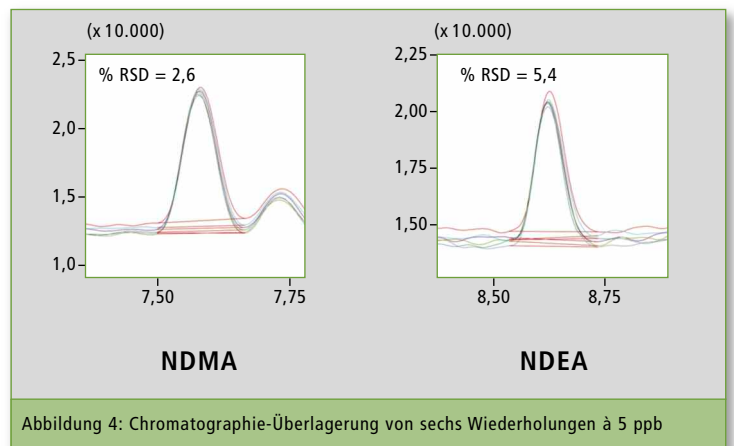


Abbildung 4: Chromatographie-Überlagerung von sechs Wiederholungen à 5 ppb



# Wegweisende LC-Technologie

Die neue Nexera LC-40 kombiniert einfache Bedienung und sorgenfreies Arbeiten



Die Nexera UHPLC-Systeme bieten wegweisende Technologien hinsichtlich Intelligenz, Effizienz und Design. Sie verbinden einfache Bedienung und sorgenfreies Arbeiten. Neue,

integrierte KI-Funktionen (Künstliche Intelligenz) und das vereinfachte Labormanagement durch das „Internet der Dinge“ (Internet of Things = IoT) ermöglichen es Leistung und Ressourcenauslas-

tung zu überwachen. Das macht die neuen Nexera-Systeme für diverse Branchen zu einer erstklassigen und anwenderfreundlichen Lösung und setzt dabei neue Maßstäbe für die UHPLC.

Shimadzu treibt seit langem die analytische Leistungsfähigkeit von HPLC-Systemen voran. Das Unternehmen ist überzeugt, dass die Gesamtleistung nicht allein von einem Gerät abhängt, sondern

von dem Management sämtlichen Laborzubehörs. An dieser Schnittstelle treffen sich Intelligenz, Effizienz und Design.

Mit einer nahtlosen Übertragung zwischen HPLC- und UHPLC-Anwendungen sind die neuen



Nexera-Systeme für jede analytische Herausforderung einsetzbar. Sie stehen für hohe Zuverlässigkeit, herausragende Leistung, außergewöhnliche Reproduzierbarkeit, extrem niedrige Verschlep-

pung und höchste Datenqualität. Die Geräte decken den Bedarf eines breiten Anwenderbereichs bei pharmazeutischen, chemischen, ökologischen, nahrungsmittelrelevanten, automotiven oder klinischen Analysen ab.

**Ein neuer Maßstab für Intelligenz: Zuverlässigkeit und Betriebszeit maximieren**

Die Nexera-Serie bietet automatische Diagnose- und Wiederherstellungsfunktionen und unterstützt die Anwender bei den täglichen Arbeitsabläufen. Beispielsweise können in seltenen Fällen Luftblasen in die Flusslinie gelangen und Probleme bereiten. Die Nexera ermöglicht es die Druckkurve kontinuierlich zu überwachen, Unregelmäßigkeiten festzustellen und geeignete Gegenmaßnahmen automatisch einzuleiten.

Die Nexera UHPLC maximiert Zuverlässigkeit und Betriebszeit durch völlig unbeaufsichtigte Arbeitsabläufe, die von der An- bis zur Abschaltung reichen. Das System lässt sich programmieren, so dass es zu einer bestimmten Zeit hochfährt, damit Einspülen, Äquilibrierung, Basislinienkontrolle und Systemtauglichkeitstest bereits abgeschlossen sind, bevor das Personal im Labor eintrifft. Zusätzlich erhöht der intelligente „FlowPilot“ die Flussrate schrittweise, was die Wahrscheinlichkeit einer Säulenbeschädigung mindert. Startprotokolle für jede Analyse anzulegen, ist mit der Nexera LC-40 nicht nötig.

Die mobile Phase lässt sich nun in Echtzeit messen. Gewichtssensoren in der Laufmittelschale überwachen das Volumen der mobilen Phase oder der Autosampler-Spüllösung in bis zu zwölf Behältern, und lassen sich via Smartphone App fernüberwachen. Falls vor dem Start der Analyse die verbleibende Rest-

menge an mobiler Phase nicht ausreichen sollte, wird der Benutzer automatisch informiert.

**Ein neuer Maßstab für Effizienz: automatisierter Arbeitsprozess, maximaler Durchsatz**

Automatisierte Prozesse und eine schnelle, stabile Leistung sind Schlüssel für eine effiziente Laborumgebung. Sie beschleunigen das gesamte Verfahren und liefern dabei noch genauere und verlässlichere Ergebnisse als zuvor.

Die Nexera-Serie ermöglicht die durchgehende Analyse tausender Proben mit dem neuen optionalen Rackchanger. Proben lassen sich vorab in bis zu 44 Mikrotiterplatten (MTP) oder Probenracks darin unterbringen. Aufgrund der ausgezeichneten Temperaturkontrolle des Autosamplers ist sogar während eines Analysenverlaufs die Zuführung zusätzlicher Probenfläschchen und MTPs möglich.

**Zentrale Komponenten der Nexera UHPLC-Serie zur Unterstützung der Laboreffizienz:**

- Mobile Phase Monitor MPM-40
- Systemcontroller SCL-40, CBM-40
- UV-Absorptionsdetektor SPD-40/SPD-40V und Photodiodenarray Detektor SPD-M40
- Pumpen der LC-40-Baureihe
- Autosampler SIL-40 mit optionalem Rackchanger
- Säulenofen der CTO-40 Serie

**Ein neuer Maßstab für Design: Bedienkomfort bei reduziertem Platzbedarf**

Der Aufbau der Nexera-Systeme verknüpft

anwenderfreundliche Funktionen mit effizientem Betrieb, indem Platzbedarf und kostensparende Aspekte eine nachhaltig profitable Lösung für jedes Labor bieten.

Die Nexera LC-40 vermindert den Energieverbrauch im Standby-Betrieb um mehr als 80 %, was die laufenden Kosten deutlich reduziert und ein umweltfreundliches Labor unterstützt. Es lassen sich Injektionsports für zwei getrennte Flusslinien installieren, was die gleichzeitige Durchführung zweier unterschiedlicher Analysearten mit nur einem einzigen System ermöglicht. Die Nexera hat eine extrem niedrige Verschleppung – sogar bei hochempfindlicher LC-MS/MS Analyse. Dies ver-

mindert den Zeitaufwand beim Spülen, was in kürzerer Gesamtanalysedauer resultiert.

Die neuen Systeme der Nexera-Serie sind durch einen einzigartig geringen Platzbedarf gekennzeichnet und machen damit Arbeitsfläche für andere Geräte frei.

**KI und IoT: Einfache Bedienung trifft auf sorgenfreies Arbeiten**

Aufbauend auf eine 40-jährige Erfahrung in der LC-Technologie hat Shimadzu in die neue Nexera LC-40 UHPLC-Serie wegweisende Technologien integriert. KI-Fähigkeiten wurden aufgenommen, damit die Instrumente automatisch Probleme detektieren und lösen. Die LC-40 vereinfacht das Labormanagement durch Gerätevernetzung und IoT-Funktionen (Internet der Dinge), was es einfach macht, den Gerätestatus zu überprüfen und die Ressourcenauslastung zu optimieren.

Dank der Kombination von KI und IoT prognostiziert die Nexera LC-40 Störungen und hilft, häufige Fehler zu vermeiden, um bestmögliche Ergebnisse und Effizienz zu gewährleisten. Intelligente Software-Funktionen erlauben, den Geräteeinsatz sorgfältig zu überwachen und Wartungsintervalle zu melden. Anwender profitieren von minimierten Stillstandszeiten und maximierter Zeiteinsparung.



# Alles Styrol, oder was?

## Materialprüftechnik und infrarotspektroskopische Identifizierung von Kunststoffen im Recycling

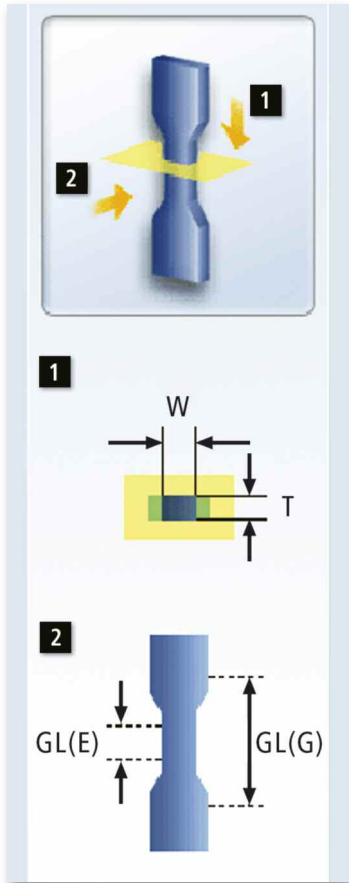


Abbildung 1: Ein Prüfkörper in der Skizze links, wie er in der Trapezium Software für die ISO-527-1/2 hinterlegt und eingespannt wird, wobei W (Breite) und T (Dicke), GL(G) Abstand der Spannzeuge und GL(E) Distanz der Markierungen für das Video-Extensometer sind.

Reale Probenkörper oben. Foto von unten nach oben: GPPS (transparent), SAN (transparent), HIPS (milchig), ABS (gelblich), ABS Magnum (milchig) und ABS-Rezyklat (schwarz) mit den Dimensionen  $W = 10 \text{ mm}$ ,  $T = 4 \text{ mm}$ ,  $GL(E) = 50 \text{ mm}$  und  $GL(G) = 115 \text{ mm}$ .

**K**unststoffrecycling wird immer wichtiger – vor allem vor dem Hintergrund, dass der Polymerrohstoff Mineralöl langfristig nicht mehr in dem Volumen zur Verfügung stehen wird wie aktuell. Die Ressourcen der Erde und ihrer Atmosphäre sind endlich. Aus dem natürlich vorkommenden Mineralöl wird unter anderem „frisches“ Polymer produziert. Je nach Verwendungszweck werden ihm für sein Produktleben unterschiedliche Additive hinzugegeben. Nach Ablauf der Lebenszeit endet der Kunststoff im Müllkreislauf. Unter guten Bedingungen wird das Polymer recycelt und in neue Formen mit neuen Eigenschaften überführt, etwa wenn ein Kunststoff mit UV-Stabilisator und ein Kunststoff mit Weichmachern auf-

einandertreffen. Nach dem Recyclingprozess sind beide Polymere verschmolzen und weisen neue Charakteristiken aus.

Eine komplexe Aufgabe für Recycling-Unternehmen ist es, den Kunststoffabfall zu analysieren, zu identifizieren und seine mechanischen Eigenschaften zu bestimmen. Anhand dieser Ergebnisse wird der Kunststoff in verschiedene Kategorien getrennt, um ihn dann gezielt weiterverarbeiten zu können. Die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffs sind wichtig für das herzustellende Endprodukt. Als Vorgabe gilt für deren Prüfung die ISO 527-1/2 [1].

Am Beispiel des Polystyrols werden hier die Herausforderungen betrachtet. Diese Kunststoffgrup-

pe gehört zur Familie der Styrol-Polymere.

### Analyse von Polystyrol

Polystyrol wird als GPPS (General Purpose Polystyrene) in dieser Veredelung betrachtet. Als Homopolymer ist es sehr spröde. Um die Sprödigkeit zu verringern, kann man kleine Mengen BR (Butyl Rubber) hinzufügen und es entsteht ein schlagfestes GPPS: HIPS (High Impact Polystyrene). Nachteil beider ist die geringe chemische Temperaturbeständigkeit.

Diese Eigenschaft lässt sich durch das Hinzufügen von Acrylnitril an GPPS verbessern. Es entsteht SAN, ein Styrol-Acrylnitril-Copolymer. Acrylnitril beeinflusst

die Festig-, Zähig- und Beständigkeit des Polystyrols. Um die Eigenschaften von SAN wiederum zu verbessern, kann man Butadien zufügen und erhält ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer). ABS wird im Vergleich zu den Vorprodukten als schlagzäh eingestuft.

Im Recyclingbereich fallen Kunststoffe bereits mit entsprechenden Zuschlagstoffen und Co-Polymeren an. Hier ist für die weitere Veredelung wichtig zu wissen, was noch inhaltlich verbessert werden kann, um gewünschte Eigenschaften zu erreichen.

### Proben zur Prüfung nach ISO 527-1/2:

Die Prüfkörper wurden im Spritzgussverfahren hergestellt. In Abbildung 1 sind die Körper dargestellt, wobei links die Skizzen mit Erläuterung der Prüfpositionen im Einspannwerkzeug und rechts die Realproben zu sehen sind.

### Identifikation

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie kann man das Polymer mit einem schnellen Screening identifizieren. Die Messung erfolgt innerhalb von Sekunden mit Hilfe der ATR-Spektroskopie. Hierzu wurde ein FTIR-Instrument IRSpirit-T eingesetzt, ausgerüstet mit der integrierten QATR-S und Zubehörerkennung.

Der Prüfkörper wird in das ATR mit reproduzierbarem Druck eingespannt. Die Infrarotstrahlung kann nach den Regeln der abgeschwächten Totalreflexion in die Probenoberfläche eindringen. Diese reagiert auf die IR-Wärme mit Schwingungen, die charakteristisch für die Polymere sind.

Die Identifikation des Polymers wird durch die LabSolutionsIR Software in Kombination mit

Bibliotheken unterstützt. Da die Styrolpolymere verwandte Spektren aufweisen, ist auf spezifische Schwingungen im Infrarotspektrum zu achten, die diese möglichen Mischvarianten differenzieren.

Zur Untersuchung gelangten verschiedene Varianten des Polystyrols. Um die Qualität der Oberfläche eines Prüfkörpers (Abbildung 1) zu prüfen, wurden diese mit einer 10-fach Bestimmung untersucht. Es wurden fünf Messpunkte jeweils auf den beiden flachen Seiten des Prüflings gemessen.

Mit diesem Wissen wurden ABS-Gemische analysiert – ein ABS-Rezyklat und eine ABS mit BX deklarierte Probe. Nach dem Infrarotspektrum (Abbildung 3) handelt es sich bei ABS-Rezyklat um eine Mischung aus ABS mit hohem Anteil an Styrol, PC und Methacrylat.

