

secrets of science

magazine

03 / 2022



Analytik von Lebensmitteln mittels GCMS/MS

Analyse von EtO und 2-CE
in Sesamsamen

Bäume rufen Vögel und Insekten zu Hilfe

VOCs helfen gegen
Pflanzenfresser

Spot an für saubere Energie

Forschung an organischen
Photovoltaik-Materialien



Analytik von Lebensmitteln mittels GCMS/MS
Analyse von EtO und 2-CE in Sesamsamen **Seite 26**



Bäume rufen Vögel und Insekten zu Hilfe
VOCs helfen gegen Pflanzenfresser
Seite 38



Spot an für saubere Energie
Forschung an organischen Photovoltaik-Materialien
Seite 42



Newsletter

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

Jetzt registrieren!



Veranstaltungen

Seite 52

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.

Cyanobakterien: Allgegenwärtige Organismen mit großem Potenzial für die Forschung

Einem der ältesten Mikroorganismen der Erde auf der Spur

04

Quick ... not dirty!

Vereinfachung der Probenaufbereitung für Dioxine und PCBs mit dem GO-EHT System

10

Die Bewältigung der Energiekrise durch maßgefertigte GC-Systeme

Wertvolle Assistenten auf dem Forschungsgebiet der neuen Energien

14

Preisgekrönte Innovation: iMScope QT

Perfektes Zusammenspiel für die bildgebende Massenspektrometrie

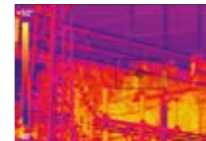
20



Neugewonnene Klarheit bei Biopolymeren

Die neue Nexera XS inert verbessert die Analyse von Biopharmazeutika

21



Sicherheit geht vor: Schnelle Bewertung von Isolieröl in elektrischen Geräten

Optimiertes UHPLC-Verfahren für Abbauprodukte in Isolierflüssigkeit

22



Den Lebensgewohnheiten unserer Vorfahren auf der Spur

Nachweis von Lipiden in antiken Tongefäßen mittels HPLC-MS und GCMS

30



Mehr Zeit für echtes Forschen

Das neue LCMS-9050 Q-TOF: Hohe Massengenauigkeit dank hoher Stabilität und wartungsarme Konstruktion

36



Das IRXross FTIR-Spektrophotometer – die neue Referenz

Gesteigerte Empfindlichkeit, Auflösung und Analysegeschwindigkeit

37



Die Geschichte eines Marktführers

50 Jahre Total-Organic-Carbon-Innovation

46

ON SHOW

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

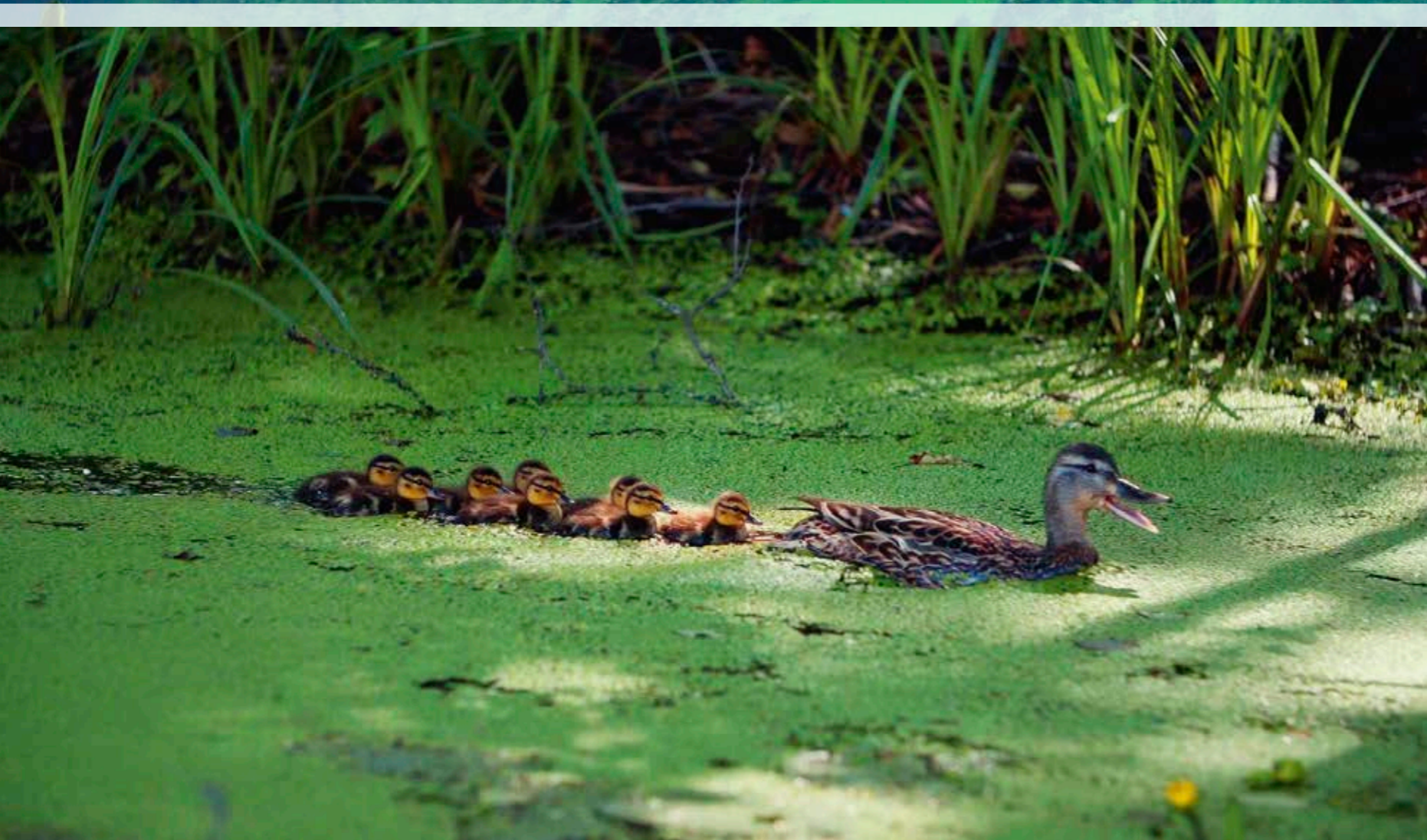
VOICES

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

HANDS-ON

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

Allgegenwärtige Organismen mit großem Potenzial für die Forschung



Chromatographie unerlässlich bei der Untersuchung der sekundären Metaboliten von Cyanobakterien

Dr. Ariel Kamiński, Saravana Selvaraj, Jagiellonian University, Faculty of Biochemistry, Biophysics and Biotechnology, Laboratory of Metabolomics

Michał Adamski, W. Szafer Institute of Botany, Polish Academy of Sciences

Cyanobakterien sind einer der ältesten bekannten Organismen der Erde – 3,5 Milliarden Jahre alt. Sie kommen in nahezu allen Habitaten auf der ganzen Welt vor. Ihre erstaunlich erfolgreiche Anpassung an die unterschiedlichsten Umgebungen verdanken sie einer lang andauernden Evolutionsgeschichte und ihrer Fähigkeit, verschiedene sekundäre Metaboliten zu synthetisieren. Noch behalten diese faszinierenden Mikroorganismen ihre Geheimnisse für sich, doch im Labor für Metabolomik der Jagiellonen-Universität in Krakau sind wir ihnen auf der Spur. →

Cyanobakterien oder die unwillkommenen Nebenwirkungen menschlicher Zivilisation

Vor allem im Sommer und Herbst, wenn die Menschen Erholung am Wasser suchen, wächst in Süßwasser massenhaft Phytoplankton, auch als Blaualgen bekannt, und beeinträchtigt Lebewesen im Wasser. Dieses Phänomen tritt rund um den Globus immer häufiger auf und hängt direkt mit den Aktivitäten des Menschen zusammen. Aus Landwirtschaft, Industrie und städtischen Ballungsräumen gelangen immer mehr Verbindungen ins Wasser, unter anderem Stickstoff, Phosphor und organische Biomasse. Eine solche nährstoffreiche Umgebung löst das Wachstum von autotrophen Mikroorganismen wie Cyanobakterien aus, die zu dem Zeitpunkt häufig der dominante Organismus im Phytoplankton sind.

Die Cyanobakterien sind eine einzigartige und sehr interessante Gruppe von Prokaryoten. Mit einem Alter von fast 3,5 Milliarden Jahren gehören sie zu den ältesten bekannten Organismen auf der Erde und waren die Ersten, die Sauerstoff produzierten. Derzeit umfasst die Gruppe der Cyanobakterien 150 Gattungen und über 3.000 Arten. Sie sind in der Lage, durch Photosynthese Sauerstoff freizusetzen, und einige ihrer Vertreterinnen gehören zu den wenigen bekannten Organismen, die in der Lage sind, Stickstoff aus der Atmosphäre zu binden, wodurch sie auch in Umgebungen

mit geringem Stickstoffangebot wachsen können. Cyanobakterien treten zwar besonders massiv im Wasser auf, kommen aber auch in praktisch allen anderen Habitaten auf der ganzen Welt vor: in den Eiswüsten der Arktis und Antarktis, heißen Quellen, der Sahara und generell in vielen aquatischen und terrestrischen Umgebungen. Ihre erstaunlich erfolgreiche Anpassung an die unterschiedlichsten Umgebungen verdanken sie einer lang andauernden Evolutionsgeschichte und ihrer Fähigkeit, verschiedene sekundäre Metaboliten zu synthetisieren (Mishra et al., 2019).

Vielleicht kennen Sie Cyanobakterien nicht, aber Sie kennen ihre ökologischen Auswirkungen

Heutzutage werden Cyanobakterien verbreitet als Modellorganismen für die Erforschung von Photosynthese-Signalwegen, Stickstoffbindung, sekundären Metaboliten und Biokraftstoffsynthesen genutzt. Sie sind eine wichtige Quelle billiger primärer und sekundärer Metaboliten, zu denen unter anderem bestimmte Arten von pharmazeutischen Verbindungen, Cyanotoxine, Biopestizide und Pflanzenwachstumsfaktoren zählen.

Warum haben so viele Menschen Angst vor Cyanobakterien? Dies hängt wahrscheinlich mit den ökologischen Wirkungen der Cyanobakterienblüte zusammen. Sie kann das Wasser bis zu einer Tiefe von 2 Metern trübe werden lassen und verringert die Intensität der Sonneneinstrahlung im Wasser, was wiederum zu Anoxie (Fehlen von Sauerstoff im Wasser), anaerober Zersetzung von organischer Materie und schließlich zur Verschlechterung sensorischer Werte (Geruch und Geschmack des Wassers) führt. Darüber hinaus ist im Zuge der Zelllyse eine Freisetzung von sekundären Metaboliten, darunter auch Cyanotoxinen, zu beobachten.

Ein breites Toxizitätsspektrum

In der Regel sind an der Cyanobakterienblüte sowohl toxische als auch nicht toxische Cyanobakterienspezies beteiligt. Die weltweit häufigsten bekannten toxischen Süßwasser-Cyanobakterien sind *Microcystis*, *Dolichospermum* (früher *Anabaena*), *Aphanizomenon* und *Raphidopsis* (früher *Cylindrospermopsis*). Diese Cyanobakterien-Gattungen können unter anderem folgende gesundheits-

schädliche Cyanotoxine synthetisieren: neurotoxische Anatoxine (ATX), die auf die neuromuskulären Synapsen wirken, neurotoxische Saxitoxine (STX), die als reversible Blocker spannungsgesteuerter Natriumkanäle wirken, zytotoxisches Cylindrospermopsin (CYN), das eine Hemmung der Proteinsynthese, eine Membranproliferation sowie eine Lipidakkumulation in den Zellen induziert und schließlich zum Zelltod führt, und hepatotoxische Microcystine (MC), welche die Wirkung von Proteinen im Zytoplasma der Leberzellen modifizieren.

Die Kontamination von Wasser mit Cyanotoxinen schränkt seine Nutzung als Trinkwasser und auch für Aquakulturen, Bewässerung oder Freizeitaktivitäten ein. Dies ist einer der Gründe, weshalb unser Team sich der gründlichen Erforschung der Cyanobakterien und insbesondere der Cyanotoxine gewidmet hat. Wir arbeiten eng mit Wissenschaftlern von Forschungszentren im In- und Ausland zusammen, darunter Prof. Linda Lawton und Prof. Christine Edwards von der Environmental Engineering Research Group der Robert Gordon University in Schottland und Ph.D. Spyros Gkelis, Leiter des CyanoLab an der Biologischen Fakultät der Aristoteles-Universität in Thessaloniki, Griechenland.



Abb. 1: A. Kamiński
im Labor für Metabolomik



Abb. 2: M. Adamski
im Labor für Botanik



Material und Methoden: Flüssigkeitschromatographie

Eine der schnellsten Methoden zum Nachweis und zur Konzentrationsbestimmung von Cyanotoxinen in Wasserproben, die zudem relativ kostengünstig ist, ist die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie. In unserem Team im Labor für Metabolomik an der Fakultät für Biochemie, Biophysik und Biotechnologie der Jagiellonen-Universität in Krakau nutzen wir dazu einen Shimadzu Nexera-i LC-2040C 3D Plus Hochleistungsflüssigkeitschromatographen (HPLC). Innerhalb von 15 Minuten können wir zunächst das Vorliegen von Anatoxin A (ATX-A), CYN und Microcystin-LR (MC-LR) bestätigen oder ausschließen. Die Bestimmung der Toxine erfolgt nach der Methode von Kucala et al. (Kucala et al., 2021). Einfach gesagt besteht die mobile Phase für den Gradienten aus MilliQ-Wasser/Acetonitril (beide mit 0,05 % Trifluoressigsäure sauer eingestellt), wobei die organische Phase über 15 Minuten bei einer Flussrate von $0,75 \text{ ml min}^{-1}$ von 2 % auf 90 % erhöht wird. Die Proben werden auf einer Dr. Maisch Reprosil Gold Säule (120 \AA , $3,0 \text{ \mu m}$, $150 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$) bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ getrennt. Die Kühltemperatur des Autosamplers beträgt $4 \text{ }^\circ\text{C}$ und die PDA-Zelltemperatur $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Cyanotoxine werden durch einen Vergleich mit den für handelsübliche Standards bestimmten Retentionszeiten und UV-Spektren identifiziert und anhand der Absorption bei 227, 239 und 261 nm für ATX-A, MC-LR bzw. CYN quantifiziert.

Unsere HPLC erfüllt weit mehr als nur unsere Grundanforderungen. Mit der Forschung an den Cyanobakterien bestimmen wir nicht nur die Konzentration von Cyanotoxinen in Umweltproben, sondern finden auch Antworten auf wissenschaftliche Fragestellungen (Nowicka-Krawczyk et al., 2022). Sobald Cyanobakterien im Wasser vorhanden sind, gilt es zu prüfen, wie sich die gewählten physikalisch-chemischen Faktoren, die in Wasseraufbereitungsanlagen zum Einsatz kommen, auf die Stabilität und den Abbau der Bakterien auswirken. Mit der HPLC können wir nicht nur den Grad des Toxinabbaus bestimmen, sondern in manchen Fällen auch die Abbauprodukte nachweisen. Dies waren die ersten Studien, die unser Team durchgeführt hat. Dank des HPLC-Einsatzes konnten wir die Stabilität der ATX- und CYN-Moleküle unter verschiedenen pH-Bedingungen sowie den Einfluss weiterer physikalischer Faktoren wie hoher Temperatur oder UV-Strahlung bestimmen.

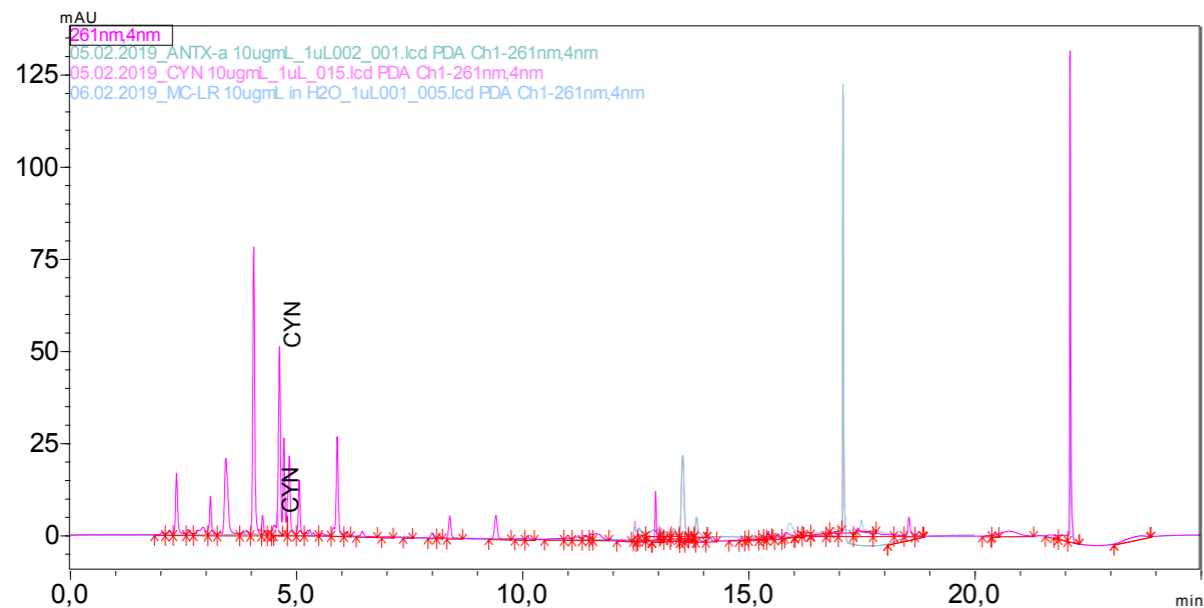


Abb. 3: Analyse einer CYN-haltigen Probe zusammen mit den Standards der drei Cyanotoxine

Widersprüchliche Wirkungen von Cyanotoxinen auf Wasserpflanzen

Unser zweites großes Forschungsthema sind die Wirkungen von Cyanotoxinen auf Wasserpflanzen. Da Pflanzen das Fundament der meisten Nahrungspyramiden bilden, erscheint es äußerst wichtig, den Einfluss der sekundären Metaboliten der Cyanobakterien auf die grundlegenden physiologischen Parameter von Pflanzen zu bestimmen, etwa die Intensität von Photosynthese und Respiration sowie die Synthese von Photosynthese-Pigmenten und Stressinduktion (Adamski and Kaminski, 2022). Einige Metaboliten der Cyanobakterien haben einen negativen Effekt, während sich andere positiv auf das Wachstum und die Entwicklung von Pflanzen auswirken. Zudem haben viele Studien gezeigt, dass eine Bioakkumulation von Cyanotoxinen in Wasser- und Landpflanzen wie Salat möglich ist. Deshalb ist es unerlässlich, von der Cyanobakterienblüte betroffene Oberflächengewässer, die auch für die Bewässerung von landwirtschaftlichen Flächen genutzt werden, zu überwachen. Unsere Ausrüstung erlaubt es uns außerdem, das Vorliegen sekundärer Metaboliten von Cyanobakterien in Pflanzenproben nachzuweisen oder auszuschließen (Kucala et al., 2021).

