

secrets of science

magazine

01/2026



20 Millionen Bilder pro Sekunde – 20 Jahre Fortschritt

Von der HPV-1 bis zur HPV-X3:

Ultraschnelle Einblicke in Materie, Biologie und Energie

Von Tausenden Puzzleteilen zu einem klaren Bild

Erfolgreiche Methodenentwicklung für die Analyse komplexer Proben

Unkaputtbar, aber abbaubar? Biokunststoffe im Test

Neue Maßstäbe für die präzise Bestimmung der Abbaubarkeit von Biokunststoffen unter realen Bedingungen



20 Millionen Bilder pro Sekunde – 20 Jahre Fortschritt

Von der HPV-1 bis zur HPV-X3: Ultraschnelle Einblicke in Materie, Biologie und Energie **Seite 24**

Die fünf Kategorien in der „Secrets of Science“

SWITCH ON

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

MOVE ON

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

ON SHOW

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

VOICES

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

HANDS-ON

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



Unkaputtbar, aber abbaubar? Biokunststoffe im Test

Neue Maßstäbe für die präzise Bestimmung der Abbaubarkeit von Biokunststoffen unter realen Bedingungen

04



Offenbaren Ihre Peaks Daten – oder verbergen sie diese?

Expertenberatung zur Fehlerbehebung: Tipps für präzisere HPLC-Peaks

08



Was macht einen Gin besonders?

GC-MS-Analyse von aromarelevanten flüchtigen Stoffen in Gin

15



Sie machen den Unterschied — probieren Sie es aus.

Setzen Sie Ihre wissenschaftlichen Fähigkeiten dort ein, wo es darauf ankommt.

www.shimadzu.eu/career



Newsletter

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

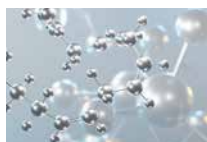
Jetzt registrieren!



Wie durch eine Spektralbrille – einzelne Farben im weißen Licht erkennen

Lösen von Koelutionsherausforderungen bei der Betablocker-Trennung mit i-PDeA II

20



Enthüllung der verborgenen strukturellen Vielfalt von Lipiden

Lipidisomeranalyse der nächsten Generation

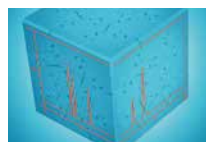
28



Lebensmittel und Getränke im Fokus

Verbesserung der Aminosäureanalyse mittels automatischer Vorsäulen-derivatisierungsmethode

32



Von Tausenden Puzzleteilen zu einem klaren Bild

Erfolgreiche Methodenentwicklung für die Analyse komplexer Proben

38



Ultrapurenanalyse von Schwermetallen mit ICP-MS

Sensitive und robuste Abwasseranalytik zum Schutz unserer Gewässer

43



Veranstaltungen

48

Unkaputtbar, aber abbaubar? Biokunststoffe im Test

Neue Maßstäbe für die präzise
Bestimmung der Abbaubarkeit
von Biokunststoffen unter
realen Bedingungen

Dr. Harry Lerner, KU Leuven

Prof. Dr. David Schleheck, Universität Konstanz

Sascha Hupach, Shimadzu Deutschland GmbH

Markus Janssen, Shimadzu Europa GmbH



Der Joghurtbecher nach dem Frühstück, die Eisverpackung im Schwimmbad, die leere Chipstüte beim Filmabend – Kunststoffverpackungen begleiten uns überall. Praktisch, vielseitig, aber auch problematisch: Sie zerfallen in der Umwelt nur langsam und hinterlassen Mikroplastik, das Ökosysteme und die Nahrungskette belastet. Biokunststoffe aus erneuerbaren Ressourcen gelten als nachhaltige Alternative. Doch zersetzen sie sich außerhalb des Labors wirklich so schnell wie versprochen? Ein Forschungsteam der Universität Konstanz hat eine Methode weiterentwickelt, um die Abbaubarkeit unter realen Bedingungen präzise zu messen – und so neue Standards für nachhaltige Materialien zu setzen.

Plastik im Alltag – unsichtbare Risiken

Plastik findet sich in nahezu allen Lebensbereichen. Doch seine positiven Eigenschaften – wie Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit – werden umweltbelastend, wenn es nicht vollständig zerfällt. Stattdessen entstehen Mikro- und Nanoplastikpartikel, die empfindliche Ökosysteme und die menschliche Gesundheit gefährden. Mikroplastik wurde bereits im menschlichen Gewebe wie der Plazenta und im Gehirn nachgewiesen. Die weitreichenden Folgen für die Gesundheit sind noch unklar. Hinzu kommt der hohe CO₂-Fußabdruck der herkömmlichen fossilbasierten Kunststoffproduktion.

Biokunststoffe zwischen Anspruch und Wirklichkeit

Biokunststoffe, die aus pflanzlichen Ölen oder Biomasse hergestellt werden, bieten eine nachhaltige Alternative: Sie versprechen geringere Umweltbelastung und biologische Abbaubarkeit. Doch viele dieser Kunststoffe zerfallen außerhalb idealer Bedingungen nur unvollständig. Um ihre tatsächliche Abbaubarkeit zu beurteilen, sind daher neue, präzise Messmethoden erforderlich.

Das Ziel: Eine präzise Bewertung

Die Forschung konzentriert sich darauf, die Abbaubarkeit von Biokunststoffen unter realen Umweltbedingungen genau zu messen. Ziel ist es, reproduzierbare Ergebnisse zu generieren, die sowohl im Labor als auch direkt in natürlichen Ökosystemen zuverlässig angewendet werden können.

Bestehende Verfahren, wie gravimetrische Methoden oder Respirometer, sind nicht optimal für detaillierte Analysen der biologischen Zersetzung geeignet. Obwohl sie parallele Messungen ermöglichen, erfordern sie häufig große Probenmengen (oft über 100 g), sperrige Apparaturen und einen hohen Platzbedarf, etwa durch umfangreiche Inkubator Technik. Zusätzlich erfassen sie häufig keine vollständige Kohlenstoffbilanz.

Das Forschungsteam der Universität Konstanz hat diese Herausforderungen angenommen und eine skalierbare, kompakte Methode entwickelt. Sie arbeitet mit deutlich kleineren Proben und liefert gleichzeitig präzisere, reproduzierbare Ergebnisse. →

Mineralisierung als Maßstab für nachhaltigen Abbau

Die Mineralisierung beschreibt den biologischen Zersetzungsprozess eines Kunststoffes durch Mikroorganismen. Dabei wird ein Teil des Kohlenstoffs in anorganische Stoffe wie CO_2 , Wasser und Mineralien umgewandelt, während der Rest in Biomasse eingebaut wird. Mineralisierung ist daher eine entscheidende Größe, um die biologische Zersetzung eines Kunststoffes vollständig zu charakterisieren.

Im Gegensatz zu gravimetrischen Methoden, die nur die verbleibende Kunststoffmasse bestimmen, liefert die Mineralisierung präzise Daten zum Zersetzungsverlauf und zu den entstandenen Endprodukten. Dadurch wird sie zu einem unverzichtbaren Werkzeug, um die Nachhaltigkeit eines Materials unter realen Umweltbedingungen zu bewerten.

Der Versuchsaufbau: Kompakt, effizient und präzise

Das Herzstück der Methode bilden speziell angefertigte Reaktionsgefäße aus 15-ml-Kulturröhrchen (Abbildung 1). Diese Röhrchen enthalten etwa 50 mg Biokunststoff und 1 g biologisches Material wie Bodenproben oder Bakterienkulturen. Im Röhrchen befindet sich ein Glasfläschchen mit einer Natronlauge-Lösung (NaOH), die das während des Abbauprozesses entstehende CO_2 chemisch als Carbonat bindet.

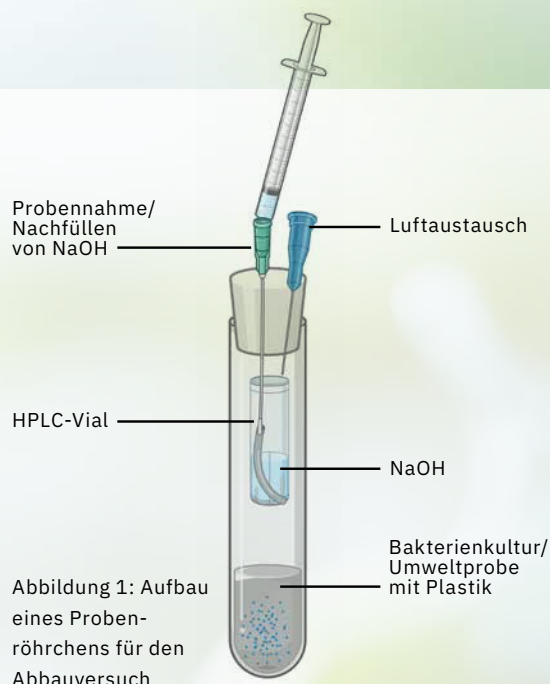


Abbildung 1: Aufbau eines Probenröhrchens für den Abbauersuch

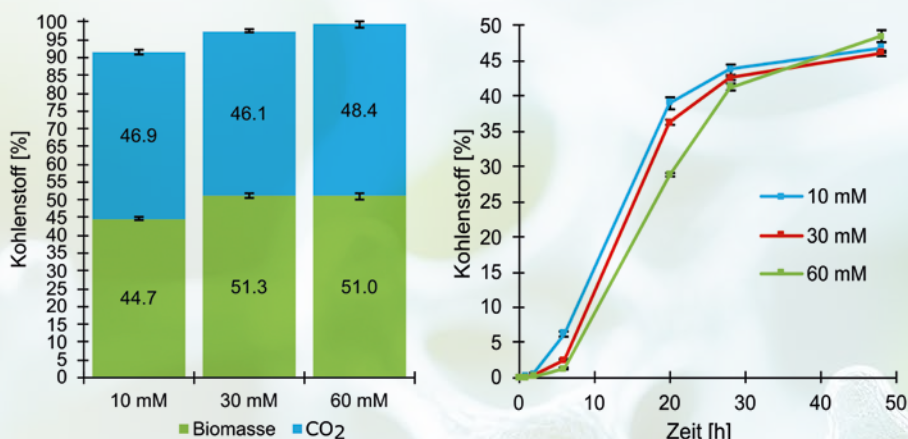


Abbildung 2: Prozentualer Anteil des Kohlenstoffs aus Glukose, den Bakterien 48 Stunden in Biomasse und CO_2 umgewandelt haben (links). Verlauf des prozentualen Anteils des zu CO_2 umgewandelten Kohlenstoffs (rechts).

Die Röhrchen werden luftdicht mit einem modifizierten Gummistopfen verschlossen. Dieser verfügt über zwei Kanülen: Eine dient dem Einbringen und Entnehmen der Natronlauge-Lösung, die andere ermöglicht einen kontrollierten Gasaustausch, um Sauerstoffmangel zu verhindern. Durch das kompakte Design können bis zu 60 Röhrchen in einem Standard-Röhrchenständer untergebracht werden – eine platzsparende Lösung, ideal für Hochdurchsatzmessungen.

Während des Abbauprozesses wird die Natronlauge regelmäßig in bestimmten Zeitintervallen entnommen und durch frische Lösung ersetzt. Die entnommene Lösung, die das gebundene CO_2 enthält, wird für die TIC-Analyse (Total Inorganic Carbon) in den TOC-L überführt.

Analyse mit dem Shimadzu TOC-L

Die TIC-Analyse ermöglicht die präzise Messung des während des Abbauprozesses freigesetzten CO_2 . Im TOC-L wird ein verdünntes Aliquot der entnommenen Probe mittels Phosphorsäure angesäuert. Dabei wird das zuvor chemisch gebundene Carbonat wieder in gasförmiges CO_2 umgewandelt und anschließend durch einen nichtdispersiven Infrarotdetektor (NDIR) gemessen.

Diese Methode liefert eine vollständige Kohlenstoffbilanz: Sie erfasst nicht nur das freigesetzte CO_2 , sondern dokumentiert auch die verbleibende Kunststoffmasse und die

Bildung von Biomasse. Dies ermöglicht eine umfassendere Bewertung der Abbaubarkeit im Vergleich zu bisherigen Ansätzen.

Validierung der Methode: Glukosetest

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, führte das Team erste Experimente mit Glukose als Kohlenstoffquelle durch. Glukose dient häufig als Referenzmaterial, da ihre Abbauprodukte gut erforscht sind. Unter idealen Bedingungen sollte etwa die Hälfte des Kohlenstoffs in Form von CO_2 freigesetzt werden, während die andere Hälfte in Biomasse gebunden bleibt.

Die Experimente bestätigten diese Erwartung: Die gemessene Kohlenstoffbilanz stimmte mit den theoretischen Werten überein und zeigte, dass die Methode zuverlässig arbeitet (Abbildung 2).

Praxistest am Biokunststoff PHBV

Nach der erfolgreichen Validierung wurde die Methode auf den Biokunststoff Polyhydroxybutyrat-co-valerat (PHBV) angewendet, der häufig in der Lebensmittelverpackung und Medizin verwendet wird.

Die Experimente zeigten, dass PHBV unter optimalen Bedingungen vollständig zersetzt werden konnte. *Achromobacter* baute den Kunststoff vollständig ab, während

Pseudomonas einen Reststoffanteil von unter 10 % hinterließ (Abbildung 3). Die Methode dokumentierte den Abbauprozess präzise und lieferte wertvolle Erkenntnisse darüber, wie unterschiedlich einzelne Biokunststoffe unter bestimmten Bedingungen reagieren.

Präzision trifft Nachhaltigkeit

Das Forschungsteam der Universität Konstanz hat eine bestehende Methode entscheidend weiterentwickelt und präzisiert. Durch die Kombination eines kompakten Reaktionssystems mit dem Shimadzu TOC-L lässt sich die Abbaubarkeit von Biokunststoffen umfassend, reproduzierbar und unter realitätsnahen Bedingungen messen.

Die Arbeit liefert eine validierte Methode, mit der Biokunststoffe künftig systematisch und flächendeckend analysiert werden können. So entsteht die Grundlage, um ihre Umweltfreundlichkeit und Nachhaltigkeit zuverlässig zu bewerten – ein entscheidender Schritt, damit der Ressourcenkreislauf nicht an der Mülltonne endet, sondern sinnvoll geschlossen werden kann.

Hinweis

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

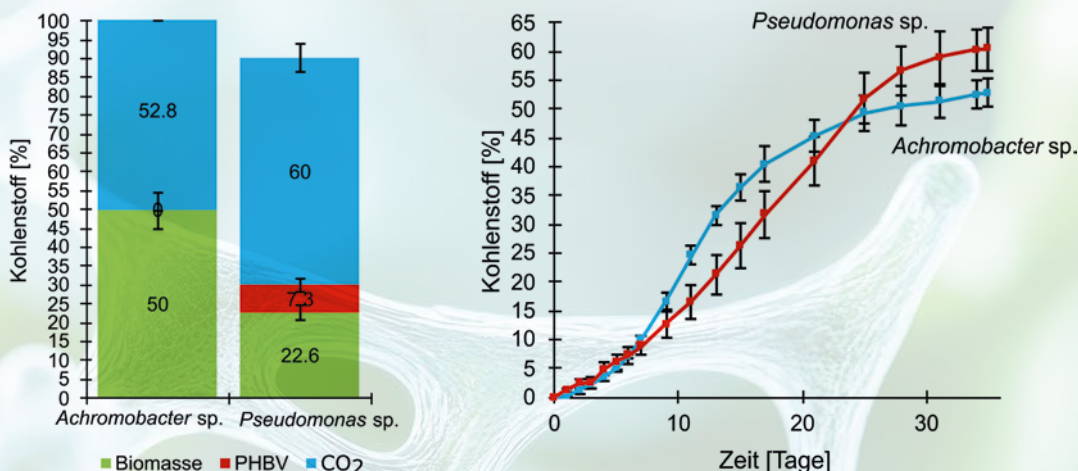


Abbildung 3: Prozentualer Anteil des Restkunststoffs sowie des Kohlenstoffs aus PHBV, den die Bakterienkulturen *Achromobacter* und *Pseudomonas* in 35 Tagen in Biomasse und CO_2 umgewandelt haben (links). Verlauf des prozentualen Anteils des zu CO_2 umgewandelten Kohlenstoffs (rechts).



Expertenberatung zur Fehlerbehebung: Tipps für präzisere HPLC-Peaks

Laboranwender wissen sehr gut, dass die Fehlerbehebung ein fester Bestandteil der täglichen Laborarbeit ist. Häufig ziehen sie dabei die Experten von Shimadzu zurate. Mit diesem Artikel beginnt eine neue „Secrets of Science“-Reihe zum Thema Fehlerbehebung bei Analysegeräten. Konkret geht es in diesem Beitrag um die Vermeidung und Behebung von Problemen mit der Peakform in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC).

Fehlerbehebung bei Problemen mit der Peakform in der HPLC

Eine gute Peakform ist für eine zuverlässige Chromatographie unerlässlich. Jede Abweichung von den erwarteten Peakprofilen kann auf Probleme mit dem System, der Methode oder der Säulenleistung hinweisen, die letztlich die Auflösung, Quantifizierung und Datenintegrität beeinträchtigen. Da die Peakform von vielen miteinander verbundenen Faktoren beeinflusst wird, ist bei der Fehlerbehebung ein systematischer Ansatz erforderlich, mit dem sowohl hardware- als auch methodenbezogene Ursachen berücksichtigt werden. Ziel ist es, spitzere Peaks und damit eine bessere Datenqualität zu gewährleisten.

Offenbaren Ihre Peaks Daten – oder verbergen sie diese?

Dr. Anna Cooper, Shimadzu UK

Häufige Ursachen für Probleme mit der Peakform

Stärke des Probenlösungsmittels

Die Zusammensetzung des Probenlösungsmittels spielt eine wesentliche Rolle für die Peakform. Idealerweise sollte sie den Ausgangsbedingungen der chromatographischen Methode möglichst genau entsprechen, um Störungen zu minimieren.

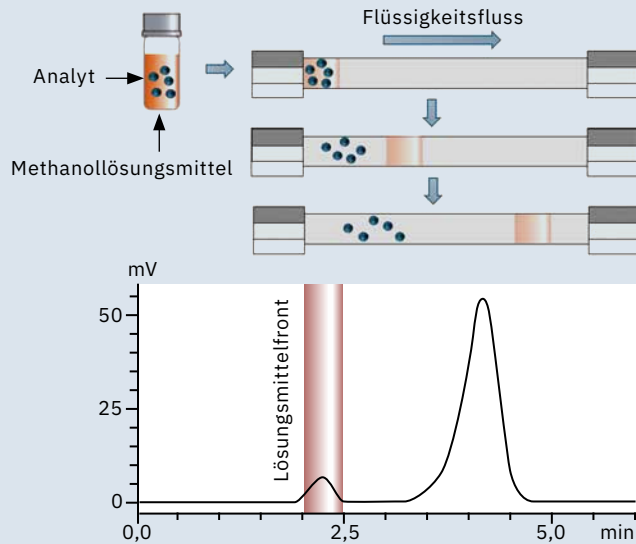
- Schwächere Lösungsmittel (z. B. Wasser in der Umkehrphasen-HPLC) können die Peakschärfe verbessern, indem sie die Analyten am Säulenkopf konzentrieren.
- Starke Lösungsmittel (z. B. 100%iges Methanol oder Acetonitril) bergen das Risiko einer Peakverbreiterung oder sogar -aufspaltung, da die Analyten vom Lösungsmittel mitgetragen werden können, anstatt effektiv zurückgehalten zu werden. Dies ist besonders proble-

matisch bei früh eluierenden Peaks, deren Peakform durch ein starkes Verdünnungsmittel beeinträchtigt wird (Abbildung 1, nächste Seite).