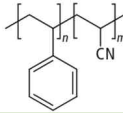
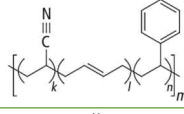
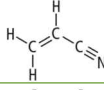
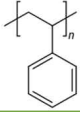
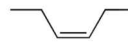

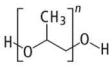
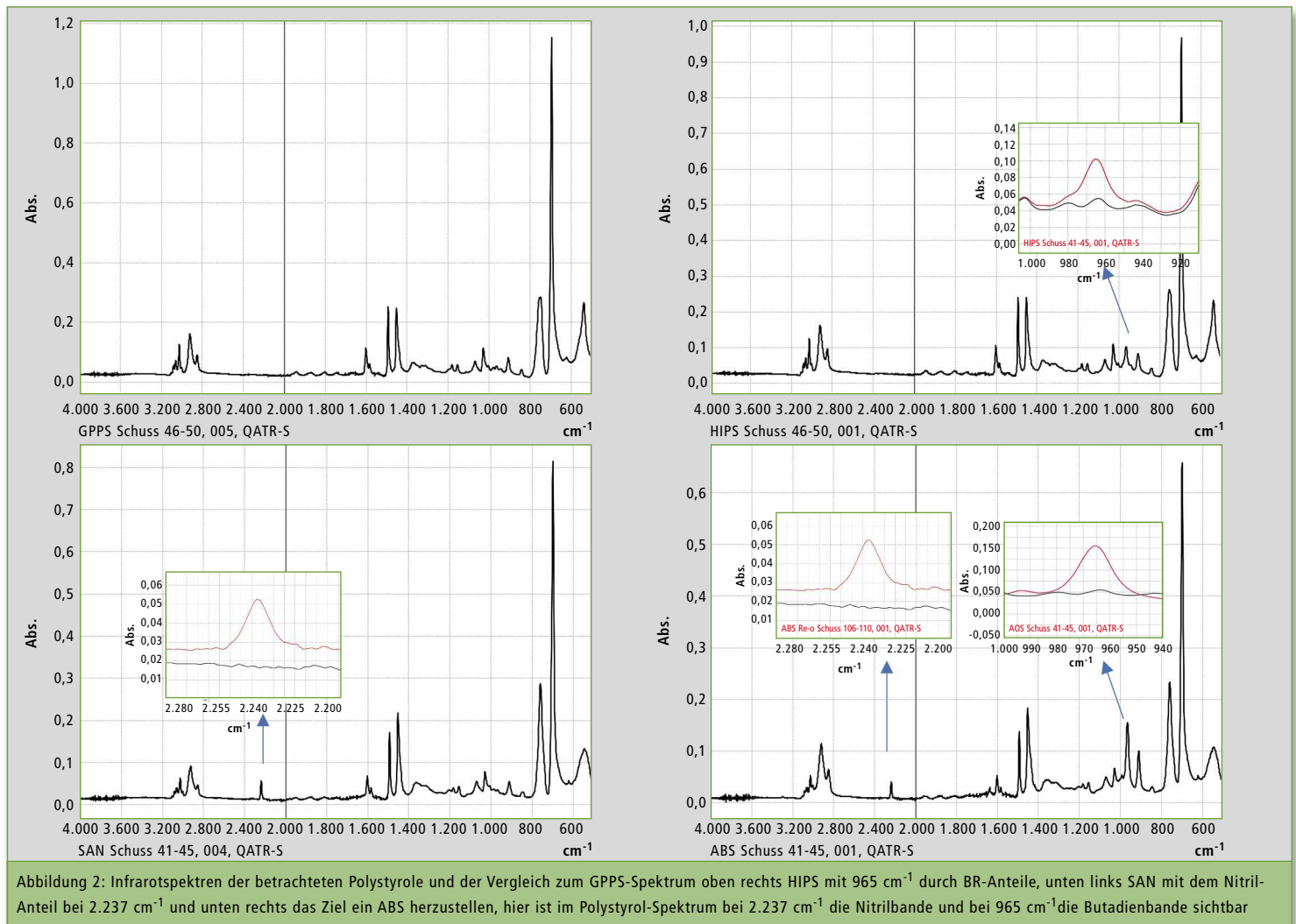
Abkürzung	Beschreibung	Chemische Struktur	Bemerkung
SAN	Styrol-Acrylnitril		Enthält ~20 % ACN
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol		Enthält ~20 - 25 % ACN, ~15 - 30 % Butadien
ACN	Acrylnitril		
GPPS	General Purpose Polystyrol		Glasklar, ohne Additive
HIPS	High Impact Polystyrol		Schlagfest, enthält 4 - 12 % BR, thermoplastisch
BR	Butadien Rubber (Kautschuk)		Eine der Erscheinungsformen von BR, cis-1,4-Polybutadien ist hier dargestellt
PC	Polycarbonat		PC ist mit ~40 - 70 % in ABS enthalten und wird zu PC-ABS
PPG	Polypropylenglycol		Additiv

Tabelle 1: Erläuterung der Kunststoffabkürzungen, chemische Strukturformeln und Eigenschaften der betrachteten Styrole



Das ABS mit der Kennzeichnung BX hingegen stellt eine Mischung aus ABS mit hohem Anteil an Styrol und Polypropylynglycol (PPG, Weichmacher) dar. Mit Hilfe der Bibliothekssuche und der Subtraktionspektroskopie konnten die unterschiedlichen Komponenten in den Mixturen gefunden werden.



Universalprüfmaschine AG-Xplus

Um die Qualität der Mixturen beurteilen zu können, wurden die Nitril und Styrol/Butadien-Bande in den IR-Spektren zur Analyse

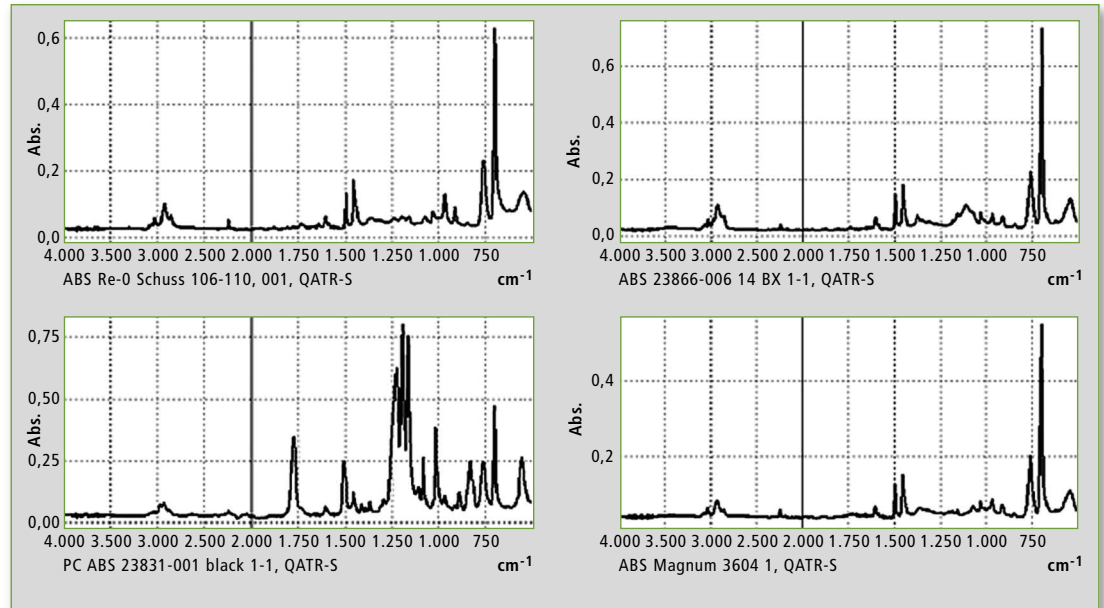


Abbildung 3: Infrarotspektren von vier Proben, die nicht nur die Polymere der Tabelle 2 enthalten. Unten rechts ist ein ABS zu sehen, unten links liegt die Mischung PC und ABS vor, oben links ist ein Rezyklat mit ABS und Anteilen von PC (Struktur um 1.240 cm<sup>-1</sup>). Oben rechts liegt ein ABS mit Anteilen an PPG (1.110 cm<sup>-1</sup>) vor.

Polymer	Analytische Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Molekülgruppe
GPPS	kein 2.237, niedrig 965	Reines Styrol
HIPS	965; 1.451,5	Butadien
SAN	2.237	Nitril
ABS	2.237; 965	Nitril-, und Butadien

Tabelle 2: Differenzierung der Styrolpolymere anhand der IR-Schwingungen

ausgewählt. Es wurden jeweils 50 Messungen (fünf Prüflinge à zehn Messungen) ausgewertet. Die Standardabweichung der Mess-Ergebnisse im Maximum der Signalpositionen weist mit Werten um 0,00x hervorragende Qualität der Prüflinge an der Oberfläche aus (Tabelle 3).

**Mechanische Prüfung nach ISO 527-1/2 mit der AG-Xplus Universalprüfmaschine**

Mit der Infrarotspektroskopie konnte die Oberfläche der Proben untersucht werden – hinsichtlich der Identifizierung der Kunststoffe und Prüfung der Homoge-

nität an der Oberfläche. Von den 4 mm dicken Prüfkörpern sind somit ca. 4 µm Schichtdicke von außen erfasst. Um ein Maß für die Homogenität bezüglich der ganzen Schichtdicke zu erhalten, kann eine mechanische Prüfung die FTIR-Mess-Ergebnisse ergänzen. Zum Vergleichen der Proben wurde die Elastizität der Polymere nach ISO 527-1/2 ausgewertet.

Die Elastizität wurde unter Einsatz eines berührungslosen Wegdehnungsaufnehmers mit einem TRViewX Video-Extensometer gemessen. Es kann mit hoher

Probe	Mittelwert Nitril [Abs.]	Std.-Abweichung [Abs.]	Varianz [%]	Mittelwert Styrol/Butadien [Abs.]	Std.-Abweichung [Abs.]	Varianz [%]
ABS + BX (1)	0,22698	0,00209091	2,44E-09	0,23032	0,00328504	7,68E-09
ABS + BX (2)	0,17364	0,00656943	3,40E-08	0,17755	0,00436416	1,22E-08
ABS Magnum (1)	0,28266	0,00310196	2,00E-08	0,25458	0,00415743	7,35E-08
ABS Magnum (2)	0,30668	0,00669716	4,00E-07	0,27317	0,00569431	2,15E-07
ABS + PC	0,32116	0,00525913	4,81E-08	0,41128	0,00315633	4,33E-09
ABS Re-0 (2)	0,26404	0,00954735	2,30E-07	0,36145	0,00562222	7,22E-08
ABS Re-0 (2)	0,26514	0,00644689	8,46E-08	0,36067	0,00494152	6,51E-08
ABS (1)	0,23802	0,01156123	5,02E-07	0,42917	0,0045808	3,04E-08
ABS (2)	0,23408	0,00751945	1,33E-07	0,43198	0,0035035	4,39E-08
GPPS (1)	0,13538	0,01630428	3,19E-06	0,13445	0,02193037	9,42E-06
GPPS (2)	0,11752	0,00346821	5,68E-08	0,12503	0,01270058	1,61E-06
HIPS (1)	0,10386	0,00227902	3,08E-09	0,21248	0,00279107	5,11E-09
HIPS (2)	0,10886	0,00230573	7,18E-09	0,21467	0,00471224	2,65E-08
SAN (1)	0,26648	0,00430523	2,09E-08	0,08418	0,00348568	1,52E-08
SAN (2)	0,26286	0,00159453	1,70E-09	0,08357	0,00220972	4,35E-09

Tabelle 3: Qualitätskontrolle mittels FTIR an ausgewählten analytischen Wellenzahlen zur Bestimmung der Höhe der Nitril-Bande (2.230 cm<sup>-1</sup>) und Styrol/Butadien-Bande bei (965 cm<sup>-1</sup>), Mittelwert aus 50 Messungen pro Prüfling à fünf Prüfkörper, Standardabweichung und Varianz



Genauigkeit die Streckgrenzen ermitteln. Mit der dazugehörigen TRAPEZIUM Software lassen sich die Messkonditionen und die Videobeobachtung einrichten.

Die Probe wurde mit einer Vorlast von 5 N eingespannt. Für die Videoüberwachung waren die Prüfkörper mit Markern versehen, die im Abstand von 5 cm angebracht wurden. Mit der Videokamera konnte der Prüfbereich erfasst werden, so dass der Mittelteil des Prüfkörpers in der digital vorgegeben Markierung eingerichtet werden konnte.

Die ISO schreibt mindestens fünf Prüfkörper vor und entsprechend wurden sie in dieser Testreihe gemessen. Die Polymere mit „weicher“ Charakteristik wurden mit einem Zug von 20 mm/min geprüft, die „spröden“ Proben (GPPS, HIPS) dagegen mit 2 mm/min.

In Abbildung 4 sind die typischen Kurven ‚Kraft in Newton‘ gegen ‚Weg in Millimeter‘ für die fünf Probenstücke aus einem Los wiedergegeben. Bis auf eine Teilprobe sind alle Prüfkörper in guter

Kunststoff	Zug E Modul (MPa)	Zugfestigkeit/ Streckspannung (MPa)	Reißdehnung/ Streckdehnung (%)
SAN (d = 1,08)	3.600 - 3.900	70 - 85	5
ABS (d = 1,04 - 1,06)	1.300 - 2.700 (220 - 3.000)	32 - 45	15 - 30
PS (d = 1,05)	3.200 - 3.250	45 - 65	—
GPPS	—	—	—
HIPS (d = 1,04 - 1,08)	—	42	—
PC (d = 1,20)	2.100 - 2.400	56 - 67	100 - 130
ABS + PC (d = 1,08 - 1,17)	2.000 - 2.600	40 - 60	—

Tabelle 4: Eigenschaften [2] ausgewählter Kunststoffe nach der Kunststoffprüfung ISO 527-1/2

Kunststoff	Zug E Modul (MPa)	Max. Kraft (N)	Streckspannung (MPa)	Streckdehnung (%) bezogen auf Extensometer
ABS Re-0 (1)	2.202,97	1.533,3	40,12	2,47
ABS Re-0 (2)	2.342,89	1.515,77	40,46	2,1
ABS (1)	2.108,68	1.621,78	42,43	2,61
ABS (2)	2.095,31	1.630,28	42,66	2,65
ABS+PC	2.219,21	1.903,5	49,8	3,78
ABS + BX (1)	2.918,66	1.826,29	47,78	1,42
ABS + BX (2)	2.464,77	1.841,14	48,17	2,52
HIPS (1)	1.328,97	868,12	22,71	62,34
HIPS (2)	1.391,93	864,74	22,62	61,96
GPPS (1)	—	1.359,59	35,57	—
GPPS (2)	—	1.337,93	35,01	—
SAN (1)	—	2.672	69,92	—
SAN (2)	—	2.550,41	66,73	—
ABS Magnum (1)	2.239,22	1.517,5	39,7	2,4
ABS Magnum (2)	1.603,43	1.506,95	39,43	5,69

Tabelle 5: Mess-Ergebnisse aus den Messungen mit der AG-Xplus in Kombination mit TRViewX nach ISO-527-1/2 für die Kunststoffproben (Mittelwert aus fünf Prüfkörpern eines Loses)

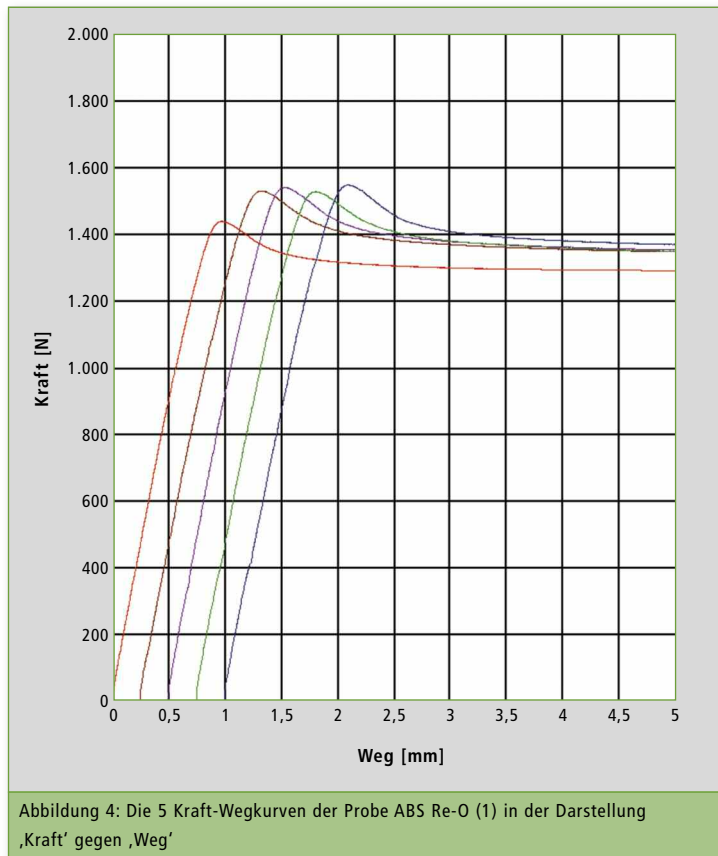


Abbildung 4: Die 5 Kraft-Wegkurven der Probe ABS Re-O (1) in der Darstellung ‚Kraft‘ gegen ‚Weg‘

Reproduzierbarkeit. Die Mess-Ergebnisse der anderen Lose sind reproduzierbar. Die ABS-Magnum-Lose wiesen größere Abweichungen bei den Elastizitätsmessungen auf während die Kraft-Wegkurven reproduzierbar waren (Abbildung 4).