Zukunftspläne

Wir planen, unsere Erforschung von Cyanobakterien und Flechten weiterzuentwickeln, insbesondere die Suche nach neuen sekundären Metaboliten mit biotechnologischen Anwendungsmöglichkeiten. Dazu gehört auch die Untersuchung des Einflusses ausgewählter physikalisch-chemischer Bedingungen oder Wechselwirkungen mit anderen Organismen auf die Synthese ausgewählter Metaboliten. Falls wir die entsprechende Finanzierung erhalten, hat es für uns auch Priorität, unsere Ausrüstung um ein kompatibles Massenspektrometer zu ergänzen, das uns die Durchführung umfassender Studien gestatten wird.

Hinweis

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



Quick ... not dirty!

Hocheffiziente Probenaufbereitung
für die Dioxin- und PCB-Analyse

Martin Meyer, Shimadzu Europa GmbH

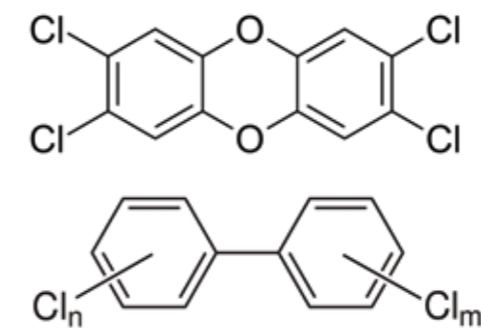


Dioxine und polychlorierte Biphenyle (PCB) sind extrem giftige Stoffe, die aber trotz ihrer Gefährlichkeit überall vorkommen. Daher ist es besonders wichtig, auch kleinste Mengen zuverlässig bestimmen zu können. Das japanische Unternehmen Miura hat das GO-EHT System entwickelt, das die Probenaufbereitung für Dioxine und PCBs deutlich vereinfacht. Darüber hinaus erfüllt das System die steigenden Anforderungen der Gesetzgeber.

Skandale, Anschläge, Unfälle: Dioxine haben als Giftstoffe eine traurige Berühmtheit erlangt. Etwa der Einsatz des Dioxins TCDD – besser bekannt als Agent Orange – im Vietnamkrieg oder der Unfall in einer Chemikalienfabrik in Seveso im Jahr 1976, bei dem fast 200 Menschen Chlorakne davontrugen. Jüngere Ereignisse, die die Öffentlichkeit bewegten, waren die Vergiftung des ukrainischen Präsidenten Wiktor Juschtschenko 2004 und 2011 der Dioxin-skandal in Deutschland, bei dem Fleisch und Eier bis zu 77-mal höhere Werte aufwiesen, als erlaubt war.[1]

Dioxine und polychlorierte Biphenyle (PCB), zu sehen in Abbildung 1, entstehen bei einer Vielzahl von thermischen Prozessen bei Anwesenheit von Chlor, wie der Chemikalienherstellung und der Müllverbrennung. Der Ausstoß der Stoffe konnte in den letzten Jahrzehnten zwar durch Filter und Prozessoptimierungen stark vermindert werden, allerdings ist die illegale Müllverbrennung immer noch eine große Emissionsquelle für die Dioxinbelastung.

Aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften sind Dioxine und PCBs beständig. Sie werden bei Tieren überwiegend in der Leber und im Fettgewebe eingelagert und reichern sich dort an. Menschen nehmen die Substanzen hauptsächlich durch Lebensmittel tierischer Herkunft auf.[2] Aufgrund ihrer hohen Giftigkeit und ihrer starken Verbreitung ist es wichtig, dass diese Stoffe auch in kleinen Mengen detektiert werden können. Dazu ist eine Isolierung aus dem jeweiligen Lebensmittel notwendig, um die Proben anschließend per GC-MS/MS analysieren zu können.



Probenvorbereitung für Dioxine

Vor der Analyse müssen die Untersuchungsmaterialien ein umfangreiches Probenvorbereitungsverfahren durchlaufen. Die meisten Proben müssen zunächst homogenisiert und gefriergetrocknet werden. Dann findet entweder eine Fest-Flüssig-Extraktion oder eine Flüssig-Flüssig-Extraktion statt. Anschließend werden die Proben mithilfe von Chromatographiesäulen gereinigt. Es müssen bis zu drei verschiedene manuell gepackte Säulen eingesetzt werden. Durch das Aufreinigen werden viele der Matrixbestandteile aus der Probe entfernt, wie z. B. Fette und Fettsäuren. Nach der Aufreinigung werden die Proben durch Verdampfung des Lösungsmittels meist noch aufkonzentriert, um das Detektionslimit zu verbessern. Kurz: Die Probenvorbereitung auf diesem Wege ist sehr aufwendig und es kann mehrere Tage dauern, bis eine Messung durchgeführt werden kann. Durch kontinuierlich strenger werdende Gesetzesvorschriften, die immer niedrigere Grenzwerte fordern, wird der Anspruch an die Analytik von Dioxinen immer höher. So wurde erst vor Kurzem eine Verschärfung der Dioxingrenzwerte für Abfallstoffe in der EU beschlossen.[3] Das bedeutet auch, dass immer mehr Messungen erforderlich werden. →

Abb. 1: Das Dioxin TCDD (oben) und die allgemeine Struktur der polychlorierten Biphenyle (PCBs) (unten)

Das Miura System bringt die Lösung

Das vollautomatische Probenvorbereitungssystem GO-EHT von Miura verringert die Vorbereitungszeit für die Dioxinanalyse auf nur etwas mehr als eine Stunde. Zudem ist das System weniger arbeitsintensiv, reduziert die Arbeitskosten und ermöglicht einen höheren Durchsatz an Proben. Es werden speziell angefertigte Säulen verwendet, die bereits fertig zur Aufreinigung gepackt sind. Neben dem Aufbau mit 6 Modulen (Abbildung 2) ist das System auch mit 2 und 4 Modulen verfügbar, sodass bis zu 6 Proben gleichzeitig über die benutzerfreundliche Kontrolleinheit bedient werden können.



Abb. 2: Miura GO-EHT System

Eine Probenaufarbeitung mit dem Miura System läuft wie folgt ab:

Zunächst wird das Fett manuell oder mithilfe eines Extraktionssystems (z. B. Büchi) aus einem Lebensmittel extrahiert. Das Lebensmittelextrakt wird in Hexan gelöst und auf die Miura Säule gegeben. Die Säulen werden in das System eingesetzt und das Programm wird gestartet. Die Aufreinigung, Konzentration und Fraktionierung von Dioxinen und PCBs erfolgt komplett automatisch. Die beiden ersten Säulen 1 und 2 (Abbildung 3) dienen dazu, Matrixbestandteile der Lebensmittelproben festzuhalten, demzufolge können nur die Dioxine und PCBs weitergelangen.

In Säule 3 befindet sich spezieller Kohlenstoff, der durch strukturelle Effekte die Dioxine zurückhält. Die PCBs gelangen weiter in Säule 4, in der sie durch polare Wechselwirkungen mit Aluminiumoxid festgehalten werden, die restlichen Matrixbestandteile werden abgetrennt. Durch gezielten Einsatz von Toluol werden Dioxine und PCBs von den Säulen gelöst und getrennt voneinander in Ampullen aufgefangen. Diese Fraktionierung erlaubt es, dass die Dioxine und PCBs später separat voneinander analysiert werden können. Je nach zu untersuchender Probe sind Unterschiede vorhanden in der Zusammensetzung des Materials, dem Fettgehalt und der Fragestellung, ob Dioxine allein oder in Kombination mit PCBs untersucht werden sollen. Deshalb sind die Säulen in verschiedenen Dimensionen erhältlich (Tabelle 1).

Die volle Automatisierung minimiert menschliche Fehler und liefert immer wieder zuverlässige Messungen. Durch die Beheizung des Systems wird die Aufreinigung verbessert und die Abtrennung von anderen Bestandteilen beschleunigt. Die für das System ausgelegten Säulen sind mit einem Klick verbunden und durch den einmaligen Einsatz ist kein Waschen der Säulen notwendig, so dass eine Kreuzkontamination vermieden wird. Einer der größten Vorteile ist die starke Reduzierung des Lösungsmittelverbrauches. Während andere Methoden bis zu 1.000 ml Hexan verbrauchen, werden mit dem GO-EHT System nur etwa 100 ml benötigt. Weiterhin kann im Miura System komplett auf das bei anderen Systemen übliche Lösungsmittel Dichlormethan (DCM) verzichtet werden. Dies ist ein weiterer Vorzug, da DCM sehr giftig ist und die Umwelt stark belastet.

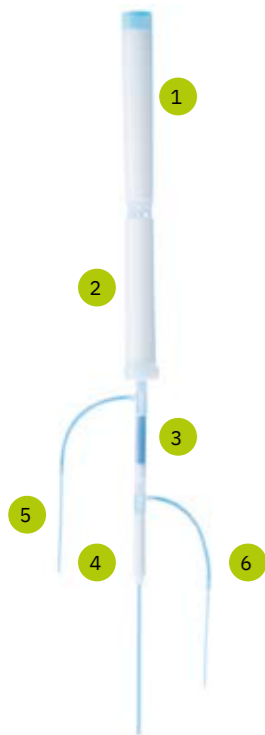


Abb. 3: Säule für das Miura System

- 1) AgNO₃-Kieselgel-Säule
- 2) H₂SO₄-Kieselgel-Säule
- 3) Kohlenstoff-Säule
- 4) Aluminium-Säule
- 5) Dioxin-Fraktion
- 6) PCB-Fraktion

Probenart	Umweltproben		
		Lebensmittelproben	
Typ	DXNmini 18 Ø	Standard 20 Ø	Mini 18 Ø
Probe	Umwelt - EPA -	Lebensmittel 3 g Fett Umwelt	Lebensmittel 1 g Fett Umwelt
Aufreinigung (1)	AgNO ₃ -Kieselgel	AgNO ₃ -Kieselgel	AgNO ₃ -Kieselgel
Aufreinigung (2)	H ₂ SO ₄ -Kieselgel	H ₂ SO ₄ -Kieselgel	H ₂ SO ₄ -Kieselgel
Konzentration (3)	Kohlenstoff	Kohlenstoff	Kohlenstoff
Konzentration (4)	-	Aluminiumoxid	Aluminiumoxid
Lösungsmittelverbrauch (Hexan)	85 ml	90 ml	85 ml
Durchlaufzeit	73 min	80 min	78 min

Tabelle 1: Säulenparameter für GO-EHT

Analyse mit dem Shimadzu GC-MS/MS Analyse-Paket

Die anschließende Analyse kann inzwischen auf mehreren Wegen erfolgen. Historisch wurde der Markt für die Dioxin-Analyse lange von der Gaschromatographie (GC) mit hochauflösendem Massenspektrometer (MS) dominiert. Durch neuere Vorschriften ist es möglich geworden, auch Triple Quadropol MS einzusetzen. Aus diesem Grund wurde von Shimadzu ein entsprechendes GC-MS/MS Methodenpaket entwickelt, um die Analyse sowie die anschließende Berichterstattung zu erleichtern. Die Validität der Shimadzu Methode wurde von mehreren unabhängigen Laboren bestätigt.

Hinweis

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



Fazit

Das Miura GO-EHT System bietet für die Probenaufarbeitung viele attraktive Vorteile im Vergleich zur Standardmethode. Die Kombination aus Miura Aufarbeitung und Shimadzu GC-MS/MS bietet die idealen Bedingungen zur Dioxin- und PCB-Analyse.



Die Bewältigung der Energiekrise durch maßgefertigte GC-Systeme

Shimadzu ermöglicht Forschung zu alternativen Energiequellen



Dr. Anna Cooper, Shimadzu UK

Trotz der Vielseitigkeit der handelsüblichen Systeme und Säulen für die Gaschromatographie (GC) ist die GC-Analyse von Permanentgasen nach wie vor ein Spezialgebiet, für das ein individuellerer Ansatz erforderlich ist. Wir sprechen dazu mit Peter Klawitter, seit fast 20 Jahren der interne Experte für diese maßgefertigten GC-Systeme bei Shimadzu UK. Er wird uns erzählen, was es mit der Entwicklung dieser Systeme auf sich hat und warum sich diese speziell angefertigten GC-Systeme auf dem schnell wachsenden Forschungsgebiet der „neuen Energien“ als so nützlich und beliebt erweisen.



Guten Tag, Peter! Könnten Sie zunächst beschreiben, womit Sie sich in der Gruppe für kundenspezifische GC-Systeme bei Shimadzu beschäftigen?

In unserer Unternehmensgruppe entwickeln, bauen und verkaufen wir maßgefertigte Gaschromatographie-Systeme (GC-Systeme) für den britischen Markt. Diese dienen hauptsächlich der Analyse häufig vorkommender Permanentgase wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Methan, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Wir befassen uns jedoch auch mit einigen der selteneren Gase wie Ammoniak und Distickstoffoxid.

Abb. 1: Peter Klawitter, Experte für kundenspezifische GC-Systeme, mit einem der individuell angefertigten Instrumente des Teams für die Analyse von Permanentgasen, basierend auf einem Shimadzu GC-2030

Warum werden kundenspezifische GC-Systeme benötigt? Ist es nicht möglich, eine Standardlösung für die Gasanalyse zu entwickeln? Das ist ein guter Punkt. Im Gegensatz zu flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) und halbfüchtigen organischen Verbindungen (SVOCs), die mit herkömmlichen GC-Systemen analysiert werden, weisen Permanentgase eine weitaus größere Vielfalt an physikalischen und chemischen Eigenschaften auf. Diese erschweren sowohl die Trennung als auch den Nachweis und schränken die Arten von Säulen ein, die verwendet werden können.

So vergiftet CO₂ beispielsweise die üblicherweise verwendeten Molekularsiebsäulen, während die FID-Detektion (Flammenionisationsdetektor) bei allen Stoffen ohne Kohlenwasserstoffbindung nicht funktioniert.

Ammoniak ist ebenfalls eine Herausforderung, da es recht aggressiv ist und daher in eine eigene Detektions- und Analyselinie aufgeteilt werden muss. In den schwierigsten

Fällen, in denen es um Schwefelverbindungen geht, müssen wir das Innere des GC-Systems mit speziell behandelten Legierungen nachrüsten, damit die Proben nicht an den Oberflächen „kleben bleiben“!

Aus diesem Grund sind in der Regel mehrere Säulen und Detektoren für die Gasanalyse sowie Ventile zur Fraktionierung der Zielspezies und sorgfältig durchdachte Ventilflüsse und Zeitabläufe erforderlich, um eine optimale Leistung zu gewährleisten.

Im Wesentlichen bedeutet dies, dass wir für jeden neuen Anwendungsfall eines Kunden ein individuelles GC-System entwickeln müssen. Die Vielfalt chemischer Eigenschaften lässt eine Einheitslösung einfach nicht zu. →





Welche anderen Überlegungen außer den Analyteneigenschaften sind bei der Entwicklung eines neuen Systems zu berücksichtigen? Ein wichtiger Faktor ist die Konzentration des zu untersuchenden Analyten. Wenn der Kunde beispielsweise nur Konzentrationen ab 0,1 % nachweisen möchte, dann ist ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) in der Regel ausreichend. Aber selbst dann müssen wir uns unter Umständen Gedanken über das Trägergas machen, denn TCDs können nicht zwischen Wasserstoff und Helium unterscheiden. Außerdem müssen wir natürlich berücksichtigen, ob der Detektor durch reichlich vorhandene Verbindungen überlastet werden könnte, sodass der Fluss aufgeteilt werden muss. Andererseits benötigen wir einen empfindlicheren Detektor, wenn der Kunde niedrige Nachweisgrenzen wünscht, was derzeit vor allem bei unseren Kunden im akademischen Bereich häufig der Fall ist.

Aber letztendlich konzipieren wir unsere Systeme so einfach wie möglich und bewältigen die notwendige Komplexität weitestgehend durch die Methode. So bieten wir unseren Kunden die beste Systemstabilität, Leistung und Flexibilität.

Wenn Sie kundenspezifische GC-Systeme entwickeln, nehmen Sie dann ein herkömmliches GC-System als Ausgangspunkt? Ja, das Grundgerüst der meisten unserer Geräte ist der Shimadzu Nexis GC-2030. Seine Bauweise ermöglicht die Montage all unserer zusätzlichen Ventile

oben auf dem Gerät. Dadurch bleibt die linke Seite des GC-Systems für eine Kopplung mit einem Massenspektrometer (MS-Detektor) verfügbar, was bei Anwendungen mit Isotopen äußerst praktisch ist.

Was die Detektion betrifft, habe ich bereits den TCD erwähnt, aber es gibt auch den FID für Kohlenwasserstoffe und den Elektroneneinfangdetektor (ECD) für Distickstoffoxid. Außerdem haben wir unseren eigenen patentierten „Barrier Ionization Detector“ (BID), der 2014 auf den Markt gebracht wurde und wesentlich niedrigere Nachweisgrenzen für Permanentgase bietet.

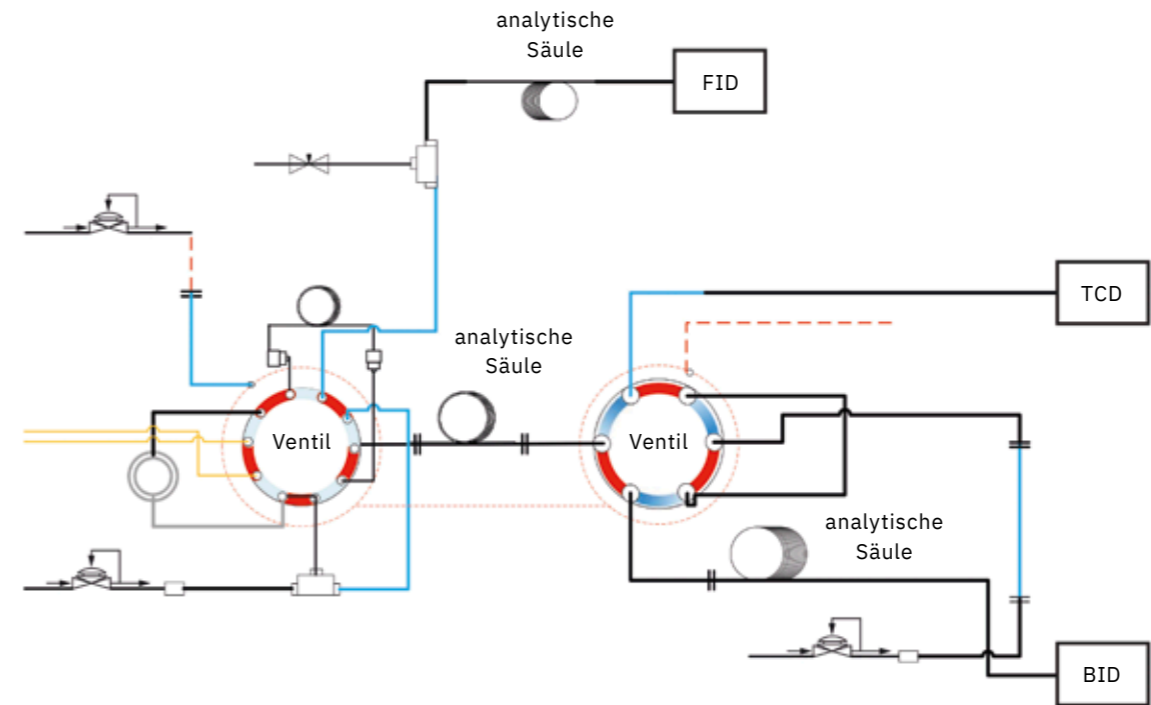


Abb. 2: Die von Shimadzu entwickelten kundenspezifischen GC-Systeme sind unterschiedlich komplex. Dies ist eines der aufwendigeren Modelle mit zwei Ventilen, drei Säulen und drei Detektoren.