Lösungen

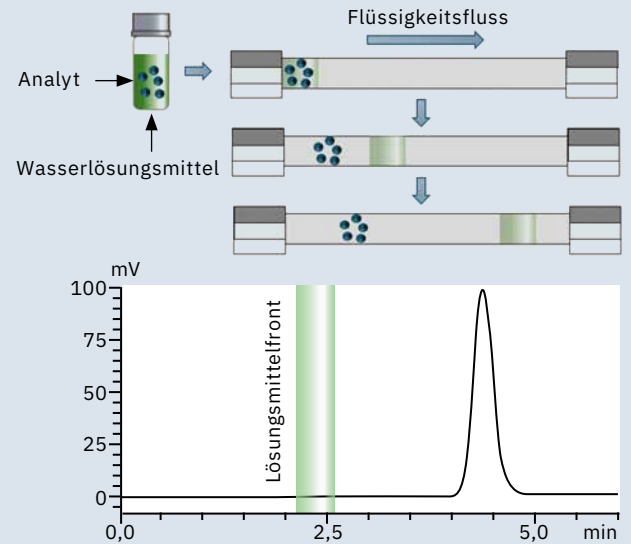
- Das Probenlösungsmittel sollte nach Möglichkeit mit der anfänglichen mobilen Phase abgestimmt werden.
- Wenn die Probe nicht in einem geeigneteren Lösungsmittel gelöst werden kann, kann eine Koinjektion mit Wasser („Sandwich“-Injektion) durchgeführt werden. Hier wird der Autosampler so programmiert, dass er zunächst ein bestimmtes Volumen Wasser ansaugt, dann die Probe und anschließend erneut Wasser, um eine konzentrierte Probe am Kopf der Säule zu erzeugen und so die nachteiligen Auswirkungen der Bandbreitenverbreiterung zu neutralisieren. →

Auswirkung eines starken Verdünnungsmittels



- Beim stärkeren Lösungsmittel wird der Analyt nicht am oberen Ende der Säule konzentriert.
- Dadurch beginnt die Probe zu migrieren und sich auszubreiten.
- Der resultierende Peak ist breit und oft nicht gaußförmig.

Auswirkung eines schwachen Verdünnungsmittels



- Beim schwächeren Lösungsmittel können die Analyten zu einem schmalen Band am oberen Ende der Säule konzentriert werden.
- Das Analytband wird am Kopf der Säule komprimiert und kann dann als ein Band migrieren.
- Der resultierende Peak weist eine deutliche Verbesserung mit größerer Symmetrie auf.

Abbildung 1: Auswirkung des Probenlösungsmittels auf die Peakform

Zu hohes Injektionsvolumen oder zu viel Lösungsmittel

Selbst bei Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels verzerren zu hohe Injektionsvolumina die Peaks und verringern die Effizienz. Wenn zu viel Probe injiziert wird, sind alle aktiven Stellen am Säulenkopf belegt und die verbleibende Probe fließt mit verminderter Wechselwirkung an den belegten Stellen vorbei. Durch die Überladung werden die aktiven Stellen der stationären Phase – insbesondere am Säuleneingang – gesättigt, was je nach Analyt zu sogenanntem Peak-Fronting oder -Tailing führt.

Darüber hinaus können sich durch die Überladung der Säule die Retentionszeiten verschieben und die Peaks verbreitern. Dies ist insbesondere bei der Hochskalierung problematisch: Eine Verbindung, die unter analytischen Bedingungen gut aufgelöst wird, kann sich unter überladenen präparativen Bedingungen verschieben und verbreitern, was zur Folge haben kann, dass kleinere Peaks von Verunreinigungen koeluieren und unentdeckt bleiben.

Wenn hohe Injektionsvolumina unvermeidbar sind, sollte eine Säule mit größerem Innendurchmesser oder höherer Beladungskapazität in Betracht gezogen werden, um diese Effekte zu minimieren (Abbildung 2).

Lösungen

- Verringerung des Injektionsvolumens, sofern die Empfindlichkeit dies zulässt
- Konzentration der Proben, um kleinere Injektionsvolumina zu ermöglichen, ohne die Detektion zu beeinträchtigen
- Verwendung von Säulen mit höherer Beladungskapazität oder größerem Innendurchmesser, wenn Injektionen mit hohem Volumen unvermeidbar sind

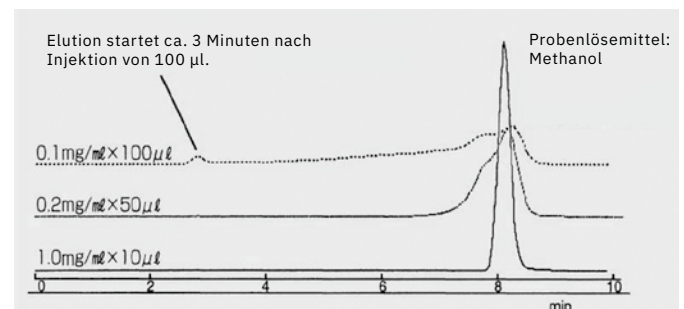


Abbildung 2: Auswirkung des Injektionsvolumens auf die Peakform: potenzielle Verzerrungen der Peaks bei steigendem Injektionsvolumen trotz konstanter Analytbeladung

Datenaufnahmeraten und Detektoreinstellungen

Ein häufig übersehener Faktor in der Chromatographie ist die Datenaufnahmerate, die einen erheblichen Einfluss auf die Qualität des Chromatogramms hat. Die Anpassung der Aufnahmerate an die jeweilige chromatographische Methode ist daher unerlässlich. Sie beeinflusst nicht nur das Erscheinungsbild des Chromatogramms, sondern auch die Genauigkeit der Daten.

Mit einer niedrigen Datenaufnahmerate gemessene Peaks werden aufgrund einer zu geringen Anzahl von Datenpunkten unzureichend beschrieben. Dies kann erhebliche Schwankungen in der Peakfläche hervorrufen, da geringfügige Abweichungen dazu führen können, dass kein Datenpunkt das tatsächliche Peakmaximum erfasst. Umgekehrt kann eine zu hohe Datenerfassungsrate ebenfalls Nachteile mit sich bringen, etwa ein erhöhtes Rauschen, das kleinere Peaks überdecken oder die allgemeine Signalklarheit beeinträchtigen kann, sowie zu sehr großen Datendateien führen.

Auf den ersten Blick erscheinen die Peaks im oberen Bild nahezu identisch, obwohl sie mit unterschiedlichen Datenaufnahmeraten gemessen wurden. Bei Überlagerung der Chromatogramme und Vergrößerung des Ausschnitts, wie in der Abbildung darunter dargestellt, werden die Unterschiede jedoch deutlich (Abbildung 3).

Ein weiterer Parameter ist die Empfindlichkeitseinstellung des Detektors. Ist die Empfindlichkeit zu hoch eingestellt, werden die Peaks künstlich verbreitert, was zu einer Verringerung der Auflösung führt. Bei einer zu niedrigen Empfindlichkeitseinstellung werden die Peaks hingegen verengt, jedoch das Rauschen verstärkt (Abbildung 4).

Lösungen

Die schnellste Aufnahmerate und die niedrigste Empfindlichkeitseinstellung, die noch ein annehmbares Signal-Rausch-Verhältnis ermöglichen, sollten verwendet werden. Diese Einstellungen sollten während der Methodenentwicklung optimiert werden, anstatt sich auf die Standardparameter des Geräts zu verlassen. Bei UHPLC-Methoden ist für eine genaue Beschreibung der Peaks eine höhere Aufnahmerate erforderlich; sie liegt in der Regel über 12,5 Hz. →

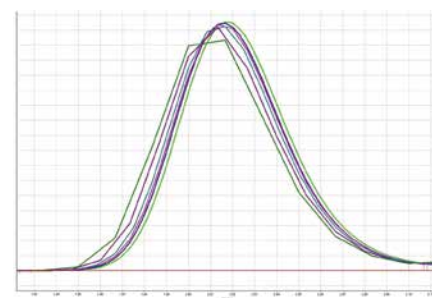
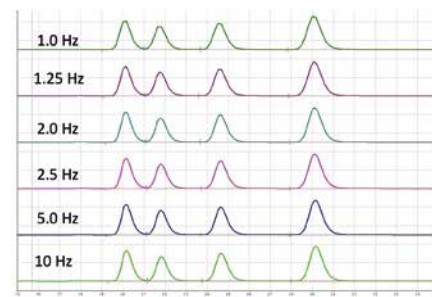


Abbildung 3: Auswirkung der Aufnahmeraten auf die Peakform

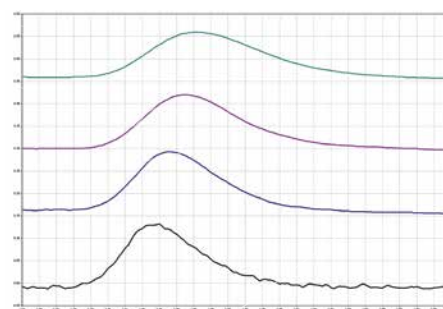
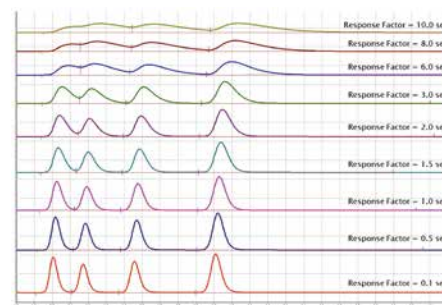


Abbildung 4: Auswirkung der Reaktions-einstellungen des Detektors auf die Peakform

Praktische Lösungen für spezifische Probleme mit der Peakform

Peak-Tailing

Eine der häufigsten Veränderungen der Peakform ist das sogenannte Tailing, bei dem die hintere Hälfte des Peaks breiter ist als die vordere und sich nach hinten verlängert. Die Ursache hierfür liegt häufig darin, dass der Analyt mehr als einen Retentionsmechanismus auf der Säule aufweist.

Bei der Umkehrphasenchromatographie erfolgt die Retention des Analyten jedoch hauptsächlich durch hydrophobe Wechselwirkungen, sodass es häufig zu synergistischen Mechanismen innerhalb der Säule kommt. Bei ionisierten basischen Verbindungen kann beispielsweise die positive Ladung mit den freien Silanolgruppen auf dem Siliziumdioxid wechselwirken, was zu Tailing führen kann. Da Silanolgruppen sauer sind, lassen sich Wechselwirkungen mit dem Analyten durch Senkung des pH-Werts der chromatographischen Bedingungen minimieren. Sollte dies nicht möglich sein, empfiehlt es sich, die Säule durch eine deaktivierte Säule zu ersetzen, beispielsweise eine Polymersäule, eine Säule mit guter Endkappung oder eine Säule mit leicht positiver Oberflächencharakteristik. Einige Säulenhersteller (z. B. Shimadzu) bieten spezielle Säulen für die Analyse stark basischer Substanzen an.

Eine beschädigte Säule oder falsche Analysebedingungen, etwa ein falscher pH-Wert der mobilen Phase, können ebenfalls zu Tailing führen (Abbildung 5).

Lösungen

- Durch eine Senkung des pH-Werts der mobilen Phase lässt sich die Silanolaktivität unterdrücken.
- Der Wechsel zu endgekappten oder polymerbasierten Säulen, die zur Minimierung von Silanolwechselwirkungen entwickelt wurden, ist ebenfalls eine Option.
- Der pH-Wert und die Bedingungen der mobilen Phase müssen innerhalb der Spezifikationen der Säule liegen.
- Außerdem sollte die Ionenstärke des Puffers erhöht werden, um silanophile Wechselwirkungen zu reduzieren.

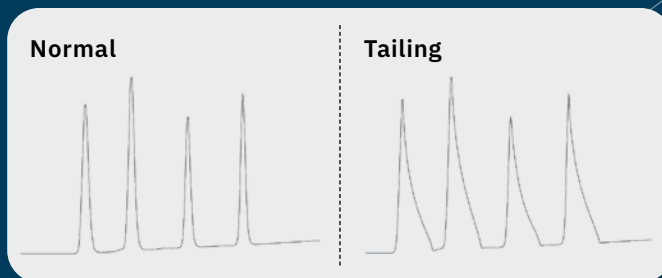


Abbildung 5: Normale Peaks gegenüber Peaks mit Tailing

Peak-Fronting

Fronting beschreibt die gegenteilige Asymmetrie des Peaks beim Tailing, bei dem die Vorderkante breiter als das Ende ist und einer Haifischflosse ähnelt. Bei allmählich zunehmendem Fronting ist in den meisten Fällen eine defekte Säule die Ursache. Die stationäre Phase kann durch natürliche Alterung oder durch die Verwendung der Säule außerhalb der Spezifikationen (z. B. Temperatur oder pH-Wert) beschädigt werden. In diesem Fall helfen nur der Austausch der Säule und die Anpassung der chromatographischen Bedingungen.

Wie bereits erwähnt, kann jedoch auch eine Überladung der Säule zu Fronting führen. Die Reduzierung des Injektionsvolumens oder die Verwendung einer Säule mit höherer Kapazität bieten hier Abhilfe.

Eine weiterer Grund für Peak-Fronting kann ein inkompatibles Probenlösungsmittel oder eine schlechte Löslichkeit der Probe in der mobilen Phase sein. In diesem Fall muss lediglich das Probenlösungsmittel gewechselt werden. Eine zu niedrige Säulentemperatur kann ebenfalls zu Fronting führen (Abbildung 6).

Lösungen

- Die Probenmenge sollte reduziert werden.
- Wenn möglich, sollte eine Säule mit höherer Kapazität verwendet werden.
- Eine gute Lösungsmittelverträglichkeit sollte sichergestellt werden.
- Die Temperaturregelung sollte überprüft werden.
- Wenn das Fronting allmählich zunimmt, kann dies an einer Alterung der Säule liegen: In der Regel hilft nur ein Austausch.

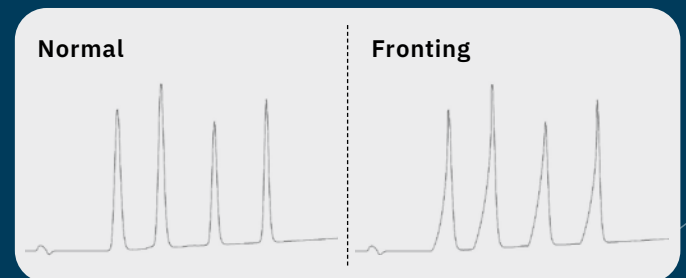


Abbildung 6: Normale Peaks gegenüber Peaks mit Fronting

Peakverbreiterung

Bei isokratischen Trennungen ist zu erwarten, dass sich die Analytbande bei der Migration durch das Säulenbett in Abhängigkeit von der Verweildauer in der Säule verbreitert. Dies führt zu breiteren Peaks bei spät eluierenden Verbindungen. Anhand dieses Faktors lässt sich sicherstellen, dass der Analyt ausreichend mit der stationären Phase wechselwirkt, jedoch innerhalb eines angemessenen Zeitraums eluiert, um die nachteiligen Auswirkungen der Bandenverbreiterung zu vermeiden.

Bei der Gradientenchromatographie sollten alle Peaks die gleiche Peakbreite aufweisen, da die sich ändernde Zusammensetzung der mobilen Phase das Band komprimiert. Wenn es bei der Gradientenchromatographie zu einer unerwarteten Änderung der Peakbreite kommt, ist dies häufig auf eine abgenutzte Säule zurückzuführen, die ausgetauscht werden muss.

Breite Peaks beeinträchtigen die Auflösung und Empfindlichkeit, insbesondere bei spät eluierenden Verbindungen in isokratischen Trennungen. Wie bereits erwähnt, kann eine zu hoch eingestellte Detektorempfindlichkeit zur Peakverbreiterung beitragen. Außerdem ist zu beachten, dass eine natürliche Alterung der Säule eine häufige Ursache darstellt.

Wenn es aufgrund von Dispersion im Injektionsventil zu einer Peakverbreiterung kommt, kann eine „Sandwich-Injektion“ mit kleinen Luftblasen dazu beitragen, diesen Effekt zu reduzieren. Eine weitere Ursache für Dispersion kann die Verwendung von Kapillaren mit einem zu großen Durchmesser oder die unbeabsichtigte Einführung von Totvolumen aufgrund von unsachgemäß festgezogenen Verbindungen sein.

Was geschieht im rechten Chromatographen, wenn anstelle einer Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,125 mm eine breitere Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm verwendet wird? Die Baseline-Trennung geht verloren, und die Peaks sind verbreitert. Allerdings ist zu beachten, dass schmalere Kapillaren einen höheren Gegendruck im System erzeugen können.



0,5 mm Kapillarinnendurchmesser (schwarz) statt 0,125 mm (rot) zwischen Säule und Detektor

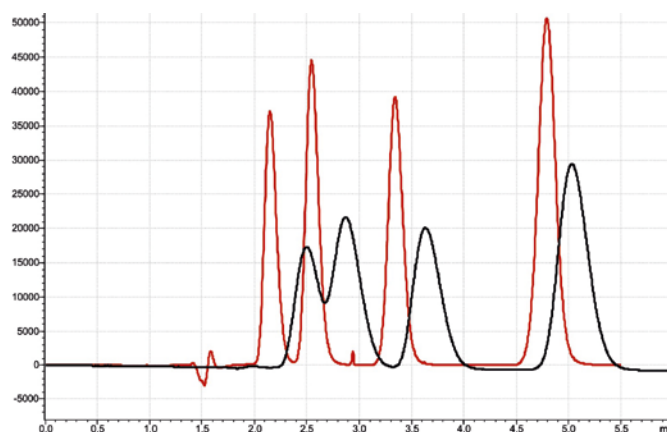


Abbildung 7: Auswirkung des Kapillarinnendurchmessers auf die Peakform: Breitere Kapillaren (0,5 mm) erhöhen das Systemvolumen, was zu einer Peakverbreiterung und einem Verlust der Trennschärfe führt (Beispiel für einen isokratischen Lauf)

Daher müssen die Abmessungen der Kapillaren an das chromatographische System angepasst werden, damit die zulässigen Druckgrenzen nicht erreicht werden (Abbildung 7). →

Lösungen

- Die Verbindungen müssen überprüft und nachgezogen werden, um das Totvolumen zu minimieren.
- Es sollten Kapillaren verwendet werden, die für die Durchflussraten geeignet sind (unnötig große Innendurchmesser sind zu vermeiden).
- Die mobile Phase sollte vorgewärmt werden, und ein Säulenofen sollte verwendet werden, um eine gleichmäßige Temperatur aufrechtzuerhalten.
- Der Wechsel zu einer Gradientenelution kann die natürlichen Diffusionseffekte für späte Peaks reduzieren.

Gemeinsame Fehlerbehebung

Eine wirkungsvolle Fehlerbehebung hängt von der Beobachtung, dem Vergleich mit Referenzdaten und der methodischen Eliminierung potenzieller Ursachen ab und führt letztendlich zur Wiederherstellung präziser, symmetrischer Peaks und zu einer zuverlässigen chromatographischen Leistung.

Auch der Austausch über Erfahrungen, Herausforderungen und Lösungen ist sinnvoll – genau darum geht es in dieser neuen Artikelserie. Shimadzu hat immer ein offenes Ohr für die Anliegen von Laboranwendern. Denn auch wenn die Arbeit im Labor bisweilen einsam erscheinen mag, ist sie doch Teil einer großen Gemeinschaft wissbegieriger Köpfe, die jeden Tag neue, wichtige Erkenntnisfelder erschließen. Die Fehlerbehebung ist nur ein Teil der Arbeit; daher ist es gut, sich daran zu erinnern, dass niemand diesen Weg allein gehen muss.

Hinweis

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





Was macht einen Gin besonders?