**Fazit**

Mit der zerstörungsfreien Infrarotspektroskopie können Polymere in Form von Prüfkörpern (wie nach ISO 527-1/2) identifiziert und auf Homogenität an der Oberfläche geprüft werden. Standardabweichungen in der Größenordnung von kleiner 0,01 ABS Einheiten an ausgewählten Bandenlagen liegen im Rauschen der Geräte- und Zubehörkombination und deuten auf eine gute Reproduzierbarkeit der Prüfkörper hin.

Dies wird für die komplette Schichtdicke durch die Zugversuche (ISO-527-1/2) der Materialprüfung bestätigt. Für die Kunststoffrecycling-Industrie ist diese

Analytik unentbehrlich, um die Eigenschaften der Kunststoffpolymere der Styrol-Familie zu bestimmen.

**Danksagung**

Vielen Dank an die Firma Carat GmbH (Bocholt) für die Anregung zum Thema und das zur Verfügung stellen der Kunststoffproben. Die Applikation wurde in Zusammenarbeit mit Erwin Jansen und Albert van Oyen (beide Carat GmbH) entwickelt.

**Literatur**

- [1] Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften, DIN EN ISO 527-1
- [2] Saechtling Kunststoff Taschenbuch, 31. Auflage, Hanser Verlag, 2013



# Safety first – gut geschützt mit Vorsäulen

Vorsäulen in der Chromatographie schützen die analytische Trennsäule. Wird die Trennung dadurch beeinflusst?

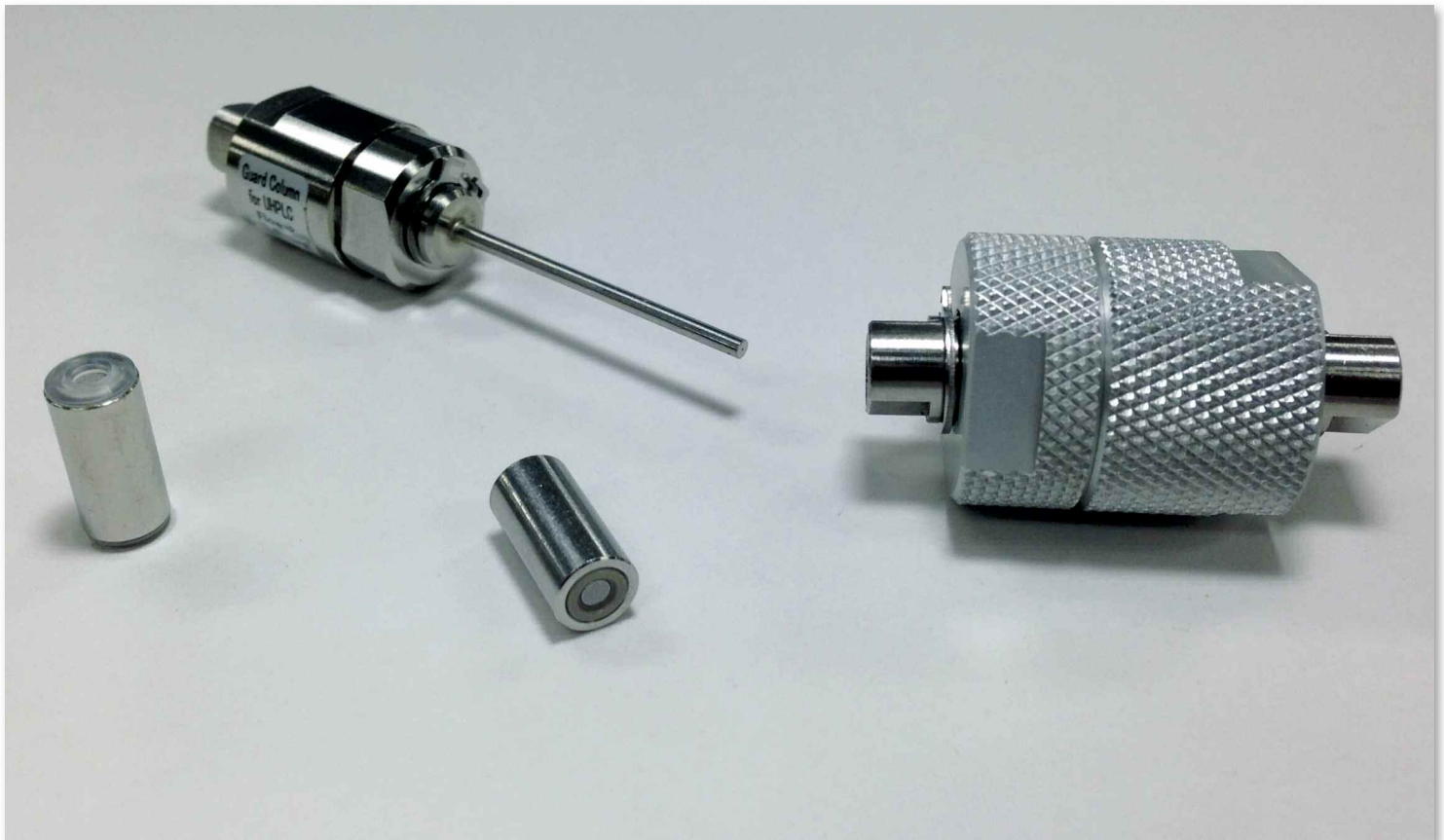


Abbildung 1: Vorsäulen der G-Serie (Hochdruck-Typ und konventionelle) mit Kartuschen

Vorsäulen sind allen, die in der Chromatographie arbeiten, ein Begriff. Doch sie werden längst nicht bei jeder Analyse verwendet. In diesem Artikel werden Vorsäulen und deren Funktion erklärt sowie Vor- und Nachteile erläutert.

Eine Vorsäule ist ein typischer Verbrauchsgegenstand. Sie wird vor der Hauptsäule installiert und schützt diese vor Verunreinigungen, die aus der Probe, Matrix oder dem Eluenten stammen können, indem sie Partikel und/oder irreversibel bindende Substanzen

sammelt und abfängt. Damit verlängert sie die Lebensdauer der teureren Hauptsäule und wird als die günstigere Komponente öfter ausgewechselt.

### Funktion einer Vorsäule

Die Vorsäule ist kleiner als die Hauptsäule und meistens mit dem gleichen Packungsmaterial ausgestattet. Die Partikelgrößen der Vor- und Hauptsäule sind im besten Falle identisch. Der Innendurchmesser der Säule und die Größe der Fritte sollten gleich oder kleiner sein und die Druck-

spezifikationen der Vorsäule zu denen der Hauptsäule passen.

Wer einmal den Säulenfilter am Kopf der Säule gewechselt hat, kennt die Verunreinigungen, die sich dort oft ansammeln. Die Kontaminationen können von der Probe oder der Probenmatrix

stammen. Die Vorsäule fängt sie vor der Hauptsäule mit verschiedenen Schutzmaßnahmen ab: [1]

### 1. Chemischer Schutz:

Sind Matrix oder Probe besonders aggressiv, können sie mit dem Säulenmaterial reagieren. In diesem Fall, vorausgesetzt

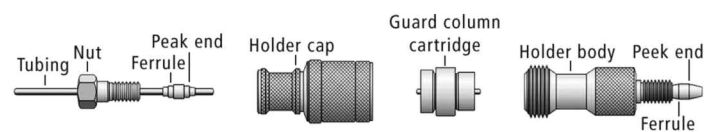


Abbildung 2: Schematischer Aufbau der Velox Vorsäule

die Vorsäule besteht aus dem gleichen Material wie die Trennsäule, reagieren die meisten Substanzen mit der Vorsäule und die Trennsäule ist geschützt.

**2. Partikel Falle:**

Wenn die Vorsäule dieselbe Porosität besitzt wie die analytische Säule, werden alle Partikel, die größer als die Fritte sind, von der Vorsäule abgefangen, bevor sie die analytische Säule erreichen, dort festsitzen und die Säule verstopfen.

**3. Andere Polaritäten:**

Analyten mit verschiedensten Polaritäten können sich an das Säulenmaterial der Vorsäule haften und dort so starke Wechselwirkungen eingehen, dass sie irreversibel an der stationären Phase (der Vorsäule) gebunden bleiben und sich ansammeln.



Abbildung 3: Velox-Vorsäule

Säulentyp	Vorsäulentyp
G-Serie	G-Serie
XR Serie	Keine spezielle Vorsäule erhältlich, empfohlen: G-Serie
VP-ODS	VP-ODS
Velox Core Shell Serie	Velox Core Shell Serie

Tabelle 1: Säulentypen im Shim-pack Sortiment mit entsprechendem Vorsäulentyp

Sogenannte Inline-Filter filtern größere Moleküle und sind die günstigste Option, um die Trennsäule zu schützen. [1] Allerdings wirken sie nur physikalisch und nicht chemisch. Das Füllmaterial ist ein Filter mit einer spezifischen Porosität. Diese sollte geringfügig kleiner sein als die der Säule, damit der Inline-Filter die Partikel abfängt bevor sie in die Säule gelangen. Sobald der Systemdruck zu steigen beginnt, ist es Zeit, den Inline-Filter zu tauschen; der Druckanstieg impliziert, dass sich der Filter mit Partikeln zusetzt. Verglichen mit der Vorsäule geht sein Austausch schneller sowie auch die nachfolgende Systemkonditionierung.

**Einfluss einer Vorsäule auf die Trennung**

Beim Hinzufügen einer Vorsäule würde man einen Anstieg der Bodenzahl N erwarten, da durch die Vorsäule mehr stationäre Phase im System enthalten ist. Dieser Effekt geht jedoch meistens dadurch verloren, dass beim Einbau einer Vorsäule auch mehr Totvolumen im System entsteht. Falls zu lange Kapillaren zum Anschließen der Vorsäule verwendet werden, kann dieser Effekt sich sogar negativ auf das Chromatogramm auswirken. [2]

Eine Vorsäule verhält sich wie ein zusätzliches Stück Trennsäule, daher steigt bei ihrer Verwendung immer der Systemdruck an. Aus diesen Gründen sollte sie möglichst kurz sein (oft 1-5 cm, typischerweise 0,5-2 cm), um den Druck im System nicht zu stark zu erhöhen und um die chromatographische Trennung nur minimal zu beeinflussen. [1] Die Effekte von Vorsäulen auf die chromatographische Trennung werden im Folgenden geprüft, indem verschiedene Säulentypen mit und ohne dazugehörige Vorsäule untersucht werden.

**Das Wechseln der Vorsäule**

Viele Anwender sind sich unsicher, zu welchem Zeitpunkt eine Vorsäule ersetzt werden sollte. Für die Notwendigkeit sie zu tauschen, gibt es verschiedene Indizien: Wenn der Systemdruck ansteigt, ist dies ein Zeichen, dass sich Partikel in ihr angesammelt haben und sie langsam verstopfen. ♦

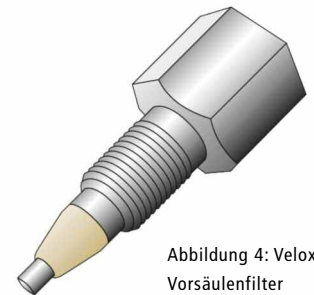


Abbildung 4: Velox-Vorsäulenfilter

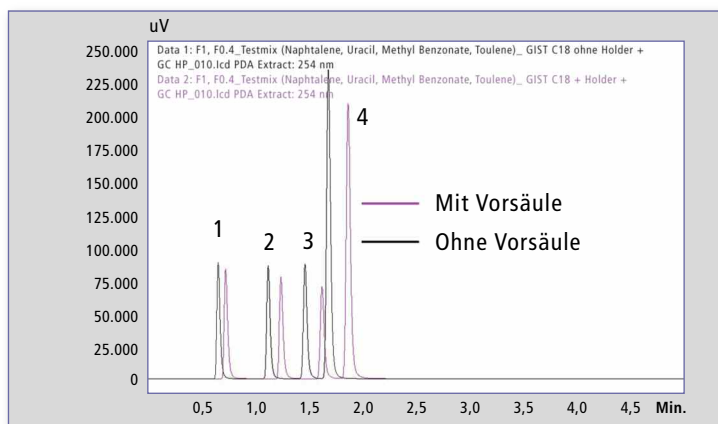


Abbildung 5: Chromatogramm mit und ohne Vorsäule der G-Serie (konventionell). Peak 1: Uracil, Peak 2: Benzoessäuremethylester, Peak 3: Toluol, Peak 4: Naphthalin

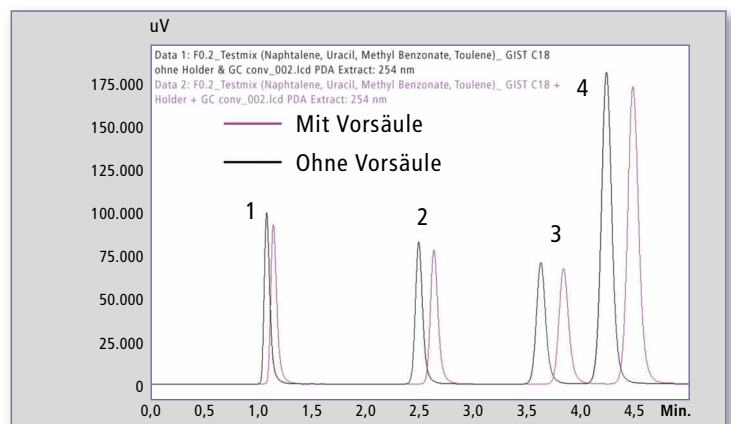


Abbildung 6: Chromatogramm mit und ohne Vorsäule der G-Serie (Hochdruck-Typ). Peak 1: Uracil, Peak 2: Benzoessäuremethylester, Peak 3: Toluol, Peak 4: Naphthalin

	N	t <sub>R</sub> [min]	k	Höhe [µV]	Fläche [au]	Breite 0,5 [min]	Druck [bar]
Mit Vorsäule	9020	4,48	2,90	172232	1262248	0,111	63
Ohne Vorsäule	8989	4,24	2,90	180937	1256453	0,105	55
Änderungen durch Vorsäule	+0,3 %	+5,5 %	±0 %	-5,1 %	+0,5 %	+5,4 %	+12,7 %

Tabelle 2: Ergebnisse von Naphthalin der konventionellen Säule von der G-Serie mit passender Vorsäule

	N	t <sub>R</sub> [min]	k	Höhe [µV]	Fläche [au]	Breite 0,5 [min]	Druck [bar]
Mit Vorsäule	10680	1,87	1,56	205972	586538	0,043	304
Ohne Vorsäule	9676	1,69	1,55	232758	625486	0,040	272
Änderungen durch Vorsäule	+9,4 %	+9,7 %	+0,7 %	-13,0 %	-6,6 %	+6,9 %	+10,5 %

Tabelle 3: Ergebnisse von Naphthalin der Hochdrucksäule von der G-Serie mit passender Vorsäule

Ein weiteres Anzeichen kann eine abnehmende Bodenzahl oder eine Veränderung des Signals sein. Alternativ kann der Anwender eine gewisse, maximale Anzahl an Injektionen festlegen. Als Faustregel lässt sich sagen, dass die Vorsäule während der Lebensdauer der Hauptsäule ungefähr dreimal gewechselt wird.