Das klingt nach einer wirklich nützlichen Entwicklung für maßgefertigte GC-Systeme. Könnten Sie die Funktionsweise erläutern? Ja, für uns war es ein echter Wendepunkt. Das Herzstück des BID ist eine dielektrische Quarzkammer, die ein Heliumplasma erzeugt, das so ziemlich alles ionisiert, was aus dem GC-System eluiert wird. Der BID unterscheidet sich von bisherigen Heliumionisationsdetektoren dadurch, dass die Elektroden mit einer dielektrischen Beschichtung versehen sind, die verhindert, dass das Plasma sie zerfrisst, und die dem Detektor eine viel höhere Präzision und ausgezeichnete Langzeitstabilität verleiht.

Der Hauptvorteil für den Analytiker liegt jedoch in den niedrigeren Nachweisgrenzen: Der BID ist 100- bis 200-mal empfindlicher als der TCD! Wenn ich Systeme für Kunden konzipiere, rechne ich bei den meisten Permanentgasen in der Regel mit Werten von bis zu 30 ppm, aber durch Optimierung der Methode lässt sich dieser Wert nach Inbetriebnahme des Systems relativ leicht noch weiter senken. Wir können den Nexis GC-2030 außerdem mit zwei BID-Detektoren ausstatten, um noch mehr aus jeder Analyse herauszuholen.

Weitere Informationen zum BID finden Sie unter: https://www.shimadzu.eu/gc/nexis_technologies/bid →

◀ ▶ Abb. 3: Nahaufnahme der oben auf einem kundenspezifischen GC-System angebrachten Ventile und Durchflusswege. Nach Bedarf kann ein MS-Detektor ergänzt werden.





Wo kommen kundenspezifische GC-Systeme hauptsächlich zum Einsatz? Mittlerweile sind etwa 80 % unserer verkauften Systeme für Anwendungen im Bereich der „neuen Energien“ bestimmt, wobei unsere wichtigsten Auftraggeber aus dem akademischen Bereich stammen. Beispielsweise entwickeln wir Systeme zur Analyse von Methan und anderen Gasen, die bei der katalytischen oder lichtvermittelten Reduktion von CO₂ entstehen, oder zur Erzeugung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen für den Einsatz in Brennstoffzellen. Im Mittelpunkt der Forschung steht also die Diversifizierung unserer Energiequellen und eine weniger kohlenstoffintensive Energiegewinnung.

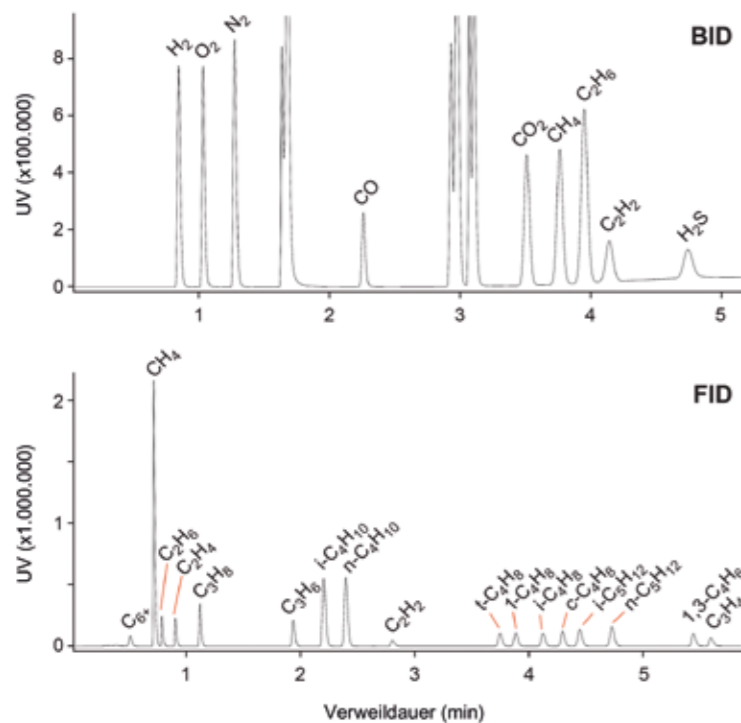


Abb. 4: Beispiel für eine Analyse, die mit einem kundenspezifischen GC-System mit drei Probenschleifen durchgeführt wurde. Alle Einzelheiten finden Sie im Anwendungsdatenblatt Nr. 126 (siehe Digitalversion).

Worin bestehen die größten Herausforderungen bei solchen Anwendungen? Ein roter Faden, der sich durch die Forschung auf dem Gebiet der „neuen Energien“ zieht, ist die Quantifizierung von Gasen in einer Probe in einem weiten Konzentrationsbereich. Neben großen Mengen des Gases, das Sie synthetisieren, suchen Sie nach Spuren von Verunreinigungen. Die Bestimmung dieser Werte ist von entscheidender Bedeutung, um einen Prozess zu optimieren und das Endprodukt so rein wie möglich zu machen – was natürlich entscheidend ist, wenn es in industriellem Maßstab verwendet werden soll.

Ein ähnlicher Anwendungsbereich mit der gleichen Herausforderung ist die Analyse von Treibhausgasen wie CO₂, Methan und Distickstoffoxid. Auch hier müssen Werte von wenigen Prozent bis hinunter zu Teilen pro Milliarde bestimmt werden, und das in einer einzigen Analyse. Der BID-Detektor hat uns diese Anwendungsbereiche eröffnet, denn er ermöglicht es uns, die von den Forschern benötigten sehr niedrigen Werte zu ermitteln.

Wie verhält sich dies im Vergleich zu anderen Systemen auf dem Markt? Nun, es spielt in einer ganz anderen Liga, wie man so schön sagt. Viele verwenden zum Beispiel immer noch gepackte Säulen für die Gasanalyse, die sich für manche Zwecke gut eignen, aber wir sind inzwischen weitgehend zu Kapillarsäulen übergegangen. Die offensichtlichen Vorteile liegen in der besseren Trennung bei schnelleren Durchläufen, aber sie funktionieren auch bei kleineren Proben, was natürlich perfekt für die Forschung im Labormaßstab ist. Wenn Kunden bereits Erfahrungen mit gepackten Säulen für die Gasanalyse gemacht haben, sind sie in der Regel ziemlich beeindruckt von dem, was mit Kapillarsystemen erreicht werden kann, insbesondere in Verbindung mit dem BID-Detektor.

Und warum bleiben Ihnen Ihre Kunden in Bezug auf den Service, den Sie anbieten, treu? Ich denke, das liegt an unserem individuellen Service und unserer Expertise – so etwas bekommt man nicht bei jedem Anbieter. Seit fast 20 Jahren entwickeln wir bei Shimadzu kundenspezifische GC-Systeme. Wir haben also eine Menge Wissen darüber angesammelt, wie wir Systeme für so ziemlich jede Situation konzipieren können, und unsere Kunden wissen das sehr zu schätzen. Es gibt jedoch immer neue Herausforderungen. Toll an vielen unserer Kunden ist, dass sie immer versuchen, die Grenzen des Möglichen zu erweitern, und das hält uns auf Trab!

Mit Blick auf die Zukunft haben wir hier ein großartiges Team aufgebaut. Genau wie ich sind sie im Grunde Ingenieure mit einem Hintergrund in analytischer Chemie. Sie verstehen also die Anforderungen unserer Kunden, weshalb sie die Systeme optimal konzipieren und in unserem Demolabor testen. Außerdem definieren wir die Methoden für unsere Kunden im Voraus, sodass sie gleich nach der Installation des Systems und der Einweisung in die Software mit der Arbeit beginnen können.

Zum Abschluss: Was gefällt Ihnen am meisten an Ihrer Arbeit bei Shimadzu? Das ist eine gute Frage! Ich denke, es ist vor allem die Tatsache, dass ich anderen Menschen helfen kann und dass es mich glücklich macht, wenn ich ein anspruchsvolles Projekt erfolgreich abschließen kann. Ich löse leidenschaftlich gerne Probleme und liebe es, mich in neue Herausforderungen zu stürzen und sie vollständig zu bewältigen.

Ein Beispiel: Ein Projekt, an dem wir kürzlich gearbeitet haben, war besonders knifflig, weil der Kunde niedrige ppm-Werte von Permanentgasen nachweisen wollte, die von einer sehr kleinen Reaktionszelle produziert werden. Es hat eine Weile gedauert, das System zu entwickeln und zu optimieren, aber jetzt ist der Kunde sehr zufrieden. Das ist an sich schon lohnenswert, aber noch besser ist es natürlich, weil wir wissen, dass wir letztlich zur Erforschung von Technologien beitragen, die eine umweltfreundlichere und sicherere Energieversorgung für künftige Generationen ermöglichen werden.

Sie möchten mit dem Team für kundenspezifische GC-Systeme über Ihre Anwendungsanforderungen sprechen?
Nehmen Sie Kontakt auf unter GC@shimadzu.eu!

Hinweis

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



Preisgekrönte Innovation: iMScope QT

Perfektes Zusammenspiel für die bildgebende Massenspektrometrie



Massenspektrometrie und Mikroskopie in perfekter Kombination: Mit dem neuen iMScope QT bringt Shimadzu das weltweit einzige Instrument auf den Markt, das Massenspektren in Verbindung mit morphologischen Informationen liefern kann. Darüber hinaus überzeugt das Instrument, zusammen mit den speziell für die bildgebende Massenspektrometrie entwickelten Geräten zu Probenpräparation und Software, durch einen optimalen Workflow und durchdachtes Design.

Das iMScope QT kombiniert ein Massenspektrometer mit einem eingebauten optischen Mikroskop und zeichnet sich durch höchste Analysegeschwindigkeit und Bildgebungsfähigkeiten aus. Neben zahlreichen weiteren Funktionen deckt das iMScope QT in Zusammenspiel mit dem iMLayer, iMLayer AERO und IMAGEREVEAL den gesamten Arbeitsablauf von der Probenvorbereitung bis zur einfachen Probenanalyse und Datenauswertung ab. Damit ist Shimadzu weltweit der einzige Anbieter einer solchen All-in-one-Lösung.

Durch das integrierte Mikroskop ermöglicht das iMScope eine direkte Überlagerung der morphologischen Bildaufnahme mit dem Ergebnis des MALDI-MS-Imaging. Auf diese Art wird die Verteilung und Konzentration von Molekülen in Gewebe- bzw. Organschnitten erkennbar. Weiterhin können mittels dieser Resultate Rückschlüsse auf die biologische Funktion im Gewebe oder auf morphologische Veränderungen gezogen werden.

Es kann somit in medizinischen und pharmazeutischen Anwendungen sowie in der Landwirtschaft und Lebensmittelwissenschaft sinnvoll eingesetzt werden. Etwa in der Krebstherapie, wo mithilfe des iMScope QT überprüft werden kann, ob ein Medikament sich spezifisch im Tumor anreichert.

Perfekt anzupassen an eigene Bedürfnisse

Anwender können Massenspektrometer und MALDI-Mikroskop-Einheit leicht miteinander verbinden oder voneinander trennen. Wenn der Mikroskopteil entfernt und ein Flüssigkeitschromatograph installiert wird, kann das System als LC-Q-TOF-System verwendet werden.

2021 wurde das neue iMScope QT mit zwei der renommiertesten Designpreise der Welt ausgezeichnet: einem Red Dot Design Award und einem iF Design Award.

Hinweis

Digitale Version dieser Ausgabe



Das iMScope QT verbindet bildgebende Massenspektrometrie und Mikroskopie

Neugewonnene Klarheit bei Biopolymeren

Die neue Nexera XS inert verbessert die Analyse von Biopharmazeutika



Das neue bioinerte, biokompatible UHPLC-System – gemeinsam entwickelt mit der Universität Kyoto – bietet größte Zuverlässigkeit, Robustheit und Ausbaufähigkeit. Das korrosionsresistente System eignet sich durch den metallfreien Probenflussweg bestens für die Analyse von Biopolymeren.

Die neue Nexera XS inert ist ein bioinertes und biokompatibles Ultra-Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-System (UHPLC). Shimadzu entwickelte das System gezielt, um die häufigsten Probleme bei der Analyse von Biopharmazeutika zu lösen, wie etwa die Adsorption von Zielmolekülen an Metalloberflächen und Korrosion durch mobile Phasen mit hohem Salzgehalt und extremen pH-Werten. Die Entwicklung der Nexera XS inert basiert auf den Ergebnissen der gemeinsamen Forschung mit Professor Yasushi Ishihama von der Graduate School of Pharmaceutical Sciences der Universität Kyoto.

Das System verfügt über einen metallfreien Probenflussweg, der unerwünschte Wechselwirkungen mit Biopolymeren verhindert, die zur Adsorption an exponierten Metallstellen neigen. Dadurch erreicht die Nexera XS inert einen geringeren Probenverlust und eine ausgezeichnete Peakform für eine reproduzierbar hohe Empfindlichkeit und zuverlässige Daten. Darüber hinaus sind alle Kontaktflächen aus korrosionsbeständigen Materialien hergestellt, was sie stabil gegenüber mobilen Phasen macht, die hohe Konzentrationen von Salzen oder Säuren enthalten.

Hinzu kommen weitere neue und fortschrittliche Ausstattungen, wie z. B. bioinerte Säulenschaltung, UHPLC-Anschlüsse ohne Werkzeug per Hand anziehbar („Fingertight“) und eine Echtzeit-pH-Überwachung.

Nexera XS inert bietet die gleiche überragende Zuverlässigkeit, Robustheit und Erweiterbarkeit wie die anderen UHPLC-Systeme der Nexera Serie. Es eignet sich besonders gut für die Analyse von Biopolymeren wie Antikörpern, Peptiden und Nucleinsäure-Medikamenten.

Hinweis

Digitale Version dieser Ausgabe



Bioinerte und biokompatible UHPLC: die Nexera XS inert

Sicherheit geht vor: schnelle Bewertung von Isolieröl in elektrischen Geräten



Shimadzu entwickelt ein optimiertes UHPLC-Verfahren für Abbauprodukte in Isolierflüssigkeit

Dr. Gesa J. Schad, Shimadzu Europa GmbH



BTA, TTAA und Furanverbindungen in Isolieröl sind Indikatoren für die Alterung von elektrischen Geräten wie Transformatoren und Kondensatoren. Sie werden regelmäßig nach den in BS148:2009 und ASTM D5837-15 beschriebenen Standardverfahren überwacht. Dieser Beitrag stellt eine Verfahrensprüfung zur Optimierung der beiden getrennten Standardverfahren vor. Die daraus resultierende neue Methode ermöglicht eine zeitsparende simultane Analyse mit einer einzigen Prüfung. Zusätzliche Zeit kann durch die einfache Übertragung der 30-minütigen HPLC-Gradientenmethode auf einen 5-minütigen Lauf unter UHPLC-Bedingungen eingespart werden.

Schutz des Energienetzes

In elektrischen Transformatoren und Kondensatoren kommen Isolieröl und Isolierpapier für Leiter und zur Kühlung des Innenraums elektrischer Geräte zum Einsatz. Der langfristige Betrieb oder anhaltende Hitzeeinwirkung können zu einem Verschleiß dieser Isolatoren und dadurch letztlich zu einem Geräteausfall führen. Daher sollte eine regelmäßige Inspektion zur Überwachung etwaiger Abbauerscheinungen gängige Praxis sein. Isolierpapier ist am Gerät befestigt und daher schwer zu entfernen. Isolieröl dagegen kann leicht aufgefangen und analysiert werden, um den Gerätezustand zu überprüfen.

Prüfung auf Degradation von Transformatoren und Kondensatoren

Zwei Stoffe kommen in Isolierölen häufig als Additive vor, wo sie als Passivatoren (Metalldeaktivatoren) fungieren: 1,2,3-Benzotriazol (BTA) und das Tolyltriazol-Derivat N-bis[2-ethylhexyl]-aminomethyl (TTAA). Da beide Stoffe auch zu Sulfidierungskorrosion führen können, ist die Quantifizierung von BTA und TTAA nach dem britischen Standard BS148:2009 [1] erforderlich, der zu diesem Zweck eine HPLC-Methode vorschreibt. Isolierpapier, das zur Beschichtung von Wicklungen an Transformatoren und Kondensatoren

verwendet wird, besteht aus Zellulose, die sich bei hohen Temperaturen und Kontakt mit Wasser oder Sauerstoff zersetzt. Das Papier wird dann als Furanverbindungen im Isolieröl gelöst. Daher ist die Konzentration von Furanverbindungen im Isolieröl ein Indikator für den Qualitätsverlust elektrischer Geräte. ASTM D5837-15 [2] beschreibt eine HPLC-Methode für diese Analyse.

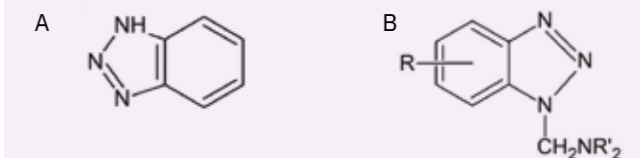
Optimierung der Standardprüfmethoden

Dieser Artikel stellt eine Machbarkeitsstudie der von ASTM und BS beschriebenen Methoden zur simultanen Analyse von Passivatoren und Furanverbindungen in einem Lauf vor [3]. Da beide Methoden ursprünglich für ein konventionelles HPLC-System entwickelt wurden, beträgt die übliche Laufzeit 30 Minuten. Durch einfache Umstellung auf ein UHPLC-System kann die Analysezeit erheblich auf ca. 5 Minuten reduziert werden [4].

Analyse der Standardlösungen

Abbildung 1 zeigt die chemischen Strukturen von BTA, TTAA und fünf Furanverbindungen. Standardlösungen wurden nach ASTM D5837-15 hergestellt. Furanverbindungen, BTA und TTAA wurden einzeln gewogen, in Acetonitril gelöst und anschließend mit Wasser verdünnt. Da es keinen handelsüblichen Analysestandard für TTAA gibt, wurde stattdessen Irgamet® 39 (hergestellt von BASF) verwendet, wie in →

Passivator



Furan

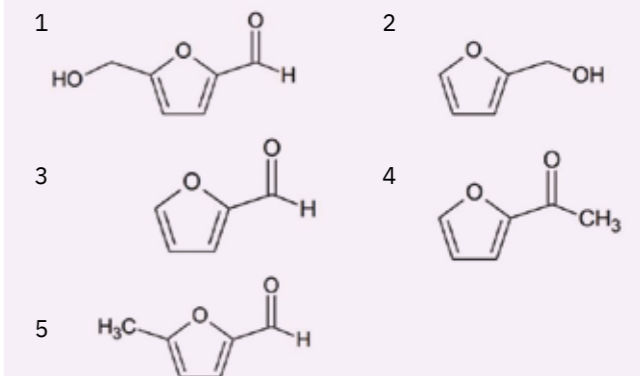


Abb. 1: Strukturen von A: BTA, B: TTAA und 1: 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd (5HMF), 2: Furfurylalkohol (2FOL), 3: 2-Furaldehyd (2FAL), 4: 2-Acetylfuran (2ACF), 5: 5-Methyl-2-furaldehyd (5MEF)

BS148:2009 erwähnt. Tabelle 1 und Abbildung 2 zeigen jeweils die Analysebedingungen und das HPLC-Chromatogramm der Standardlösungen. Da Irgamet® 39 ein Gemisch aus zwei TTAA-Isomeren ist, eluiert es als zwei teils überlappende Peaks. In dieser Analyse wurde nach BS148:2009 der kombinierte Wert der Peakflächen beider Isomere zur Quantifizierung herangezogen.