GC-MS-Analyse von aromarelevanten flüchtigen Stoffen in Gin

Waldemar Weber, Shimadzu Europa GmbH



Dieser Artikel ist der dritte und letzte in einer Reihe von Artikeln über Gin, einer bekannten, traditionellen Spirituose, die sich seit einiger Zeit wieder großer Beliebtheit erfreut. Die Attraktivität eines Gins hängt häufig von seinem Aroma und seinem Geschmack ab – also letztlich von chemischen Verbindungen. Gin-Hersteller benötigen deshalb gute Methoden, um sicherzustellen, dass ihr Produkt für Verbraucher attraktiv ist. Hier befassen wir uns mit der Frage, wie Gin-Hersteller ihren Gin analysieren können, um besser zu verstehen, was gut schmeckt. →



Abbildung 1: GCMS-QP2020 NX
mit AOC-6000 Autosampler

G1	27	G10	12
G2	20	G11	26
G3	20	G12	70 Safran-Gin
G4	68	G13	61
G5	40	G14	61
G6	54	G15	67
G7	39	G16	67
G8	26	G17	67
G9	26	G18	70 Reifung im Eichenfass

Tabelle 1: Übersicht über die gemessenen
Gin-Proben und der jeweiligen Einkaufspreise

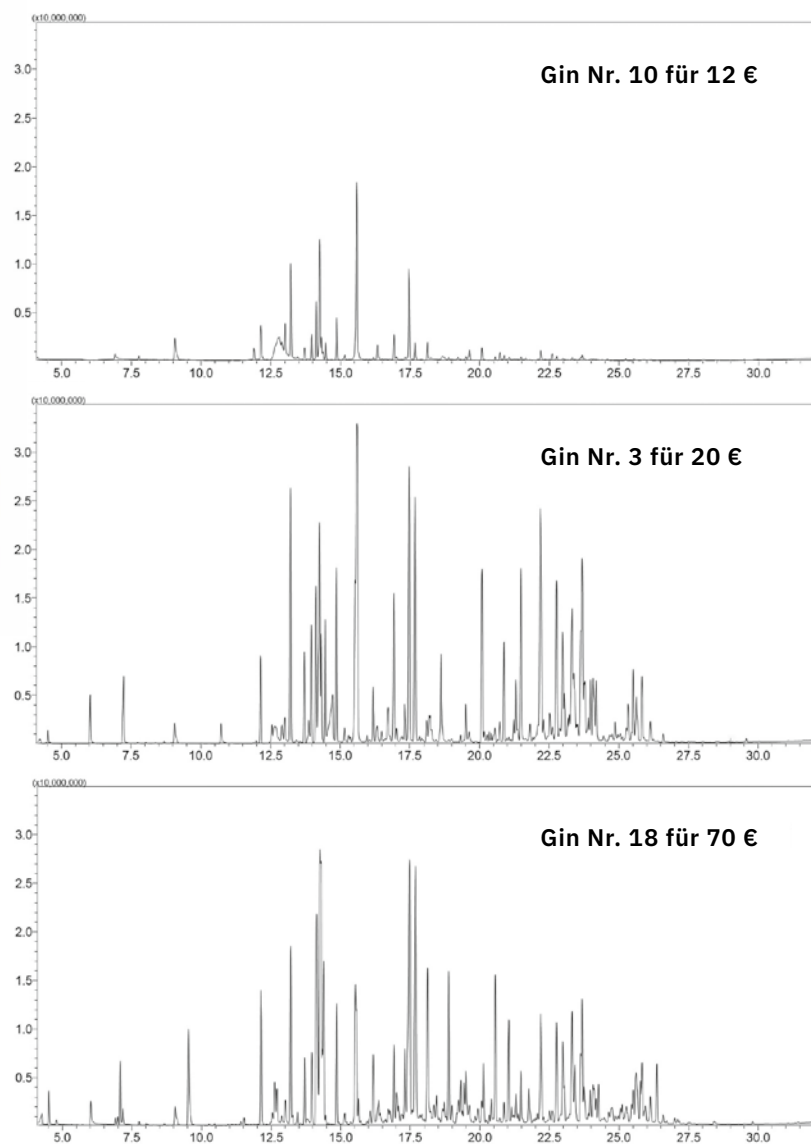
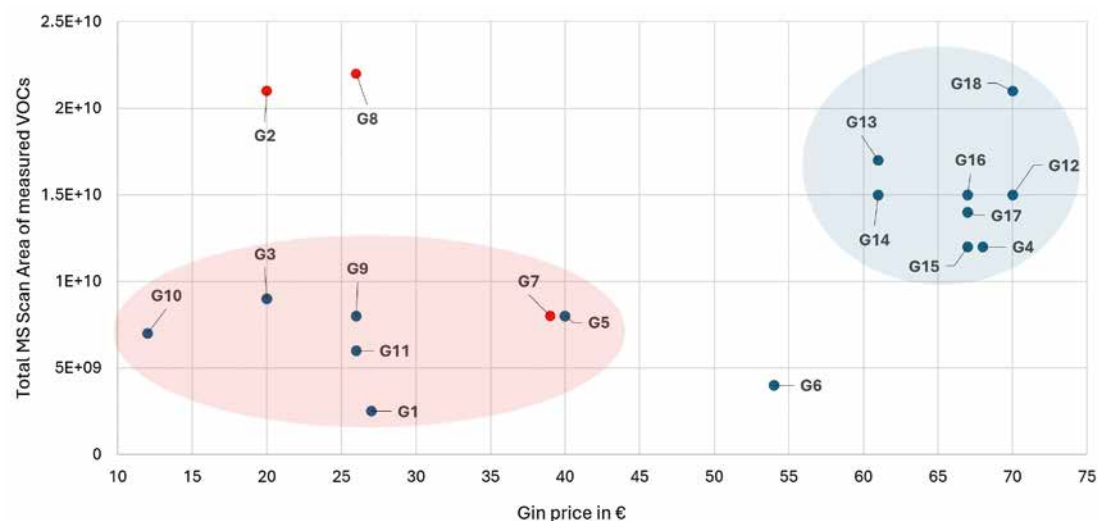


Abbildung 2: GC-MS-Chromatogramme von drei verschiedenen Gin-Proben

Gin-Preis im Vergleich zum Gehalt an flüchtigen Bestandteilen

Abbildung 3:
Korrelation zwischen
dem Gin-Preis und dem
Gehalt flüchtiger organi-
scher Verbindungen





Der weltweite Gin-Markt verzeichnet seit einigen Jahren ein robustes Wachstum, angetrieben von einem steigenden Interesse an Premium- und Craft-Marken, verlockenden neuen Rezepten für Gin-Cocktails und der scheinbar unstillbaren Neugierde von Verbrauchern und Herstellern auf neue, spannende Geschmacksrichtungen.

Selbstverständlich kann man seinen Gin zu Hause nach Belieben selbst aromatisieren. Die meisten Verbraucher bevorzugen es jedoch, wenn eine fachkundige Person sichergestellt hat, dass der Gin, den sie trinken, so schmeckt, wie sie es erwarten – oder sogar besser. Hersteller in der hart umkämpften Welt des Premium-Gins wissen, dass ihr Erfolg davon abhängt, einen aromatischen Gin zu produzieren, der originell, nuanciert, besonders und hochwertig ist. Ein aromatischer Geschmack ist eindeutig die wichtigste Zutat eines Premium-Gins. Doch wie stellt man ihn sicher?

Die Rolle von Terpenen als Aromastoff

Einen großen Teil der Antwort liefern Terpene. Terpene sind flüchtige Verbindungen, d. h., sie verdampfen leicht und können durch ihren Geruch wahrgenommen werden. Terpene leisten unter anderem einen wesentlichen Beitrag zu typischen Gerüchen. So werden beispielsweise Sesquiterpene als Untergruppe der Terpene häufig verwendet, um Produkten ein erdiges, holziges oder würziges Aroma zu verleihen.

Wie also können Gin-Hersteller herausfinden, welche Terpene in welcher Menge und in welchen Kombinationen genau für das Aroma und den Geschmack sorgen, die ihr Produkt für Kunden attraktiv machen?

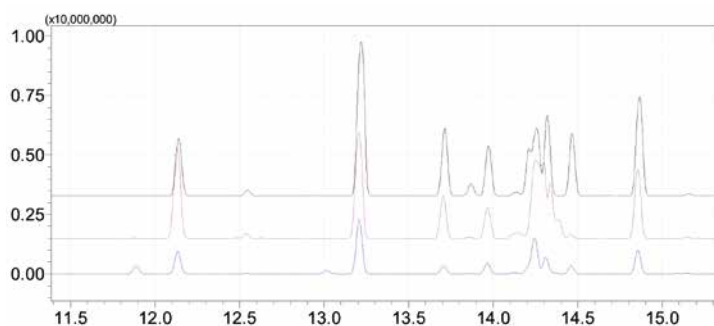
Die Untersuchung von Gin-Aromen mithilfe von GC-MS

Diese Frage veranlasste einen Forscher mit einem Faible für Gin, herauszufinden, ob die Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) geeignet ist, um die zur Aromatisierung von Gin verwendeten Terpene besser zu bestimmen und zu analysieren. Er ging davon aus, dass die Entwicklung einer einfachen und präzisen Methode den Herstellern bei ihrer mühsamen Arbeit helfen würde, einen Gin zu kreieren, der den Durst anspruchsvoller Verbraucher weiterhin stillt.

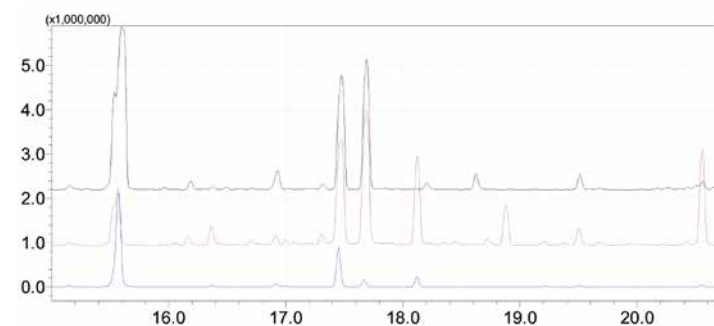
Dabei entschied er sich für eine einfache Herangehensweise: Zusammengetragen wurden 18 Gin-Proben aus Großbritannien, Österreich, Deutschland und Japan. Die Auswahl umfasste verschiedene Sorten, darunter alkoholfreie Produkte, Safran-Gin und im Eichenfass gereifte Varianten. Diese Vielfalt ermöglichte eine umfassende Analyse der unterschiedlichen Geschmacksprofile und Herstellungsverfahren, die in den jeweiligen Regionen zum Einsatz kommen.

Tabelle 1 enthält eine Zusammenfassung der analysierten Gin-Proben und der jeweiligen Einkaufspreise. Zum Vergleich der in den gemessenen Proben nachgewiesenen flüchtigen organischen Verbindungen wurden drei Gins unterschiedlicher Preisklassen miteinander verglichen. G10 ist ein preisgünstiger Gin, G3 ein mittelpreisiger Gin und G18 ein hochpreisiger Premium-Gin. Die Chromatogramme dieser Gins sind in Abbildung 2 dargestellt und zeigen, dass hochwertige Gins (G3 und G18) erheblich mehr flüchtige Komponenten enthalten als der billigste Gin (G10). Abbildung 3 gibt eine relative Übersicht über alle gemessenen Gin-Proben und zeigt eine →

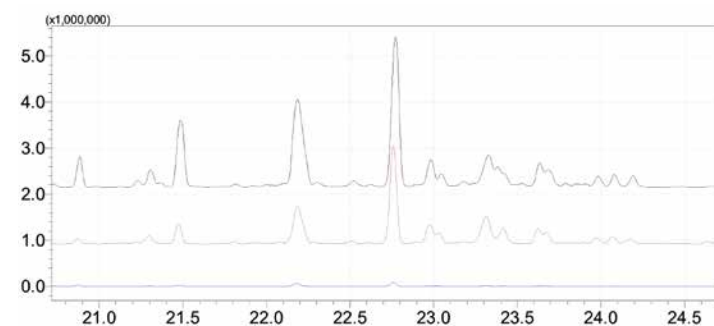
Monoterpene



Oxygenierte Monoterpene



Sesquiterpene



Oxygenierte Sesquiterpene

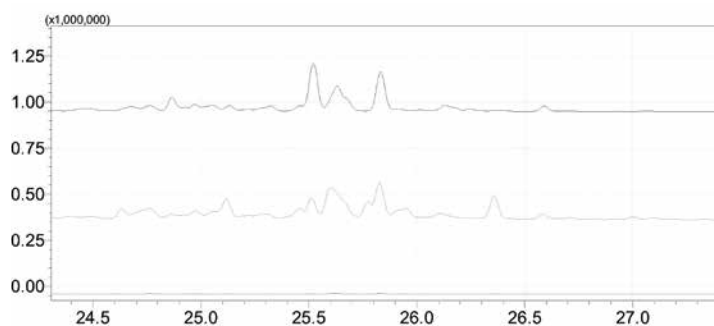


Abbildung 4: Ausgewählte GC-MS-Chromatogramme für m/z 93, was unterschiedlichen Terpengruppen entspricht.

Blau: Gin für 10 €, Rot: Gin für 20 €, Schwarz: Gin für 70 €.

Korrelation zwischen dem Preis und der Peakfläche der nachgewiesenen flüchtigen organischen Verbindungen. Diese Darstellung zeugt mehr oder weniger von einem direkten Zusammenhang zwischen dem Marktwert eines Gins (d. h. seinem Geschmack und Aroma) und dem Preis.

Premium-Gin hat nachweislich mehr Geschmack

Die Studie zeigt, dass sich anhand der gemessenen Proben im Wesentlichen zwei Gruppen von Gin unterscheiden lassen (rot und blau markiert).

Eine noch genauere Analyse ermöglicht das GC-MS-Verfahren durch den Einsatz der mehrdimensionalen GCxGC-Chromatographie, die eine wesentlich höhere chromatographische Auflösung bietet. Doch auch eine einfache, eindimensionale GC-MS-Analyse liefert sehr erkenntnisreiche Resultate.

Einen Vergleich des unterschiedlichen Terpengehalts in den drei Gin-Sorten zeigt Abbildung 4. Auch hier ist eindeutig zu sehen, dass die Menge an Terpenen – die für das Aroma von Gin entscheidend sind – in dem billigeren Gin deutlich geringer ist. Abbildung 5 fasst die integrierten Flächen der Terpengruppen zusammen. Der Terpengehalt in dem preiswerteren Gin ist geringer; von Sesquiterpenen, die natürlicherweise einen starken Einfluss auf das Geschmacksprofil haben, lassen sich nur Spuren nachweisen.

Zusammenfassend lässt sich sagen: In einer Vergleichsstudie mit 18 Gin-Proben unterschiedlicher Herkunft und Preisklasse ließ sich mithilfe des GC-MS-Verfahrens nachweisen, dass hochwertiger Gin erheblich mehr flüchtige Komponenten enthält, die entscheidend zum Aroma der Spirituose beitragen, allen voran Terpene wie Mono- und Sesquiterpene. Preiswerte Gin-Sorten enthalten tendenziell weniger dieser Verbindungen und weisen dementsprechend ein weniger komplexes Duftprofil auf.

Eine Methode für das Aroma von morgen

Das Aroma von Gin hängt im Wesentlichen von seiner chemischen Zusammensetzung ab. Die chemische Forschung hat einen ersten Schritt getan, um besser zu verstehen, auf welche Weise verschiedene Komponenten zum Geschmacksprofil eines Gins beitragen. GC-MS ist eine leistungsstarke und praktische Methode, die einfach eingesetzt werden kann, um die flüchtigen Komponenten zu messen, die einem Gin sein Aroma und seinen Geschmack verleihen. Insgesamt ermöglicht GC-MS ein

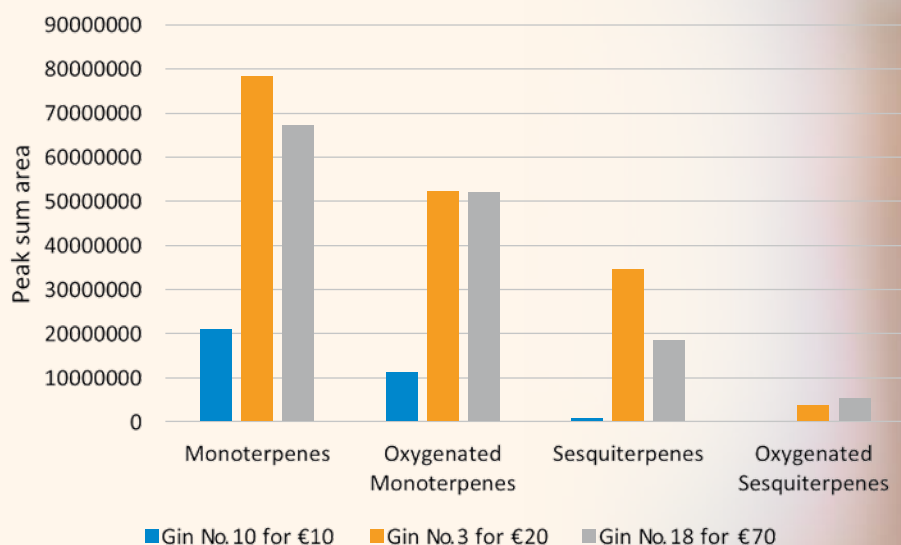


Abbildung 5: Integrierte GC-MS-Chromatogrammfläche verschiedener Terpengruppen bei m/z 93

besseres Verständnis der Zusammenhänge zwischen komplexen Mischungen von Aroma- und Geschmacksstoffen, der Produktionsqualität, dem Preis und dem attraktiven Geschmacksprofil eines Gins.

Diese Erkenntnisse sind sowohl für die Wissenschaft als auch für die Getränkeindustrie von Interesse, da sie deren Verständnis für die spezifischen chemischen Komponenten vertiefen, die zum Aroma eines Gins beitragen. Darüber hinaus kann GC-MS Hersteller in die Lage versetzen, neue Rezepte effizienter zu entwickeln und ihre bestehenden Produkte zu verfeinern, um sie für Verbraucher attraktiver zu machen.

Hinweis

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





Wie durch eine Spektralbrille – einzelne Farben im weißen Licht erkennen

Lösen von Koelutionsherausforderungen bei der Betablocker-Trennung mit i-PDeA II

Oktawia Kalisz and DSc Szymon Bocian, Nicolaus Copernicus University in Toruń

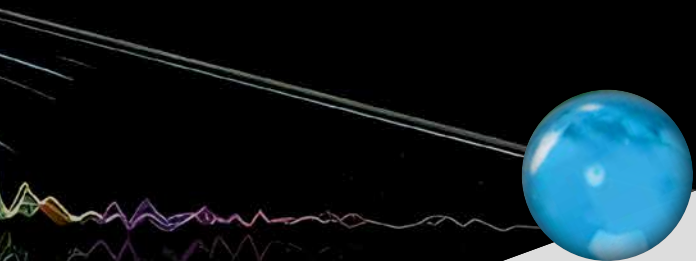
In der Flüssigchromatographie stellt die Trennung von strukturell ähnlichen Verbindungen wie Betablockern aufgrund häufiger Koelution eine Herausforderung dar. Im vorliegenden Artikel wird ein Versuch beschrieben, acht Betablocker in einem komplexen Gemisch zu identifizieren, ohne jede Verbindung mühsam einzeln injizieren zu müssen. Das konkrete Ziel bestand darin, eine schnellere und effizientere Methode zur Auflösung überlappender Peaks mithilfe digitaler Tools zu finden.

Am Anfang stand die Herausforderung ...

So beginnt eine Geschichte, die jeder Forschende nachvollziehen kann: Eine Doktorandin in Polen steht vor einer praktischen wissenschaftlichen Herausforderung ... Die Schwierigkeit bestand darin, einzelne Betablocker in einem komplexen Gemisch auf einfache und effiziente Weise zu identifizieren.

Sie bewegte sich damit im Bereich der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), einer der leistungsfähigsten Analysetechniken zur Trennung vieler komplexer Verbindungsgemische. Doch selbst unter optimierten chromatographischen Bedingungen stehen Analytiker häufig vor der Herausforderung der Koelution, bei der zwei oder mehr Verbindungen gleichzeitig eluieren, was ihre individuelle Detektion und Quantifizierung erschwert.





Dies gilt insbesondere für strukturell ähnliche Verbindungen wie Betablocker, die ein vergleichbares Retentionsverhalten aufweisen.