**Typen von Vorsäulen**

Es gibt verschiedene Typen von Vorsäulen:

- **gepackte Vorsäulen** – das sind einfach „Mini-Varianten“ der analytischen Säulen
- **den „Kartuschentyp“** – hier werden kleine Kartuschen in einen Halter gesetzt und können so vor der Säule eingebaut werden.

Im Shim-pack-Sortiment von Shimadzu sind beide Typen enthalten; sie werden im folgenden Abschnitt erklärt.

**Vorsäulentypen im Shim-pack-Portfolio**

Das LC-Säulen-Sortiment bietet verschiedene Vorsäulentypen zur Auswahl, die zu unterschiedlichen

LC-Säulen passen. Die wichtigsten Serien mit den dazugehörigen Vorsäulen sind in Tabelle 1 (Seite 19) gezeigt.

Die Vorsäulenhalter und -kartuschen der Shim-pack G-Serie (Abbildung 1, Seite 18) gibt es als Hochdruckvariante (Halter oben im Bild), und in konventioneller Ausführung (Halter unten im Bild). Erstere ist bis zu 800 bar druckstabil, wohingegen die konventionelle Variante für Analysen bis zu 200 bar kompatibel ist. Die Hochdruckvorsäule kann mit einem zusätzlichen Fitting eingebaut werden, für die konventionelle Vorsäule wird noch eine kurze Kapillare mit zwei Fittings als Verbindungsstück benötigt.

Die Vorsäulen der Velox-Core-Shell-Serie werden nach dem gleichen Prinzip verwendet: die Vorsäulenkartusche wird in einen Halter eingebaut und dann vor die Säule installiert. Das schematische Prinzip ist in Abbildung 2 (Seite 18) gezeigt, die zusammengebaute Vorsäule ist in Abbildung 3 (Seite 19) zu sehen. Diese Vorsäule kann ohne zusätzliche Fittings direkt im System eingebaut werden. Außerdem bietet eine eingebaute

Feder sicheren Einbau mit minimalem Totvolumen.

Mit der Einführung der Shim-pack Velox-Säulen im Herbst 2018 sind auch die Shim-pack Velox-UHPLC-Vorsäulenfilter ins Sortiment gekommen (Abbildung 4, Seite 19). Sie enthalten keine stationäre Phase, sondern ein poröses Material (0,2 µm) – somit wirken sie rein physikalisch und fangen zu große Partikel, ab, bevor sie die Hauptsäule erreichen. Der Vorsäulenfilter ersetzt bzw. unterstützt die Probenvorbereitung mit Spritzenfiltern.

Die ideale Vorsäule würde die chromatographische Trennung in keiner Weise beeinflussen und den Druck im System nicht ändern. Im folgenden Experimententeil wird untersucht, inwiefern die verschiedenen Shim-pack Vorsäulen die Chromatogramme beeinflussen.

**Messparameter und Methoden**

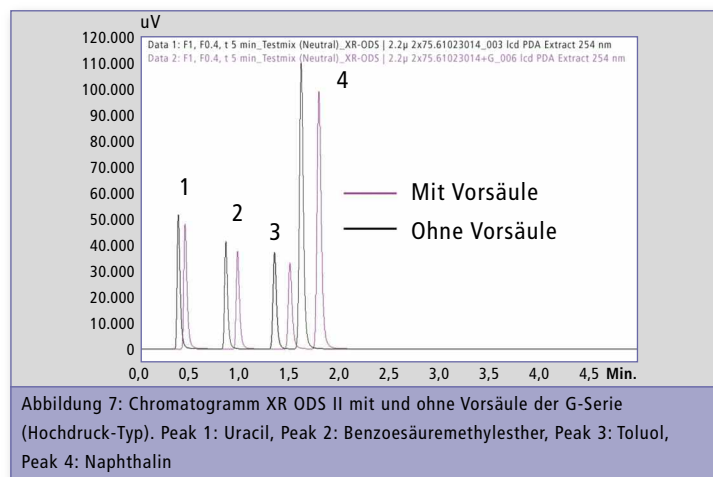
**Instrument:** LC-2040C 3D (Shimadzu)

**Verwendete Säulen**

**Säule:** Shim-pack GISS C18-HP (100 mm x 2,1 mm I.D., 1,9 µm);  
**Vorsäule:** Shim-pack GISS C18-HP (10 mm x 2,1 mm I.D., 1,9 µm)

**Säule:** Shim-pack GIST C18 (100 mm x 2,1 mm I.D., 3,0 µm);  
**Vorsäule:** Shim-pack GIST C18 (10 mm x 1,5 mm I.D., 3,0 µm)

**Säule:** Shim-pack XR-ODS II (75 mm x 2,0 mm I.D., 2,2 µm);  
**Vorsäule:** Shim-pack GISS C18-HP (10 mm x 2,1 mm I.D., 1,9 µm)



**Säule:** Shim-pack Velox SP-C18 (100 mm x 2,1 mm I.D., 2,7 µm);  
**Vorsäule:** Shim-pack Velox EXP SP-C18 (5 mm x 2,1 mm I.D., 2,7 µm)

**Mobile Phase:** 35 % H<sub>2</sub>O; 65 % ACN

**Probe:** Uracil (20 µg/ml), Benzoesäuremethylester (220 µg/ml), Toluol (860 µg/ml), Naphthalin (200 µg/ml), gelöst im Eluenten

**Ofentemperatur:** 40 °C  
**Flussrate:** 0,4 ml/min, 0,2 ml/min für die GIST C18 (100 mm x 2,1 mm I.D., 3,0 µm)

**Injektionsvolumen:** 0,5 und 1,0 µl

### Ergebnisse

Bei den folgenden Ergebnissen und Werten des Chromatogramms wird immer der zuletzt eluierende Peak (Naphthalin) als Vergleich genommen, da bei diesem der Einfluss von Änderungen am größten ist.

In den Chromatogrammen ist ersichtlich, dass Vorsäulen die Mess-Ergebnisse geringfügig beeinflussen. Passen Vor- und Hauptsäulen zusammen, werden die Mess-Ergebnisse insgesamt weniger stark beeinflusst als bei der Verwendung von Vorsäulen

	N	t <sub>R</sub> [min]	k	Höhe [uV]	Fläche [au]	Breite 0,5 [min]	Druck [bar]
Mit Vorsäule	72729	1,79	3,04	98205	305881	0,046	215
Ohne Vorsäule	6713	1,62	3,30	110222	313313	0,042	187
Änderungen durch Vorsäule	+7,8 %	+9,9 %	-8,8 %	-12,2 %	-2,4 %	+8,7 %	+13,0 %

Tabelle 4: Ergebnisse von Naphthalin der XR-ODS II Säule mit angepasster Vorsäule der G-Serie

	N	t <sub>R</sub> [min]	k	Höhe [uV]	Fläche [au]	Breite 0,5 [min]	Druck [bar]
Mit Vorsäule	8806	1,45	1,66	123473	308226	0,036	149
Ohne Vorsäule	8222	1,38	1,66	119029	291206	0,036	134
Änderungen durch Vorsäule	+6,6 %	+7,8 %	±0 %	+3,6 %	+4,5 %	±0 %	+10,1 %

Tabelle 5: Ergebnisse von Naphthalin der Velox Core Shell Säule mit passender Vorsäule

wird deutlich, dass die Benutzung einer Vorsäule mehr Retention – also eine längere Retentionszeit – ergibt. Dies lässt sich durch die zusätzliche stationäre Phase in Form der Vorsäule erklären. Dieser Effekt tritt bei jeder Verwendung einer Vorsäule auf, da die Trennstrecke aber auch das Volumen im System durch sie zunehmen. Falls die Vorsäule mit zusätzlichen Kapillaren verbunden wird, entsteht auch mehr Totvolumen im System.

Einhergehend mit der längeren Retentionszeit nimmt auch die

den Säulen um 12,7 % (konventioneller Typ) und um 10,5 % (Hochdruck-Typ) an.

Da die Vorsäule in den gleichen Dimensionen wie die Hauptsäule gewählt wurde, ist im System eine zusätzliche, enge Trennphase vorhanden, weshalb der Druck ansteigt. Der Retentionsfaktor zeigt keinerlei bis geringste Abweichungen. Dies ist ein sehr positiver Effekt und zeigt, dass die Vorsäule sehr gut zu der Hauptsäule passt.

### XR-ODS II Säulen ohne passende Vorsäule

In einem separaten Schritt wurden die XR-ODS II Säulen untersucht, mit angepasster Vorsäule der G-Serie, da keine XR-ODS Vorsäulen existieren.

Die Ergebnisse in Abbildung 7 sowie in Tabelle 4 sind ähnlich zu jenen der G-Serie. Mit einer Vorsäule steigen Retentionszeit, Bodenzahl, Signalbreite und der Druck an, wohingegen die Höhe und Fläche der Signale abnimmt. Als negativer Effekt fällt auf, dass der Retentionsfaktor k um fast 9 % abnimmt. Im Idealfall würde sich dieser kaum ändern, hier wird deutlich, dass die Vorsäule nicht zur Hauptsäule passt.

### Velox-Core-Shell-Säulen mit und ohne Vorsäule

Die Ergebnisse der Velox-Core-Shell-Säulen mit und ohne Vorsäule sind in Abbildung 8 und Tabelle 5 dargestellt. Hier zeigen sich im Vergleich zu den anderen Säulen die besten Ergebnisse. Die Retentionszeit sowie die Boden-

zahl nehmen zu, aber auch die Höhe der Signale und die Fläche nehmen mit einer Vorsäule zu. Die Peakbreite und der Retentionsfaktor ändern sich nicht. Auch bei der Velox-Säule steigt der Systemdruck unter Verwendung der Vorsäule um 10 % an.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass Vorsäulen die analytische Messung nur in geringem Umfang beeinflussen und sogar viele Parameter im positiven Sinne ändern. Der Systemdruck sollte unter Verwendung der Vorsäule immer gut beobachtet werden.

### Fazit

Eine Vorsäule schützt die teure analytische Säule, indem sie Verunreinigungen oder Partikel abfängt. Sie wird regelmäßig ausgetauscht und erhöht dadurch die Lebensdauer der analytischen Säule. Die Anwendung von Vorsäulen ist dann sinnvoll, wenn in Probe, Matrix oder Eluent Verunreinigungen oder Substanzen enthalten sind, die mit dem Säulenmaterial reagieren bzw. es verstopfen. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die analytische Trennung nur minimal durch die Verwendung einer Vorsäule beeinflusst wird. Somit kann der Anwender – abgesehen von sehr kritischen Trennungen – guten Gewissens eine Vorsäule benutzen, um die Lebensdauer der analytischen Säule zu erhöhen und somit Kosten zu sparen.

### Literatur

- [1] J.W. Dolan, LCGC, Volume 11, Issue 1.
- [2] J.W. Dolan, LCGC North America, Volume 32, Issue 12, 2014.

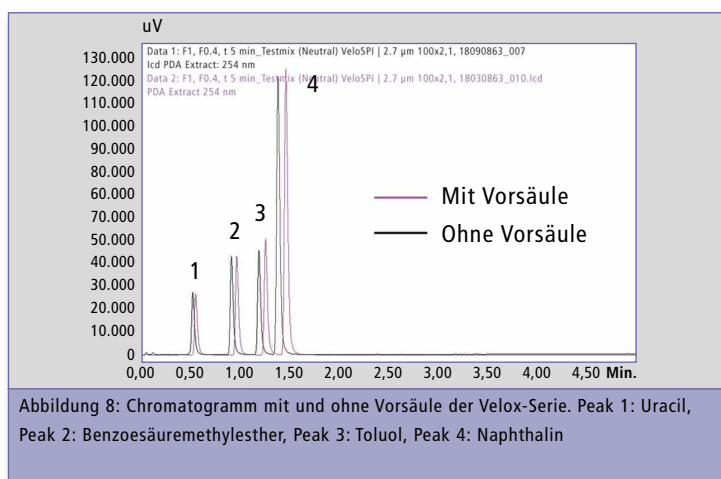


Abbildung 8: Chromatogramm mit und ohne Vorsäule der Velox-Serie. Peak 1: Uracil, Peak 2: Benzoesäuremethylester, Peak 3: Toluol, Peak 4: Naphthalin

mit Hauptsäulen eines anderen Typs.

### Säulen und Vorsäulen der Shim-pack G-Serie

Tabelle 2 und 3 sowie Abbildung 5 und 6 (Seite 19) zeigen die Untersuchung der Säulen und Vorsäulen der Shim-pack G-Serie (konventioneller und Hochdruck-Typ). In den Abbildungen 5 und 6

Intensität der Signale minimal ab. Die Werte der Messungen sind in den Tabellen 2 und 3 gezeigt. Wie erwartet, steigt mit der Retentionszeit die Bodenzahl N an. Auch dieser Effekt beruht auf der zusätzlichen Trennleistung der Vorsäule.

Aufgrund dessen nimmt ebenso die Breite der Signale leicht zu. Der Druck im System steigt bei



# Dieser Duft!

## Identifizierung von Pyrazinen und Methional mit multidimensionaler (heart-cut) GC-O/GC-O/MS

Der Geschmack von Kartoffelchips oder gegrilltem Gemüse ist nicht von Pyrazinen und Methional zu trennen, zwei chemische Verbindungen, die für Röstaromen in Lebensmitteln verantwortlich sind. Beide sind mit der durch Wärme ausgelösten Maillard-Reaktion verbunden, bei der Zucker und Aminosäuren reduziert werden und Gemüse und Fleisch Aroma und Geschmack geben.

Ziel dieser aktuellen Untersuchungen war es, in einem natürlichen Aromaextrakt koeluiierende potenziell geruchsaktive Verbindungen zu identifizieren. Dies wurde durch GC-O erreicht, einer gaschromatographischen olfaktometrischen Methode kombiniert mit

zweidimensionaler gekoppelter GC-MS. Die GC-O-Methode ist die perfekte Wahl für die Analyse einzelner geruchsrelevanter Substanzen in komplexen Mischungen. Sie ermöglicht Substanzen zu erkennen, die mit anderen Analy-

semethoden aufgrund niedriger Nachweisgrenzen nicht identifiziert werden können.