System	Shimadzu i-Serie (LC-2050)
Säule	Shim-pack VP-ODS (250 mm × 4,6 mm I.D., 5 µm)
Flussrate	1,0 ml/min
Mobile Phase	A) Wasser B) Acetonitril
Zeitprogramm	15 % B (0 min.) → 45 % B (10 min.) → 100 % B (20 min.) → 15 % B (30 min.)
Säulentemperatur	40 °C
Injektionsvolumen	15 µL
Detektion (PDA)	λ = 220, 260 and 280 nm

Tabelle 1: Analytische Bedingungen der HPLC-Analyse von BTA, TTAA und Furanverbindungen

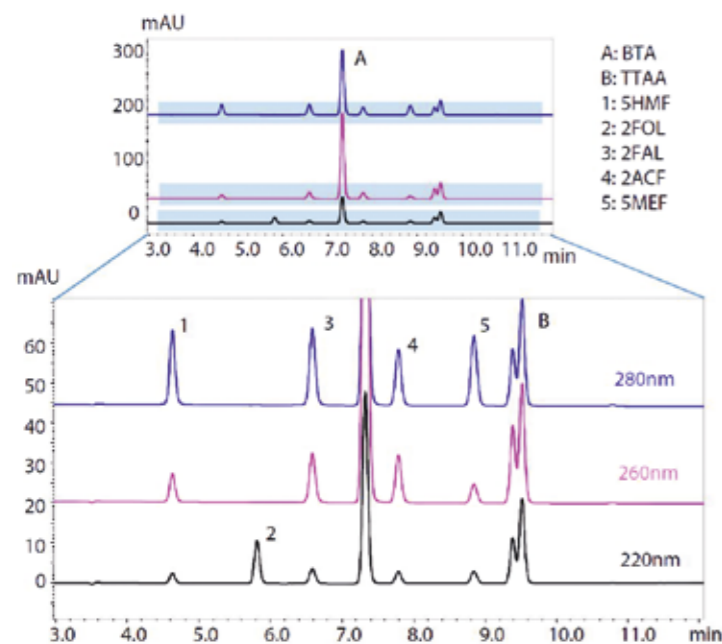


Abb. 2: HPLC-Chromatogramm einer Standardlösung aus 20 mg/l (A) BTA und (B) TTAA und 1 mg/l von 1: 5HMF; 2: 2FOL; 3: 2FAL; 4: 2ACF und 5: 5MEF

Für alle relevanten Verbindungen wurden unter Verwendung der Standardlösungen für BTA und TTAA im Konzentrationsbereich von 0,1–20 mg/l und für die fünf Furanverbindungen im Konzentrationsbereich von 0,005–1 mg/l 5-Punkt-Kalibrierkurven erstellt. Für die Bestimmung aller Komponenten wurde eine gute Linearität mit einem Regressionskoeffizienten $r^2 > 0,9999$ erzielt.

Es wurde ein Wiederfindungsversuch durchgeführt, indem ein Standardgemisch aller Verbindungen in Toluol gelöst und in Weißöl dotiert und anschließend nach dem in ASTM D5837-15 beschriebenen Vorbehandlungsverfahren extrahiert wurde (siehe Abbildung 3). Der verdünnte Überstand wurde mittels HPLC analysiert. Mit dieser Methode wurden eine akzeptable Wiederfindungsrate ($\geq 79\%$ für Passivatoren und $\geq 106\%$ für Furanverbindungen) sowie eine gute Wiederholbarkeit ($\%RSD \leq 1,9$) erzielt.

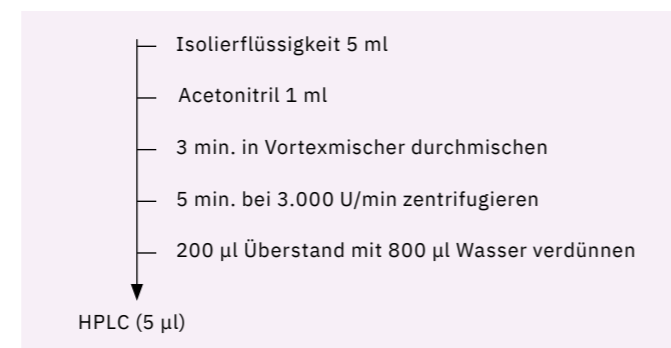


Abb. 3: Probenvorbehandlungsprotokoll nach ASTM D5837-15

Weitere Optimierung

Nachdem nachgewiesen wurde, dass die Passivatoren und Furanverbindungen im Isolieröl durch Optimierung der HPLC-Prüfmethode für Furanverbindungen nach ASTM D5837-15 gleichzeitig analysiert werden konnten, wurden weitere Optimierungen durch Methodenübertragung auf UHPLC-Bedingungen untersucht.

Analytische Bedingungen und Standardchromatogramme der UHPLC-Analyse sind Tabelle 2 und Abbildung 4 zu entnehmen. Die Basislinientrennung der sieben relevanten Verbindungen wurde in nur einer Minute bei einem 5-minütigen Gradientenlauf erreicht. Die analytischen Bedingungen wurden angepasst, damit TTAA-Isomere in einem Peak eluiert werden.

System	Shimadzu Nexera X3 UHPLC
Säule	Shim-pack XR-ODS III (75 mm × 2,0 mm I.D., 1,6 µm)
Flussrate	0,7 ml/min
Mobile Phase	A) Wasser B) Acetonitril
Zeitprogramm	20 % B (0-0.3 min.) → 90 % B (1 min.) → 100 % B (3 min.) → 20 % B (5 min.)
Säulentemperatur	50 °C
Injektionsvolumen	5 µL
Detektion (PDA)	λ = 220, 260 und 280 nm

Tabelle 2: Analytische Bedingungen der UHPLC-Analyse von BTA, TTAA und Furanverbindungen

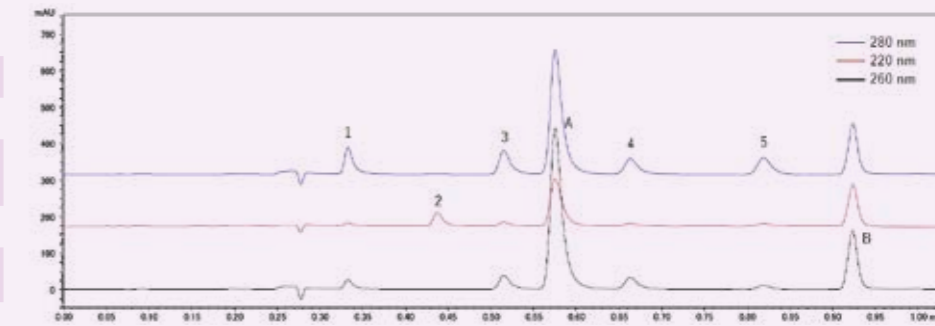


Abb. 4: UHPLC-Chromatogramm einer Standardlösung aus 20 mg/l (A) BTA und (B) TTAA und 1 mg/l von 1: 5HMF; 2: 2FOL; 3: 2FAL; 4: 2ACF und 5: 5MEF

Linearität und Wiederholbarkeit

Die Kalibrierkurven wurden aus Standardlösungen im Konzentrationsbereich von 0,2, 1, 5, 10 und 20 mg/l für BTA und TTAA sowie im Bereich von 0,01, 0,05, 0,25 und 0,50 und 1 mg/l für Furanverbindungen erstellt. Die Wiederholbarkeit wurde bei der höchsten Konzentration für jeden Analyten bestimmt. Bei $r^2 > 0,9999$ und $\%RSD \leq 0,25\%$ für alle untersuchten Verbindungen konnte eine gute Linearität und Wiederholbarkeit nachgewiesen werden.

Probenvorbereitung und Ermittlung der Wiederfindungsrate

Alle Proben wurden nach ASTM D5837-15 vorbehandelt (siehe Abbildung 3). Um mit dieser Methode eine gute Wiederfindung zu gewährleisten, wurden in Toluol gelöste Standards von BTA, TTAA und Furanverbindungen in Weißöl

Verbindung	Wiederfindung (%)	Wiederholbarkeit (%RSD)
BTA (A)	89	0,85
TTAA (B)	86	0,84
5HMF (1)	98	0,78
2FOL (2)	102	0,71
2FAL (3)	99	1,2
2ACF (4)	99	0,85
5MEF (5)	97	1,4

Tabelle 3: Wiederfindung (%) und Wiederholbarkeit (%RSD) (n = 3) der Extraktion von BTA, TTAA und Furanverbindungen aus Weißöl nach ASTM D5837-15

dotiert und nach dem vorgeschlagenen Protokoll extrahiert. Der verdünnte Überstand wurde mittels UHPLC analysiert. Wie in Tabelle 3 gezeigt, wurden mit der beschriebenen Vorbehandlungsmethode eine hohe Wiederfindungsrate ($\geq 86\%$ für Passivatoren und $\geq 97\%$ für Furanverbindungen) sowie eine gute Wiederholbarkeit ($\%RSD \leq 1,4$) erzielt.

Fazit

Der Machbarkeitsnachweis war erfolgreich. Zunächst wurde eine schnelle und einfache HPLC-Methode zur simultanen Analyse von Passivatoren und Furanverbindungen in Isolieröl entwickelt, indem das Prüfverfahren für Furanverbindungen nach ASTM D5837-15 optimiert wurde. Obwohl ASTM D5837-15 und BS148:2009 getrennte Analysemethoden für die Quantifizierung von BTA, TTAA und Furanverbindungen beschreiben, ist eine Trennung der sieben Analyten voneinander sowie von Verunreinigungen im Isolieröl ohne weiteres möglich [1]. Zweitens konnte die Analysezeit durch eine Umstellung der Methode auf UHPLC-Bedingungen weiter reduziert werden. Unter Anwendung von UHPLC kann die Quantifizierung aller relevanten Analyten unter den vorgeschlagenen Bedingungen in einem einzigen 5-minütigen Gradientenlauf erfolgen.

Manchmal lassen sich durch vergleichsweise kleine Maßnahmen erhebliche Fortschritte erzielen. In diesem Fall kann die Funktionsfähigkeit elektrischer Transformatoren und Kondensatoren nun deutlich einfacher sichergestellt werden.

Hinweis

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



Analytik von Lebensmitteln mittels GCMS/MS

Shimadzu GCMS-TQ8050 NX überzeugt bei
der Analyse von EtO und 2-CE in Sesamsamen

Waldemar Weber, Shimadzu Europa GmbH



Ethylenoxid (EtO) wird aufgrund seiner hohen Diffusionsfähigkeit und seiner starken Penetrationseigenschaften in der Lebensmittelindustrie häufig eingesetzt. Diese Eigenschaften machen es äußerst effektiv bei der Entwesung und/oder Desinfektion von trockenen Lebensmitteln. EtO ist jedoch hochgefährlich für den Menschen, weshalb es unerlässlich ist, die Menge an EtO in Lebensmittelmatrizen zu quantifizieren. Die Tests der EtO- und 2-CE-Spurengehalte in Sesamsamen mit dem Shimadzu GCMS-TQ8050 NX, dem Flüssigautosampler AOC-20i und dem dynamischen Headspace-Sampler HS-20NX übertrafen die aktuellen regulatorischen Grenzwerte.

Ethylenoxid: eine äußerst nützliche Substanz ...

Ethylenoxid (EtO, C₂H₄O) ist ein farbloser, brennbarer gasförmiger Ether mit leicht süßlichem Geruch. Aufgrund der sehr stark antibakteriellen Eigenschaften wird es häufig in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Die hohe Diffusionsfähigkeit und starken Penetrationseigenschaften machen es sehr effektiv bei der Desinfektion von trockenen Lebensmitteln und fast 10-mal wirksamer als Methylbromid und Phosphin.

... und eine äußerst giftige und stark regulierte Substanz

EtO ist aber auch stark krebserregend, erbgutverändernd und genotoxisch für Lebewesen. Infolgedessen ist es stark reguliert. So stuft die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) EtO in die Kategorie 1B ein und listet es in der Kategorie 3 (Gesundheitsgefährdung) hinsichtlich seiner akuten Toxizität. Deshalb es unerlässlich, die EtO-Menge in Lebensmittelmatrizen genau zu quantifizieren.

EtO-Begasung von Sesamsamen

Rohstoffe wie Gewürze, Ölsaaten und Nüsse sind besonders anfällig für die EtO-/2-CE-Nachbegasung und weisen einen hohen Lipidgehalt sowie einen geringen Wassergehalt auf. Ein Beispiel sind Sesamsamen, bei denen die EtO-Begasung eingesetzt wird, um die Kontamination mit Salmonellen und anderen Fäkalbakterien zu reduzieren.

Nach der Begasung mit EtO sind Verdampfung und Reaktionen mit Matrixbestandteilen die Hauptdissipationswege von EtO in Lebensmitteln. EtO durchläuft verschiedene Reaktionen innerhalb der Matrix und erzeugt eine Reihe von Reaktionsprodukten, darunter Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,4-Dioxan, 2-Bromethanol und Ethylenchlorhydrin (2-CE). 2-CE ist das wichtigste Reaktionsprodukt von EtO und ist selbst ein extrem gefährlicher Stoff.

Natürlich erfordert die EtO-Begasung eine strenge Qualitätskontrolle. Eine Vernachlässigung kann zu Fällen wie der Entdeckung 2020 in Indien führen, wo der EtO-Wert noch über den regulierten Grenzwerten von behandeltem Sesam lag.



Verbesserung der Analysemethoden durch Experimente

Da EtO so nützlich und doch so toxisch für den Menschen ist, muss unbedingt sichergestellt werden, dass sich die in Lebensmitteln hinterlassenen Spuren innerhalb sicherer Leitlinien für den menschlichen Verzehr bewegen. Traditionell wurden für Labortests auf Spuren von EtO und 2-CE zwei zeitaufwendige manuelle Extraktionsmethoden angewandt: A) die QuEChERS-Methode (EN15662) und B) die QuOil-Methode (CEN/TS 17062:2019 modifiziert). Beide Methoden erfordern Extraktionsverfahren mit dem einzigen Unterschied in den verwendeten Materialien.

Das Experiment – Die mit diesen Methoden extrahierten Lösungen wurden mittels GCMS/MS mit einem Flüssigsamplers analysiert. Einige Matrizen erfordern eine Optimierung der Reinigungsreagenzien, was sich variabel auf die Extraktionseffizienz auswirken kann. Zur Überwindung dieser Herausforderungen wurden drei verschiedene dynamische Headspace-Methoden mit einem GCMS-TQ8050 NX System mit einem Headspace-Sampler HS-20 NX entwickelt und optimiert (Abbildung 1). Dies ermöglichte eine genauere Bestimmung der vorhandenen Analyten.

Zur Identifikation wurde eine Mischung aus EtO- und 2-CE-Standards (2 ppm) im Scanmodus analysiert. Es wurden Schritte wie die Vorläufer-Ionenauswahl und eine Optimierung des Multiple Reaction Monitoring (MRM) bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE) durchgeführt. Dabei wurde ein Verfahren mit segmentiertem MRM und optimalen Kollisionsenergien geschaffen. Die optimierten MRM-Übergänge der EtO- und 2-CE-Standards sind in Tabelle 1 dargestellt. →



Abb. 1: GCMS-TQ8050 NX System

Analytische Bedingungen – Die Beschreibung der analytischen Bedingungen für die Flüssiginjektion und drei Headspace-Methoden sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 zusammengefasst.

Methode der Probenvorbereitung – Die Probenvorbereitungen für die vier Analysemethoden sind leicht unterschiedlich und umfassen bis zu sechs Schritte. Tabelle 4 zeigt die Schritte für die EtO- und 2-CE-Extraktion aus der Probe.

Das Ergebnis – Die Quantifizierung von EtO- und 2-CE-Spurenverunreinigungen in Sesamsamen wurde mit dem Shimadzu GCMS-TQ8050 NX, dem Flüssigautosampler AOC-20i und dem (dynamischen) Headspace-Sampler HS-20 NX erfolgreich durchgeführt. Die verwendete Extraktionsmethode führte bei beiden Analyten zu einer guten Rückgewinnungsrate von 73 bis 102 % mit einer RSD von 2 bis 9 %. Die tiefstmögliche Quantifizierungsgrenze (LOQ) hängt von der jeweiligen Probenvorbereitungsmethode ab, lag aber in jedem Fall im Bereich von 0,5 bis 10 ppb. Die für die Sesamproben berechneten quantitativen Werte sind in Tabelle 5 aufgeführt.

MRM-Übergänge						
Analyte	MRM-1	CE	MRM-2	CE	MRM-3	CE
EtO	44 > 29	6	44 > 28	6	44 > 14	18
2-CE	80 > 31	6	80 > 44	5	82 > 31	6

▲ Tabelle 1: MRM-Übergänge von EtO und 2-CE

Methode 1 (flüssig)	EtO und 2-CE
Methode 2 (HS)	EtO und 2-CE
Methode 3 (HS)	Nur 2-CE
Methode 4 (HS)	Nur EtO

▲ Tabelle 2: Analytische Bedingungen: entwickelte Injektionsmethoden

► Tabelle 3: Analytische Bedingungen für HS-GCMS-/MS-System

▼ Tabelle 4: Probenvorbereitung zur Extraktion von EtO und 2-CE aus Sesam

▼ ▼ Tabelle 5: Zusammenfassung von Vergleichsdaten

Methode	Flüssiginjektion 1 EtO und 2-CE	Headspace-Methode 2 EtO und 2-CE	Headspace-Methode 3 nur 2-CE	Headspace-Methode 4 nur EtO
1	5.000 mg Sesamsamen + 10.000 µL Acetonitril für 15 min gemischt	1.000 mg Sesamsamen + 1.000 µL Acetonitril für 15 min gemischt	100 mg Sesamsamen + 1.000 µL Acetonitril für 15 min gemischt	5.000 mg Sesamsamen + 5.000 µL Acetonitril für 15 min gemischt
2	Mit 5.000 U/min für 5 min bei 10 °C zentrifugieren			
3	5.000 µl Überstand in 15-ml-Röhrchen umgefüllt	100 µL Lösung entnommen, in 20-ml-HS-Fläschchen umgefüllt		1.000 µL Lösung entnommen, in 20-ml-HS-Fläschchen umgefüllt
4	QuEChERS hinzugeben und für 5 min vortexen		Nicht erforderlich	
5	Für 5 min bei 10 °C zentrifugieren		Nicht erforderlich	
6	Entfernter Überstand kann zur GCMS-Analyse verwendet werden			

Methode	Flüssigkeitsinjektion		Headspace-Injektion			
	Methode 1	Methode 2	Methode 2	Methode 3	Methode 3	Methode 4
	EtO	2-CE	EtO	2-CE	2-CE	EtO
LOQ-Konzentration (auf Säule)	5 ppb	5 ppb	10 ppb	10 ppb	0,5 ppb	6 ppb
LOQ-Konzentration (in Bezug auf Probe)	10 ppb	10 ppb	10 ppb	10 ppb	5 ppb	6 ppb
%RSD (n = 6)	7,7	9,4	2,1	4,9	9,1	1,7
R2	0,99889	0,99917	0,99950	0,99785	0,99974	0,99906
Probenvorbereitungszeit	35–40 min		20–25 min			
Kosten	QuEChERS erforderlich		QuEChERS nicht erforderlich			