Im Fall der Doktorandin wurde die Problematik bereits bei den ersten Versuchen mit neuartigen Phosphodiester-Stationärphasen deutlich. Anstelle von eindeutigen, spitzen Peaks zeigten die Chromatogramme Ausläufer und breite Peaks, während mehrere Verbindungen zu einem einzigen Signal koeluierten. Die Anpassung der Gradienten und die Modifizierung der mobilen Phase führten zu einer Verbesserung, aber das reichte nicht aus. Einige Analyten blieben weiterhin unter überlappenden Peaks verborgen. Wie lässt sich das lösen?

Betrachtung der Problematik aus einem anderen Blickwinkel

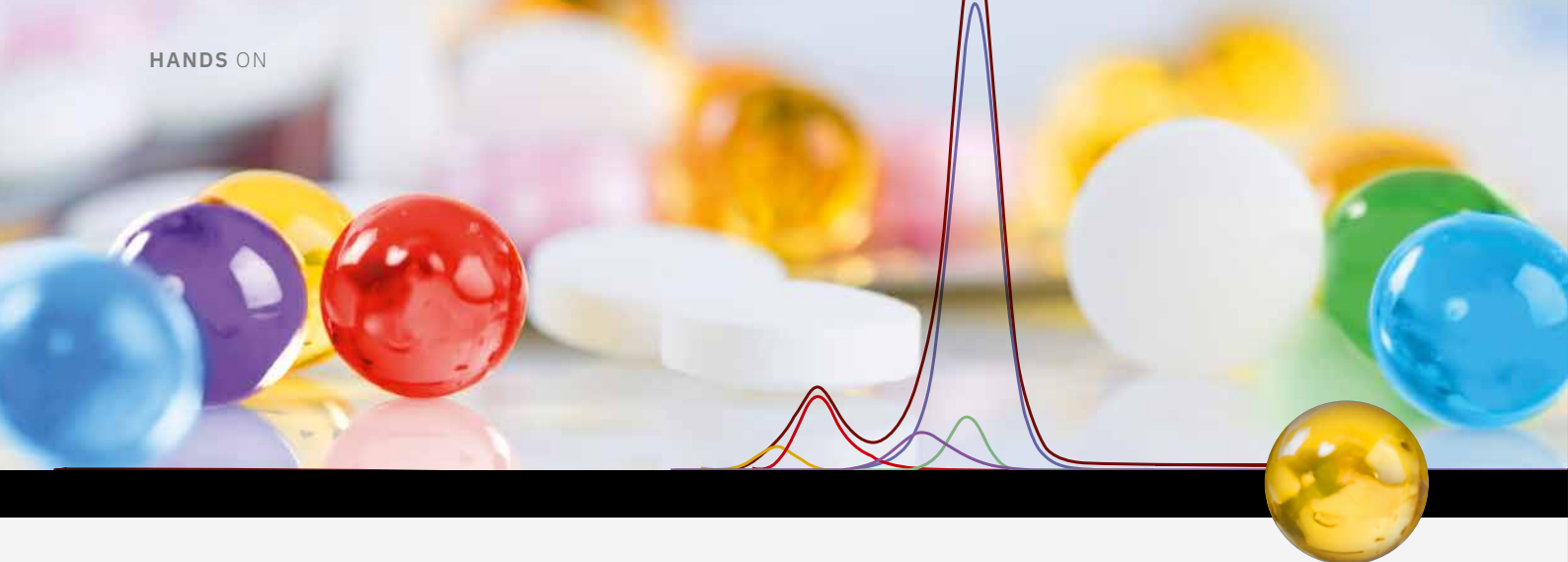
An dieser Stelle tat die Doktorandin das, was jeder tun würde: Sie sprach mit ihrem Betreuer, der ihr einen anderen Ansatz vorschlug. „*Sie müssen keine vollkommene Separation anstreben, wenn dies nicht erforderlich ist*“, empfahl Dr. Szymon Bocian (Nikolaus-Kopernikus-Universität, Toruń, Polen). „*Betrachten Sie die Daten aus einer anderen Perspektive. Versuchen Sie es mit i-PDeA II.*“

Bei i-PDeA II (Intelligent Peak Deconvolution Analysis II) handelt es sich um eine fortschrittliche Datenverarbeitungstechnik, die in der LabSolutions Software verfügbar ist. Dr. Bocian war mit i-PDeA II bereits durch eine frühere Zusammenarbeit mit Shimadzu vertraut. Daher schlug er eine neue Strategie vor: Anstatt die chromatographischen Bedingungen immer weiter zu optimieren, könnte man doch mittels Spektraldekonvolution aufdecken, was das Chromatogramm nicht zeigt.

Einsatz digitaler Peak-Trennung

Anstatt umfangreiche Methodenentwicklungen zur Erzielung einer Basislinientrennung durchzuführen, begann das Team in Toruń nun, mit dem digitalen Tool i-PDeA II überlappende Peaks direkt aus den erfassten chromatographischen Daten aufzulösen. In Kombination mit Photodiodenarray-Detektoren (PDA) ermöglichte dieses Tool die Verwendung von 3D-PDA-Daten zur mathematischen Unterscheidung überlappenden Peaks, selbst wenn diese auf dem Chromatogramm nicht visuell voneinander getrennt waren.

i-PDeA II stützte sich dabei nicht nur auf die Retentionszeit, sondern analysierte das gesamte UV-Vis-Spektralprofil des Chromatogramms und extrahierte die Spektren der reinen Verbindungen, aus denen sich das Gemisch zusammensetzte. Dieser Ansatz ermöglichte nicht nur eine bessere Identifizierung, sondern minimierte auch den Aufwand für die Methodenentwicklung und die Analysezeit. Für die Forschungsarbeit der Doktorandin bedeutete dies einen entscheidenden Wendepunkt. →



Erfolg Nr. 1: Auflösung von Oxprenolol und Pindolol

Eine der größten Herausforderungen für das Team bestand in der Koelution von Oxprenolol und Pindolol auf einer stationären Diol-P-C10-Phase unter HILIC-Bedingungen. Diese Verbindungen wiesen einen Selektivitätsfaktor von nur 1,01 auf, weshalb ihre Peaks kaum zu unterscheiden waren. Ohne Dekonvolution zeichnete der Detektor einen einzigen Peak auf, wodurch eine individuelle Analyse unmöglich war. Mit i-PDeA II gelang es jedoch, die beiden Komponenten durch Extraktion ihrer individuellen Spektren digital zu trennen (siehe Abbildung 1).

Erfolg Nr. 2: Gleichzeitige Dekonvolution von fünf Betablockern

Der Einsatz von i-PDeA II zeigte auch, dass sich diese Funktion nicht nur zur Auflösung von zwei Peaks (z. B. zur Unterscheidung einer Verunreinigung vom Hauptanalyten) eignet, sondern auch zur Dekonvolution mehrerer koeluierter Verbindungen aus komplexen Gemischen. Bei einer Gradiententrennung auf der stationären Diol-P-Benzyl-Phase wurden die fünf Betablocker Oxprenolol, Propranolol, Atenolol, Acebutolol und Cicloprolol koeluiert. Die i-PDeA II Software analysierte die UV-Spektralunterschiede jeder Verbindung, wodurch diese identifiziert werden konnten (siehe Abbildung 2, Abbildung 3).

Wo herkömmliche Trennmethode an ihre Grenzen stoßen, überzeugt i-PDeA II

Die Herausforderung für die Doktorandin bestand darin, dass sich Betablocker mit konventionellen HPLC-Methoden nicht ausreichend trennen ließen und die Koelution strukturell ähnlicher Verbindungen ein Problem darstellte. Daher begab sie sich auf die Suche nach einer innovativen Lösung, die sie mit der Unterstützung ihres Betreuers in der Integration von i-PDeA II mit Phosphodiester-Stationärphasen fand und die in ihrer Studie erstmals auf diese Weise zum Einsatz kam.

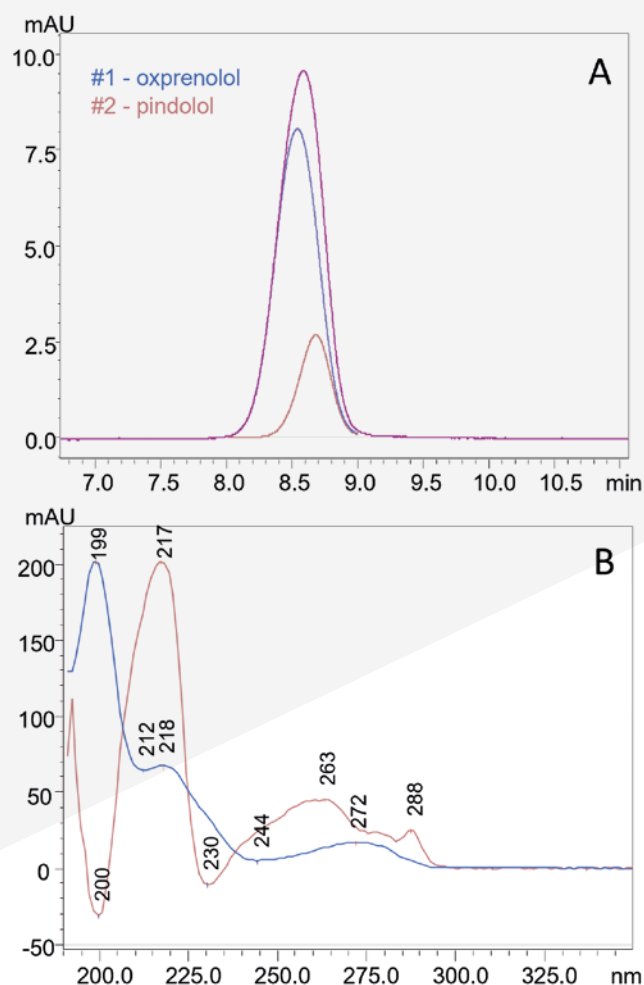
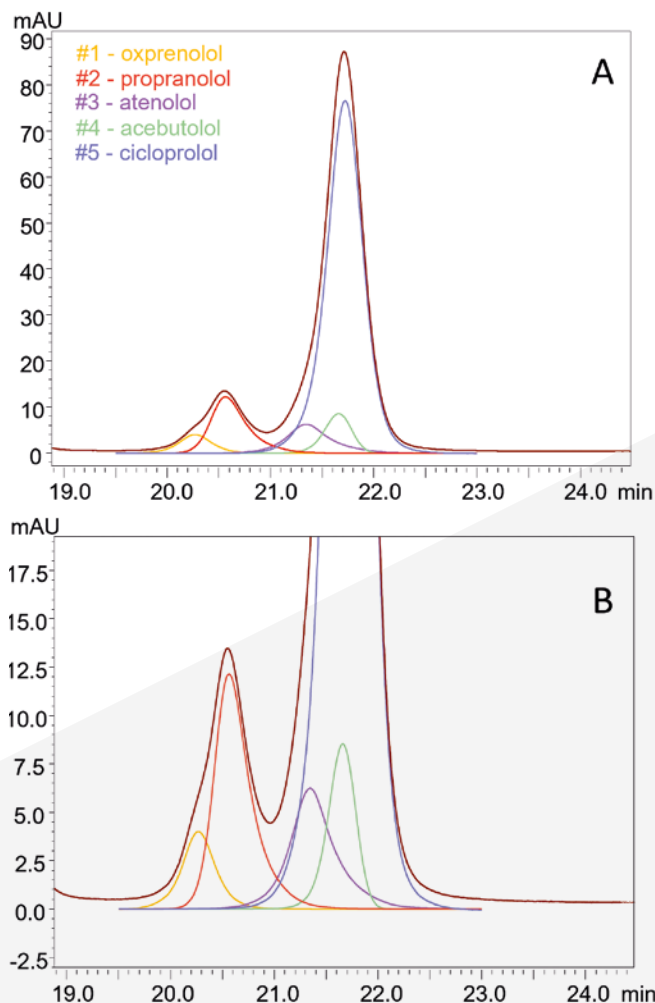


Abbildung 1: Dekonvolution von nicht getrenntem Oxprenolol und Pindolol auf der Diol-P-C10-Säule in 90 % ACN (A) und entsprechende UV-Spektren (B). Die rosafarbene Linie stellt das vom Detektor erhaltene Signal dar.

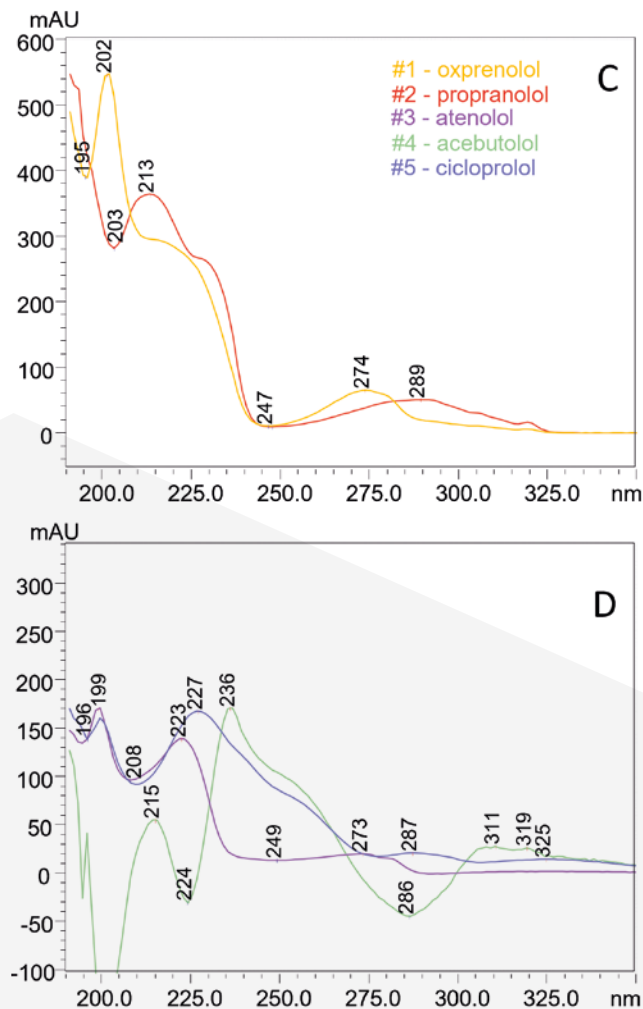
▼ Abbildung 2: Dekonvolution von nicht getrennten Betablockern (A und B, wobei B eine Vergrößerung des Chromatogramms A ist) auf der Diol-P-Benzyl-Säule. Die braune Linie stellt das vom Detektor erhaltene Signal dar.



Ein deutlicher Fortschritt in der chromatographischen Analyse

Betablocker gehören zu den pharmakologisch wirksamen Substanzen und werden unter anderem in der Kardiologie eingesetzt. Außerdem werden sie Tieren beim Transport verabreicht, um deren Morbidität zu senken, wodurch sie auch in Fleisch und anderen tierischen Produkten nachweisbar sind. Die hier entwickelte Methode bietet eine nützliche neue Möglichkeit zur Analyse vieler Referenz- und Echtproben (Blut, Urin oder Abwasser), die in Studien zum Arzneimittelstoffwechsel, bei Anti-Doping-Tests und in der Spurenanalyse verwendet werden.

▼ Abbildung 3: UV-Spektren der im Gemisch identifizierten Verbindungen (Chromatogramm in Abbildung 2 dargestellt)



Diese Ergebnisse verdeutlichen auch die breitere Anwendbarkeit von i-PDeA II und zeigen deren Potenzial als leistungsstarkes Analysewerkzeug zur Auflösung von koeluiierenden Verbindungen in komplexen Gemischen.

Oder, wie es die Doktorandin formuliert: „Mit i-PDeA II lassen sich verborgene Details aufspüren, die mit bloßem Auge in der herkömmlichen LC nicht sichtbar sind. Es ist, als würde man eine Spektralbrille aufsetzen, mit der man einzelne Farben in einem Lichtstrahl sehen kann, der sonst weiß erscheint.“

Hinweis

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



20 Millionen Bilder pro Sekunde – 20 Jahre Fortschritt

Von der HPV-1 bis zur HPV-X3:
Ultraschnelle Einblicke in Materie,
Biologie und Energie

Dr. Johannes Hesper, Shimadzu Europa GmbH





Wie bewegen sich Atome in einer chemischen Reaktion? Welche Strukturen verbergen sich im Inneren von Viren? Und wie verhält sich Materie unter extremen Bedingungen, wie sie sonst nur in Sternen oder Planeten herrschen? Am European XFEL werden die schnellsten und für uns unsichtbaren Prozesse sichtbar gemacht. Die Forschungsanlage bei Hamburg mit dem größten Röntgenlaser der Welt liefert dafür ultrakurze, hochintensive Röntgenblitze – ein Werkzeug, das Wissenschaft und Industrie völlig neue Möglichkeiten eröffnet. Hier entwickeln Forschende Methoden, um diese Einblicke zu ermöglichen und festzuhalten – unter anderem mit HPV-X2 Kameras von Shimadzu.

Ultrahochgeschwindigkeit neu definiert

Im Jahr 2005 revolutionierte die HyperVision HPV-1 von Shimadzu die Welt der Hochgeschwindigkeitsaufnahmen und läutete eine neue Ära der Bildaufzeichnung ein. Dank ihres speziellen IS-CCD Sensors (in-site storage image sensor) konnte diese Kamera unglaubliche 1 Million Bilder pro Sekunde bei einer Auflösung von etwa 81.000 Pixeln aufnehmen. Diese bemerkenswerte Leistung ermöglichte es Wissenschaftlern und Ingenieuren erstmals, ultraschnelle Phänomene sichtbar zu machen, die zuvor verborgen geblieben waren, und eröffnete neue Perspektiven – von der Materialforschung bis zur Biomedizin. →

Abbildung 1: HyperVision HPV-1



Die HPV-1 wurde nicht nur für ihre technische Innovation gelobt, sondern erhielt auch zahlreiche Auszeichnungen. So gewann sie im Jahr ihrer Einführung den „Best 10 New Products Award“ der Nikkan Kogyo Shimbun Ltd. und wurde 2006 mit einem „R&D 100 Award“ prämiert, der weltweit technologisch herausragende Produkte ehrt. Sie war die weltweit erste Ultra-Hochgeschwindigkeitskamera, die Videobilder mit einer bis dahin unerreichten Aufnahmegeschwindigkeit von 1.000.000 Bildern pro Sekunde aufnehmen konnte. Diese Auszeichnungen unterstreichen den bedeutenden Einfluss der HPV-1 auf die industrielle Entwicklung und die wissenschaftliche Forschung.

Die HPV Serie – ultraschnell weitergedacht

2008 brachte Shimadzu das Nachfolgemodell HPV-2 auf den Markt. Es bot die gleichen beeindruckenden Aufnahmegeschwindigkeiten wie sein Vorgänger, darüber hinaus aber auch ein leichteres und benutzerfreundliches Design. Die Möglichkeit, synchronisiert mit bis zu vier Kameras zu arbeiten, erleichterte die dreidimensionale Analyse komplexer Phänomene und brachte die Forschung in vielen wissenschaftlichen Bereichen voran.

2012 setzte die HPV-X Serie neue Maßstäbe: Mit bis zu 10 Millionen Bildern pro Sekunde – zehnmal schneller als zuvor – ermöglichte der neu entwickelte FTCMOS Sensor (Frame Transfer CMOS) eine verbesserte Bildqualität und flexible Aufnahmemodi für unterschiedlichste Experimente. Zum ersten Mal konnten 256 Frames aufgenommen werden. Diese Kameras trugen entscheidend zur Entwicklung neuer Materialien und zur Erforschung ultraschneller physikalischer Prozesse bei.

Nur wenige Jahre später folgte die Einführung der HPV-X2. Ihr verbesserter FTCMOS2 Chip steigerte bei gleicher Aufnahmegeschwindigkeit wie die HPV-X die Lichtempfindlichkeit um das Sechsfache. Damit wurden erstmals auch lichtschwache Experimente möglich – selbst bei extrem kurzen Belichtungszeiten von nur 50 Nanosekunden.