Ein GC-O/GC-O/MS-System (Abbildung 1) wurde verwendet, um diesen Elutionsbereich von

der ersten Säule (DB-FFAP) auf eine zweite Säule (DB-5) zu übertragen – mittels eines multidimensionalen (heart-cut) Deans-Switch-Systems. Die von der zweiten Säule eluierten Verbindungen wurden ebenfalls mit Hilfe simultaner GC-O und GC-MS evaluiert. Die DB-FFAP-Säule hat eine hohe Polarität und ist besonders geeignet für die Analyse von Aromastoffen. Die DB-5-Säule ist eine nahezu unpolare Phase und trennt, was die FFAP-Säule nicht trennen kann.

Die grundsätzliche Stärke dieser Vorgehensweise lässt sich am besten an einem Kaffeeextrakt demonstrieren. Im oberen Teil der Abbildung 2 ist ein Gesamtchromatogramm eines Kaffeeextrakts

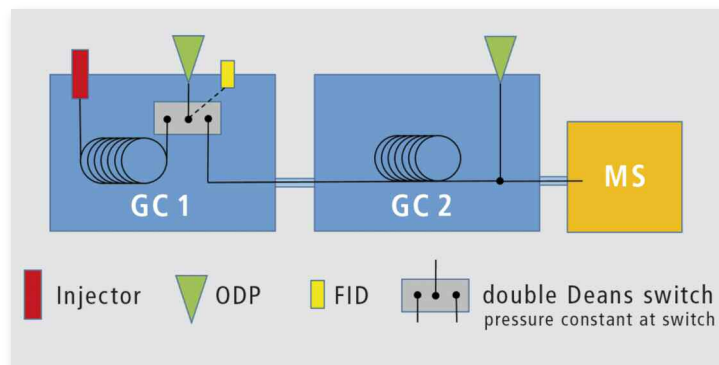


Abbildung 1: Instrumenteller Aufbau des GC-O/GC-O/MS-Systems

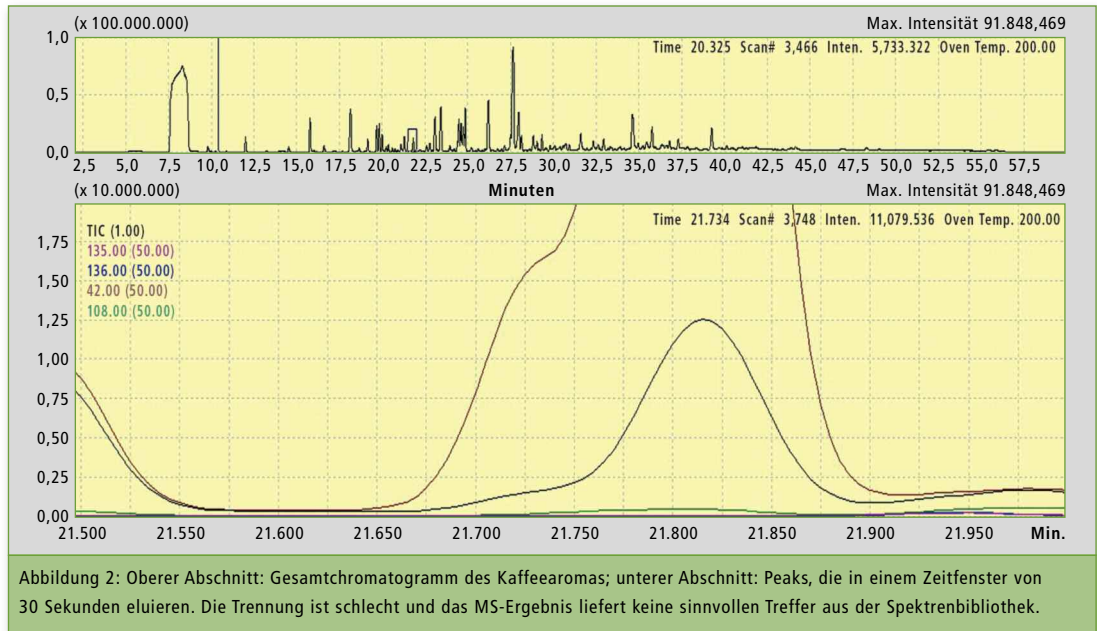


Abbildung 2: Oberer Abschnitt: Gesamtchromatogramm des Kaffeearomas; unterer Abschnitt: Peaks, die in einem Zeitfenster von 30 Sekunden eluieren. Die Trennung ist schlecht und das MS-Ergebnis liefert keine sinnvollen Treffer aus der Spektrenbibliothek.

diesem Zeitfenster eluierte Gemisch wurde nun auf die zweite Säule übertragen und mit MS analysiert. Abbildung 3 zeigt eine sehr gute Trennung der Verbindung, die in diesem Zeitfenster unter perfekten Bedingungen für die Identifizierung eluiert wurde, und eine GC-O-Analyse am zweiten „Sniffing-Port.“

**Materialien und Methoden**

Für die Durchführung der GC-O/GC-O/MS-Methode wurde ein

GC-2010 Gas-Chromatograph von Shimadzu verwendet, der mit einem GCMS-QP2020 verbunden war, einem Single-Quadrupol zur Überwachung mikroskopischer Mengen funktioneller Verbindungen. In der ersten Dimension wurde der Extrakt auf einer OPTIMA®-FFAPplus-Säule (Länge: 30 m; Durchmesser 0,25 mm, Filmdicke: 0,5 µm) getrennt. Der chromatographisch interessante Bereich wurde mittels eines Deans-Switch-Systems auf eine zweite Kapillarsäule übertragen, eine OPTIMA®-5-Säule (Länge:

30 m, Durchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 0,1 µm).

Die olfraktometrische Analyse wurde an FlavoLogic-„Sniffing-Ports“ durchgeführt, die mit einem zusätzlichen Shimadzu-Injektor ausgerüstet sind und beheizt werden können. Die „Sniffing-Ports“ haben eine optimierte Geometrie, mit der eine äußerst empfindliche Detektion ohne Tailing des Geruchs aufgrund rekondensierender Aromaverbindungen möglich ist (Abbildung 4, Seite 24).

dargestellt, der untere Teil zeigt die Verbindungen, die in einem engen Zeitfenster von 30 Sekunden eluiert wurden. Die Peaks in diesem Fenster sind schlecht geformt und die Suche in MS-Bibliotheken schlägt fehl. Das in

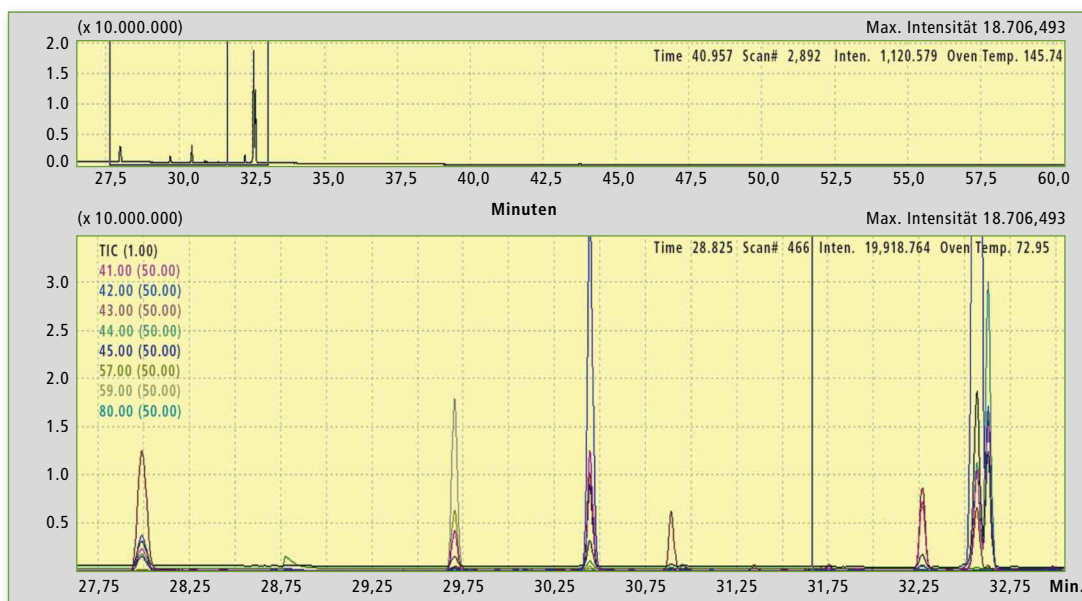


Abbildung 3: Oberer Bereich: Kaffeearoma aus dem ausgewählten Zeitfenster, getrennt auf der zweiten GC-Säule; unterer Bereich: Vergrößerung des entscheidenden Bereichs nach der Trennung auf der zweiten GC-Säule mit gut aufgelösten, scharfen symmetrischen Peaks.

**Experiment und Ergebnisse**

Ein auf einer DB-FFAP-Säule getrennter natürlicher Aromaextrakt zeigte in einem kleinen Zeitfenster um 23,1 und 23,3 Minuten interessante „Sniffing“-Eindrücke (Abbildung 5, Seite 24). Die Gerüche wurden als „geröstet, erdig und gekochten Kartoffeln ähnlich“ wahrgenommen. Referenzdaten zeigten, dass Methional und einige Pyrazine als potenzielle Aromastoffe in diesem Bereich eluieren. ♦



Abbildung 4: Olfraktometrische Bestimmung mit dem FlavoLogic-GC-O/GC-O/MS-System

Die Daten der eindimensionalen GC-MS lieferten jedoch keine zuverlässigen MS-Signale. Es wurde auch angenommen, dass der Peak im interessierenden Bereich das Ergebnis einer schwierigen Koelution ist und dass möglicherweise mehr als ein Pyrazin mit Methional koeluiert.

Nach dem Transfer dieser Peaks auf die zweite Säule wurden drei eng eluierende Peaks in einem Retentionszeitraum von 34,4 bis 34,65 Minuten auf einer DB-5-Säule detektiert, wobei alle drei geröstete, pyrazinähnliche Geruchsnoten aufwiesen, wenn sie am „Sniffing-Port“ detektiert wurden (Abbildung 6). Nach Auswertung der Massenspektren und Vergleich mit Referenzverbindungen konnten Peak 1 (34,45 min) als 3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazin, Peak 2 (34,52 min) als 2,6-Diethylpyrazin und Peak 3 (34,60 min) als 2,5-Diethylpyrazin identifiziert werden.

Darüber hinaus wurde nach 29,875 Minuten ein kartoffelartiger Geruchs-Peak nachgewiesen, der mit MS als Methional bestätigt wurde (Abbildung 7).

**Zusammenfassung**

Die Ergebnisse zeigen, dass GC-O/GC-O/MS aufgrund ihrer sehr guten Trennung eine perfekte

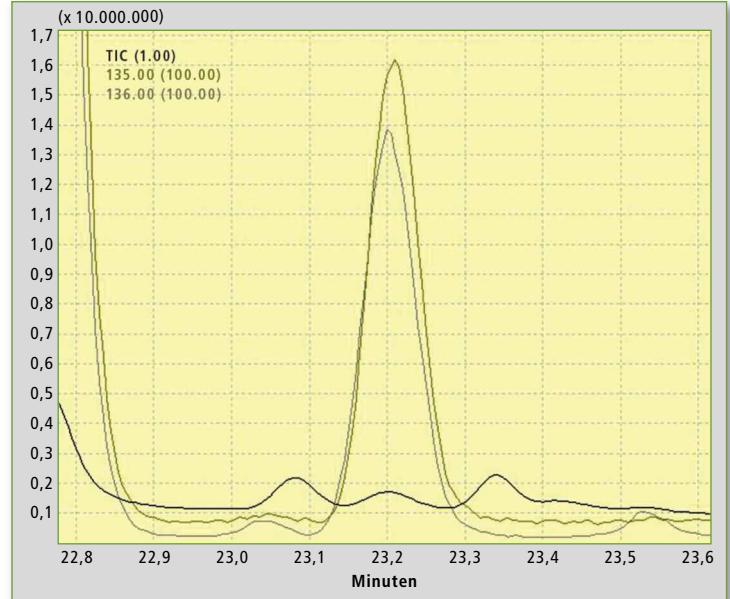


Abbildung 5: Asymmetrisch geformter Peak nach Trennung an der ersten Säule

Methode ist, um koeluiierende, geruchsaktive Verbindungen in natürlichen Aromaextrakten zu identifizieren. Ein multidimensionales Deans-Switch-System mit

Auswertung der Massenspektren und Vergleich mit Referenzverbindungen ermöglicht die genaue Identifizierung bestimmter chemischer Verbindungen.

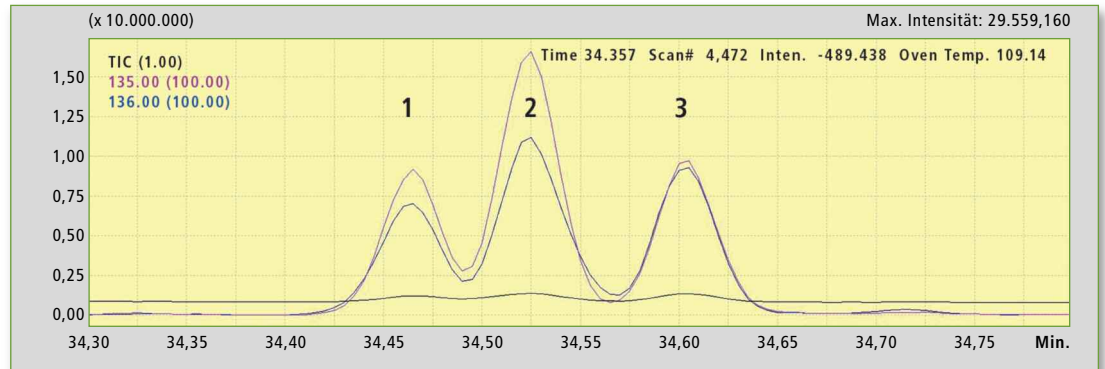


Abbildung 6: Drei Pyrazin-Peaks multidimensionaler GC und Trennung auf der zweiten Säule

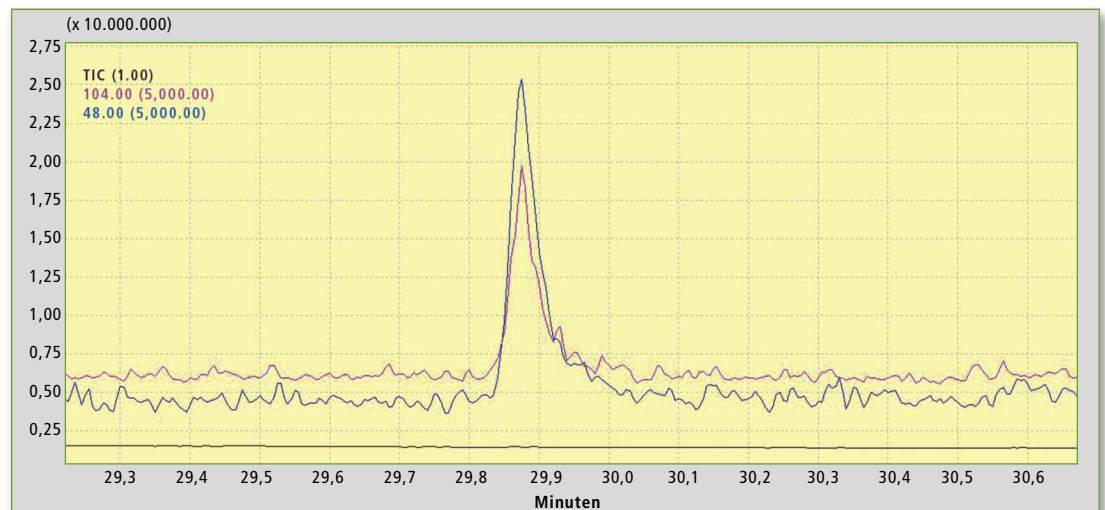


Abbildung 7: Identifizierung von Methional mit multidimensionaler GC und Trennung auf der zweiten Säule





# Überwachung des Gesamtaromatengehalts im Benzin

Anwendung von GCMS-QP2020 auf ASTM D5769-04



Im Jahr 1990 hat der amerikanische Kongress den Clean Air Act geändert und die Umweltschutzbehörde (Environmental Protection Agency – EPA) aufgefordert, in belasteten Gebieten umformuliertes Benzin mit geringerem Aromatengehalt einzuführen. Dies trug dazu bei, toxische und ozonbildende Verbindungen der Fahrzeugemissionen zu reduzieren [1].