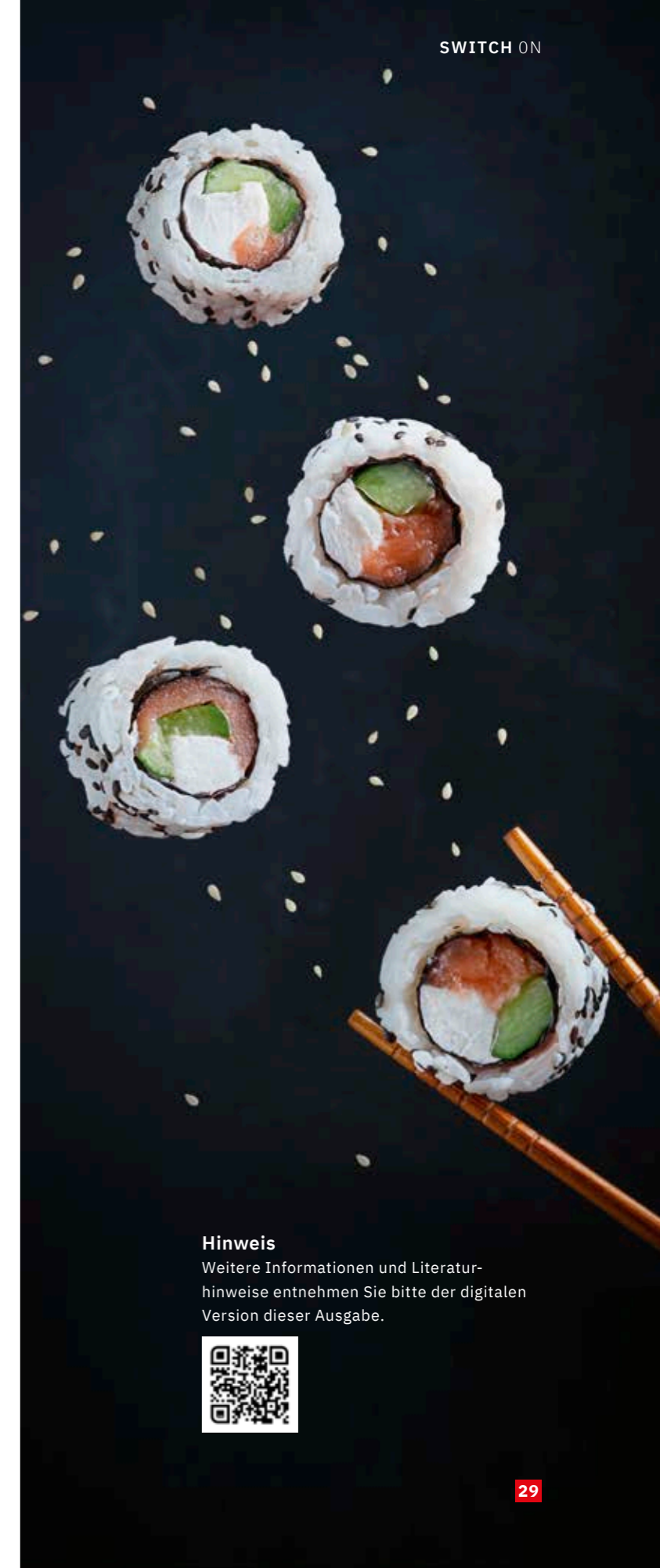
Systemkonfiguration			
GCMS-System	GCMS-TQ8050 NX		
Flüssigsampller	AOC-20i / AOC-20s		
Headspace-Sampler HS-20 NX (dynamischer Headspace)			
Gaschromatographieparameter			
Kapillarsäule	RTX-VMS (60 m x 0,45 mm ID x 2,55 µm df)		
Injektionsmodus	Geteilt		
Flusskontrollmodus	Säulendurchfluss		
Trägergas	Helium		
Säulendurchfluss	3 ml/min		
Teilungsverhältnis	1 : 5 bei Flüssiginjektion		
Temp.-Programm	35 °C für 5 min, 20 °C/min bis 235 °C, 235 °C für 5 min		
MS-Parameter			
Ionisationsmodus	EI		
Temp. Ionenquelle	230 °C		
Temp. Interface	230 °C		
Modus	MRM		
Headspace-Parameter und Teilungsverhältnis			
	Methode 2	Methode 3	Methode 4
Ofentemperatur	115 °C	110 °C	115 °C
Temp. der Probenleitung	120 °C	120 °C	120 °C
Temp. der Transferleitung	130 °C	130 °C	130 °C
Temp. der Kühlfalle	-10 °C	-10 °C	-10 °C
Temp. der Desorbierungsfalle	280 °C	260 °C	280 °C
Ausgleichszeit (min)	15	15	15
Druckaufbauzeit (min)	0,5	0,5	0,5
Teilungsverhältnis	20	5	20
Gesamtdurchfluss (ml)	66	21	66

Fazit: Besser als die derzeitigen gesetzlichen Grenzwerte

Es konnte eine einfachere, schnellere, robustere (und damit kostengünstigere) Methode zur quantitativen Analyse von EtO und 2-CE in Sesamsamen entwickelt werden. Mit einem dynamischen Headspace-basierten Modus übertrafen die erzielten Ergebnisse aktuelle regulatorische Grenzwerte und boten Vorteile gegenüber Flüssiginjektionstechniken, einschließlich einfacherer Probenvorbereitung, geringerer Matrixinterferenz und präziserer Quantifizierung. Darüber hinaus verfügt der Shimadzu GCMS-TQ8050 NX über einen neuen, hocheffizienten Detektor und überlegene Rauschunterdrückungstechnologie für eine höhere Empfindlichkeit und zur Quantifizierung von EtO und 2-CE – auch bei Spurengehalten.

Hinweis

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





Den Lebens- gewohnheiten unserer Vorfahren auf der Spur

Nachweis von Lipiden in archäologischen Tongefäßen mithilfe von HPLC-MS und GCMS

Valentina Chiaia, PhD Danilo Donnarumma, PhD Giuseppe Micalizzi, PhD Anna Irto, Prof. Clemente Bretti, Prof. Paola Cardiano, Prof. Luigi Mondello, Universität von Messina

Lipide, also Fette, sind die wichtigsten organischen Verbindungen, die in antiken Tongefäßen nachgewiesen werden können. Dies hängt damit zusammen, dass sie länger unverändert erhalten blieben als andere organische Verbindungen wie Kohlenhydrate und Proteine. Dennoch kann es auch bei Lipiden zu Änderungsprozessen wie thermischer Zersetzung, Oxidation oder Hydrolyse kommen. Um die Zersetzungsprozesse von Lipiden in ausgegrabenen Tongefäßen zu simulieren, wurde im Rahmen dieser Studie ein künstliches Alterungsverfahren eingesetzt. Die verschiedenen Lipidarten wurden mithilfe von HPLC-MS- und GCMS-Verfahren getrennt und detektiert.

Was Fettrückstände in antiken Tongefäßen über frühere Essgewohnheiten aussagen

Die Analyse organischer Rückstände in ausgegrabenen Tongefäßen lässt entscheidende Rückschlüsse auf das Alltagsleben in antiken Gesellschaften zu. Das organische Material wird von Tongefäßen absorbiert und überdauert dort über Jahrtausende vollständig oder teilweise, woraus sich wertvolle Erkenntnisse über die Verwendung verschiedener natürlicher Rohstoffe gewinnen lassen. Durch analytische Untersuchungen an Spuren von organischer Materie, sichtbaren organischen Rückständen, Ablagerungen oder Krusten lässt sich nicht nur deren Ursprung ermitteln, sondern auch die Funktion und Verwendung der Tongefäße bestimmen.

Der Fokus der Forscher liegt vor allem auf Lipiden, also Fettrückständen, da diese ihre Stabilität beibehalten im Gegensatz zu anderen organischen Verbindungen wie Kohlenhydraten oder Proteinen [1]. Da Lipide größtenteils wasserunlöslich sind, ist die Perkolation über die Jahrhunderte tatsächlich stark eingeschränkt, sodass sie dort verbleiben, wo sie sich ursprünglich abgelagert haben. Obwohl sich Lipide aufgrund ihrer hydrophoben Eigenschaften potenziell ausgezeichnet als „archäologische Biomarker“ eignen [3], können sie sich durch das Vorkommen von reaktiven funktionellen Gruppen in den molekularen Strukturen verändern. Zudem hängt die Lipidkonservierung sehr stark von den Umweltbedingungen ab und von dem Material, in dem sie eingeschlossen sind.



Ein Blick in die Kochtöpfe der Antike – Unterscheidung zwischen marinen und terrestrischen Zutaten

Durch Simulation der thermischen Zersetzung, Oxidation oder Hydrolyse von Lipiden lassen sich wertvolle Erkenntnisse gewinnen, um die Herkunft tierischer Fette und pflanzlicher Öle, die im Laufe der Zeit teilweise oder vollständig verändert wurden, besser zu interpretieren [3]. In früheren Studien wurde die beschleunigte Alterung genutzt, um die natürliche Veränderung von Lipiden an der Ausgrabungsstätte zu simulieren. So konnten Colombini et al [6] nachweisen, dass die wichtigsten Oxidationsprodukte von einfach ungesättigten Fettsäuren (MUFAs) wie Gondosäure (C20:1n9) und Eruca-

säure (C22:1n9), die vor allem im Öl von Brassica juncea reichlich vorkommen, (α,ω)-Undecan- und (α,ω)-Tridecansäuren waren. Demnach ist die molekulare Struktur von Oxidationsprodukten stark von der Position der Doppelbindung in der Kohlenstoffkette der nativen Fettsäure abhängig.

Einsatz von GC und HPLC mit MS-Kopplung zur Trennung gealterter Lipide

In Alterungsstudien kommen in der Regel hochauflösende chromatographische Verfahren mit Massenspektrometrie-Kopplung (MS) zum Einsatz. Die Änderungs- bzw. Zersetzungsprodukte werden zunächst auf Grundlage ihrer Wechselwirkung mit mobilen

und stationären Phasen getrennt und anschließend in der MS-Dimension erfasst. Die relative Retentionszeit (linearer Retentionsindex, LRI) und das Fragmentierungsmuster können daher genutzt werden, um die Identität der unbekannt Lipidverbindungen eindeutig zu bestimmen. Das Hauptziel dieser Studie ist die Entwicklung von Analyseverfahren durch Einsatz der Gaschromatographie (GC) und der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Massenspektrometrie-Kopplung (MS) zur Trennung und Identifikation gealterter Lipide. Mithilfe thermisch-oxidativer Behandlungen im Labor wurde die natürliche Zersetzung von Olivenöl simuliert, das traditionell in antiken Gesellschaften im Mittelmeerraum verwendet wurde. →

Materialien und Methoden

Tristearin-(SSS)-, Triolein-(OOO)- und Trilinolein-(LLL)-Standards (10 mg) wurden drei Wochen lang bei 120 °C in einen Ofen gegeben. Die thermisch-oxidative Behandlung wurde auch an 10 mg Olivenöl extra nativ durchgeführt. Intakte gealterte Lipide wurden zunächst in 2-Propanol (1.000 mg/L⁻¹) verdünnt und 1 µl davon wurde direkt in ein Nexera X2 Ultra-Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-System (UHPLC) mit zwei parallelen Doppelkolben-Pumpen LC-30 AD, einem DGU-20A5R Entgaser, einem CTO-20AC Säulenofen und einem SIL-30AC Autosampler injiziert.

Das UHPLC-System war an ein LCMS-8060 Triple-Quadrupol-Massenspektrometer mit APCI-Interface gekoppelt. Als Trennverfahren wurde die nicht wässrige Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (NARP-HPLC) mit 2 Ascentis Express C18 Säulen (100 mm L × 2,1 mm ID, 2,7 µm Partikelgröße) angewendet. Die mobile Phase bestand aus: (A) Acetonitril und (B) 2-Propanol mit einer Flussrate von 0,4 ml/min⁻¹. Die chromatographische Trennung erfolgte mit diesem Gradienten: 0–105 min, 0–50 % B, für 20 min. Die MS-Parameter waren: *m/z*-Bereich 250–1.200; Ereigniszeit 0,2 s; Flussrate Verneblungsgas (N₂) 3 l/min⁻¹; Flussrate Trockengas (N₂) 5 l/min⁻¹; Interface-Temperatur 350 °C; DL-Temperatur 200 °C; Heizblocktemperatur 200 °C.

Die Daten wurden mit der LabSolution Software erfasst und verarbeitet. Für die LRI-Berechnung wurde das Triacylglycerol (TG)-Gemisch mit ungerader Kohlenstoffzahl von C9C9C9 bis C17C17C17 als homologe Reihen zu Referenzzwecken genutzt [9].

GC-Analysen

Gealterte Lipide wurden zunächst in Trimethylsilyl-(TMS)-Derivate umgewandelt, um die Flüchtigkeit zu erhöhen und die Polarität zu verringern. Zu diesem Zweck wurden alle Proben mit 200 µl N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA) als Reagenz mit 1 % Chlor(trimethyl)silan (TMCS) und 500 µl Dichloromethan (CH₂Cl₂) derivatisiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 20 min bei 80 °C erhitzt. Die Trennung und Identifikation der Fettsäuren erfolgte mithilfe eines GCMS-QP2020NX Systems.

Die Proben wurden automatisch mithilfe eines AOC-20i Autosamplers injiziert. Ein Split/Splitless-Injektor wurde am GCMS-Instrument installiert. Die Trennung von TMS-Derivaten erfolgte durch Einsatz einer unpolaren Kapillarsäule vom Typ SLB-5ms (entspricht in der Polarität der Poly(5%-diphenyl-95%-dimethylsiloxan)-Phase) 30 m × 0,25 mm ID × 0,25 µm df. Das Temperaturprogramm war: 50 °C bis 360 °C bei 3 °C/min⁻¹. Das Injektionsvolumen und das Split-Verhältnis betragen: 0,5 µl im splitlosen Betrieb. Als Trägergas wurde Helium mit einer konstanten linearen Geschwindigkeit von 30 cm/sec⁻¹ verwendet. Die MS-Parameter waren: Elektronenionisation (70 eV); Ionenquellen-Temperatur: 250 °C; Massenbereich: *m/z* 40–650; Interface-Temperatur: 250 °C. Für die LRI-Berechnung wurde ein gesättigtes C7-C40-Alkan-Standardgemisch verwendet. Die GCMSsolution Software wurde sowohl für die Datenerfassung als auch -verarbeitung genutzt.

Ergebnisse und Diskussion

In der vorliegenden Studie wurde ein NARP-HPLC-Verfahren mit MS-Kopplung via APCI-Interface für die Analyse intakter Lipide in TG-Standards und thermisch-oxidativ behandeltem Olivenöl extra nativ angewendet. Abbildung 1 zeigt die HPLC-MS-Chromatogramme der intakten Lipide in nicht gealtertem und gealtertem Olivenöl. Die Identifikation der Lipide erfolgte nach Oteri et al. [9], in der zwei verschiedene Identifikationskriterien herangezogen wurden: MS-Fragmentierungsmuster und LRIs. In Tabelle 1 sind die identifizierten Lipide und die Retentionszeiten (RT), detektierte Ionen, experimentelle und Referenz-LRIs für jede Lipidart aufgeführt. Um die Übereinstimmung der experimentellen LRIs zu bewerten, wurde eine im Labor erstellte Datenbank mit LRI-Werten genutzt.

Die NARP-HPLC-APCI-MS-Analyse zeigte die Bildung oxidierter Lipidarten, gekennzeichnet durch eine Massenzunahme um 16 Dalton (dem molekularen Gewicht eines Sauerstoffatoms), wie in Tabelle 1 dargestellt. →

RT	[M-H ₂ O+H] ⁺	[M+H] ⁺	[M+NH ₄] ⁺	Diagnostische Fragmente	Klasse	CN : DB	Verbindung	PN	LRI _{exp}	LRI _{ref}	Nicht gealtert	Gealtert
7,92	593,5	611,5		313,3 355,3	Ox. DG	34 : 1	Ox. PO	32	2.844	-	nd	x
8,28	619,5	637,5		339,3 355,3	Ox. DG	36 : 2	Ox. OO	32	2.865	-	nd	x
12,13	575,5			313,3 337,3	DG	34 : 2	PL	30	3.089	-	x	nd
12,13	601,5			337,3 339,3	DG	36 : 3	OL	30	3.089	-	x	nd
16,72	577,5			313,3 339,3	DG	34 : 1	PO	32	3.327	-	x	x
16,72	603,5			339,3	DG	36 : 2	OO	32	3.327	-	x	x
47,84		899,7	916,7	617,5 619,5	Ox. TG	54 : 4	Ox. OOL	46	4.144	-	nd	x
49,31		873,7	890,7	591,5 593,5 617,5	Ox. TG	52 : 3	Ox. POL	46	4.178	-	nd	x
49,68		879,7	896,7	597,5 599,5 601,5	TG	54 : 6	OLLn	42	4.187	4.192	x	nd
52,38		875,7		593,5 619,5	Ox. TG	52 : 2	Ox. POO	48	4.249	-	nd	x
53,07		901,7	918,7	619,5	Ox. TG	54 : 3	Ox. OOO	48	4.265	-	nd	x
54,05		849,7		593,5	Ox. TG	50 : 1	Ox. PPO	48	4.288	-	nd	x
56,65		881,7	898,7	599,5 601,5	TG	54 : 5	OLL	44	4.348	4.342	x	nd
57,44		855,7	872,7	575,5 599,5	TG	52 : 4	PLL	44	4.366	4.358	x	x
58,25		855,7	872,7	573,5 577,5 599,5	TG	52 : 4	POLn	44	4.385	4.383	x	nd
64,28		883,7	900,7	601,5 603,5	TG	54 : 4	OOL	46	4.528	4.516	x	x
65,16		857,7	874,7	575,5 577,5 601,5	TG	52 : 3	POL	46	4.551	4.539	x	x
66,06		831,7	848,7	551,4 575,4	TG	50 : 2	PPL	46	4.574	4.571	x	nd
71,69		885,7	902,7	603,5	TG	54 : 3	OOO	48	4.722	4.729	x	x
72,73		859,7	876,7	603,5 577,5	TG	52 : 2	POO	48	4.749	4.756	x	x
73,81		833,7	850,7	551,5 577,5	TG	50 : 1	PPO	48	4.777	4.776	x	x
78,91		913,8	930,8	603,5 631,5	TG	56 : 3	OOG	50	4.911	4.905	x	nd
80,23		887,7	904,7	603,5 605,5	TG	54 : 2	SOO	50	4.945	4.948	x	x

Tabelle 1: Liste der in nicht gealtertem und gealtertem Olivenöl identifizierten Lipidarten (x: detektiert; nd: nicht detektiert)
Legende: Ox. DG: oxidiertes Diacylglycerol; DG: Diacylglycerol; Ox. TG: oxidiertes Triacylglycerol; TG: Triacylglycerol
Abkürzungen: RT: Retentionszeit; [M-H₂O+H]⁺, [M+H]⁺, [M+NH₄]⁺ und diagnostische Fragmente: detektierte Ionen; Klasse: Lipidklasse;
CN : DB: Kohlenstoffnummer : Doppelverbindung; PN: Verteilungszahl; LRI_{exp}: experimenteller LRI; LRI_{ref}: Referenz-LRI