HPV-X3 – die neueste Generation mit 20 Millionen Bildern pro Sekunde

Die 2025 eingeführte HPV-X3 verdoppelt die Aufnahmegeschwindigkeit auf beispiellose 20 Millionen fps (Frames per Second) und verdreifacht die Auflösung auf 300.000 Pixel – bei allen Geschwindigkeiten. Forschende können damit feinste Details ultraschneller Prozesse beobachten und neue Erkenntnisse in zahlreichen Forschungsbereichen gewinnen. Die Möglichkeit, externe Zeitsynchronisationssignale zu nutzen, erhöht zudem die Effizienz bei der Datenerfassung erheblich.



Abbildung 2: HyperVision HPV-X3



Ein entscheidender Vorteil der HPV-X3 gegenüber anderen Hochgeschwindigkeitskameras liegt in ihrer fortschrittlichen Speicher- und Verarbeitungsarchitektur. Während andere Hochgeschwindigkeitskameras bei der Aufnahme die Frames auf einem externen Datenträger speichern und dadurch die Geschwindigkeit oder Bildauflösung reduzieren müssen, liest die HPV-X3 die Bilddaten erst nach dem Experiment aus dem FTCMOS Chip aus. Dies ermöglicht eine schnellere, effizientere Verarbeitung und ist besonders bei komplexen Experimenten von Vorteil, bei denen eine präzise Zeitsteuerung entscheidend ist.

Highspeed für Wissenschaft und Technik

Neben Forschungseinrichtungen wie dem European XFEL kommen Ultra-Hochgeschwindigkeitskameras auch in vielen anderen Bereichen der Wissenschaft und Technik zum Einsatz, vor allem in der Materialforschung und Biomedizin. In der Materialforschung ermöglichen sie etwa die Analyse des Verhaltens von Werkstoffen unter extremen Belastungen. Ein eindrucksvolles Beispiel ist die Untersuchung von Karbonfaserverbundstoffen (CFRP): Beim Ziehen der Proben wird der Moment des Materialversagens in Echtzeit aufgenommen. Die Analyse der Rissausbreitung liefert wertvolle Erkenntnisse über Festigkeit und Haltbarkeit dieser Materialien – entscheidend für die Luft- und Raumfahrttechnik.

Unsichtbares ultraschnell sichtbar machen

Die kontinuierliche Evolution der HPV Serie zeigt eindrucksvoll, wie wichtig Ultra-Hochgeschwindigkeitskameras für Wissenschaft und Technik sind. Von der ursprünglichen HPV-1 bis zur neuesten HPV-X3 stand Shimadzu stets an der Spitze der technologischen Entwicklung. Indem sie mikroskopische, ultraschnelle Phänomene sichtbar machen, liefern diese Kameras unschätzbare Informationen für die Forschung und ermöglichen praktische Anwendungen in unterschiedlichsten Bereichen.

Mit der HPV-X3 und ihrer beispiellosen Fähigkeit, mit einer Geschwindigkeit von bis zu 20 Millionen Bilder pro Sekunde aufzunehmen zu können, wird deutlich, wie wichtig präzise Beobachtung und Analyse der dynamischen Welt um uns herum heute sind. Ob für Raumfahrt, Materialforschung oder mikroskopische Kavitation – weniger wäre einfach zu langsam!

Hinweis

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



Enthüllung der verborgenen strukturellen Vielfalt von Lipiden

Lipidisomeranalyse der nächsten Generation

Dr. Hidenori Takahashi, Shimadzu Corporation



Mit herkömmlichen MS/MS-Techniken ist es schwierig, die Positionen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ($C=C$) in Lipidmolekülen zu bestimmen, was die Unterscheidung von Strukturisomeren erschwert. Daher beschloss ein Forscher, einen neuen, effektiveren Ansatz zu entwickeln, der mit bestehenden LC-MS-Workflows kompatibel und sowohl für ESI- als auch für MALDI-Plattformen geeignet ist.

Lipide sind essenzielle Biomoleküle, die in jeder Zelle des Körpers vorkommen und sich auf die Membranstruktur, Signalübertragung und Energiespeicherung auswirken. Aus diesem Grund sind sie in verschiedenen Fachbereichen von Bedeutung, darunter Ernährung, Kosmetik, Pharmakologie und Medizin.

Lipid-Strukturisomere sind Moleküle mit derselben chemischen Formel, aber unterschiedlicher Anordnung der Atome, die durch Variationen in den Positionen der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ($C=C$), den sn-Positionen und den cis/trans-Konfigurationen entstehen.[1] Insbesondere $C=C$ -Positionsunterschiede, wie sie beispielsweise Omega-3- und Omega-6-Fettsäuren definieren, stehen mit verschiedenen biologischen Funktionen und Krankheiten in Zusammenhang.[2]

Methoden zur Analyse von Lipiden

Obwohl die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) weithin zur Fettsäureanalyse eingesetzt wird, gehen bei der Derivatisierung zu Fettsäuremethylestern (FAMES) häufig lipidklassenspezifische Informationen verloren.

Die Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS) hingegen ermöglicht zwar eine intakte Lipidanalyse, jedoch fehlen bei der herkömmlichen energiearmen kollisionsinduzierten Dissoziation (CID) strukturelle Details, insbesondere im Hinblick auf C=C-Positionen.

Im Shimadzu Labor von Koichi Tanaka (Nobelpreis für Chemie, 2002) wurde bereits eine neue Ionendissoziationsmethode, die Sauerstoff-Attachment-Dissoziation (OAD), entwickelt, bei der neutraler atomarer Sauerstoff (O) und Hydroxylradikale (OH•) für die radikalinduzierte Fragmentierung genutzt werden.[5] Radikale werden durch Mikrowellenentladung eines Gemisches aus Wasserdampf und Wasserstoffgas unter Vakuum erzeugt (Abbildung 1). Da O/OH•-Radikale ladungsneutrale Spezies sind, werden sie von elektrischen Feldern nicht beeinflusst und können direkt in die CID-Zelle (Q2) eines Quadrupol-Massenspektrometers eingeführt werden. Sie verändern die Ladungszustände der Ionen nicht, sodass das Verfahren weitgehend auf einfach geladene oder negativ geladene Ionen anwendbar ist.

Allerdings stellte sich die Frage, ob und wie sich die OAD auf strukturelle Isomere von Lipiden anwenden lässt.

Neue Methode für ein altbekanntes Problem

Zum Nachweis der Eignung der OAD für die Lipidstrukturanalyse untersuchte ein Forscher des Tanaka-Labors menschliches Plasma (NIST SRM 1980, Millipore Sigma) nach Extraktion mittels der Bligh-und-Dyer-Methode. Die Extrakte wurden unter Stickstoff getrocknet und in Methanol rekonstituiert. Die LC-Trennung erfolgte auf einem Nexera UHPLC-System (Shimadzu) unter Verwendung einer C18-Säule (50 × 2,1 mm, 1,7 µm) bei 45 °C und 0,3 ml/min. Die mobile Phase A bestand aus ACN:MeOH:H₂O (1:1:3, v/v/v) und B aus IPA, jeweils mit 5 mM Ammoniumacetat und 10 nM EDTA. Die Gesamtanalysezeit einschließlich Säulenäquilibrierung betrug 25 Minuten; die Details entsprachen den in der Literatur beschriebenen Bedingungen.[6] Die MS-Analyse erfolgte mit einem LCMS-9050 Q-TOF (Shimadzu), ausgestattet mit der OAD Radical Source I (Shimadzu) im ESI-Modus. →

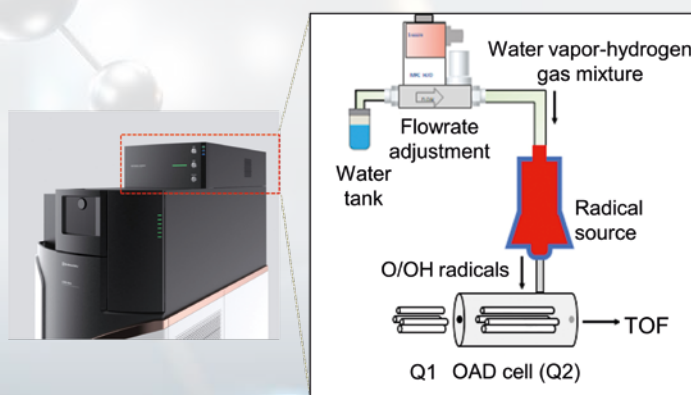


Abbildung 1: Schematische Darstellung des OAD-Systems

Unterscheidung von Lipidisomeren anhand der C=C-Position

In Abbildung 2 ist das OAD-MS/MS-Spektrum des Ziellipids PC 18:1(n-9)_{18:1(n-9)} dargestellt, wobei „PC“ die Lipidklasse Phosphatidylcholin bezeichnet, „18“ die Anzahl der Kohlenstoffatome in jeder Acylkette, „:1“ die Anzahl der C=C-Bindungen, n-9 die C=C-Position relativ zum Methylende und der Unterstrich „_“ die beiden Acylketten trennt. Die OAD induziert eine selektive Fragmentierung, die auf die C=C-Bindung abzielt, was zu zwei charakteristischen Fragmentpeaks (OAD2 und OAD15) führt, wie in Abbildung 2 dargestellt. In Tabelle 1 sind die neutralen Verluste zusammengefasst, die den OAD-Fragmenten für jede C=C-Position entsprechen.

Bei einer gezielten Analyse können diese vorhergesagten OAD-Neutralverluste in einer Verbindungstabelle vorab registriert werden. Extrahierte Ionenchromatogramme (XICs) können zur Unterscheidung von Strukturisomeren verwendet werden. Darüber hinaus lassen sich bei gleichzeitiger Anwendung von Kollisionsenergie (CE) bei der OAD auch neutrale Verluste vom CID-Typ bei Acylketten nachweisen.[7] Diese neutralen Verluste ermöglichen die Identifizierung der Acylkettenlänge und der Anzahl der C=C-Bindungen.[8] Somit ermöglicht die Kombination von OAD- und CID-abgeleiteten Fragmenten eine umfassende strukturelle Aufschlüsselung von Lipiden, einschließlich Informationen zur C=C-Position.

In Abbildung 3 sind die XICs von PC 32:2 ($[M+H]^+ = m/z$ 730,539) dargestellt, die unter Verwendung der OAD ermittelt wurden. „32:2“ bedeutet, dass die beiden Acylketten insgesamt 32 Kohlenstoffatome und zwei C=C-Bindungen enthalten. In Abbildung 3(a) sind die XICs für CID-basierte Acylkettenverluste dargestellt, während Abbildung 3(b) die XICs für OAD-neutrale Verluste entsprechend verschiedenen C=C-Positionen zeigt. Ausgehend von Abbildung 3(a) wurden mögliche Acylketten wie C18:2, C16:1 und C14:0 abgeleitet, mit strukturellen Kandidaten wie PC 18:2_{14:0} und PC 16:1_{16:1}.

Anhand von Abbildung 3(b) wurden C=C-Positionen bei n-6, n-7 und n-9' (wobei ' das zweite C=C vom Methylende aus bezeichnet) festgestellt. Durch Kombination der Informationen aus beiden Abbildungen wurden die Acylkettenzusammensetzungen als PC 18:2(n-6, 9)_{14:0} und PC 16:1(n-7)_{16:1(n-7)} bestimmt.

In einer früheren Studie wurden die Empfindlichkeit und die quantitative Leistungsfähigkeit der OAD unter Verwendung eines mit Deuterium markierten internen Standards, PC 15:0/18:1(d7), bewertet. Dabei wurde über einen Konzentrationsbereich von 50 fmol bis 10 pmol eine gute Linearität ($R^2 = 0,9921$) festgestellt.[7] Diese Ergebnisse zeigen, dass die OAD nicht nur hinsichtlich der Strukturanalyse hochspezifisch ist, sondern sich auch für quantitative Anwendungen eignet.

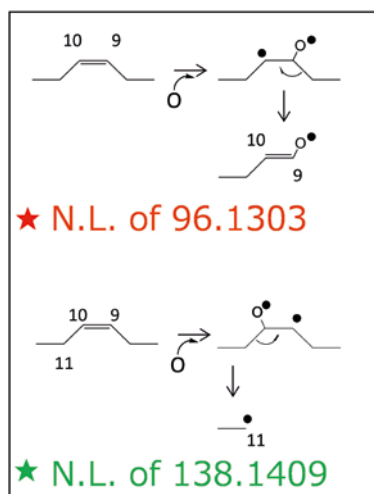
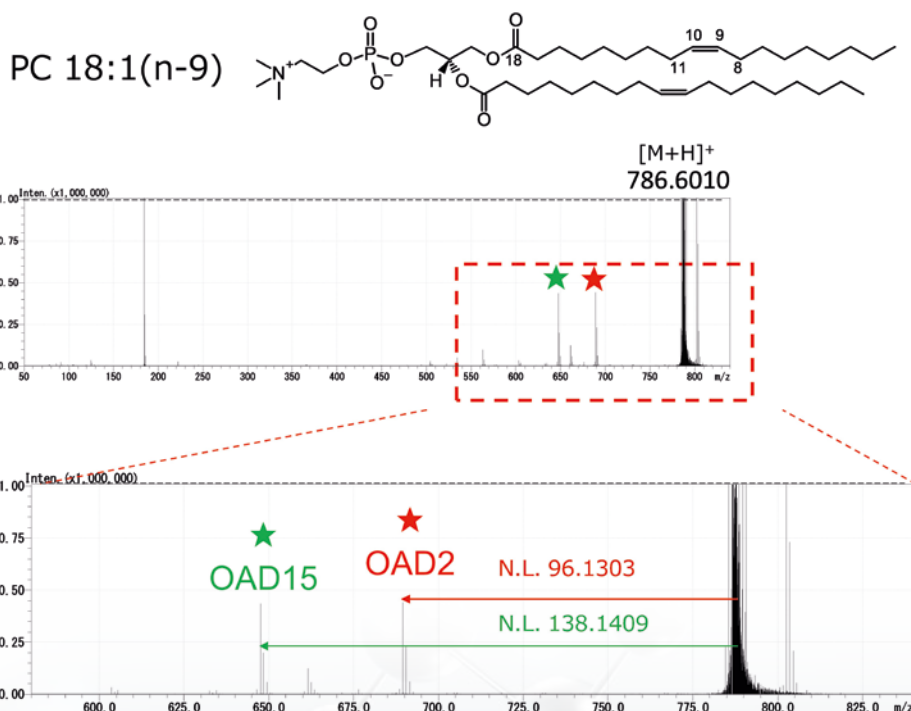


Abbildung 2: Typisches OAD-Spektrum des Modell-Phospholipids PC 18:1(n-9)



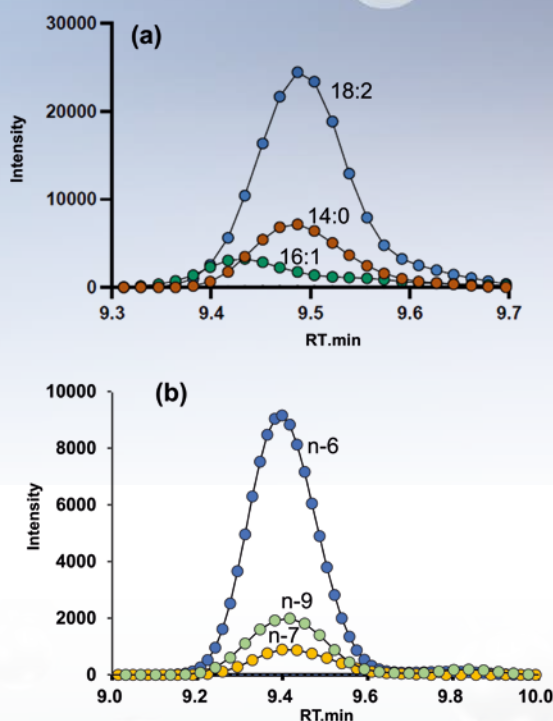
Mehr Klarheit

Die Vorzüge der OAD zu entdecken ist, als würde man von einem Teleskop mit niedriger Auflösung zu einem mit hoher Auflösung wechseln – was zuvor wie ein einzelner Stern erschien, entpuppt sich nun als eine Ansammlung zahlreicher unterschiedlicher Sterne. Bei herkömmlichen Methoden werden Lipidisomere als ein einziges Objekt betrachtet, wohingegen die OAD ihre verborgene strukturelle Vielfalt offenbart, indem sie die Positionen der Doppelbindungen genau bestimmt. Diese verbesserte „molekulare Auflösung“ ist von entscheidender Bedeutung, da selbst geringfügige Unterschiede in den C=C-Positionen erhebliche Auswirkungen auf die biologische Funktion haben können.

Diese Entwicklung ist von großem Wert für Forscher im Bereich der klinischen und pharmazeutischen Lipidomik, da die Lipidstruktur in engem Zusammenhang mit Krankheitsmechanismen, Arzneimittelwirkungen und Stoffwechselstörungen steht. Außerdem ist sie für die Lebensmittelwissenschaft relevant, wo das Verständnis der

Lipidzusammensetzung und der Isomerverteilung zur Ernährungsforschung und zur Beurteilung der Lebensmittelqualität beiträgt.

Besonders hervorzuheben ist, dass die OAD auch erfolgreich in der MALDI-Bildgebungsmassenspektrometrie unter Verwendung des iMScope Systems eingesetzt wurde. Dadurch lassen sich Lipidisomere in Gewebeschnitten räumlich visualisieren, wodurch die Anwendungsmöglichkeiten der OAD über ESI-basierte Arbeitsabläufe hinaus erweitert werden. Alles in allem ermöglicht die OAD als neue Standardmethode für die Lipidstrukturanalyse viel und dürfte sowohl in der Forschung als auch in klinischen Anwendungen einen wesentlichen Beitrag zu künftigen Fortschritten in der Lipidomik leisten.



	OAD2	OAD15
n-3	-12,0364	-54,0470
n-4	-26,0520	-68,0626
n-5	-40,0677	-82,0783
n-6	-54,0833	-96,0939
n-7	-68,0990	-110,1096
n-8	-82,1146	-124,1252
n-9	-96,1303	-138,1409
n-10	-110,1459	-152,1565

Hinweis

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



Tabelle 1: Übereinstimmung zwischen C=C-Positionen und neutralen Verlustpeaks bei der OAD-Fragmentierung

◀ Abbildung 3: Extrahierte Ionenchromatogramme (XICs) von PC 32:2 ($[M+H]^+ = m/z 730,539$) durch OAD-MS/MS-Analyse von menschlichem Plasma. (a) CID-basierte XICs, die neutrale Verluste entsprechend den Fettsäureketten zeigen, darunter C18:2, C16:1 und C14:0. (b) OAD-basierte XICs, die charakteristische neutrale Verluste zeigen, die für C=C-Positionen spezifisch sind und auf n-6-, n-7- und n-9'-Isomere hinweisen.



Lebensmittel und Getränke im Fokus

Verbesserung der Aminosäureanalyse mittels automatischer Vorsäulenderivatisierungsmethode



Natsuki Iwata, Shimadzu Corporation

Vadim Kraft, Shimadzu Europe GmbH

Die Prüfung von Lebensmitteln und Getränken auf Sicherheit, Echtheit, Qualität und Nährstoffgehalt ist für die öffentliche Gesundheit, das Verbrauchervertrauen und den Geschäftserfolg von entscheidender Bedeutung. In einem kürzlich durchgeführten Machbarkeitsnachweis mit alkoholischen Getränken wurde eine optimierte neue Methode zur Bewertung von Aminosäuren bestätigt, die auch für andere Lebensmittel und Getränke angewendet werden kann. Die Methode bietet eine höhere Genauigkeit und reduziert gleichzeitig die Testlaufzeiten um bis zu 50 %.

Wir alle erinnern uns an die Schlagzeilen: Rinderhack, das Pferdefleisch enthielt, Fruchtsäfte, die keine waren, teure Markenwhiskys, die sich als Fälschungen entpuppten, und gepanschter Honig. Oder an den Skandal von 2009, als Milch und Säuglingsnahrung mit Melamin versetzt wurden, um sie proteinreicher wirken zu lassen – was tragischerweise zu Erkrankungen und Todesfällen führte.