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{1,699(y_2 + y_1)}$$

Abbildung 1: Berechnungsformel für die Auflösung

Die Zertifizierung, dass ein Kraftstoff den Normen für umformuliertes Benzin entspricht, erfordert seine Emissionen zu überwachen, was mithilfe von Gleichungen berechnet wird, die aus dem ab

dem 1. Januar 1998 vorgeschriebenen „Complex Model“ abgeleitet wurden. Dazu ist die Eingabe einer Reihe von Kraftstoffparametern erforderlich; einer davon ist der Gesamtaromatengehalt des Brennstoffs. Daher wurde von Wissenschaftlern der Erdölindustrie eine Standardtestmethode entwickelt, die von der Standardisierungsorganisation ASTM als ASTM D5769 übernommen wur-

de [1]. In dieser Norm werden 23 bekannte aromatische Verbindungen überwacht; weiterhin wurden für unbekannte Aromaten, die in der Probe enthalten sein können, Regelungen getroffen [2].

### Instrumentierung, Methodenparameter und Probenvorbereitung

**Gas-Chromatograph-Massenspektrometer:**  
Shimadzu GCMS-QP2020 mit AOC-20i Split/Splitless-Injektor

### Kapillarsäule:

MEGA-1 MS, 60 m x 0,25 mm, 1 µm, Teilenummer: MS-1-025-10-60

Die Parameter der Analysemethode sind in den Tabellen 1 und 2 (Seite 26) beschrieben. ▶

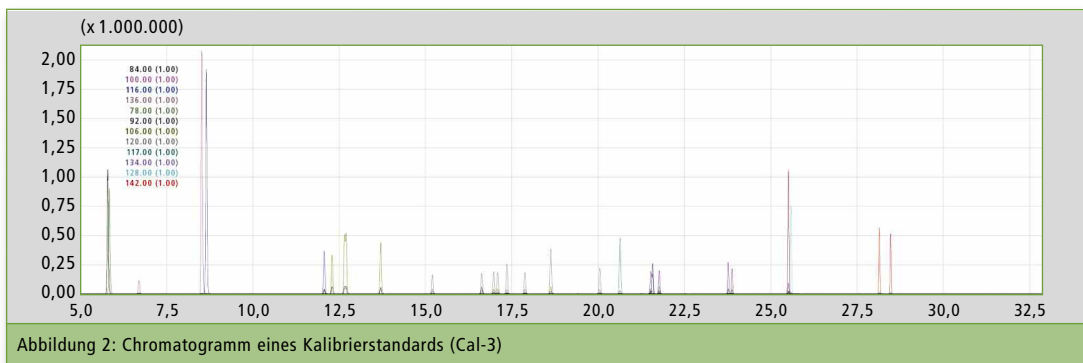


Abbildung 2: Chromatogramm eines Kalibrierstandards (Cal-3)

Zur Probenvorbereitung wurde das Probengefäß bei Empfang im Labor kaltgestellt. Danach wurden 1 ml Benzin in ein 1,8-ml-Gefäß überführt und anschließend 120 µl der internen Standardmischung dazu gegeben. Beide Massen wurden protokolliert, um die genauen Konzentrationen des internen Standards (in Gew.-%) in der Testlösung und der Verdünnung berechnen zu können, die die Probe nach Zugabe der internen Standardmenge erfahren hatte.

**Akzeptanzkriterien nach ASTM D5769-04**

Der Standard legt strenge Akzeptanzkriterien fest, um die Qualität der Ergebnisse sicherzustellen. Die Kriterien wurden in vier Kategorien unterteilt: Kalibrierkurve, Gas-Chromatographie/Massenspektrometrie, QC-Probe, unbekannte Proben.

**Kalibrierkurve:**

1. Es sollte eine Mehrpunkt-Kalibrierkurve mit mindestens fünf Verdünnungsstufen erstellt werden.
2. Für Toluol sollten mindestens 3 Punkte der Kalibrierkurve

oberhalb von 50 % des Konzentrationsbereichs liegen.

3. Deuterte Analoga von Benzol, Ethylbenzol und Naphthalin sollten als interne Standards verwendet werden.
4. Für die Kalibrierkurven aller Verbindungen muss der Korrelationskoeffizient  $r^2 \geq 0,99$  sein.

**Gas-Chromatographie/Massenspektrometrie:**

1. Die Auflösung zwischen den Peaks von 1,3,5-Trimethylbenzol und 1-Methyl-2-ethylbenzol, wobei jede der beiden Verbindungen eine Massenkonzentration von 3 % hat, sollte gleich oder größer als 2,0 betragen. Die Auflösung sollte gemäß der in Abbildung 1 dargestellten Formel berechnet werden. Dabei gilt Folgendes:

R = Auflösung

$t_2$  = Retentionszeit von 1,3,5-Trimethylbenzol

$t_1$  = Retentionszeit von 1-Methyl-2-ethylbenzol

$y_2$  = Peakbreite auf halber Höhe von 1,3,5-Trimethylbenzol

$y_1$  = Peakbreite auf halber Höhe von 1-Methyl-2-ethylbenzol

Analyt	Retentions-Zeit (Min)	Methode der kleinsten Quadrate	Korrelations-Koeffizient ( $r^2$ )
Benzol	5,8	linear	0,998
Toluol	7,8	quadratisch	0,997
Ethylbenzol	10,0	linear	0,997
1,3-Dimethylbenzol	10,2	linear	0,998
1,4-Dimethylbenzol	10,2	linear	0,996
1,2-Dimethylbenzol	10,8	linear	0,997
1-methylethylbenzol	11,6	linear	0,998
Propylbenzol	12,4	linear	0,995
1-Methyl-3-ethylbenzol	12,6	linear	0,998
1-Methyl-4-ethylbenzol	12,7	linear	0,999
1,3,5-Trimethylbenzol	12,8	linear	0,998
1-Methyl-2-ethylbenzol	13,2	linear	0,998
1,2,4-Trimethylbenzol	13,5	linear	0,997
1,2,3-Trimethylbenzol	14,3	linear	0,997
Indan	14,7	linear	0,998
1,4-Diethylbenzol	15,1	linear	0,995
n-butylbenzol	15,1	linear	0,997
1,2-diethylbenzol	15,3	linear	0,999
1,2,4,5-Tetramethylbenzol	16,8	linear	0,999
1,2,3,5-Tetramethylbenzol	16,9	linear	0,996
Naphthalin	18,6	quadratisch	0,999
2-Methyl-naphthalin	21,5	linear	0,999
1-Methyl-naphthalin	21,9	linear	0,999

Tabelle 3: Regressionsdaten

GC-Parameter	
Säulenofen-Temperatur	60 °C
Injektionstemperatur	250 °C
Injektionsmodus	Split
Split-Verhältnis	250 : 1
Injektions-Volumen	0,2 µl
Abtastzeit	1,5 min
Fluss-Kontroll-Modus	Lineargeschwindigkeit
Säulen-Fluss	1,5 ml/min
Lineargeschwindigkeit	35 cm sek <sup>-1</sup> bei 50 °C
Analyse-Zeit	33 min
MS-Parameter	
Ionenquelle	250 °C
Interface	280 °C
Solvent cut time	5 min
Erfassungsmodus	Scan
Intervall	0,5 sek
Erfassung	5 - 33 min
Scan-Bereich	45 - 300 amu
Scan-Geschwindigkeit	500 amu/s

Tabelle 1: Methodenparameter für die GC-MS

Ofenheizrate	Finale Temp.	Haltezeit
—	60,0	0,0
3,0	120,0	0,0
10,0	250,0	0,0

Tabelle 2: Verlaufsprogramm

2. Das System sollte in der Lage sein, 1,4-Diethylbenzol (0,01 Gew.-%) bei einem Signal zu Rausch-Verhältnis von mindestens 5 wiederholt zu analysieren.

3. Die Scan-Geschwindigkeit sollte mindestens 5 Spektren für die Halbwertsbreite (FWHM) des Toluol-Peaks bei 1-3 % sicherstellen.
4. Ein Standard, der 1,2,3-Trimethylbenzol (3 Gew.-%) enthält, sollte injiziert werden. Folgende relative Intensitäten sollten erhalten werden: m/z 120:30 - 60, m/z 105:100, m/z 91: 7 - 15.

**QC-Probe**

Zur Leistungsüberwachung des kalibrierten GCMS-Systems sollte eine synthetische Qualitätskontroll-Mischung (QC-Probe) eingesetzt werden. Die QC-Probe sollte 8 Analyten enthalten, deren Konzentrationen in Tabelle 5 aufgeführt sind. Außer diesen Analyten sollte die QC-Probe auch die folgenden Lösungsmittel enthalten: Hexan (12 Gew.-%), Heptan (17 Gew.-%), Octan (17 Gew.-%), Decan (Gew.-%), Dodecan (5 Gew.-%) und 2,2,4-Trimethylpentan (12 Gew.-%). Die QC-Probe sollte vor jeder neuen Probenreihe analysiert werden.

**Unbekannte Proben**

- Die relativen Intensitäten der überwachten Ionen sollten den in Tabelle 5 beschriebenen Akzeptanzkriterien entsprechen, wenn sie mit den Werten eines Kalibrierungsstandards verglichen werden, der die Verbindung in etwa der gleichen Konzentration enthält.
- Die Retentionszeit beim Maximum-Intensitäts-Scan sollte innerhalb von  $\pm 15$  s der Retentionszeit des jeweiligen Kalibrierstandards liegen.

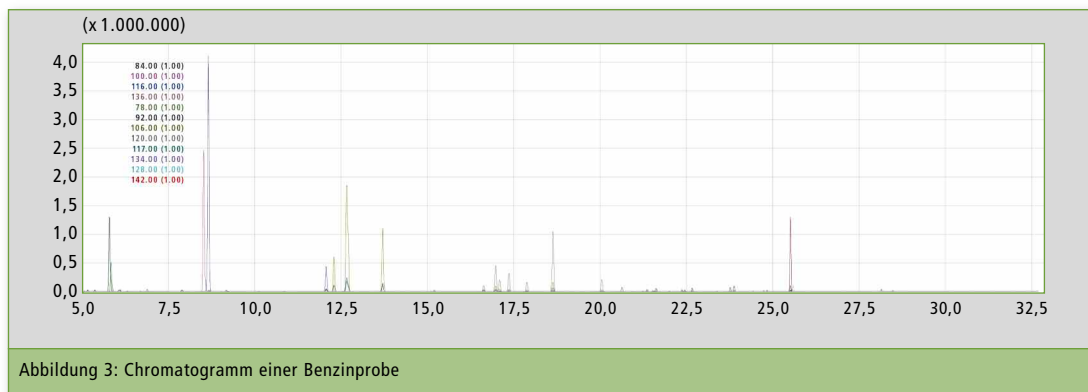


Abbildung 3: Chromatogramm einer Benzinprobe

**Resultate und Diskussion**

Eine Sechs-Punkt-Kalibrierkurve wurde für alle Verbindungen erzielt; QC-Probe und eine unbekannte Probe wurden einmal injiziert. Die Akzeptanzkriterien für die Kalibrierkurve, die GC-MS, die QC-Probe und die unbekannte Probe wurden erfüllt. Die Chromatogramme eines Kalibrierstandards und einer Benzinprobe sind in den Abbildungen 2 (Seite 25) und 3 dargestellt.

**Kalibrierkurve**

- Für jede Verbindung wurde eine Mehrpunkt-Kalibrierkurve mit 6 Verdünnungsstufen erhalten.
- Bei Toluol waren drei Punkte der Kalibrierkurve oberhalb 50 % des Konzentrationsbereichs.
- Als interne Standards wurden Benzol-d6, Ethylbenzol-d10, Naphthalin-d8 und Toluol-d8 verwendet.
- Der Korrelationskoeffizient  $r^2$  war für alle Verbindungen  $> 0,995$ , wie in Tabelle 3 gezeigt.

Analyt	Konzentration (% w/w)	Akzeptanz-Kriterium für % Error
Benzol	1	$\pm 5$
Toluol	9	$\pm 5$
1,3-Dimethylbenzol	3	$\pm 5$
1,2-Dimethylbenzol	3	$\pm 5$
Ethylbenzol	3	$\pm 5$
1,2,4-Trimethylbenzol	3	$\pm 5$
1,2,4,5-Tetramethylbenzol	2	$\pm 10$
Naphthalin	1	$\pm 10$
Gesamtaromatengehalt	25	$\pm 5$

Tabelle 4: Zusammensetzungs- und Akzeptanzkriterien für die QC-Probe

% Relative Intensität	Akzeptanz-Kriterium
$> 50$	$\pm 30 \%$
20 - 50	$\pm 50 \%$
$< 20$	$\pm 100 \%$

Tabelle 5: Akzeptanzkriterien für die relativen Intensitäten der überwachten Ionen

**Gas-Chromatographie/ Massenspektrometrie**

- Die Auflösung zwischen den beiden Peaks bei 3 Gew.-% betrug 3,5: (Spezifikation:  $> 2,0$ ).
- Die Signal-zu-Rausch-Verhältnisse betragen 175,1 und 230,8 für 0,01 Gew.-% 1,4-Diethylbenzol bei m/z 134 (Spezifikation:  $> 5$ ).
- Die Scan-Geschwindigkeit stellte 6 Spektren für die Halbwertsbreite des Toluol-Peaks bei 1-3 % sicher.
- Die folgenden relativen Intensitäten wurden erhalten: m/z 120: 47,3 (Spezifikation: 30 - 60), m/z 105: 100 (Spezifikation: 100), m/z 91: 8,0 (Spezifikation: 7 - 15).

**QC-Probe**

- Die Genauigkeit der Ergebnisse ist in Tabelle 6 dargestellt.

**Fazit**

- Die relativen Intensitäten der überwachten Ionen erfüllten die in Tabelle 5 beschriebenen Akzeptanzkriterien.
- Die Retentionszeit beim Maximum-Intensitäts-Scan lag innerhalb von  $\pm 15$  s der Retentionszeit des jeweiligen Kalibrierstandards.