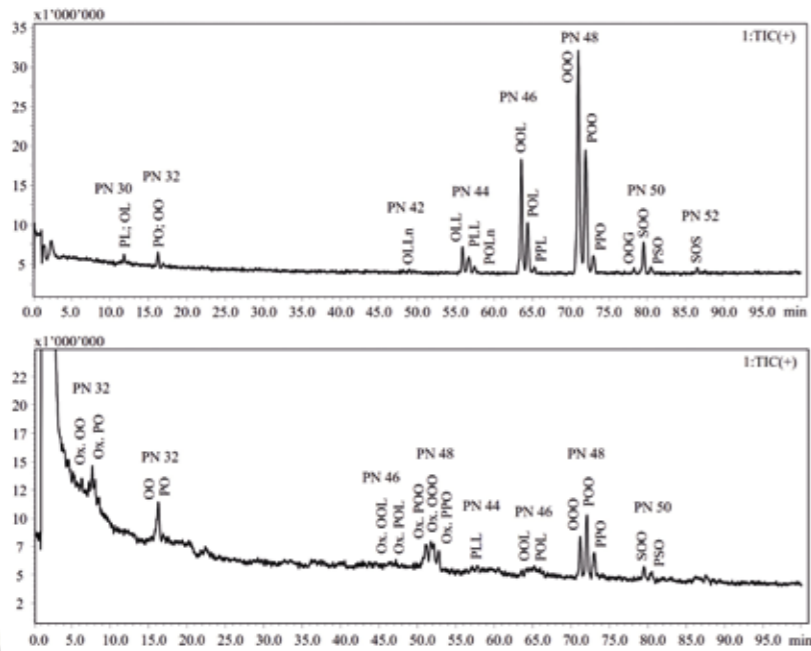


Abb. 1: HPLC-MS-Chromatogramme intakter Lipide, die in nicht gealtertem (oben) und gealtertem (unten) Olivenöl extra nativ nachgewiesen wurden

Legende: Ox. DG: oxidiertes Diacylglycerol; DG: Diacylglycerol; Ox. TG: oxidiertes Triacylglycerol; TG: Triacylglycerol

Abkürzungen: P: Palmitinsäure; S: Stearinsäure; O: Ölsäure; L: Linolsäure; Ln: Linolensäure; A: Arachinsäure; G: Gondosäure

Festgestellt werden konnte ein signifikanter Verlust der am häufigsten vorkommenden TGs wie z. B. Triolein (OOO), was wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Bildung freier Fettsäuren steht, wie die GC-Analysen bestätigten. Die GCMS-Analysen bestätigten, dass thermisch-oxidative Behandlungen zur Bildung großer Mengen an kurzkettigen Fettsäuren (SCFAs) mit einer Anzahl von Kohlenstoffatomen von 5 bis 9 Einheiten führten. Caprinsäure (C6:0), Önanthsäure (C7:0), Octansäure (C8:0) und Pelargonsäure (C9:0) waren die am häufigsten in gealtertem Olivenöl vorkommenden SCFAs, wie die GCMS-Chromatogramme in Abbildung 2 zeigen. Die thermisch-oxidative Behandlung führte zum Einbau eines Sauerstoffatoms in die Kohlenstoffkette, zur Spaltung der Doppelbindung sowie zur Bildung von Lipidarten mit geringerem molekularem Gewicht, wie auch Colombini et al feststellten [6]. So erfolgte der Nachweis von C9:0 in gealtertem Olivenöl aufgrund der Spaltung der Doppelbindung an der Position C-9 von Ölsäure, während die große Menge an C6:0 durch die Spaltung der Doppelbindung an der Position C-6 der Kohlenstoffkette von Linolsäure (C18:2n6) entstand (Abbildung 2).

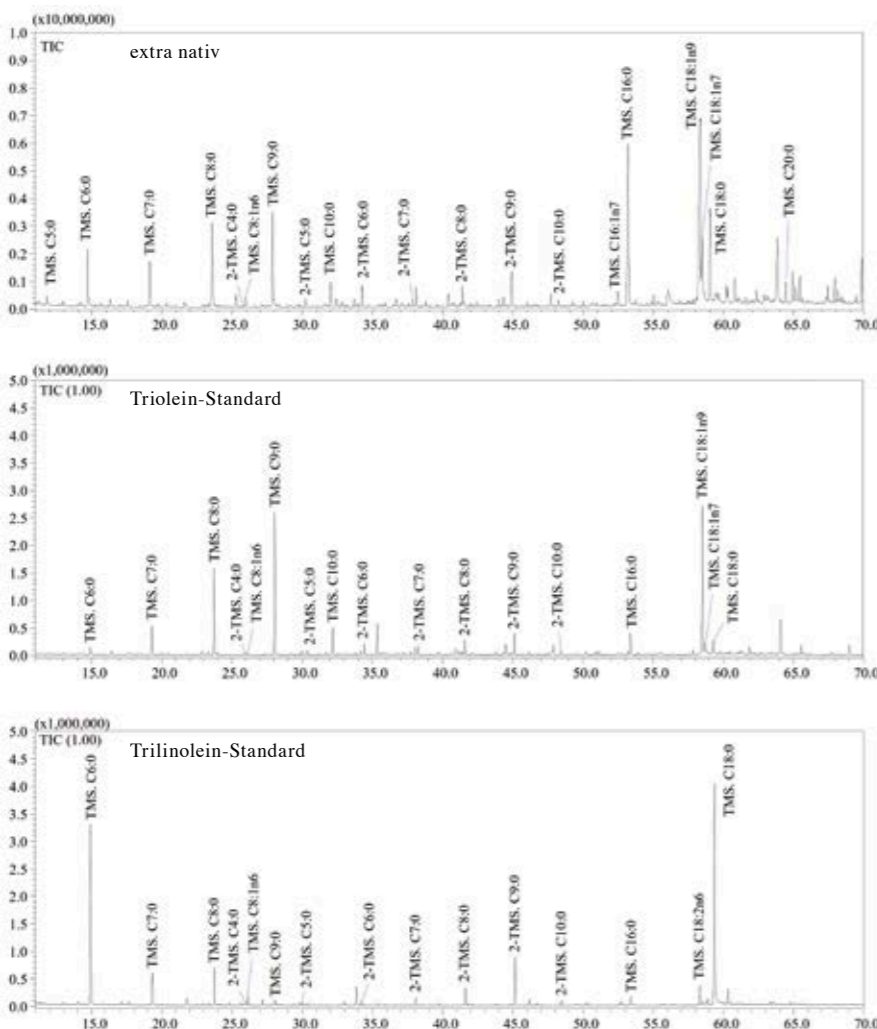


Abb. 2: GCMS-Chromatogramme von gealtertem Olivenöl extra nativ, Triolein- und Trilinolein-Standards

In Bezug auf Tristearin zeigte das GCMS-Chromatogramm (nicht dargestellt) die hohe Stabilität der Verbindung aufgrund fehlender Doppelbindungen in der Kohlenstoffkette. Deshalb sind Fettsäuren mit mindestens einer Doppelbindung anfälliger gegenüber oxidativem Stress. Laut Literaturdaten [6] wurden schließlich auch (α,ω)-Dicarbonsäuren wie Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain- und Sebacinsäure in gealterten Proben nachgewiesen (Abbildung 2). Aufgrund ihrer geringeren Flüchtigkeit im Vergleich zu SCFAs kommen (α,ω)-Dicarbonsäuren als potenzielle archäologische Biomarker infrage, obgleich weitere Untersuchungen erforderlich sind, um typische Biomarker für Olivenöl zu identifizieren. In Tabelle 2 werden die Fettsäuren (als TMS-Derivate) aufgeführt, die in den analysierten Proben nachgewiesen wurden.

Die zurückgelassenen Geheimnisse antiken Lebens lüften

Für die Analyse und Detektion der wichtigsten Oxidations- und Zersetzungsprodukte von thermisch-oxidativ behandeltem Olivenöl extra nativ wurden sowohl HPLC-MS- als auch GSMS-Verfahren angewandt. Um die genaue Identität der chromatographischen Peaks festzustellen, wurden zwei verschiedene Kriterien herangezogen: MS-Fragmentierungsmuster und LRIs. Diese Strategie erlaubt die Bestimmung potenzieller archäologischer Biomarker, die nützlich sind, um den Ursprung von tierischen Fetten und pflanzlichen Ölen genauer zu interpretieren, die von antiken Gesellschaften verwendet wurden und sich im Laufe der Zeit teilweise oder vollständig veränderten. Insbesondere mithilfe des HPLC-MS-Verfahrens ließ sich die Oxidation auf Ebene von intakten Lipiden bewerten. Das GCMS-Verfahren dagegen spielte eine entscheidende Rolle für die Identifikation von Lipidarten mit geringem molekularem Gewicht wie z. B. SCFAs und (α,ω)-Dicarbonsäuren.

Hinweis

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



Verbindung	MS-Ähnlichkeit	LRI _{exp}	LRI _{ref}
Valeriansäure; TMS. C5:0	89	980	974
Caprinsäure; TMS. C6:0	93	1.072	1.069
Önanthsäure; TMS. C7:0	93	1.167	1.166
Octansäure; TMS. C8:0	92	1.262	1.262
Bernsteinsäure; 2-TMS. C4:0	92	1.312	1.310
2-Octensäure; TMS. C8:1n6	93	1.316	-
Pelargonsäure; TMS. C9:0	89	1.359	1.358
Glutarsäure; 2-TMS. C5:0	90	1.404	1.403
Caprinsäure; TMS. C10:0	90	1.456	1.456
Adipinsäure; 2-TMS. C6:0	88	1.504	1.503
Pimelinsäure; 2-TMS. C7:0	90	1.602	1.601
Korksäure; 2-TMS. C8:0	88	1.696	1.694
Azelainsäure; 2-TMS. C9:0	91	1.795	1.792
Sebacinsäure; 2-TMS. C10:0	90	1.891	1.889
Palmitelaidinsäure; TMS. C16:1n7	96	2.023	-
Palmitinsäure; TMS. C16:0	89	2.045	2.043
Linolensäure; TMS. C18:2n6	96	2.207	-
Stearinsäure; C18:0	93	2.168	-
Oleinsäure; TMS. C18:1n9	93	2.215	2.207
cis-Vaccensäure; TMS. C18:1n7	95	2.222	2.226
Stearinsäure; TMS. C18:0	97	2.243	2.237
Arachinsäure; TMS. C20:0	96	2.440	2.437

Tabelle 2: Liste der in gealterten Proben als TMS-Derivate nachgewiesenen Fettsäureverbindungen
Abkürzungen: MS-Ähnlichkeit: massenspektrale Ähnlichkeit; LRI_{exp}: experimenteller LRI; LRI_{ref}: Referenz-LRI

Mehr Zeit für echtes Forschen



LCMS-9050: das derzeit schnellste Produkt auf dem Markt in Sachen Polaritätsumschaltung



Das neue LCMS-9050 Q-TOF: hohe Massengenauigkeit dank hoher Stabilität und wartungsarmer Konstruktion

Das Quadropol-Time-of-Flight-Massenspektrometer LCMS-9050 verfügt über eine sehr hohe Massengenauigkeit mit einem Hochpräzisions-Temperaturkontrollsystem, das sogar minimale, von externen Faktoren verursachte Massenunterschiede verhindert. So können Massenbereiche präzise gemessen werden ohne die Notwendigkeit einer Nachkalibrierung. Durch seine leichte Bedienung macht das LCMS-9050 die Arbeit mit den gewonnenen Daten zudem umso ergiebiger.

Das innovative LCMS-9050 Q-TOF stellt gleich in vier Kategorien neue Bestwerte auf: hohe Massengenauigkeit, hohe Stabilität, hohe Geschwindigkeit und höchste Sensitivität. Selbst minimale, von äußeren Ursachen beeinflusste Massenunterschiede gehören damit von nun an der Vergangenheit an. Das System misst mit hoher Genauigkeit über lange Zeiträume ohne erneute Massenkali-brierung. Die hocheffiziente Hochgeschwindigkeits-Polaritäts-Umschaltechnologie ermöglicht die simultane Analyse

von positiven wie negativen Ionen und trägt auf diese Weise zu einer erhöhten Analyse-Effizienz bei. Identifizierung und Strukturanalyse fallen seltener zweideutig aus.

Das neue LCMS-9050 liefert so ein Maximum an Zuverlässigkeit und Automatisierung. Der Fokus liegt klar auf der Datenauswertung, da kaum mehr Zeit für Kalibrierung und Wartung anfällt. Zudem liefert das LCMS-9050 seinem Nutzer dank seiner Höchstgeschwindigkeit im Vergleich zu anderen MS/MS-Geräten schnellere Ergebnisse.

Selbstverständlich ist das LCMS-9050 mit anderen bekannten und hochwertigen Zusatzgeräten von Shimadzu kombinierbar und auch als Upgrade für das LCMS-9030 erhältlich. So lässt sich das volle Potential analytischer Möglichkeiten ausnutzen und auch die Datenmenge erheblich erweitern.

Hinweis

Digitale Version dieser Ausgabe



SUCCESS

Das IRXross FTIR-Spektrophotometer – die neue Referenz

Gesteigerte Empfindlichkeit, Auflösung und Analysegeschwindigkeit – für hochwertige Daten in kürzerer Zeit

Shimadzu feiert ein neues FTIR-Spektrophotometer: Das IRXross steht an der Spitze seiner Klasse in puncto Empfindlichkeit, Auflösung und Analyse. Anwender profitieren von hochwertigen Daten, kürzeren Analysezeiten und leichter Bedienbarkeit.



Höhere Empfindlichkeit, bessere Auflösung und unkomplizierte Analyse: Das neue IRXross FTIR-Spektrophotometer überzeugt gleich auf mehreren Ebenen. Das FTIR-Modell der mittleren Leistungsklasse übertrifft damit seinen Vorgänger, das IRAffinity-1S. Bei der Empfindlichkeit ist das IRXross mit verbessertem Signal-Rausch-Verhältnis von 55.000 : 1 Klassenbesten und kann so hochwertige Daten in kürzerer Zeit erhalten. Die höhere Auflösung vereinfacht die Trennung von benachbarten Peaks. Mit der optionalen Rapid-Scan-Software können bis zu 20 Infrarotspektren pro Sekunde erfasst werden für die Untersuchung chemischer Reaktionsabläufe.

Quick-Click-Starting: Analyse per Knopfdruck

Die mitgelieferte Analysesoftware IR Pilot ermöglicht mit nur einem Klick alles von der Messung bis zum Ausdrucken der Messergebnisse. Selbst mit der FTIR-Spektroskopie nicht vertraute Anwender können so Proben analysieren einfach durch Auswahl der Analysenmethode. Das Gerät bzw. Zubehör wird sogar automatisch erkannt und Parameter geladen. Es lassen sich zeitsparend viele Proben analysieren. Shimadzu-eigene Algorithmen ermöglichen die Identifizierung der Stoffe und/ oder die Analyse von Verunreinigungen.

Auf der sicheren Seite bei geltenden Vorschriften

Die konfigurierbare Passwortlänge und Gültigkeitsdauer für Benutzerkonten macht den Betrieb auf hohem Sicherheitsniveau möglich. Alle Analysedaten und Informationen werden zuverlässig verwaltet. Dies verhindert das Löschen von Dateien. Selbstverständlich erfüllt das IRXross die Vorgaben der Europäischen Pharmakopöe an das Gerät hinsichtlich Auflösungsvermögen, Signal-Rausch-Verhältnis und Reproduzierbarkeit.



Das anwenderfreundliche IRXross überzeugt in Bezug auf Empfindlichkeit, Auflösung und Analyse

Hinweis

Digitale Version dieser Ausgabe



Bäume rufen Vögel und Insekten zu Hilfe

Flüchtige organische Verbindungen helfen entscheidend gegen Pflanzenfresser



Dr. Alexander Weinhold, Molekulare Interaktionsökologie - Deutsches Zentrum für integrative Biodiversitätsforschung (iDiv) Halle-Jena-Leipzig

Flüchtige organische Verbindungen (VOCs) sind wichtige Vermittler in der Interaktion von Pflanzen mit ihrer Umwelt, indem sie beispielsweise Bestäuber und Parasiten anlocken und Pflanzenfresser abwehren. Um diese Interaktionen im Kronendach eines Auwaldes zu untersuchen, haben wir pflanzliche Duftstoffe mit speziellen Silikonschläuchen eingefangen und mittels Thermodesorptions-GC-MS analysiert. Wir konnten zeigen, dass sich die flüchtigen Stoffe durch Pflanzenfraß verändern und diese Veränderungen von den natürlichen Fressfeinden der Pflanzenfresser erkannt werden. Dadurch ließ sich nachweisen, dass die flüchtigen Stoffe eine Rolle bei der indirekten Abwehr von Pflanzenfressern spielen.



So schützen sich Bäume mit eigenen Duftstoffen

Flüchtige organische Verbindungen spielen eine wichtige Rolle bei der Abwehr von Pflanzenfressern. Sie dienen als Repellentien und halten Insekten von den wertvollen Blättern fern. Leider reicht diese Verteidigungslinie oft nicht aus – doch wenn sie fällt, können VOCs auch der indirekten Abwehr dienen. Sobald ein Pflanzenfresser zu fressen beginnt, setzen die betroffenen Pflanzen verschiedene flüchtige Stoffe frei oder produzieren diese mittels De-novo-Synthese, um quasi die „Kavallerie“ zu rufen: natürliche Fressfeinde der „Schädlinge“. Diese werden von den Duftstoffen der Pflanze und des Insekts angelockt. Dieses Phänomen wird allgemein als „Hilfeschrei“ der Pflanzen bezeichnet. Natürliche Fressfeinde sind beispielsweise Parasitoiden und andere Insekten, aber auch Vögel, die diesem Hilferuf folgen und sich direkt von den angreifenden Insekten ernähren. →





Abb. 1: PDMS-Stückchen sind auf einem Draht an den Zweigen befestigt

Ein Feldversuch im Wald

Nun führten Forscher des Deutschen Zentrums für Integrative Biodiversitätsforschung in Leipzig (iDiv) erstmals entsprechende Tests im natürlichen Lebensraum durch. Sie wählten Eichen, die bekannt dafür sind, eine breite Palette chemischer Abwehrstoffe aus phenolischen Verbindungen und Tanninen, aber auch aus flüchtigen Stoffen zu produzieren. Eichen reagieren ebenfalls auf Insektenbefall, indem sie die Produktion dieser Abwehrstoffe erhöhen.

Das Experiment fand in 40 Metern Höhe auf dem iDiv Auwaldkran im Kronendach des Leipziger Auwalds statt. Die Forscher besprühten Zweige mit dem Pflanzenhormon Methyljasmonat, um die Abwehrreaktion an verschiedenen Bäumen auszulösen, und verglichen diese mit unbehandelten Zweigen von Kontrollbäumen. Die von den Ästen abgegebenen flüchtigen Stoffe bestanden hauptsächlich aus Monoterpenen, Sesquiterpenen, phenolischen Verbindungen und kurzkettigen Fettsäureestern. Sie wurden in Ofenbeuteln aus

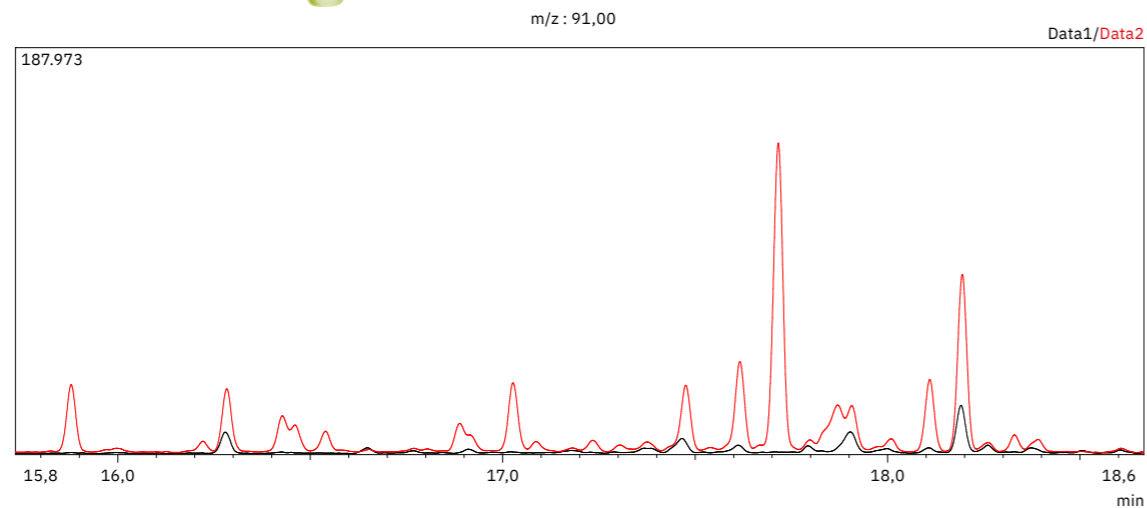


Abb. 3: Chromatogramme von zwei verschiedenen Eichenzweigen, die entweder mit Methyljasmonat behandelt wurden (rot) oder als Kontrollen dienen (schwarz). Der gezeigte MIC repräsentiert die für Sesquiterpene charakteristischen 91 m/z. Die Induktion der VOC-Produktion ist durch Methyljasmonat deutlich anhand der höheren Peaks in den roten Chromatogrammen erkennbar.