Durch die Prüfung von Lebensmitteln und Getränken wird sichergestellt, dass die gesetzlichen Standards eingehalten werden. Die Aminosäureanalyse ist eines der ausgefeilteren Verfahren, mit denen Wissenschaftler die Qualität, Sicherheit und Echtheit unserer Lebensmittel und Getränke kontrollieren und die Mengen verschiedener Inhaltsstoffe – beispielsweise Proteine – für eine zuverlässige Nährwertkennzeichnung bestimmen. Die Aminosäureanalyse liefert eine zuverlässige Identifizierung, eine Art hochentwickelten Fingerabdruck, der Aufschluss darüber gibt, ob ein Lebensmittelprodukt tatsächlich die angegebenen Inhaltsstoffe enthält.

Natsuki Iwata gilt im japanischen Kyoto als Expertin auf dem Gebiet der Aminosäuretests mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und kann zahlreiche Patente, Auszeichnungen und Veröffentlichungen vorweisen. Kürzlich führte sie ein Experiment durch, bei dem sie Aminosäureprofile von alkoholischen Getränken erstellte.





MOVE ON

Aminosäuren und ihre Verwendung

Aminosäuren kommen in zwei spiegelbildlichen Formen vor, die als D- und L-Enantiomere bezeichnet werden. D-Aminosäuren weisen im Vergleich zu den L-Varianten charakteristische Geschmackseigenschaften auf. Das spezifische Gleichgewicht von D- und L-Aminosäuren in Lebensmitteln trägt zur Gesamtkomplexität des Geschmacks bei.

Das Verhältnis von D- zu L-Aminosäuren in Lebensmitteln ist zudem nützlich für die Beurteilung von Verarbeitungstechniken und der Authentizität von Produkten, insbesondere bei fermentierten oder gereiften Lebensmitteln.

Die genaue Trennung und Messung von D- und L-Aminosäuren ist daher in der Lebensmittelwissenschaft und in klinischen Anwendungen von zunehmender Bedeutung. Herkömmliche Analysemethoden wie Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS) und mehrdimensionale HPLC haben jedoch ihre Grenzen. Die LC-MS kann beispielsweise durch die Komplexität der Probenmatrix beeinträchtigt werden, während multidimensionale Systeme zeitaufwendig und kompliziert in der Handhabung sein können. Daher besteht offensichtlich ein Bedarf an schnellen, unkomplizierten und zuverlässigen Analysemethoden für die Quantifizierung von D-/L-Aminosäuren.

Im Rahmen einer Studie von Natsuki Iwata wurde die Methode einer Derivatisierungsreaktion von o-Phthalsäurealdehyd (OPA) mit dem chiralen Thiol N-Isobutyryl-

L-Cystein (NIBC) untersucht, gefolgt von einer Analyse mittels Flüssigchromatographie.

Führt bessere Technologie zu besseren Methoden?

Natsuki Iwata war sich der bedeutenden Entwicklungen in der Flüssigchromatographie in den letzten Jahren bewusst und kam zu dem Schluss, dass modernste UHPLC-Geräte (Ultra-HPLC) eine vollautomatische Derivatisierung und hocheffiziente Trennung von Verbindungen ermöglichen sollten. Genau das wollte sie untersuchen.

Als Proben dienen zwei Biersorten (Bier A und B), Sake, Rotwein und Weißwein. Bier A, Bier B, Rotwein und Weißwein wurden mit 10 mmol/l Salzsäure zehnfach (Sake zwanzigfach) verdünnt und anschließend durch 0,2-µm-PTFE-Membranfilter geleitet. →

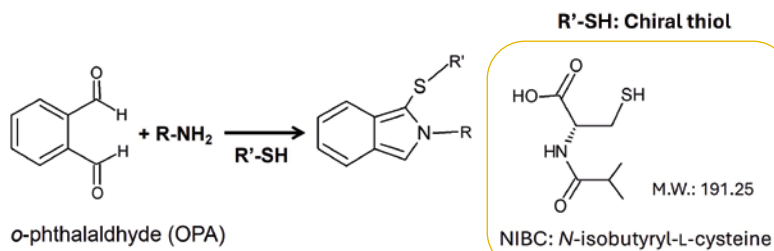


Abbildung 1: OPA-Fluoreszenzderivatisierung



OPA-Reagenz

1 0,3 ml Ethanol zu 10 mg *o*-Phthalsäurealdehyd hinzugeben und vollständig auflösen. Anschließend 0,7 ml 0,1 mol/l Boratpuffer (pH 9,1) und 4 ml ultrareines Wasser hinzugeben.

NIBC-Lösung

2 10 mg *N*-Isobutyryl-L-Cystein in 10 ml 0,1 mol/l Boratpuffer (pH 9,1) geben.

OPA-/NIBC-Lösung

3 Gleiche Menge OPA-Reagenz und NIBC-Lösung mischen.

Tabelle 1: Vorbereitung des Derivatisierungsreagenzes

Auto-mobile phase blending

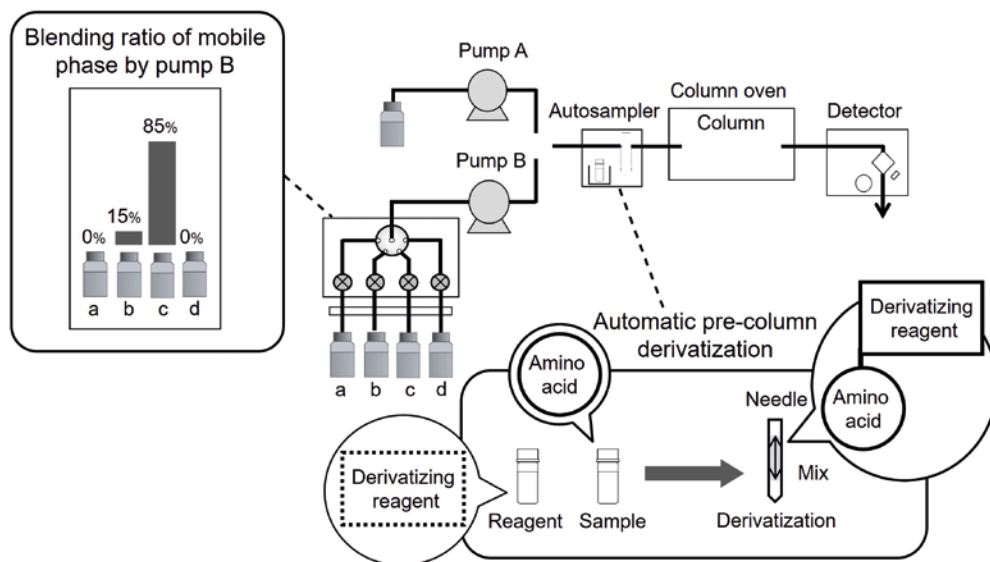


Abbildung 2: Flussdiagramm der automatisierten HPLC-Konfiguration

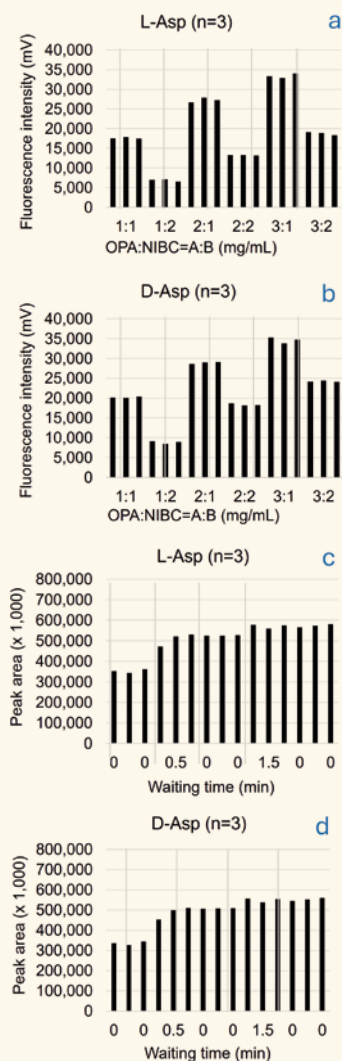
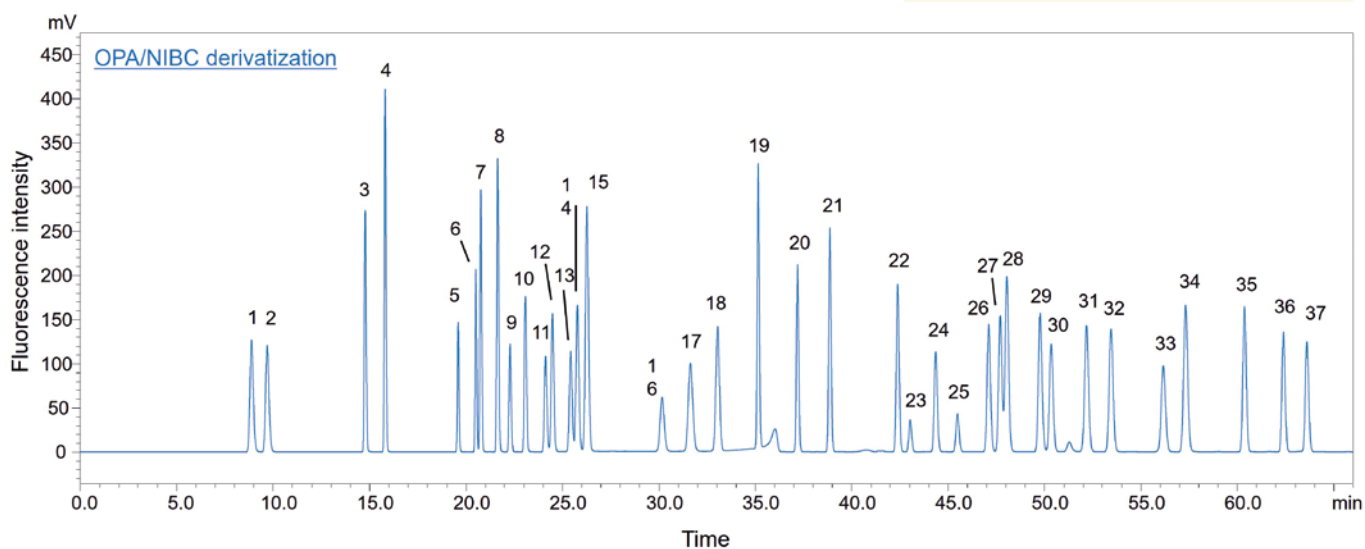
Abbildung 3: OPA-Optimierung:
NIBC-Verhältnis und Reaktionszeit

Abbildung 4: Chromatogramme einer Standardlösung von D-/L-Aminosäuren (jeweils 5 µmol/l)

Sorgfältige Vorbereitung ist entscheidend

Die Fluoreszenzderivatisierung der Diastereomere erfolgte durch Reaktion mit OPA unter NIBC-Bedingungen. Zur Bestimmung von 37 D-/L-Aminosäuren wurde ein handelsübliches UHPLC-Gerät (Shimadzu) mit Fluoreszenzdetektor verwendet (Abbildung 2). Die Hauptkomponentenanalyse (PCA) wurde mit eMSTAT – der Easy Mass Spectrometric Statistical Solution von Shimadzu – durchgeführt. Die analytischen Bedingungen sind in Tabelle 2 dargestellt. Tabelle 1 und 3 enthalten detaillierte Angaben zur Vorbereitung der Reagenzien und zum Derivatisierungsverfahren des Autosamplers.

Die optimale Kombination aus der Konzentration des OPA-Reagenzes und der NIBC-Lösung wurde unter Verwendung einer Standardlösung aus D-/L-Aminosäuren (jeweils 1 µmol/l) untersucht. Daher wurde die Kombination von 2 mg/ml für OPA und 1 mg/ml für NIBC als optimale Konzentration bestimmt (Abbildung 3a und 3b).

Um die Derivatisierungsreaktion zu begünstigen und eine gute Wiederholgenauigkeit zu erzielen, wurde eine feste Wartezeit nach dem Mischen der OPA-/NIBC-Lösung und der Probe in der Injektionsnadel des Autosamplers in das Vorbehandlungsprogramm aufgenommen. Im Vorfeld wurden fünf verschiedene Wartezeiten geprüft. Da die Peakfläche nach 1,5 Minuten und mehr konstant war, wurde die Wartezeit auf 1,5 Minuten festgelegt (Abbildung 3c und 3d).

Bewährungsprobe für die Methode: Analyse einer Standardlösung von 37 D-/L-Aminosäuren

Bei einer zuvor beschriebenen Methode mit zwei Wechselbedingungen betrug die Analysezeit pro Probe 120 Minuten.[8] Dabei wurden zwei chirale Thiole, N-Acetyl-L-Cystein (NAC) und NIBC, unabhängig voneinander für die Reaktionen verwendet. Ihre Produkte mit Aminosäuren wurden getrennt und die Ergebnisse beider Chromatogramme kombiniert, wobei die Gesamtanalysezeit jeweils 60 Minuten betrug.

Natsuki Iwata entschied sich jedoch, für die Reaktion ausschließlich NIBC zu verwenden. Durch Erhöhung des Methanolanteils in der mobilen Phase, Einstellung der Säulentemperatur auf 20 °C und Trennung auf einer einzigen Säule konnten alle 37 Diastereomere der D- und L-Aminosäuren in einer einzigen Analyse innerhalb von nur 66 Minuten getrennt werden (Abbildung 4), wodurch sich die Gesamtanalysezeit fast um die Hälfte verkürzte. Eine Übersicht über die getrennten Aminosäuren ist in Tabelle 4 dargestellt. Tabelle 5 enthält eine Beschreibung der Abkürzungen für Aminosäuren. →

System	Nexera™ X3
Säule	CERI L-column3 C18 (150 mm × 2,1 mm I.D., 2,0 µm) mit Vorsäulenfilter
Durchflussrate	0,22 ml/min
Mobile Phase	[Pumpe A] 10 mmol/l (Natrium-)Phosphatpuffer (pH 6,9) [Pumpe B] B) Acetonitril, C) Methanol B/C = 15:85 unter Verwendung der Mischfunktion für mobile Phasen
Zeitprogramm	Gradientenelution
Säulentemperatur	20 °C
Injektionsvolumen	1 µl
Nachweis	FL Ex: 338 nm, Em: 455 nm

▲ Tabelle 2:
Analyse-
bedingungen

1	OPA-/NIBC-Lösung 2 µl
2	Probe 1 µl
3	Mischen
4	1,5 Minuten warten
5	Injektion

◀ Tabelle 3:
Automatische
Vorsäulen-
derivatisierung

1	L-Asp	20	L-Tyr
2	D-Asp	21	D-Tyr
3	L-Glu	22	L-Val
4	D-Glu	23	L-(Cys) ₂
5	L-Asn	24	L-Met
6	D-Asn	25	D-(Cys) ₂
7	L-Ser	26	L-Trp
8	D-Ser	27	D-Met
9	L-Gln	28	D-Val
10	D-Gln	29	L-Ile
11	L-His	30	L-Phe
12	L-Thr	31	D-Trp
13	D-His	32	D-Phe
14	D-Thr	33	L-Leu
15	Gly	34	D-Ile
16	L-Arg	35	D-Leu
17	D-Arg	36	L-Lys
18	L-Ala	37	D-Lys
19	D-Ala		

Tabelle 4: Zielverbindungen

Asp	Asparaginsäure
Glu	Glutaminsäure
Asn	Asparagin
Ser	Serin
Gln	Glutamin
His	Histidin
Thr	Threonin
Gly	Glycin
Arg	Arginin
Ala	Alanin
Tyr	Tyrosin
Val	Valin
(Cys) ₂	Cystin
Met	Methionin
Trp	Tryptophan
Ile	Isoleucin
Phe	Phenylalanin
Leu	Leucin
Lys	Lysin

Tabelle 5: Erläuterung
der Abkürzungen

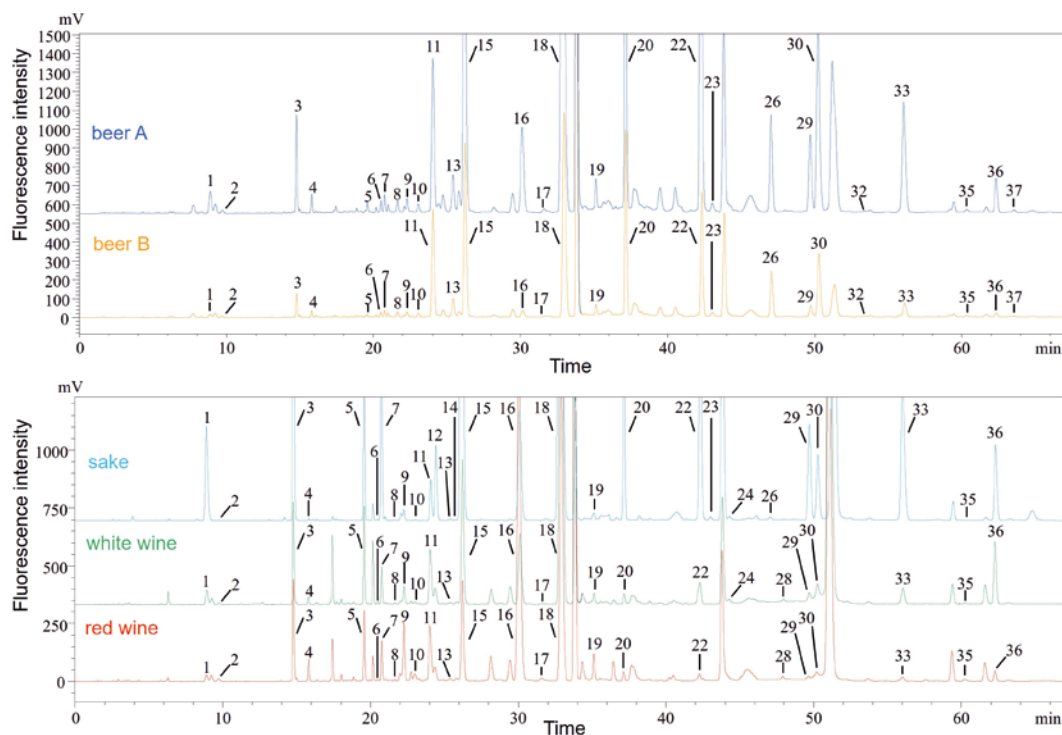


Abbildung 5: Chromatogramme von OPA-/NIBC-derivatisierten Diastereomeren in alkoholischen Getränken



Validierung der Methode

Die relativen Standardabweichungen (%RSD, $n = 6$) der Peakflächen für eine Standardmischung aus D-/L-Aminosäuren (jeweils $0,1 \mu\text{mol/l}$) betrugen maximal $1,6 \%$, was auf eine hervorragende Wiederholgenauigkeit hinweist. Diese starke Beständigkeit wurde durch die automatische Vorsäulenderivatisierung erreicht, wodurch eine konstante Derivatisierungszeit gewährleistet wurde. Die Kalibrierungskurven für alle 37 D-/L-Aminosäuren zeigten eine gute Linearität mit Bestimmungskoeffizienten (r^2) von $0,999$ oder höher. Für die Rückgewinnungsprüfung wurde Bier B ausgewählt und mit einer Standardlösung versetzt, die 31 D-/L-Aminosäuren enthielt. Die Endkonzentration wurde für die meisten Aminosäuren auf $1 \mu\text{mol/l}$ festgelegt. Sechs Aminosäuren wurden stattdessen auf eine Endkonzentration von jeweils $10 \mu\text{mol/l}$ eingestellt. Die sechs Proben wurden gleichzeitig gemäß dem festgelegten Protokoll vorbehandelt. Die Rückgewinnungsraten lagen zwischen $84,9 \%$ und $108,6 \%$ mit %RSD-Werten zwischen $0,8 \%$ und $9,5 \%$, was die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Methode belegt.