**Autoren**

Dr. Gerasimos Liapatas  
 Fotis Fotiadis  
 Georgia Flessia  
 Dr. Manos Barbounis  
 Applications Department of  
 N.Asteriadis S.A.  
 31 Dervenion Str. & Poseidonos Str., 144  
 51 Metamorfossi  
 Athens, Greece

**Literatur**

[1] M. Mathiesen, A. Lubeck, Improving accuracy in the determination of aromatics in gasoline by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, J. Chromatogr. Sci. 36 (1998) 449-456. DOI 10.1093/chromsci/36.9.449  
 [2] D5769-04: Standard Test Method for the determination of benzene, toluene and total aromatics in finished gasolines by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Analyt	% Error	Akzeptanz-Kriterium	Ergebnis
Benzol	5,0	$\pm 5$	bestanden
Toluol	-2,4	$\pm 5$	bestanden
1,3-Dimethylbenzol	-2,2	$\pm 5$	bestanden
1,2-Dimethylbenzol	-4,6	$\pm 5$	bestanden
Ethylbenzol	-1,0	$\pm 5$	bestanden
1,2,4-Trimethylbenzol	-2,4	$\pm 5$	bestanden
1,2,4,5-Tetramethylbenzol	4,7	$\pm 10$	bestanden
Naphthalin	4,5	$\pm 10$	bestanden
Gesamtaromatengehalt	-1,3	$\pm 5$	bestanden

Tabelle 6: Genauigkeit der Ergebnisse für die QC-Probe



# Die Suche im analytischen Dickicht

## Der Spurennachweis von Schwefelverbindungen mit SCD



Die Verbrennung schwefelhaltiger fossiler Kraftstoffe emittiert Schwefeldioxid, das die Atemwege schädigt und der Umwelt durch sauren Regen zu schaffen macht. Strikte Regularien und verbesserte Messtechniken in Europa haben dieses Problem sehr gemäßigt, jedoch nicht vollständig ausgeräumt. Aus Kostengründen hat die Petrochemie selbst ein großes Interesse, Schwefelverbindungen im Raffinerieprozess so gering wie möglich zu halten, um die Zerstörung teurer Katalysatoren zu vermeiden. Auch im Lebensmittelbereich sind Schwefelverbindungen ein Thema; bereichern sie in Spuren das Aroma, geht der Genuss bei zu hoher Konzentration vollständig verloren.

### Herausforderung: Spurensuche in sehr komplexen Proben

Für die Analytik stellt sich die Herausforderung, Schwefelspuren



Nexis GC-2030 mit „SCD-2030 Sulfur Chemiluminescence Detection System“ und HS-20 Headspace Sampler

in sehr komplexen Proben wie Rohöl, Lebensmitteln und Getränken nachzuweisen – eine Suche im analytischen Dickicht. Eine Lösung sind schwefelselektive Chemilumineszenz-Detektoren (SCD).

Mit dem „Nexis SCD-2030 Sulfur Chemiluminescence Detection System“ stellt Shimadzu dafür eine von Grund auf neu entwickelte Lösung vor. In Rücksprache mit Kunden wurden Aspekte, wie einfachere Handhabung und

Wartung, Langzeitstabilität und Automatisierung, durch umfangreiche Software-Einbindung bei der Entwicklung umgesetzt.

Der Nachweis von Schwefel erfolgt über die Chemilumineszenz-Reaktion von Schwefelmonoxid mit Ozon zu Schwefeldioxid im angeregten Zustand; die überschüssige Energie wird als Licht (300 - 400 nm) abgegeben und kann über einen Photomultiplier (PMT) detektiert werden.

### Komplexes Detektorschema erforderlich für selektiven Schwefelnachweis

Die Umwandlung einer beliebigen Schwefelverbindung zum Schwefelmonoxid bedarf verschiedener Schritte, die in aufeinanderfolgenden Modulen abgearbeitet werden. Das Detektorschema eines SCD ist entsprechend aufwendiger, als das anderer GC-Detektoren, wie zum Beispiel des Flammenionisationsdetektors (FID).

Das SCD-2030 Detektorschema (Abbildung 1) zeigt den Verlauf, den die Probe während der Messung nimmt. Von der GC-Säule gelangen alle Komponenten zunächst in die Redozzelle. Im Idealfall wird hier alles bei 700 - 1.000 °C durch Zufügung von Sauerstoff oxidiert. Im nachfolgenden Schritt wird das entstandene Schwefeldioxid mittels zugefügten Wasserstoffes zu Schwefelmonoxid reduziert.

Die finale Chemilumineszenz-Reaktion des Schwefelmonoxids mit Ozon sollte möglichst nicht über Querempfindlichkeiten, noch durch unerwünschte Reaktionen

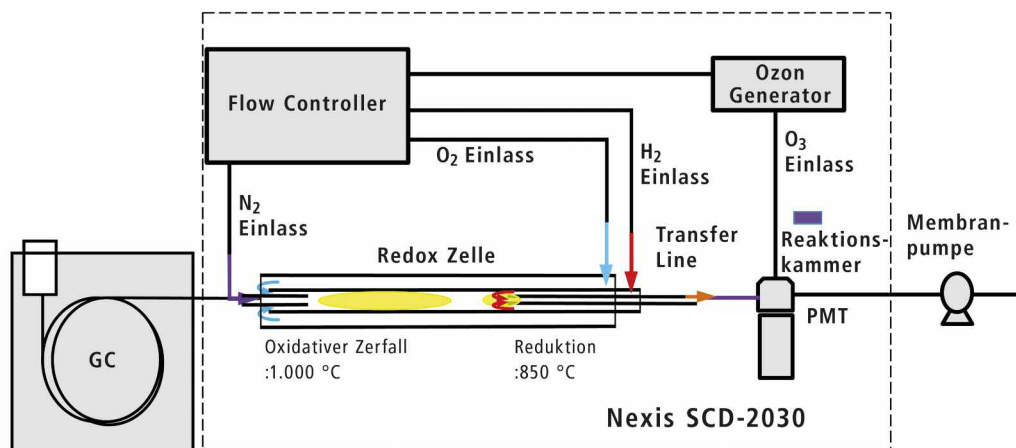


Abbildung 1: Schema des SCD-2030. Nach der chromatographischen Trennung im GC-2030 gelangen die Komponenten in die Redozzelle und von dort zu Reaktionskammer und Photomultiplier (PMT)

des Ozons gestört werden. Idealerweise sind in einem SCD-Chromatogramm nur Signale von Schwefelverbindungen zu sehen.

Ein weiterer Vorteil ist die Äquimolarität des SCD auf Schwefel, die die Kalibration sehr vereinfacht. Äquimolar bedeutet, für eine Verbindung von zwei Schwefelatomen ist das Detektorsignal doppelt so hoch im Vergleich zu Mono-Schwefelverbindungen. Aufgrund der hohen Schwefel-selektivität können der Gesamtschwefelgehalt einer Probe wie auch die einzelnen Komponenten, nach chromatographischer Trennung bestimmt werden.

**Horizontal gelagerte Redoxzelle erhöht Langzeitstabilität**

Wie gut der Idealfall erreicht wird, hängt in der Praxis unter anderem von der Leistungsfähigkeit der Redoxzelle ab. Sind Oxidation und Reduktion nicht vollständig, kann das zu Einbußen bezüglich Selektivität, Reproduzierbarkeit und letztendlich Empfindlichkeit führen.

Shimadzu hat sich deswegen beim SCD-2030 Design zu einer horizontal gelagerten Redoxzelle entschieden. Dies erlaubt eine deutlich größere Redoxzelle sowie eine möglichst kurze Verbindung zur nachfolgenden Reaktionszelle und zum Photomultiplier. Vorteil der kurzen Wege und inerte Materialien ist die außergewöhnliche Langzeitstabilität des SCD-2030.

Durch eine große Redoxzelle wird eine längere Aufenthaltszeit der Komponenten erreicht, wodurch die Oxidation auch bei hohen Trägergasflüssen nahezu quantitativ verläuft. Der damit gewonnene Dynamikbereich erspart häufiges Feintuning aller Gasflüsse, um die Effizienz bei der Oxidation und der nachfolgenden Reduktion des Schwefeldioxids zu erhalten.

**Vereinfachte Wartung**

Die „Inner Pyro Tube“ (Abbildung 2 „Sample Out Seite“) ist ein Verbrauchsteil des SCD, das am häufigsten gewartet werden muss. Hier bietet das horizontale Design einen leichten Zugang und vereinfacht regelmäßige Wartungsarbeiten.

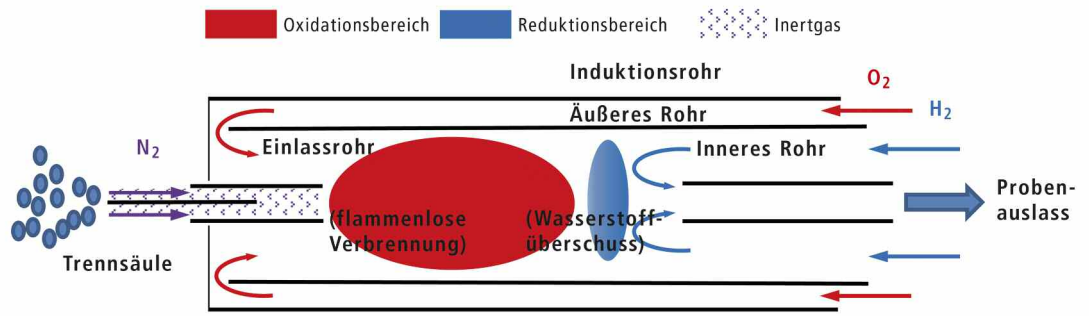


Abbildung 2: Schema der Redoxzelle des SCD-2030. Eluenten von der GC-Säule werden im ersten Schritt oxidiert. Schwefel oxidiert zu Schwefeldioxid und wird dann im nachfolgenden Schritt zu Schwefelmonoxid reduziert. Stickstoff wird als inertes „make-up“ Gas zugefügt.

ten. Gleiches gilt für die „Outer Pyro Tube“, deren Wartungsintervalle allerdings deutlich länger ausfallen.

Der Nachweis von Schwefelkomponenten findet letztendlich in der Reaktionszelle und dem daran gekoppelten Photomultiplier statt. Das Ozon für die Chemilumineszenz-Reaktion erzeugt ein Ozongenerator über elektrische Entladung aus reinem Sauerstoff. Wichtig ist „elektrische Überströme“ zu verhindern, um eine lange Lebensdauer des Generators zu gewährleisten.

Überströme im Ozongenerator bilden sich aufgrund von Verunreinigungen im Sauerstoff. Um Schäden hierdurch zu verhindern, wurde eine neue Regelung mit gleichbleibendem Strom und Überwachung der elektrischen Spannung entwickelt. Kontinuierlich arbeitende Überwachungs- und Diagnosefunktionen warnen frühzeitig vor etwaigen Fehlfunktionen. Reaktionszelle und Detektor des SCD werden unter vermindertem Druck betrieben. Wegen der kompakten Bauweise reicht dem SCD-2030 dafür eine einfache Membranpumpe.

Beim Start eines SCD müssen alle Module in einer definierten Reihenfolge hochgefahren werden (Abbildung 3). Dies kann gut eine Stunde dauern. Mit dem SCD-2030 wird dies voll automatisiert durchgeführt. Dank umfangreicher Softwarekontrolle und internen Überwachungsfunktionen, ist das Eingreifen des Anwenders nicht erforderlich. Innerhalb einer Sequenz können auch vordefinierte Konditionierungsschritte automatisch eingefügt werden. Entsprechend kann der SCD-2030 auch automatisch, nach Abschluss einer Probensequenz, heruntergefahren werden. Da das Herunterkühlen der über 700 °C heißen Redoxzelle gewisse Zeit braucht, erspart die automatische Abschaltung längere Wartezeiten, um geplante Wartungsarbeiten durchführen zu können.

**Zusammenfassung**

Der selektive Nachweis von Schwefelspuren mittels Chemilumineszenz erfordert mehrere Reaktionsschritte. Eine robuste Technik, neues Design für einfache Wartung und die hohe Automatisierung des SCD-2030

Detektors macht die komplexe Technik auch dem weniger erfahrenen Anwender zugänglich.

Robuste Technik wurde beim SCD-2030 durch den Schritt zur horizontal eingebauten Redoxzelle erreicht. Die größere Dimensionierung erlaubt eine längere Aufenthaltsdauer aller Komponenten für höchste Effizienz bei der Oxidations- und Reduktionsreaktion.

Dies fördert die Selektivität und damit die Empfindlichkeit auf Schwefelverbindungen. In Verbindung mit der kurzen Transferleitung zur Reaktionszelle und dem Photomultiplier ist dies ein Garant für die hohe Langzeitstabilität des SCD-2030.

Die Verbrauchsteile des SCD-2030 (z.B. Inner Pyro Tube) sind leicht zugänglich, wodurch Wartungsarbeiten einfach und in kürzester Zeit durchgeführt sind.

Umfassende Softwarekontrolle ermöglicht das automatisierte Hoch- und Runterfahren des Detektors sowie Durchführung vordefinierter Konditionsprozeduren im Falle einer Kontamination.

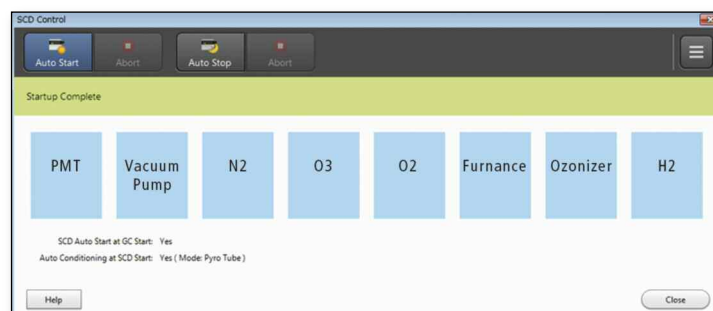


Abbildung 3: Beim automatischen Start wird Schritt für Schritt jedes Modul des SCD-2030 kontrolliert hochgefahren. Zwischenzeitliches Eingreifen des Anwenders ist bis zur Messbereitschaft nicht mehr erforderlich.



# Die leuchtende Limonade

## Quantitative Fluoreszenzanalyse von Chinin-Aroma in verschiedenen Zubereitungen



Abbildung 1a und 1b: Flaschen von Tonic Water unter Normallichtbedingung links im Bild und eine Flasche mit Fluoreszenzphänomen

Der Klassiker der Fluoreszenzspektroskopie, den fast Jedermann schon mal zu Gesicht bekommen hat, ist ein Getränk, das unter Schwarzlichtbedingungen leuchtet. Dieses Leuchten von Tonic Water oder Bitter-Lemon-Limonaden kann dem Chinin zugeordnet werden. Seine Leuchtkraft, die Fluoreszenz, ist so intensiv, dass es als Fluoreszenzstandard eingesetzt werden kann.

### Was ist Chinin?

Rein chemisch gesehen, ist es nach folgender Bezeichnung ein Alkohol 1-(6-Methoxychinolin-4-yl)-1-(5-vinyl-1,4-ethanopiperidin-2-yl)methanol mit der Summenformel  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ . Die dazugehörige Struktur zeigt ein Ringsystem, das einen aromatischen Part aufweist und unter anderem die Ursache für die Fluoreszenz ist. Vereinfacht gesagt, lassen sich die  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindungen mit energiereicher Licht-

quelle (kurze Wellenlängen – UV-Strahlung) anregen. Mit der aufgenommenen Energie verlassen die Elektronen ihren energetischen Grundzustand und fallen nach kurzer Zeit unter Ausstrahlung der aufgenommenen Energie (Fluoreszenz) in den Grundzustand zurück.