Abb. 4: PDMS-Schlauch auf Draht



Abb. 5: PDMS-Schlauch auf Draht



Abb. 6: Entfernen des Schlauchs vom Draht

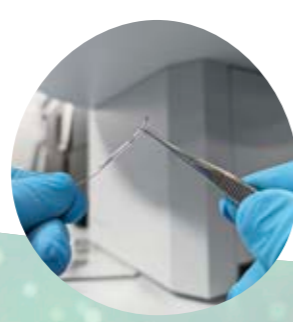


Abb. 7: Transfer zu TD-Röhrchen



Kunststoff gesammelt und mit kurzen Silikonschläuchen eingefangen. Die flüchtigen Stoffe wurden über einen Zeitraum von 24 Stunden beprobt und mittels Thermo-desorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TD-GC-MS) analysiert. Zusätzlich wurden behandelte und unbehandelte Zweige mit Raupenattrappen beklebt und diese regelmäßig auf Biss- und Pickspuren untersucht, um Fressfeinde nachzuweisen. Auch die Anzahl der echten Raupen wurde regelmäßig erfasst.

Bei behandelten Zweigen wurde eine gesteigerte Produktion flüchtiger Stoffe festgestellt, die wiederum mehr Fressfeinde anlockten. Gleichzeitig wurde auf den behandelten Blättern eine geringere Anzahl von Raupen dokumentiert. Die erhöhte Produktion flüchtiger Stoffe infolge von Fraß zog mehr Fressfeinde an, die die Zahl der vorhandenen Raupen reduzierten. Auf den Hilferuf der Eiche folgte also eine unmittelbare Antwort.

Natürliche Strategien zur Schädlingsbekämpfung

Das Experiment ist ein Beispiel für gelungene integrative Biodiversitätsforschung mithilfe verschiedener Plattformen und Methoden, um die Wechselwirkung von Pflanzen und ihrer Umwelt zu erforschen. Das Labor der Forschungsgruppe Molekulare Interaktionsökologie am iDiv wendet verschiedene analytische Methoden an, um biotische Interaktionen und die sie vermittelnden Chemikalien zu untersuchen.

Die HPLC mit UV-Detektor kommt für die routinemäßige Analyse von Senfölglykosiden in Kohl zum Einsatz; die LC-MS wird für die analytische Erfassung sekundärer Metaboliten in verschiedenen Pflanzenarten verwendet. Integraler Bestandteil der eingesetzten Instrumente ist das Shimadzu GCMS-QP2020NX in Kombination mit einem TD-30R, der sowohl zur Untersuchung von Bäumen als auch von anderen landwirtschaftlich relevanten Pflanzen eingesetzt wird. Tomatenpflanzen setzen bei Fraß ebenfalls flüchtige Stoffe frei, um räuberische Wanzen anzulocken, die die „angreifenden“ Raupen fressen und so die Pflanze schützen.



Abb. 2: Eichen in Bratschläuche gehüllt, um die VOCs auf PDMS aufzufangen

Die Identifizierung der am Prozess beteiligten flüchtigen Stoffe kann dazu beitragen, die Anwendung natürlicher Strategien zur Schädlingsbekämpfung in Gewächshäusern zu verbessern und den Einsatz von Insektiziden zu verringern. Ein weiteres Beispiel ist die Erfassung flüchtiger Stoffe von Winterweizen nach Blattlausbefall.

Ziel des Projekts ist die Identifizierung von VOCs, die zur Verbesserung des Pflanzenschutzes im Gewächshaus oder auf dem Feld genutzt werden könnten. Der Shimadzu TD-30R mit ausreichend großem Sampler eignet sich sowohl für einen hohen Durchsatz als auch für eine große Probenanzahl. Durch den einfachen Testaufbau in Kombination mit den sehr preisgünstigen PDMS-Schläuchen konnten in einem einzigen Experiment 50 bis 250 Proben genommen werden. Darüber hinaus konnten wertvolle Feldproben mithilfe der Resampling-Option beispielsweise unter verschiedenen chromatographischen Bedingungen erneut analysiert werden. Aus den äußerst vielfältigen Forschungsfragen am iDiv ergibt sich ein sehr fruchtbares und vielseitiges Instrument für die Biodiversitätsforschung.

Hinweis

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





Spot an für saubere Energie

Das UV-3600i Plus als Werkzeug in der Forschung an organischen Photovoltaikmaterialien

Frederik Kiel, Prof. Cemal Esen, Ruhr-Universität Bochum

Die Photovoltaik ist eine wichtige Säule der Energiewende und als Forschungsfeld so aktuell wie nie zuvor. Klassische starre Solarzellen aus Silizium begegnen uns längst im Alltag. Ein noch breiteres Anwendungsspektrum könnten künftig flexible oder sogar transparente Solarzellen aus organischen Materialien ermöglichen. Leistungsfähige UV-Vis Spektrometer sind bei ihrer Entwicklung ein wertvolles Werkzeug zur Charakterisierung und Überprüfung von Materialien oder Zell-Prototypen und ebnen den Weg zu technisch ausgereiften Produkten.

Die aktuellen und zukünftigen Herausforderungen der Menschheit in Bezug auf Klimaschutz und Energieversorgung bedürfen einer breiten Aufstellung hinsichtlich Energiewandlung, -speicherung und -rückgewinnung. Die Photovoltaik ist bereits fester Bestandteil im aktuellen Energiemix und wird ihren Anteil in Zukunft stetig steigern. Hierbei spielen auch die Weiterentwicklung der organischen Photovoltaik (OPV) und deren Produktionsabläufe eine wichtige Rolle. Angestrebtes Ziel sind flexibel einsetzbare Solarzellen, die lokal gefertigt werden können und die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern reduzieren.

OPV-Zellen können auf flexiblen Substraten wie z. B. Polyethylen-terephthalat (PET) nasschemisch aufgetragen werden. Die resultierenden Trockenschichten haben Schichtdicken im zwei- bis dreistelligen Nanometerbereich. Hieraus ergeben sich viele Anwendungsbereiche, die der etablierten Photovoltaik (Silizium) mit ihren starren Platten verschlossen bleiben, bei gleichzeitig geringem Materialbedarf und einem kostengünstigen Produktionsprozess.

Grundlagenforschung im Projekt „EffiLayers“

Der Lehrstuhl für Laseranwendungstechnik (LAT) der Ruhr-Universität Bochum arbeitet in dem Projekt „EffiLayers“ gemeinsam mit den Projektpartnern Coatema Coating Machinery GmbH, LIMO Lissotschenko Mikrooptik GmbH, Ortmann Digitaltechnik GmbH und Fraunhofer-Institut für Lasertechnik an der Prozessoptimierung der Rolle-zu-Rolle-(R2R-)Herstellung von neuartigen, hocheffizienten organischen Photovoltaikzellen. Die Aufgaben des LAT umfassen die Materialauswahl und -bewertung im Labormaßstab für den späteren R2R-Prozess, die Bewertung von Verfahren zur besseren Prozessierbarkeit (bspw. Oberflächenbehandlung) und die Substitution konventio-

Ministerium für Wirtschaft,
Industrie, Klimaschutz und Energie
des Landes Nordrhein-Westfalen



EUROPÄISCHE UNION
Investition in unsere Zukunft
Europäischer Fonds
für regionale Entwicklung



EFRE.NRW
Investitionen in Wachstum
und Beschäftigung



Abb. 1: Produktionsmuster eines biegsamen Photovoltaikmaterials



nerer Prozesstechnologien durch photonische Technologien (bspw. Lasertrocknung). Bei jeder dieser Aufgaben ist die Erfassung der Transmissions-/Absorptionsspektren mittels des UV-3600i Plus ein wesentlicher Bestandteil der späteren Auswertung. Darüber hinaus ermöglichen die Spektren, viele Parametervariationen im Vorfeld an einer Schicht zu bewerten, ohne aufwendig komplette Zellen fertigen zu müssen.

Überprüfung der Elektronentransportschicht inklusive Anti-Reflex-Funktion

Ausgehend von einem transparenten Substrat (PET) mit einer bereits beschichteten, transparenten Elektrode aus Indium-Zinn-Oxid (ITO – indium tin oxide) ist die erste aufzubringende Schicht die Elektronentransportschicht (ETL – electron transport layer). Durch Anpassung der Energieniveaus wird hier der Transport von negativen Ladungsträgern ermöglicht, während positive Ladungsträger geblockt werden, um Rekombination zu vermeiden. Ebenso wie das Substrat und die transparente Elektrode sollte diese Schicht eine hohe Transmission aufweisen, damit möglichst viele Photonen zur Ladungsträgererzeugung die photoaktive Schicht erreichen. Im Bereich der OPV ist Zinkoxid (ZnO) ein häufig verwendetes Material für die nasschemische Beschichtung. →

Substrat
Transparente Elektrode
Elektronentransportschicht
Photoaktive Schicht
Lochtransportschicht
Rückelektrode

Abb. 2: Typischer Schichtaufbau einer organischen Photovoltaikzelle

Abbildung 3 zeigt die Transmissionspektren des Grundsubstrats PET/ITO und darauf aufgebrachtener ZnO-Schichten von Dispersionen verschiedener Anbieter, aufgenommen mit einem Shimadzu UV-3600i Plus mit Integrationskugel ISR-603. Die Aufbringung der ETL-Schicht führt unabhängig vom Anbieter zu einer Verbesserung der Transmission.

Weiterführende Untersuchungen mit der Integrationskugel zeigen, dass dies auf eine Reduzierung der Reflexion durch die Elektronentransportschicht zurückzuführen ist (Abbildung 4). Zinkoxid hat einen niedrigeren Brechungsindex als Indium-Zinn-Oxid und bildet somit eine Antireflexions-schicht. Dieser Brechungsindex variiert jedoch gerade bei den nasschemisch erzeugten Dünnschichten stark, u. a. bedingt durch Lösemittel, Partikelgröße, Nachbehandlung und die daraus resultierende Homogenität und Kristallisation der Trockenschicht.

Analyse des Einflusses der Wärmebehandlung

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung der Produktions- und Anlagenkosten ist die Trocknung der nasschemisch aufgetragenen Schichten mittels Lasertrocknung.[2] Für die photoaktive Schicht aus Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) : Phenyl-C61-Buttersäuremethylester (P3HT:PCBM) dient die Wärmebehandlung nicht nur der Trocknung des Lösemittels, sondern auch dazu, eine Kristallisation des P3HT zu erreichen. Hierdurch wird eine Rotverschiebung im Absorptionsspektrum erreicht, sodass auch Photonen geringerer Energie absorbiert werden können. Dies führt zu einer Verbesserung des Wirkungsgrads der OPV-Zelle.

Die Messungen haben gezeigt, dass die Lasertrocknung bereits eine Kristallisation initiiert und gemessen an dem Wirkungsgrad auch eine ausreichende Trocknung ermöglicht, jedoch

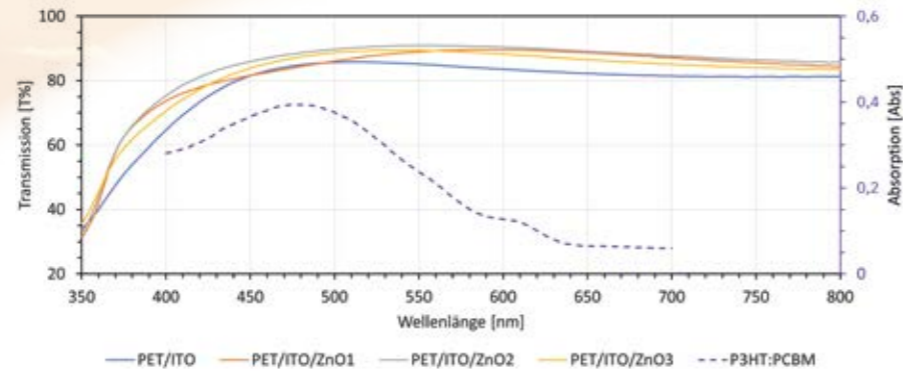


Abb. 3: Transmissionsspektren verschiedener Zinkoxidschichten auf PET/ITO-Substrat sowie Absorptionsspektrum der photoaktiven Schicht P3HT:PCBM

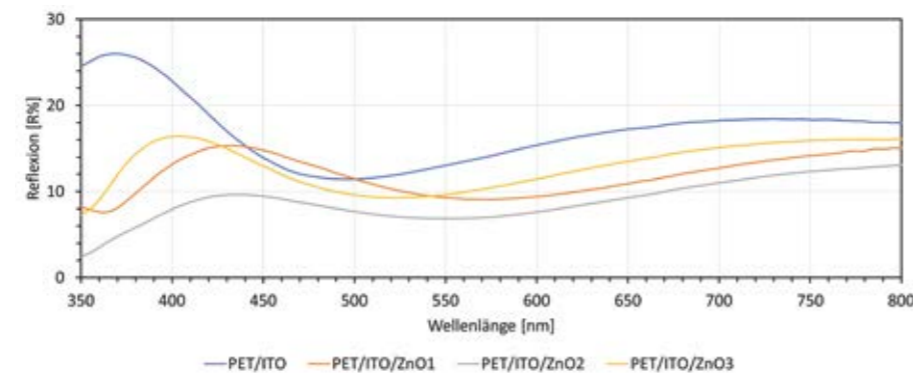


Abb. 4: Reflexionsspektren verschiedener Zinkoxidschichten auf PET/ITO-Substrat

um das Optimum der Zelle zu erreichen allein nicht ausreicht. Mit dem zusätzlichen Prozessschritt des sogenannten „Solvent Annealings“ lässt sich jedoch ein vergleichbares Spektrum der Schicht und auch ein ähnlicher Wirkungsgrad der Zelle erhalten. Hierbei wird die Schicht für einen kurzen Zeitraum von ca. 10 Sekunden einer lösemitteldampfhaltigen Atmosphäre ausgesetzt, welches die Kristallisation erleichtert, da die Moleküle länger in einer mobilen Phase bleiben.

Einfluss der Oberflächenbehandlung – überraschende Ergebnisse

Eine Schwierigkeit beim Beschichten der Lochtransportschicht aus Poly-

(3,4-Ethylendioxythiophen) mit Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) resultiert aus dem relativ hohen Kontaktwinkel der PEDOT:PSS-Dispersion auf der photoaktiven Schicht. Für eine gute Benetzung des Fluids auf dem Substrat sind Kontaktwinkel von unter 25° nötig. Größere Kontaktwinkel führen zu einer inhomogenen Beschichtung bis hin zu komplett unbeschichteten Bereichen (Abbildung 5). Durch eine Verdünnung der Dispersion mit weniger polaren Lösemitteln lässt sich zwar eine Verringerung des Kontaktwinkels auf unter 30° erreichen, allerdings ändern sich somit auch sämtliche Beschichtungsparameter aufgrund der verringerten Feststoffkonzentration und der Trocknungsaufwand erhöht sich erheblich durch die größere Nassschichtdicke.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung des Kontaktwinkels ist die Erhöhung der Oberflächenenergie auf dem Substrat. Dies kann durch die Bestrahlung mit einer UV-Excimer-Lampe realisiert werden. Die Photonen der verwendeten Lampe sind hochenergetisch (172 nm bzw. 7,2 eV) und können die Moleküle einer Vielzahl von organischen Bindungen oder auch Oxiden aufbrechen.

Da es sich bei der photoaktiven Schicht jedoch auch um organisches Material handelt, sind weitere Untersuchungen nötig, um gegebenenfalls weitere Einflüsse der UV-Bestrahlung auf das Material zu identifizieren und bewerten. Die Auswertung der Absorptionsspektren (Abbildung 7) offenbart eine Abnahme der Absorption für alle behandelten Schichten und eine Blauverschiebung des Hauptabsorptionspeaks von 505 nm zu 500 nm bei 20 mm Abstand und zu 495 nm bei 10 mm Abstand.

Ein Vergleich der elektrischen Kenngrößen zeigt, dass zwar die Benetzbarkeit der photoaktiven Schicht durch die UV-Bestrahlung verbessert wurde, diese aber keineswegs die Verschlechterung der optischen Eigenschaften aufwiegt. Der Wirkungsgrad der bei 25 mm Abstand präparierten Zelle verringert sich bereits um 25 % im Vergleich zur unbehandelten Zelle. Dies trifft auch auf den Kurzschlussstrom zu, welcher in Zusammenhang mit dem Absorptionsvermögen (Höhe der Absorption) steht. Die bei 10 mm präparierte Zelle weist sogar einen um 75 % verringerten Wirkungsgrad auf. Neben einem verringerten Kurzschlussstrom von 50 % ist hier auch eine Verringerung der Leerlaufspannung von 15 % zu beobachten. Diese steht auch in Zusammenhang mit der Wellenlänge des Hauptabsorptionspeaks.

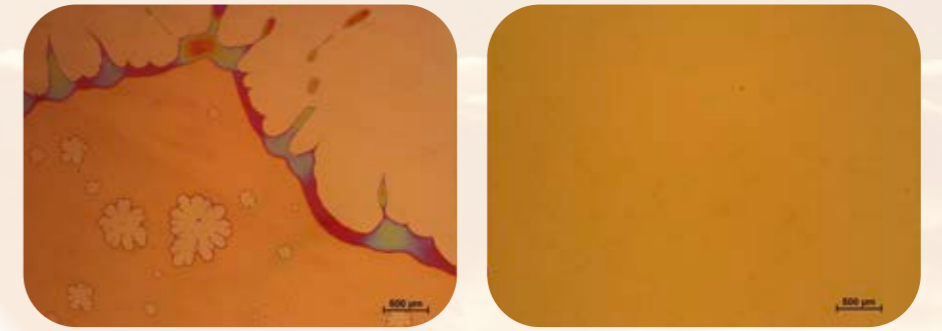


Abb. 5: Benetzte Fläche ohne (links) und mit (rechts) zusätzlicher Oberflächenbehandlung zur Verringerung des Kontaktwinkels. Im Bild links sind deutlich Fehlstellen in der Beschichtung erkennbar.