Anwendung der Methode auf alkoholische Getränke

Wie in Abbildung 5 dargestellt, wurden in fünf Proben 25 bis 28 Aminosäuren getrennt und nachgewiesen. Das Gesamtverhältnis von D-Aminosäuren zu D-/L-Aminosäuren (%D) lag in allen Proben bei höchstens 6% . Die Ergebnisse der Bestimmung der D-/L-Häufigkeitsverhältnisse spezifischer Aminosäuren lagen nahe an denen früherer Studien, in denen HPLC [9] und GC-MS [10] zur Analyse verschiedener realer Proben verwendet wurden.

Es wurde eine PCA unter Verwendung des Gehalts jeder Verbindung ($n = 4$) in Getränken durchgeführt (Abbildung 6). Als Ergebnis der PCA wurden Bier A und Bier B sowie Rot- und Weißweine nahe beieinander im Diagramm dargestellt. Außerdem wurde festgestellt, dass Sake andere Eigenschaften als diese Getränke aufwies. Das Diagramm zeigte, dass die beiden Biersorten sowie die Rot- und Weißweine viele D-Isomere enthielten, während der Sake reich an L-Isomeren war. Insbesondere L-Trp, D-His und D-Lys trugen erheblich zu den beiden Biersorten bei, D-Val zu den Rot- und Weißweinen und L-Thr zum Sake. Dies deutete darauf hin, dass die erste Hauptkomponente (PC1) Unterschiede in den Getränketypen aufwies, während die zweite Hauptkomponente (PC2) Unterschiede in den Isomeren offenbarte.





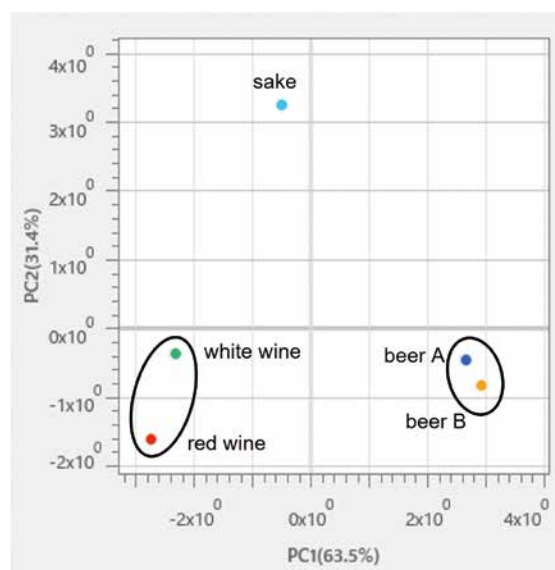
Der Weg zu besseren Ergebnissen

Es wurde eine neue Methode zur gleichzeitigen Trennung von 37 OPA-/NIBC-derivatisierten D- und L-Aminosäuren unter Verwendung eines einfachen UHPLC-Systems entwickelt. Mit dieser Methode lassen sich durch eine einzige Analyse mit automatisierter Probenhandhabung und optimierten Daten in etwa der Hälfte der Zeit, die bei herkömmlichen Techniken erforderlich ist, Verarbeitungsergebnisse erzielen.

Darüber hinaus birgt dieses Verfahren ein großes Potenzial für die Anwendung bei der Profilierung alkoholischer Getränke und damit für einen breiten Einsatz in der gesamten Lebensmittel- und Getränkeindustrie.

Steigende Verbrauchererwartungen und strengere Vorschriften können nun durch eine hochpräzise, zuverlässige und effizientere Methode zur Analyse von Aminosäuren erfüllt werden, die die Verarbeitungszeit verkürzt und die Qualitätskontrolle sowie die Profilerstellung in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie verbessert. Möglich ist dies dank technologischer Fortschritte und der unermüdlichen Tatkraft von Fachleuten wie Natsuki Iwata von Shimadzu.

(a) Score Plot



(b) Loading Plot

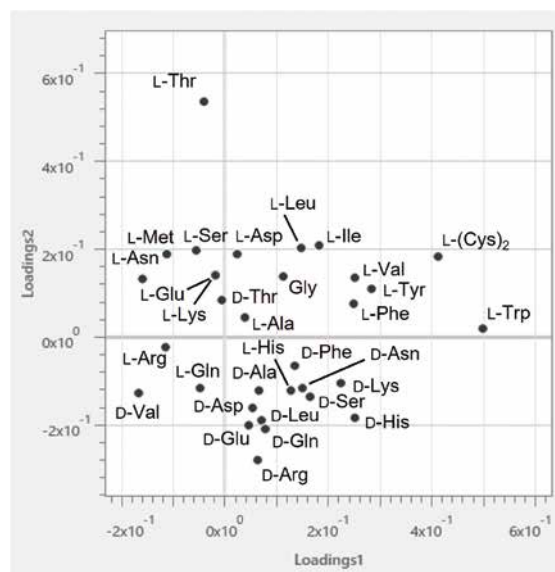
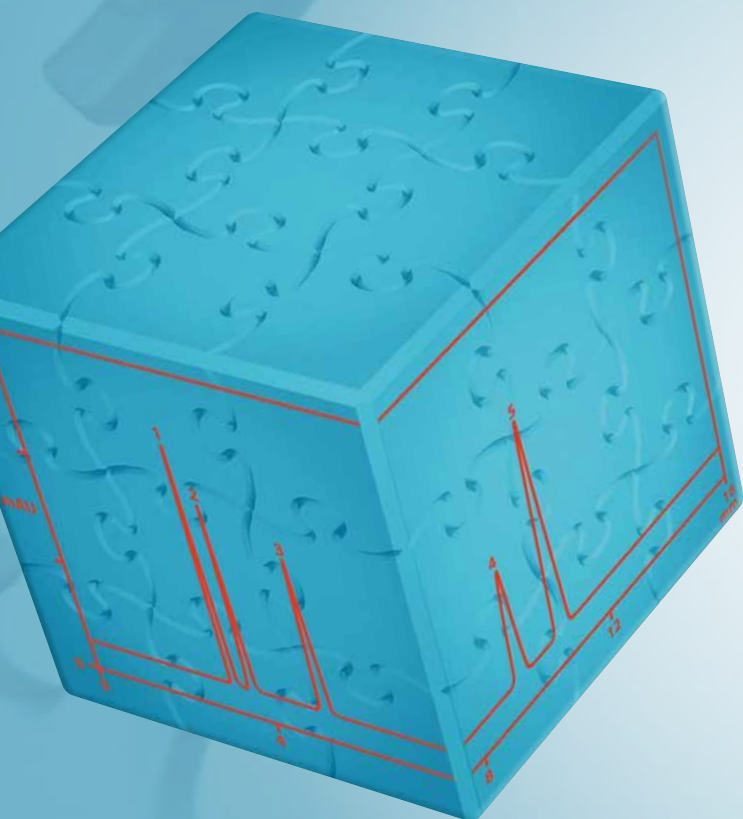


Abbildung 6: Ergebnisse der PCA (n = 4)

Hinweis

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





Von Tausenden Puzzleteilen zu einem klaren Bild

Erfolgreiche Methodenentwicklung für die Analyse komplexer Proben

Dr. Martin Meyer, Shimadzu Europa GmbH

Die moderne Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) ist das Mittel der Wahl, um komplexe Proben zu analysieren. Ihre Anwendungsgebiete sind äußerst vielfältig: Sie wird eingesetzt um die Zusammensetzung von Lebensmitteln zu bestimmen, unerwünschte Begleitstoffe in Arzneimitteln aufzuspüren oder selbst geringste Schadstoffspuren im Trinkwasser zu detektieren. Für jede neue Fragestellung muss jedoch eine passgenaue Trennmethode entwickelt werden – eine Aufgabe, die einem vierteiligen Puzzle gleicht. Anfangs scheinen die Möglichkeiten schier grenzenlos, doch systematisches Vorgehen führt Schritt für Schritt zum vollständigen Bild.

Strukturiert schneller zum Ziel

Wer schon einmal ein anspruchsvolles Puzzle gelegt hat, weiß: Nur mit einem Plan kommt man voran. Gleiches gilt auch für die Entwicklung einer Trennmethode. So wie man bei einem Puzzle zunächst die Teile mit den deutlichsten Unterschieden – Ecken, Randteile, farblich markante Teile – auswählt, steckt man zunächst die Rahmenbedingungen ab und prüft, welche Parameter überhaupt infrage kommen. Grundlage ist ein dreistufiges Vorgehensmodell: Screening, Datenauswertung, Optimierung.

Systematisches Screening: Säule, mobile Phase, Lösungsmittel

Die Puzzleteile sichten und vorsortieren: Es ist sinnvoll, zunächst über ein grobes Screening eine Vorauswahl zu treffen, ehe man sich in Details verliert. Ein zentraler Punkt ist die Säule, die bereits an die Eigenschaften der zu analysierenden Verbindung angepasst werden sollte.

C18-Säulen bieten sich oft zum Start an, da sie sich für unpolare bis mittelpolare organische Verbindungen eignen und damit einen großen Teil der Substanzen abdecken.



Sehr polare Verbindungen hingegen werden am besten auf polaren Säulen wie Amino- oder Silica-Säulen getrennt. Eine interessante Alternative stellt die HILIC-Methode (Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography) dar, die sich speziell für stark polare Verbindungen eignet.

Eine gute Starthilfe ist die Shim-pack G Serie von Shimadzu: Ihre Säulenreihe umfasst 15 verschiedene stationäre Phasen und deckt damit eine große Bandbreite von Anwendungen ab. Diese Vielfalt erleichtert die Anpassung der Säulenauswahl an die spezifischen Anforderungen der Probe.

Neben der Säule spielt auch die Wahl der mobilen Phase eine entscheidende Rolle. Die Zusammensetzung der mobilen Phase beeinflusst nicht nur die Retention, sondern auch die Peakform und die Reproduzierbarkeit der Methode. Zusätze wie Säuren und Basen können die Trennleistung signifikant verbessern, während gepufferte Lösungen für eine stabile pH-Umgebung sorgen. Der pH-Wert ist besonders bei ionisierbaren Verbindungen von großer Bedeutung. Für maximale Flexibilität sorgen Säulen mit hoher pH-Resistenz wie die Shim-pack Scepter Säulen, da diese in einem pH-Bereich von 1 bis 12 eingesetzt werden können. Shimadzu bietet auch verschiedene Method Development Column Kits an, die eine Säulenauswahl für die Methodenentwicklung besonders einfach machen.

Ein weiterer wichtiger Faktor ist das passende Lösungsmittel. Hier ermöglicht Acetonitril oft schnellere Methoden und schmalere Peaks, während Methanol umweltfreundlicher ist.

Das Screening sollte entweder isokratisch, also bei gleichen Mischungsverhältnissen, oder mit einem einfachen linearen Gradienten, der von überwiegend wässriger zu überwiegend organischer mobiler Phase übergeht, stattfinden. Bei einer HILIC-Methode wäre dieses Verhältnis umgekehrt (Abbildung 1). →

The screenshot displays the LabSolutions MD software interface. On the left, a sidebar contains icons for 'New', 'Open', 'Save', 'Save As', and 'Switch Settings'. The main area is divided into two sections: 'Mobile Phase A' and 'Mobile Phase B'.

Mobile Phase A: The dropdown menu is set to 'Aqueous_pH-below-7_20mlv'. Below it, a list of components is shown: Water, 20 mM H3PO4, and 20 mM Na2H3PO4. A table lists various pH levels and their corresponding A, B, C, and D percentages.

Nick Name	pH	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	Custom f
pH 3.01	3.01	50.0	30.0	20.0	0.0	
pH 5.67	5.67	50.0	25.0	25.0	0.0	
pH 6.5	6.5	50.0	20.0	30.0	0.0	
Water	7	100.0	0.0	0.0	0.0	

Mobile Phase B: The dropdown menu is set to 'Acetonitrile-Methanol'. Below it, a list of components is shown: Acetonitrile and Methanol. A table lists various mixtures and their corresponding A, B, C, and D percentages.

Nick Name	pH	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	Custom f
Acetonitrile		100.0	0.0	0.0	0.0	
Methanol		0.0	100.0	0.0	0.0	
50-50 ACN-MetOH		50.0	50.0	0.0	0.0	

On the right, a column selection panel shows a list of columns with checkboxes: Scepter C18-120, Shim-pack GIS..., Shim-pack Velo..., Shim-pack Velo..., Shim-pack GIST..., and GIS-HP C18 3µm. A schematic diagram of the chromatography system is also visible, showing the flow from the mobile phase reservoirs through the columns.

◀ Abbildung 1:
Auswahl von mobilen
Phasen und Säulen in
LabSolutions MD

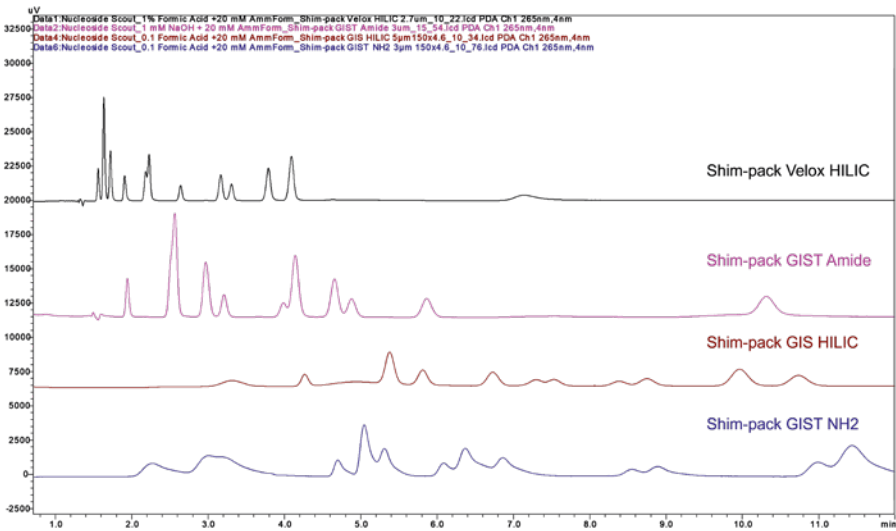


Abbildung 2: Vergleich der besten Chromatogramme auf den jeweiligen Säulen für das Screening einer HILIC-Methode

Method Development Tools: Unterstützung durch moderne Software

Mitspieler aktivieren: Um Zeit und Ressourcen zu sparen, kann man sich Unterstützung holen. Hier kommt LabSolutions MD ins Spiel. Die Softwarelösung speziell für das Method Development automatisiert den Prozess und vereinfacht ihn erheblich. Mithilfe der Software können in einfachen Schritten verschiedene Säulen und mobile Phasen kombiniert sowie Methodenparameter angepasst werden. Anschließend wird automatisch ein Batch generiert, das direkt vermessen werden kann (Abbildung 2).

Im Zusammenspiel mit einem Method Scouting System wird die Flexibilität weiter erhöht. Bis zu acht Lösungsmittel und zwölf Säulen können gleichzeitig verwendet werden. So lässt sich eine Vielzahl von Kombinationen testen, ohne die Hardware manuell umzurüsten. Das spart nicht nur Zeit, sondern schafft Struktur und ermöglicht eine systematische und reproduzierbare Herangehensweise.

Datenanalyse: Systematische Auswertung der Screening-Ergebnisse

Den Rahmen legen: Die im Screening gewonnenen Daten sind der Schlüssel, um die besten Trennbedingungen zu identifizieren. Zur effizienten Auswertung der vielen Messungen bietet das Method Development System ein nutzerfreundliches Interface, das sich ideal für die Analyse solcher Screening-Daten eignet.

Response			
Minimale Auflösung	Peak-Anzahl	Separierte Peak-Anzahl	Bewertungs-wert
0,333	12	5	346,938
0,282	12	5	324,437
0,318	10	5	274,349
0,3	10	5	266,437
0,232	9	5	242,192
0,291	8	5	208,444
0,141	8	5	208,195

Tabelle 1: Kriterien zur Bewertung der Messungen

Die Software bewertet die chromatographischen Ergebnisse nach mehreren Kriterien: Im Fokus stehen dabei die Auflösung zwischen den Peaks, die Anzahl der getrennten Peaks sowie die Gesamtzahl der erkannten Peaks. Besonders hilfreich hierbei: der Summenparameter „Evaluation Value“. Er multipliziert die Anzahl der getrennten Peaks mit der Auflösung. So lassen sich die besten Trennbedingungen auf einen Blick erkennen, ohne dass jedes Chromatogramm einzeln geprüft werden muss (Tabelle 1).

Optimierung: Von der Vorauswahl zum optimalen Gradienten

Nachdem der Rahmen des Puzzles steht, werden Motivgruppen gebildet: Die im Screening gewonnenen Daten bilden die Grundlage für den nächsten Schritt – die Optimierung der Methode. Dabei erfolgt eine gezielte Vorauswahl von Säule und mobilen Phasen. Dies reduziert die Anzahl der Variablen und ermöglicht eine fokussierte Verfeinerung der Methode.

Jetzt werden Parameter wie Temperatur, Fließgeschwindigkeit, Injektionsvolumen und Gradientenbedingungen systematisch variiert. Durch die damit verbundenen Verschiebungen der Retentionszeiten sammelt die Software Daten, mit denen sie ein präzises Modell der Trennung erstellt. Damit dieses Modell erfolgreich ist, muss die Software verstehen, welche Signale zu den jeweiligen Komponenten gehören. Dafür verfügt LabSolutions MD über eine Vielzahl von Zuordnungskriterien, die eine Modellerstellung unterstützen. So kann vorab simuliert

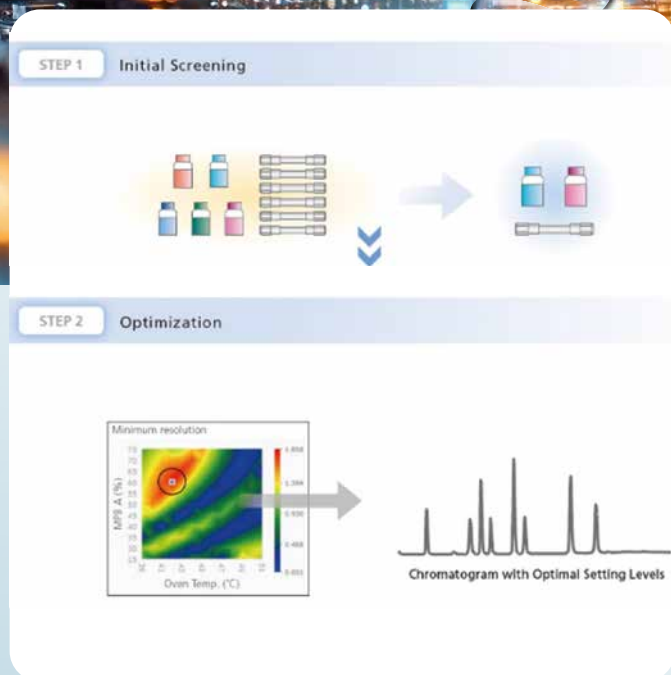


Abbildung 3: Ablauf der Schritte zur Methodenentwicklung

werden, wie sich Methodenänderungen auswirken, ohne jede Variante experimentell testen zu müssen (Abbildung 3).