Dieser weiße kristalline Feststoff – kurz Chinin – wurde im 17. Jahrhundert als Medizin gegen Malaria entdeckt. Seit dieser Zeit wurde und wird für eine medizinische Dosis ca. 300 mg Chinin eingesetzt.

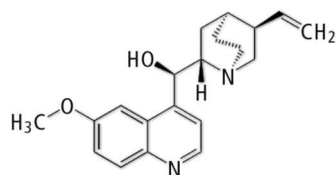


Abbildung 2: Skizze der Chinin-Strukturformel

Historisch gesehen haben die Kolonialisten, die in Malariagebie-

ten wirkten, das „Tonic“ Wasser oder „Bitter Lemon“ Getränk kreiert, um sich präventiv gegen Malaria zu schützen. Auch heutzutage werden diese Getränke angeboten. So wird durchschnittlich für Tonic Water 70 mg/l und für Bitter Lemon 30 mg/l an Chinin verwendet.

Chinin bringt den bitteren/herben Geschmack in das Getränk, ähnlich wie der Geschmack bei einer Pampelmuse. Aufgrund veränderten Konsumentenverhaltens ist das Selbstherstellen von Getränken eine Möglichkeit für die Verbraucher, mit Chinin in Kontakt zu kommen und damit zu arbeiten. Chinin-Geschmacksstoff, abgefüllt in kleinen Fläschchen, ist auf dem Markt erhältlich.

### Fluoreszenzverhalten des Chinins

In dieser Applikation wird nun gezeigt, wie sich das Fluoreszenzverhalten des Chinins unter unter-

schiedlichsten Flüssigkeitsumgebungen zum einen verändert und zum anderen quantifizieren lässt.

Die Fluoreszenzspektroskopie ist selektiv. Man kann eine Substanz aus einem Gemisch heraus bestimmen. Trotzdem muss man die Umgebung der zu bestimmenden – hier: Lösung – beachten. Die Fluoreszenz von Flüssigkeiten ist abhängig von der Temperatur, der Konzentration des Fluorophors, dem Lösemittel und dem pH-Wert der Lösung [1]. Zur Analyse gelangten „Bitter Lemon“ und „Tonic Water“ aus dem Supermarkt, deklariert als chininhaltige Getränke, und ein „Tonic Water“ Aroma zum Zubereiten von eigenen Limonaden.

Das verwendete „Tonic Water“ Aroma soll laut Angabe 6 % Chinin, Wasser, Alkohol, Aromaextrakt und natürliche Aromen enthalten. Aufgrund der hohen

Intensität bei EM 449 nm	Chinin [mg/l]
88,548	0,05
137,096	0,1
214,153	0,15
266,866	0,21
336,795	0,26
402,928	0,31
469,410	0,36
531,006	0,41
592,821	0,46
659,707	0,51
711,222	0,56
778,106	0,61
887,907	0,67
1.258,75	1,03
2.514,80	2,06
3.698,36	3,09
4.858,05	4,12
5.935,70	5,15
10.652,5	10,3
14.746,9	15,45
18.824,2	20,59
21.649,0	25,74

Tabelle 1: 22 Standards hergestellt aus angesäuerten Chininlösungen, die Konzentrationen und Fluoreszenzen des analytischen Wellenlängenpaars

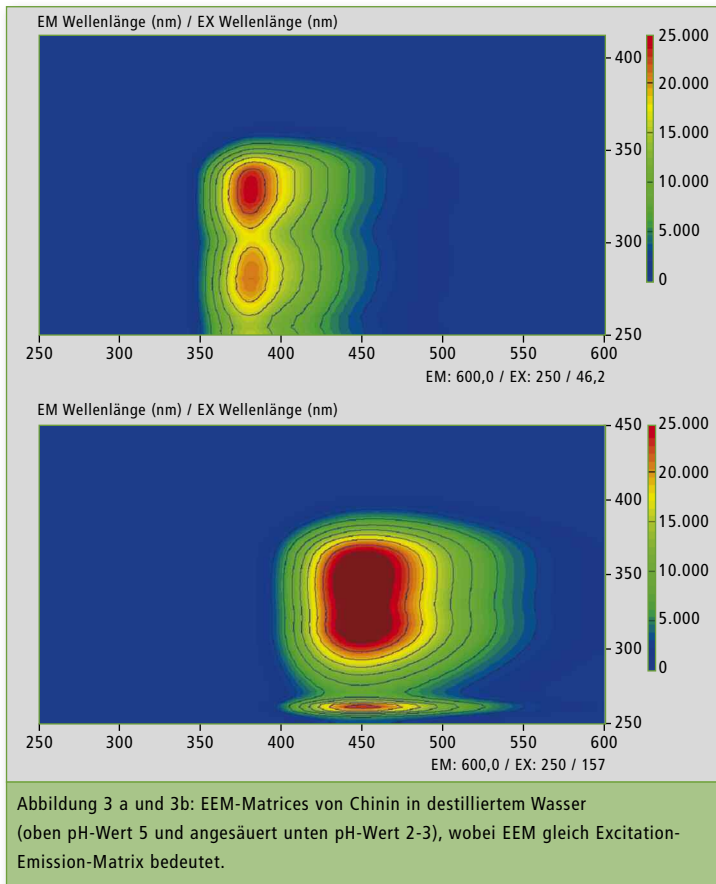


Abbildung 3 a und 3b: EEM-Matrices von Chinin in destilliertem Wasser (oben pH-Wert 5 und angesäuert unten pH-Wert 2-3), wobei EEM gleich Excitation-Emission-Matrix bedeutet.

Konzentration an Chinin wurde das Aroma 1:50.000 verdünnt.

### Einfluss des pH-Werts auf die analytischen Wellenlängen

Als Referenzmaterial wurde chemisch reines Chinin in destilliertem Wasser gelöst. Diese Lösung hatte einen pH-Wert von 5. Im Vergleich dazu liegen die durch Kohlensäure angesäuerten Limonaden bei einem pH-Wert von 2-3. In diesem Experiment wurde das Tonic-Water-Aroma einmal mit destilliertem Wasser (pH-Wert 5) und einmal mit Schwefelsäure angesäuert (pH-Wert 2-3) hergestellt. Die Messungen erfolgten am Fluoreszenzspektrophotometer RF-6000 von Shimadzu mit einer fluoreszenzfreien Standardküvette.

Beide Lösungen wurden mit der Fluoreszenzmessung charakteri-

siert. Zur vergleichenden Darstellung wurden beide Lösungen in einer EEM-Matrix (Excitation Emission Matrix) gemessen, wo man die fluoreszenzaktiven Regionen erkennt. Bei gleicher Skalierung sieht man, dass die angesäuerte Matrix zum Langwelligen hin verschoben liegt. Mit dem pH-Wert 5 liegt das analytische Wellenlängenpaar (Anregung/Emission) bei 275/375 (Region 1) und bei 325/375 (Region 2) und verschiebt sich mit pH-Wert 2-3 zu 325/450 (Region 1) und 350/450 (Region 2) nm. Der Einfluss des pH-Werts auf die Anregung und Emission der Fluorophore ist bekannt [1].

### Chinin-Gehalt überprüft

Zur Überprüfung des Chinin-Gehalts wurde eine Kalibrationsreihe aus 22 Standards (Tabelle 1, angesäuert, pH 2-3) erstellt, die

einen weiten Konzentrationsbereich (0,05 bis 25,74 mg/l) bei gleichen Messparametern abdecken (Anregung bei 345 nm und Emission bei 449 nm). In Abbildung 4 ist die Kalibrationskurve des Experiments wiedergegeben.

Die Fluoreszenzintensität der Standards bei 449 nm und deren Chinin-Konzentration lassen sich durch eine polynomische Kalibrationskurve zweiten Grades verbinden. Die Ausgleichsrechnung ergibt eine Korrelation von 0,9997, wobei 1 der Idealzustand wäre. Diese Kalibration wurde gewählt, um den dynamischen Bereich des Geräts zu demonstrieren.

Zur Analyse gelangten herkömmliche Limonaden in PET-Flaschen von verschiedenen Anbietern sowie ein Aromastoff. Exemplarisch werden Messungen mit Tonic Water und dem Tonic-Water-Aroma gezeigt.

Um die Selektivität der Fluoreszenz und den dynamischen Bereich des Geräts zu demonstrieren,

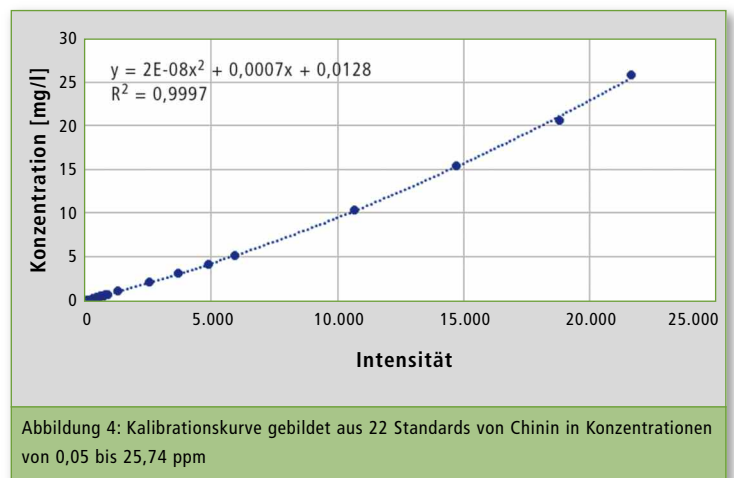


Abbildung 4: Kalibrationskurve gebildet aus 22 Standards von Chinin in Konzentrationen von 0,05 bis 25,74 ppm

wurde hier mit unterschiedlichsten Verdünnungen gearbeitet. Die gemessene Intensität und daraus berechnete Konzentration von ca. 55 g/l korreliert bei dem Aroma mit der Angabe auf der Flasche (6 % Chinin entspricht einer Menge von 60g/kg) und für die

Limonade mit ca. 77 mg/l, das Markenprodukt, mit den in der Literatur gefundenen Angaben (ca. 70 mg/l Chinin). Im Vergleich dazu war das Chinin in der Discounter-Ware geringer dosiert. Die beiden Limonaden erfüllen nach der Aromaverordnung die erlaubten Chinin-Konzentrationen, denn beide liegen unter dem Grenzwert von 85 mg/l.

### Fazit

Das Chinin in Limonaden und Aromastoffkonzentrat lässt sich gut bestimmen. Eine Kalibration von niedrig- bis hochkonzentriert kann mit Chinin erstellt werden. Die Kalibration konnte ohne Wechsel der Messparameter in Bezug auf Detektorempfindlichkeit und Gittereinstellung durchgeführt werden. Eine Optimierung der Kalibration kann man durch kleinere Konzentrationsbereiche und angepasste Geräteparameter erreichen.

### Literatur

- [1] Principles of Fluorescence Spectroscopy, J.R. Lakowicz, 3<sup>rd</sup> Edition, 2010, Springer
- [2] Aromaverordnung, <https://www.gesetze-im-internet.de/aromv/BJNR016770981.html>

Probe	EM 449 nm	Konz. [mg/l]	Verdünnungsfaktor	Chinin (mg/l)	Herstellerangabe
Konzentrat - Flavour Tonic Water	1.485	1,10	50.000	54.835,94	6% (~60 g/l) Chinin in Lösung
Markenware - Tonic Water	1.056	0,77	100	77,43	~70 mg in Getränken
Discounter - Tonic Water	2.680	2,03	25	50,82	

Tabelle 2: Auflistung der Proben, deren Verdünnung, Fluoreszenzintensität und berechnetem Gehalt an Chinin

# Ausgezeichnet für herausragende Gestaltung

## iF DESIGN AWARD 2019 für ein Shimadzu Flugzeit-Massenspektrometer

Über 2.000 Gäste aus 42 Ländern: Mitte März wurde in der Münchner BMW-Welt der renommierte internationale iF DESIGN AWARD verliehen. Unter den ausgezeichneten Systemen war auch das Q-TOF LCMS-9030 Flugzeit-Massenspektrometer von Shimadzu.

Der iF DESIGN AWARD ist weltweit für Unternehmen und zahlreiche Design-Disziplinen zu einem Symbol für ausgezeichnete Formensprache und Ästhetik geworden sowie für eine endnutzer-fokussierte, ergonomische und effiziente Gestaltung. Die Auszeichnung basiert auf der Entscheidung einer unabhängigen Jury von 67 Experten aus 20

Ländern. Der iF DESIGN AWARD wird von der in Deutschland ansässigen iF Industrie Forum Design-Vereinigung vergeben. Sie ist weltweit vernetzt mit anderen Organisationen professioneller Designer, um das öffentliche Bewusstsein für Design zu erhöhen. Für den diesjährigen Preis gingen nahezu 6.400 Anmeldungen aus 50 Ländern ein.

Das LCMS-9030 wurde in der Kategorie Industry/Tools ausgezeichnet. Dieses Massenspektrometer für die Forschung liefert eine exakte Massenbestimmung mit einer rasanten Datenerfassungsrate. Sie erlaubt Wissenschafflern, mehr chemische Verbindungen mit größerer Sicher-



Hyeri Kang, die Produkt-Designerin des Q-TOF LCMS-9030 nimmt den iF DESIGN AWARD in München entgegen.

heit nachzuweisen und zu quantifizieren. Hauptanwendungsgebiete liegen im Umweltschutz sowie in der Rechtsmedizin, der Lebensmitteluntersuchung und den Naturwissenschaften.

Besonders in B2B-Umgebungen sind für Systeme im täglichen Einsatz effiziente, ergonomische und nutzerfreundliche Eigenschaften entscheidend. Geräte von Shimadzu wurden in den letzten sieben Jahren dreimal mit einem iF DESIGN AWARD ausgezeichnet.

### Ausblick

Shimadzu wurden auch zwei Red Dot Design Awards 2019 für seine neue Nexera UHPLC Baureihe LC-40 und das UV-1900 UV-Vis-Spektrophotometer verliehen. Die nächste Ausgabe der Shimadzu-News wird über die im Juli stattfindende Red Dot Award Ceremony 2019 berichten.

## Shimadzu live

**TIAFT**  
Birmingham,  
Großbritannien  
02. - 06.09.2019  
[www.tiaft2019.co.uk/](http://www.tiaft2019.co.uk/)

**Composite**  
Stuttgart, Deutschland  
10. - 12.09.2019  
[www.composites-europe.com/de/](http://www.composites-europe.com/de/)

**PBA**  
Tel Aviv,  
Israel  
15. - 18.09.2019  
[www.pba2019.org/](http://www.pba2019.org/)

**MSACL**  
Salzburg, Österreich  
24. - 26.09.2019  
[www.msacil.org/](http://www.msacil.org/)

**CANAS**  
Freiburg, Deutschland  
23. - 26.09.2019  
[www.tu-freiburg.de/canas](http://www.tu-freiburg.de/canas)

**VLB Oktobertagung**  
Berlin, Deutschland  
14. - 15.10.2019  
[www.vlb-berlin.org/okt2019](http://www.vlb-berlin.org/okt2019)



@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)