Abb. 6: Lichtmikroskopische Aufnahmen eines Tropfens PEDOT:PSS-Dispersion auf der photoaktiven Schicht P3HT:PCBM, links: ohne Vorbehandlung, rechts: nach Excimer-Behandlung

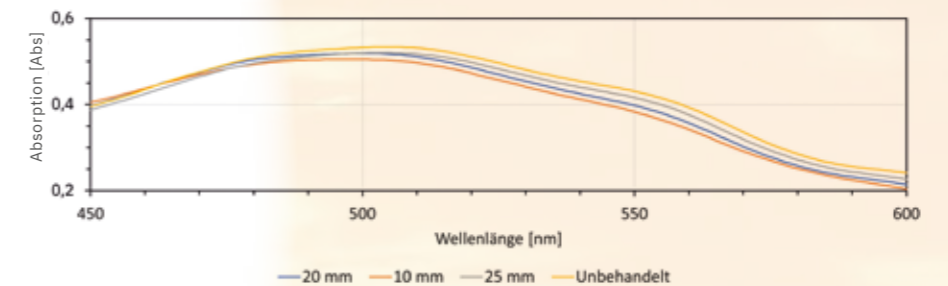


Abb. 7: Absorptionsspektren der photoaktiven Schicht P3HT:PCBM nach Bestrahlung für 4 Minuten bei unterschiedlichen Abständen

Fazit

Die Spektroskopie ist im Feld der organischen Photovoltaik ein wichtiger Baustein der umfangreichen Proben- und Materialcharakterisierung. Mit ihrer Hilfe ist es häufig möglich, die theoretische Eignung von Materialien, Einzelschichten oder Prozessen im Vorfeld zu bewerten, ohne komplette Zellen aufbauen zu müssen. Darüber

hinaus liefert sie Informationen, die zum besseren Verständnis der Zell-Performance dienen, der ein komplexes Zusammenspiel aus optischen, elektrischen und grenzflächendominierenden Eigenschaften zugrunde liegt.

Hinweis

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



Die Geschichte eines Marktführers



1500th Anniversary

Shimadzu feiert 50 Jahre Total-Organic-Carbon-Innovation

Markus Janssen,
Shimadzu Europa GmbH



Wasser ist eine unverzichtbare Ressource, sowohl für unser Ökosystem als auch für die Wirtschaft. Total Organic Carbon (TOC) ist einer der wichtigsten Parameter bei der Beurteilung der Wasserqualität und damit essenziell für den Schutz dieser wertvollen Flüssigkeit. 2022 feiert Shimadzu den 50. Jahrestag der Einführung des ersten TOC-Analysators. Heute werden die marktführenden TOC-Analysatoren von Shimadzu in einer Vielzahl von Bereichen eingesetzt, von der Wasserqualitätskontrolle in Laboren über das Reinstwassermanagement in der pharmazeutischen Produktion bis hin zum Online-TOC-Monitoring in der industriellen Abwasseraufbereitung.

Vom Zeitalter der Entdeckungen hin zur modernen Analytik

Shimadzu hat die TOC-Analytik in den letzten Jahrzehnten entscheidend geprägt. Die zugrunde liegenden Prinzipien wurden jedoch schon viel früher von Erfindern und Forschern aufgestellt. Im Zeitalter der Entdeckungen um 1630 erkannte der flämische Wissenschaftler Jan Baptist van Helmont, dass bei der Verbrennung von Holz und Kohle ein Dunst entstand, dessen Eigenschaften sich von denen gewöhnlicher Luft unterschieden. Unschlüssig, wie er dieses Phänomen bezeichnen sollte, nannte er es einen wilden Geist, den „gaz sylvestre“. So prägte er unseren modernen Begriff „Gas“, und die ihm damals unbekannt Substanz ist heute als das berühmte Treibhausgas Kohlendioxid (CO₂) bekannt. Es war Joseph Black, der 1756 nachwies, dass CO₂ in der Umgebungsluft vorkommt. Er entdeckte,

dass es aus anderen Verbindungen hergestellt werden kann, eine Flamme zum Erlöschen bringt und von Menschen ausgeatmet wird. Bei seiner Forschung über Magnesiumcarbonate erfand Black die analytische Waage und nutzte sie gleich darauf zur Messung von Kohlendioxid durch Glühverlust. Die Glühverlust-Methode, bei der Proben erhitzt werden und die daraus resultierende Verringerung der Masse gemessen wird, gilt als erster quantitativer Test für organische Stoffe.

Startschuss für die erfolgreiche TOC-Produktlinie

Die Erfindung der notwendigen Messtechnik begann 1924, als T. D. Yensen von der Westinghouse Electric and Manufacturing Company ein Messgerät patentierte, das Stahlproben in einen horizontalen 1.000 °C-Ofen einbrachte, Kohlenstoff in einem Sauerstoffträgergas verbrannte und Kohlendioxid kryogenisch auffing. Die Quantifizierung von CO₂ war noch recht kompliziert, aber das änderte sich, als Erwin Lehrer und Karl Friedrich Luft 1938 den Ultra-Rot-Absorptions-Schreiber (URAS) entwickelten. Dieses Spektrometer ermöglichte die automatische Bestimmung der Konzentrationen von Gasen wie CO₂ mittels Infrarotstrahlung (IR). 1952 ging die Lizenz zur

Herstellung von URAS an das deutsche Messtechnikunternehmen Hartmann & Braun über, mit dem Shimadzu ab 1965 eine technische Partnerschaft einging. 1967 beauftragte das National Industrial Research Institute of Nagoya Shimadzu mit der Entwicklung eines TOC-Analysators und so begann die Arbeit am ersten Shimadzu Gerät „TOC-1“, einem internen Prototyp. Im selben Jahr patentierte James Teal von der Dow Chemical Company ein „Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts in wässrigen Systemen“. Bei diesem System handelte es sich um einen Verbrennungsanalysator, der dem Gerät von Yensen ähnelte und bei dem wässrige Proben manuell mit einer Spritze direkt in einen Sauerstoffstrom injiziert wurden, der durch einen 700 bis 900 °C heißen Ofen floß, wobei das erzeugte CO₂ durch Infrarotabsorption gemessen wurde. Teals Gerät scheint der erste Verbrennungs-TOC-Analysator für Wasser zu sein. →

1600

1630
Jan Baptist van Helmont,
Naturwissenschaftler

1700

1756
Joseph Black,
Naturwissenschaftler

1800

1924
T. D. Yensen

1900

1938
Erwin Lehrer,
Karl Friedrich Luft

1972
Shimadzu TOC-10

2000



2022

Fortschritt im Umweltschutz durch Forschung

Im Zuge des raschen Wirtschaftswachstums Japans wurde die Luft- und Wasserverschmutzung zu einem gesellschaftlichen Problem. Aus diesem Grund wurde 1971 die japanische Umweltschutzbehörde gegründet. Der TOC wurde im Rahmen der Norm JIS K 0102 zu Prüfmethode für Industrieabwasser zu einem wichtigen Umweltparameter. Die Shimadzu Corporation reagierte mit der Einrichtung einer Abteilung für Umweltmessgeräte, um die Vermarktung solcher Produkte zu stärken. Im folgenden Jahr 1972 – vor 50 Jahren – stellte Shimadzu seine ersten TOC-Analysegeräte in Japan vor: das System zur automatischen Überwachung der Wasserqualität TOC-100 und den Total-Organic-Carbon-Analysator TOC-10 für den Laboreinsatz. Der TOC-100 wurde zur kontinuierlichen Überwachung der Wasserqualität und von Verunreinigungen

in natürlichen Gewässern auf der Grundlage des japanischen Gesetzes zur Bekämpfung von Wasserverschmutzung eingesetzt. Der TOC-100 wurde rasch verbessert, sodass noch im gleichen Jahr das Nachfolgemodell TOC-100A auf den Markt kam.

Die Systeme wurden optimiert und Ideen für Verbesserungen in einem schnellen Tempo ausgearbeitet, was die einzigartigen TOC-Analysatoren von Shimadzu prägte. Dadurch konnten die kontinuierlichen TOC-Analysatoren TOC-401 und TOC-402 als Nachfolger des TOC-100 sowie das Labor-Nachfolgemodell TOC-10A auf den Markt gebracht werden. Der TOC-10A ermöglichte die manuelle Injektion von Wasserproben in einen 950 °C heißen Ofen unter Sauerstoffatmosphäre mit einer Mikrospritze. Das CO₂, das bei der Verbrennung von organischem Kohlenstoff entsteht, wurde mit dem Infrarot-Gasanalysator URA-3B von Hartmann & Braun quantifiziert.

Damals wurden die gemessenen CO₂-Signale, sogenannte Peaks, nicht integriert, sondern auf Millimeterpapier gedruckt und mit einer vorherigen Kalibrierung anhand der Peakhöhen mit einem Lineal verglichen. Daher war es wichtig, für alle Substanzen gleichbleibend scharfe Peaks zu erzeugen, um deren Höhe mit möglichst geringer Ungenauigkeit messen zu können. Um das zu erreichen, waren sehr hohe Temperaturen von rund 1.000 °C notwendig. Dies stellte sich als Problem heraus, das Shimadzu löste.

Internationale Expansion

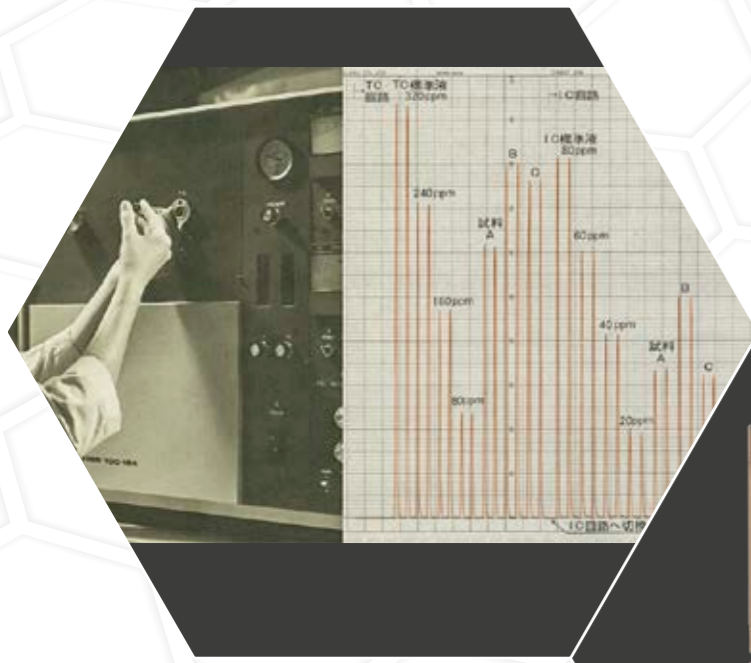
Die ersten TOC-Analysator-Modelle waren in Japan recht erfolgreich und machten Shimadzu Ende der 1970er-Jahre zu einem der wichtigsten Anbieter für TOC-Instrumente auf dem dortigen Markt. Da dieser jedoch noch relativ klein war und das Unternehmen sein Geschäft ausbauen wollte, entschied man sich, die Geräte auch im Ausland anzubieten. Das erste Auslandsdebüt der TOC-Analysatoren von Shimadzu fand 1980 auf einer internationalen Ausstellung in Tianjin, China, statt, wo der TOC-10B als eines von vielen Analyseinstrumenten von Shimadzu ausgestellt wurde.

Etablierung der noch heute verwendeten Verbrennungsmethode bei 680 °C

Einen Durchbruch für die TOC-Instrumente von Shimadzu stellte der 1983 fertiggestellte TOC-500 dar. Der Analysenaufbau wurde bei diesem Produkt deutlich verbessert. Dies war die Geburtsstunde der 680 °C-Verbrennungsmethode, die auch heute noch mit großem Erfolg eingesetzt wird. Bei der TOC-Analyse, bei der eine 100%ige Wiederfindung aller organischen Stoffe vonnöten ist, galt eine höhere Verbrennungstemperatur als sicherer und führte zu schärferen Peaks, deren Höhe einfacher zu messen war. Bei salzhaltigen Proben ist die Verbrennung bei 950 °C jedoch nachteilig. Das Salz schmilzt bei diesen hohen Temperaturen und führt zum Verschleiß des Verbrennungsrohrs und des Katalysators, was die Gerätestandzeit erheblich verkürzt. Da Salz nicht nur in Meerwasser, sondern auch in vielen Abwasserproben enthalten ist, war sein Einfluss auf die Analyserobustheit signifikant. Shimadzu löste dieses Problem durch eine Absenkung der Ofentemperatur bei gleichzeitiger Verwendung eines Hochleistungs-Platinkatalysators. Diese neue katalytische Hochtemperatur-Oxidationsmethode (HTCO) wurde so konzipiert und evaluiert, dass sie auch bei niedrigeren Temperaturen von 680 °C die erforderliche Leistung erbringt. 1985 wurde die Methode dem japanischen Normenausschuss JIS vorgelegt und von diesem genehmigt. Zudem erregte Shimadzu weltweit Aufsehen mit einer deutlichen Vereinfachung des Katalysatorwechsels, der bis dahin aufgrund des hohen Wartungsaufwands als größter Nachteil von TOC-Analysatoren galt.

Die erste globale Markteinführung 1987: der benutzerfreundliche TOC-500

Die Datenverarbeitung wurde so überarbeitet, dass Peaks automatisch integriert werden konnten. Das System verglich die Peakfläche anstelle der Peakhöhe mit der Kalibrierung und wurde dadurch wesentlich selektiver für Kohlenstoff, unabhängig davon, wie leicht oder schwer eine Verbindung zu oxidieren war. Der TOC-500 konnte per Tastatur für verschiedene Methoden programmiert werden. Nach der Analyse konnte ein Bericht auf Thermopapier ausgedruckt werden, der die für die Qualitätskontrolle notwendigen Ergebnisse und statistischen Parameter enthielt. Auf diese Weise konnte der Aufwand für den Bediener bei der Datenauswertung erheblich reduziert werden. Der TOC-500 war das erste TOC-Gerät von Shimadzu, das weltweit auf den Markt kam. 1987 fand es großen Anklang bei führenden Chemie- und Pharmaherstellern in Europa und in der petrochemischen Produktion im Süden der USA. Auf der Pittcon-Ausstellung 1987 machte es sich einen Namen durch seine Benutzerfreundlichkeit sowohl bei der Analyse als auch bei der Wartung. →



1973

Manuelle Injektion auf einem TOC-10A; rechts ein Peak-Ausdruck mit Maßstab



1975
TOC-10B



1983

Umschlag einer Broschüre zum Labor-TOC-Analysator TOC-500

1970

1980

1990

Mit dem TOC-5000 zur Marktführerschaft

Der TOC-500 wurde positiv aufgenommen, doch es war das Nachfolgemodell von 1989, der TOC-5000, das Shimadzu als Marktführer für TOC-Analysatoren etablierte. Es war mit einem einzigartigen automatischen Probeninjektionsmechanismus ausgestattet, der eine Spritzenpumpe mit 4-Wege-Ventil und einen Schlitteninjektor enthielt. Der Analysator hatte eine große Anzeige und Steuerungstastatur, was die Bedienung vereinfachte. Der TOC-5000 war vollständig kompatibel mit Autosamplern, was eine manuelle Injektion durch den Analysten überflüssig machte, somit den Arbeitsaufwand reduzierte und die Messgenauigkeit verbesserte.

Zusammen führten die Verbesserungen und Ergänzungen zu einem breiteren TOC-Anwendungsspektrum, das für die Bereiche Pharma, Umwelt und Chemie geeignet ist. Der TOC-5000(A), das Upgrade des TOC-5000, kam 1994 auf den Markt. Zwar waren viele Details verbessert worden, jedoch war der größte Fortschritt sicherlich die Veröffentlichung der ersten Shimadzu PC-Software „TOC Control“ für TOC-Analysatoren, die ursprünglich in Europa entwickelt wurde.

Der TOC-4000 – der erste moderne Online-TOC-Analysator

Auch die Prozessanalysetechnik (PAT) entwickelte sich weiter. Mit dem TOC-4000 kam ein erstes modernes Online-TOC-Instrument auf den Markt, das die Vorteile und Robustheit der 680 °C-Verbrennungsmethode mit der Schlitteninjektionstechnik vereinte.

Um eine automatische Verdünnung zu ermöglichen, wurden die 4-Wege-Ventile durch 8-Wege-Ventile ersetzt. Außerdem wurden größere Spritzen verwendet, die die Möglichkeit boten, den anorganischen Kohlenstoff im Spritzenzylinder auszublase, eine Technik, die sich bis heute bewährt hat und immer noch im Einsatz ist. 1998 wurde mit der Entwicklung des TN-Moduls die Bestimmung des gesamten gebundenen Stickstoffs (TN_b) in der TOC-4100 Serie ermöglicht.

Lange Standzeiten bei hohen Salzfrachten werden möglich

Im Jahr 2000 wurden Techniken, die sich bei den Online-analysatoren bewährt hatten, in die Laborgeräteserie TOC-V integriert. Die automatische Verdünnungsfunktion stand nun auch Laboranwendern zur Verfügung. Für diese Systeme wurde ein neuer Infrarotdetektor mit elektronischer Auto-Null-Funktion eingeführt. Im Jahr 2002 wurde die TOC-V Serie durch ein Gerät ergänzt, das die nasschemische UV-Oxidation zur Bestimmung des TOC nutzt. Neben zahlreichen weiteren Verbesserungen, Optionen und Modulen wurde das Kit für salzhaltige Proben für die Onlinesysteme der TOC-4110 Serie entwickelt. Dieser einzigartige Katalysator ermöglicht die Analyse von salzhaltigen Proben mit langer Standzeit.

Das Kit für salzhaltige Proben kann auch mit der aktuellen TOC-L Serie verwendet werden. Mit unterschiedlichen Katalysatoren und Optionen haben die TOC-L-Geräte ein breites Anwendungsspektrum, von Reinstwasser über Abwasser bis hin zur Messung von Bodensuspensionen. Gleiches gilt für das aktuelle Onlinesystem TOC-4200. Für hochsensible TOC-Analysen, die bei der Onlineüberwachung von Reinstwasser benötigt werden, beispielsweise im Pharmabereich oder bei Elektronikherstellern, hat Shimadzu 2021 den TOC-1000e eingeführt. Er ist der erste TOC-Analysator, bei dem die umweltfreundliche Excimer-Technologie zur Oxidation eingesetzt wird.

Hinweis

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



1980

1989
TOC-5000 mit Autosampler ASI-5000

1990

ab **1994**
PC-gesteuert als TOC-5000(A)

2003
Online-TOC/
TN_b-Analysator TOC-4110

2000

2010

SECRETS OF SCIENCE MAGAZINE 3/2022

2020

2022

Aktuelles Produktportfolio:
TOC-L, TOC-4200, eTOC Serie



**LAB-SUPPLY**

Münster, Deutschland
09.11.2022

**Food Safety Live**

Virtuell
16.11.2022

secrets of science
magazine

Kundenzeitschrift der
Shimadzu Europa GmbH,
Duisburg

Herausgeber

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

Redaktion

Uta Steeger,
Sonja Wischnewsky,
Andrea Wagner-Neumann,
Christopher Brünn

Gestaltung

Bartenbach AG
An der Fahrt 8
D-55124 Mainz

Auflage

Deutsch: 4.509
Englisch: 3.585

©Copyright

Shimadzu Europa GmbH,
Duisburg, November 2022.
Nachdruck, auch auszugs-
weise, nur mit Geneh-
migung der Redaktion.

**EBF**

Barcelona, Spanien
16.11. – 18.11.2022

**EWCPs**

Ljubljana, Slowenien
29.01. – 03.02.2023

**Bioprocessing**

Barcelona, Spanien
14. – 16.03.2023

**ANAKON**

Vienna, Österreich
11. – 14.04.2023



@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