Nun geht es darum, die letzten fehlenden Teile exakt passend einzusetzen: Indem Parameter gegenübergestellt werden, können ideale Trenneigenschaften identifiziert werden. Die Software bietet hier eine Vielzahl von Grafiken und Interface-Unterstützungen (Abbildung 4). →

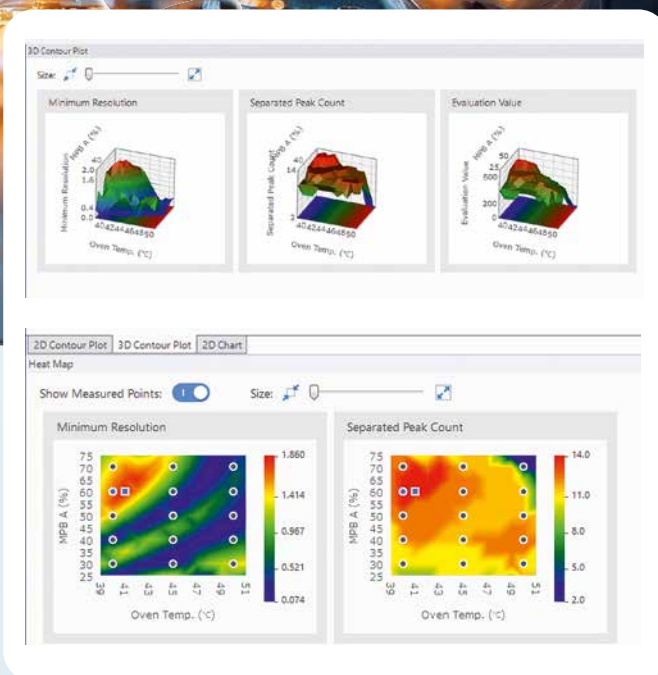
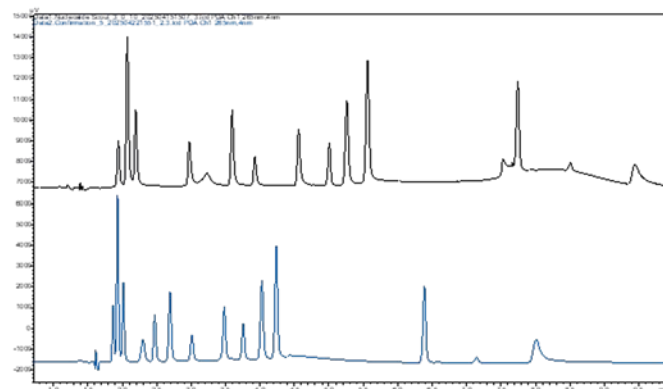
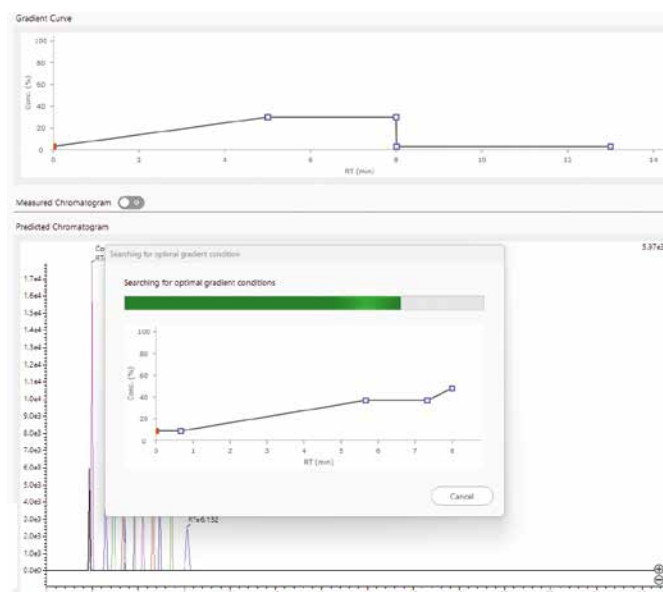


Abbildung 4: Darstellungsformen zur Datenanalyse in LabSolutions MD



▲ Abbildung 6: Vergleich zwischen dem Chromatogramm, das nach der Optimierungsphase entstanden ist (oben), und der durch die Software verbesserten Methode (unten) einer HILIC-Methode

◀ Abbildung 5: Automatisierte Gradientenoptimierung

Darüber hinaus kann ein optimierter Gradient berechnet werden, bei dem beispielsweise die schnellstmögliche Trennung oder die bestmögliche Auflösung entscheidend ist, je nach Anforderung der Analyse. Dieser Schritt spart nicht nur Zeit, sondern sorgt auch für höchste Effizienz der Methode (Abbildung 5).

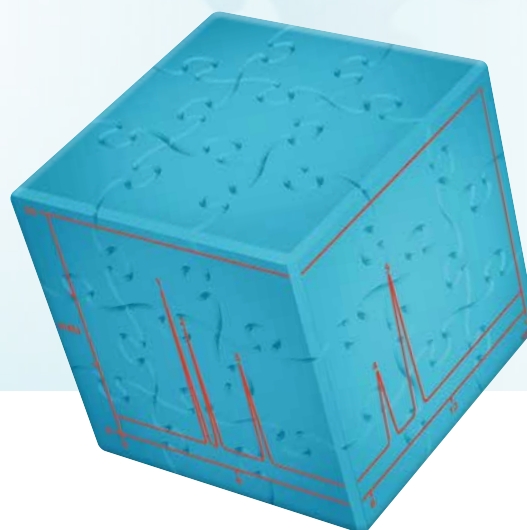
Sobald der optimale Gradient berechnet wurde, führt die Software automatische Bestätigungsmessungen durch, um die Vorhersagen des Modells zu überprüfen. Sollten die Ergebnisse noch nicht den Erwartungen entsprechen, passt die Software die Bedingungen weiter an und wiederholt die Messungen (Abbildung 6).

Die Kombination aus modellbasierter Optimierung und automatisierter Kontrolle sorgt dafür, dass die entwickelte Methode nicht nur präzise und reproduzierbar ist, sondern auch den spezifischen Anforderungen der Analyse passgenau entspricht. Dieser Ansatz ist besonders wertvoll bei der Trennung komplexer Proben, da er eine hohe Flexibilität und Effizienz bietet.

Die Auswahl der richtigen Parameter in der Methodentwicklung ähnelt dem Einsetzen der ersten markanten Puzzlestücke: Sind sie gefunden, fügt sich der Rest deutlich leichter. Moderne Software, Systeme und Säulen erleichtern genau diesen Schritt, machen das Screening effizient und die Ergebnisse reproduzierbar. Darauf aufbauend passt die modellbasierte Optimierung die Methode präzise an die jeweilige Fragestellung an. Am Ende greifen alle Teile ineinander und ergeben ein klares Bild: So lassen sich selbst komplexe analytische Herausforderungen zuverlässig meistern. Aufgabe erledigt – Puzzle gelöst.

Hinweis

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



Ultrapurenanalyse von Schwermetallen mit ICP-MS

Sensitive und robuste Abwasseranalytik
zum Schutz unserer Gewässer

Nico Gilles, Shimadzu Deutschland GmbH



Sauberes Wasser ist unsere kostbarste Ressource – unerlässlich für eine intakte Natur, unsere Lebensmittel und unsere Gesundheit. Nur konsequent also, dass bei der Analyse von Abwässern noch genauer hingeschaut wird, besonders wenn es um toxische Stoffe wie Schwermetalle geht. Mit sinkenden Grenzwerten steigen umgekehrt die Anforderungen an Prüflabore. Sensitivere Messmethoden sind hier der Schlüssel zum Erfolg. Um Arsen, Blei, Cadmium, Quecksilber und Co. auch in kleinsten Spuren nachweisen zu können, bietet die ICP-MS-Messtechnik hervorragende Möglichkeiten.

Deutsche Abwasserverordnung: Hohe Messlatte für niedrige Grenzwerte

Die deutsche Abwasserverordnung (AbwV) dient dem Zweck, die Qualität natürlicher Gewässer zu erhalten und eine nachhaltige Wasserwirtschaft zu fördern. Sie legt spezifische Einleitgrenzwerte fest, die je nach Gewässerart (z. B. Oberflächen-, Küstengewässer) und Abwasserart

(z. B. kommunales oder industrielles Abwasser) variieren. Die Einhaltung dieser Grenzwerte ist entscheidend, um Gewässer vor schädlichen Stoffen wie Schwermetallen, organischen Verbindungen und Nährstoffen zu schützen.

Vor der Einleitung muss Abwasser mechanisch, biologisch und gegebenenfalls chemisch behandelt werden. Hier kommt den kommunalen Kläranlagen eine zentrale Rolle zu, da sie für die Abwässer aus privaten Haushalten verantwortlich sind. Zudem bestehen umfangreiche Überwachungs- und Dokumentationspflichten: Betreiber müssen regelmäßige Messungen der Schadstoffkonzentrationen durchführen, die Ergebnisse dokumentieren und bei Bedarf Behörden vorlegen. So lassen sich nicht nur Grenzwerte überprüfen, sondern auch Störungen im Betrieb frühzeitig erkennen und beheben. Für industrielles Abwasser gelten oft strengere Anforderungen, da es häufig höhere Schadstoffkonzentrationen enthält. Dies stellt sicher, dass auch dort die festgelegten Grenzwerte eingehalten werden.



Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines ICP-MS-Messsystems vom Plasma bis zum Linsensystem

Abwasseranalytik – richtig und wichtig

Die chemische Analyse von Abwasser ist unumgänglich, um die Einhaltung gesetzlicher Vorschriften zu gewährleisten und die Auswirkungen von Schadstoffen auf Ökosysteme und die menschliche Gesundheit zu minimieren. Nach Angaben des Umweltbundesamtes (UBA) werden in Deutschland jährlich etwa 3,7 Milliarden Kubikmeter Abwasser in Kläranlagen behandelt. Mithilfe der chemischen Analytik können dabei gefährliche Substanzen im Abwasser identifiziert werden. Dazu gehören Schwermetalle wie Blei, Quecksilber und Cadmium, aber auch organische Schadstoffe wie Pestizide und pharmazeutische Rückstände sowie Nährstoffe wie gelöste Stickstoff- und Phosphorverbindungen. Die gewonnenen Daten zu den Konzentrationen von Schadstoffen helfen, potenzielle Risiken für die Umwelt, unser Trinkwasser und unsere Gesundheit zu erkennen und geeignete Maßnahmen zu ergreifen. Angesichts der Herausforderungen durch Umweltverschmutzung und den Klimawandel ist die Rolle der chemischen Analytik in der Abwasserbehandlung und -überwachung wichtiger denn je, um unsere zentrale Lebensressource nachhaltig zu schützen.

Die Qual der Wahl in der Elementanalytik

Seit Jahrzehnten sind die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und die induktiv plasmagekoppelte Atomemissionsspektroskopie (ICP-OES) fest etabliert in der Element- bzw. Schwermetallanalytik. Ihre Vorteile – hohe Matrixtoleranz, ausreichende Sensitivität und einfache Handhabung – stehen nach wie vor im Fokus der anzuwendenden Messtechnik. Nun ergibt sich mit der Etablierung der induktiv plasmagekoppelten Massenspektrometrie (ICP-MS) wie z. B. mit dem ICPMS 2040/2050 auch für die Abwasseranalytik ein neuer Weg, der für den Großteil der in der Abwasserverordnung gelisteten Schwermetalle als Messverfahren zulässig ist. Längst überholt ist das Vorurteil, die ICP-MS sei nur für Trinkwasser und „saubere“ Proben geeignet. Aufgrund ihrer sehr hohen Sensitivität in Verbindung mit einer immer weiter verbesserten Matrixtoleranz findet diese Messtechnik in vielen weiteren Bereichen Anwendung. →



Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenfilters und eines nachgeschalteten Multielektronenvervielfachers als Detektor

Rund **3,7** Milliarden Kubikmeter Abwasser werden jährlich in Deutschlands Kläranlagen behandelt.



Induktiv plasmagekoppelte Massenspektrometrie

Die ICP-MS ist eine hochentwickelte analytische Technik zur präzisen Bestimmung von Elementkonzentrationen in verschiedenen Proben. Ihr Hauptvorteil: die Fähigkeit, sehr niedrige Konzentrationen im Bereich von wenigen ppb (parts per billion) oder sogar ppt (parts per trillion) zu detektieren.

Was kann ICP-MS besser als andere Verfahren?

Das ICP-MS-Messverfahren bietet gegenüber herkömmlichen Messtechniken erhebliche Vorteile. Es erlaubt die gleichzeitige Analyse einer Vielzahl von Elementen, was die Effizienz erhöht. Dank der Möglichkeit, über 70 verschiedene Elemente in einer einzigen Probe zu detektieren, können komplexe Abwasserproben umfassend charakterisiert werden. Dies ist ein zentraler Punkt, da Abwasser häufig zahlreiche verschiedene Schadstoffe enthält, die gleichzeitig überwacht werden müssen.

Auch die Schnelligkeit der Methode ist bemerkenswert: Ergebnisse liegen in relativ kurzer Zeit vor – ein Muss für die zeitnahe Überwachung von Abwasserqualitätsparametern, insbesondere bei industriellen Anwendungen, die schnelle Entscheidungen verlangen.

Darüber hinaus zeigt die ICP-MS geringere Matrixeffekte im Vergleich zu anderen Verfahren wie der ICP-OES. Dies führt zu genaueren und reproduzierbaren Ergebnissen, was bei der Analyse von Abwasserproben mit häufig komplexen chemischen Matrices von großer Bedeutung ist.

Analytik gemäß DIN EN ISO 17294-2

Die Abwasserverordnung erlaubt für die Analyse von Schwermetallen mit Ausnahme von Titan und Quecksilber die ICP-MS gemäß der DIN EN ISO 17294 als zulässiges Messverfahren. Hierbei wird vor der Messung mittels ICP-MS bei fast allen zu messenden Elementen ein vorheriger Säureaufschluss der Probe gemäß DIN 15587-2 gefordert. Dies ist nötig, um trübe oder partikelhaltige Proben gegebenenfalls einheitlich für die Messung vorzubereiten. Wie in Abbildung 3 gezeigt, können so aus teilweise stark trüben Proben messbereite Lösungen hergestellt werden. Ohne diese Vorbereitung würden Schläuche, Kapillaren und Glasware der ICP-MS-Systeme schnell verstopfen oder es könnten Verschleppungen auftreten.



Abbildung 3:
Beispielhafte Abwasserproben vor und nach einem Salpetersäureaufschluss gemäß DIN 15587-2

Hochtoxisches Quecksilber – ein klarer Fall für ICP-MS

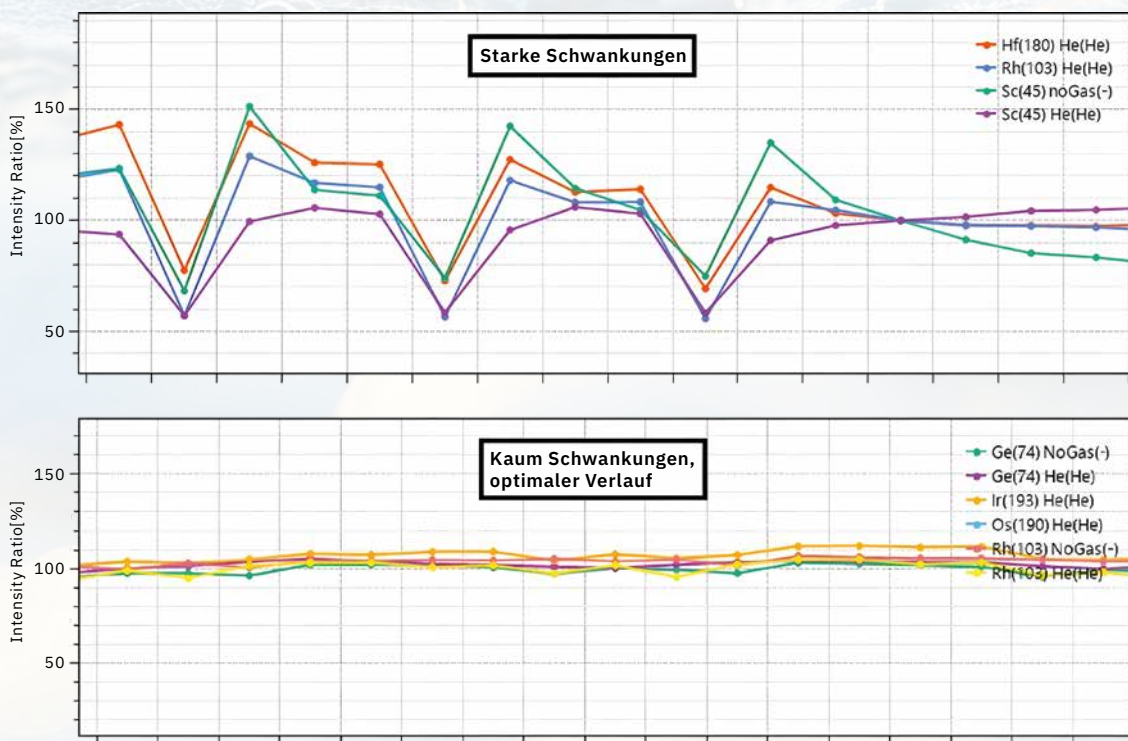
Quecksilber zählt zu den kritischsten Spurenstoffen, weil es extrem toxisch ist und sowohl Mensch als auch Tier stark belasten kann. Es wirkt akut oder chronisch und schädigt vor allem Nervensystem, Nieren und Immunsystem. Besonders gefährdet sind Ungeborene und Kleinkinder, da Quecksilber die Gehirnentwicklung beeinträchtigen und zu langfristigen neurologischen Schäden führen kann.

Wesentlich ist auch die Umweltpersistenz von Quecksilber: Es verbleibt lange in Böden, Gewässern und der Luft und lässt sich nur schwer abbauen – Ökosysteme werden auf lange Sicht kontaminiert. Zudem reichert sich Quecksilber in der Nahrungskette an: Als deren letztes Glied können Raubfische, die sich von kontaminierten Organismen ernähren, erhebliche Konzentrationen aufweisen. Dies stellt eine Gefahr für Menschen dar, die diese Fische verzehren.

Die vielfältigen Verursacher von Quecksilber in der Umwelt – industrielle Emissionen, Bergbau, Abfallverbrennung usw. – machen Monitoring und Regulierung komplex. Dafür sind präzise Analytikmethoden nötig, um Quecksilber in Wasser, im Boden und in biologischen Proben zuverlässig zu quantifizieren. Aufgrund seiner Gefährlichkeit gelten strenge Vorgaben zur Überwachung und Reduktion. In Verordnungen, wie der Ersatzbaustoffverordnung, findet die Quecksilberbestimmung gemäß DIN 17294 bereits Anwendung. Hierfür bietet die ICP-MS als Messtechnik exzellente Voraussetzungen, da sie die nötige Sensitivität mit Robustheit vereint.

Auf den Punkt gebracht

Für den Schutz der Umwelt und die Gewässerqualität wirken zwei Faktoren zusammen: Die deutsche Abwasserverordnung legt klare Grenzwerte für die Einleitung von Abwasser fest und verpflichtet Betreiber von Kläranlagen zur umfassenden Überwachung und Behandlung des Abwassers. Die chemische Analytik ermöglicht – insbesondere durch Methoden wie die ICP-MS – die präzise Identifizierung und Quantifizierung von Schadstoffen, darunter Schwermetalle sowie besonders kritische Elemente wie Quecksilber. Diese Messverfahren sind unerlässlich, um die gesetzlichen Vorgaben einzuhalten und so potenzielle Risiken für die Umwelt und die Gesundheit der Menschen zu minimieren. Deshalb wird die kontinuierliche Anwendung und Optimierung der Analysemethoden auch in Zukunft von zentraler Bedeutung sein.



Hinweis

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



Abbildung 4: Vergleich des optimalen Verlaufs des internen Standards mit einem stark schwankenden Signal aufgrund von hoher Calcium-Belastung einer einzelnen Probe

**JEC**

Paris, Frankreich
10.–12. März 2026

**analytica**

München, Deutschland
24.–27. März 2026

**IFAT**

München, Deutschland
4.–7. Mai 2026

**SETAC**

Maastricht, Niederlande
17.–21. Mai 2026

**ISCC**

Riva del Garda, Italien
17.–22. Mai 2026

**EPRW**

Rotterdam, Niederlande
8.–12. Juni 2026

secrets of science
magazine

Herausgeber**Redaktion****Gestaltung****Auflage****©Copyright**

Kundenzeitschrift der
Shimadzu Europa GmbH,
Duisburg

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

Uta Steeger,
Sonja Medding,
Christopher Brunn
Bartenbach AG
Kaufmannshof 1
D-55120 Mainz
Deutsch: 4.470
Englisch: 3.800

Shimadzu Europa GmbH,
Duisburg, Januar 2026.
Nachdruck, auch auszugs-
weise, nur mit Geneh-
migung der Redaktion.



@ShimadzuEurope

Noch mehr Einblicke

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



Digitale Version
shimadzu-webapp.eu

