



GDCh

Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

Fachgruppe  
Analytische Chemie

**Materialanalytik Spezial**

**Jahresbeste stellen sich vor**

**„Meine ersten Tage bei...“**

Mitteilungsblatt  
4/2022





GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER



**Arbeitskreis  
Analytik mit Radionukliden &  
Hochleistungsstrahlenquellen  
(ARH)**

Vorsitz 2021-2024  
Prof. Dr. Ulrich W. Scherer  
Mannheim  
u.scherer@hs-mannheim.de

**Arbeitskreis  
Archäometrie**

Vorsitz 2019-2022  
Dr. Stefan Röhrs  
Berlin  
s.roehrs@smb.spk-berlin.de

**Arbeitskreis  
Chemische Kristallographie**

Vorsitz 2021-2024  
Prof. Dr. Iris Oppel  
Aachen  
iris.oppel@ac.rwth-aachen.de

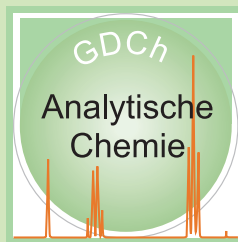
**Arbeitskreis  
Chemometrik &  
Qualitätssicherung**

Vorsitz 2020-2023  
Dr. Claudia Beleites  
Wölfersheim  
claudia.beleites@chemometrix.gmbh

**Arbeitskreis  
Chemo- & Biosensoren**

Vorsitz 2021-2024  
Prof. Dr. Antje Bäumner  
Regensburg  
antje.baumner@ur.de  
Prof. Dr. Fred Lisdat  
Wildau  
Dr. Mark-Steven Steiner  
Bernried

**Fachgruppe  
Analytische Chemie**



**Vorstand 2020-2023**

Vorsitz  
Prof. Dr. Carolin Huhn  
Tübingen  
carolin.huhn@uni-tuebingen.de

**Stellvertretender Vorsitz**

Dr. Michael Arlt  
Darmstadt

Dr. Martin Wende  
Ludwigshafen

Beisitz  
Dr. Jens Fangmeyer  
Leverkusen

Prof. Dr. Uwe Karst  
Münster

Dr. Björn Meermann  
Berlin

Prof. Dr. Tom van de Goor  
Waldbronn/Marburg

Dr. Maria Viehoff  
Darmstadt

**Deutscher Arbeitskreis  
für Analytische Spektroskopie  
(DAAS)**

Vorsitz 2019-2022  
Dr. Martin Wende  
Ludwigshafen  
martin.wende@basf.com

**Arbeitskreis  
Elektrochemische  
Analysenmethoden (ELACH)**

Vorsitz 2020-2023  
Prof. Dr. Frank-Michael Matysik  
Regensburg  
frank-michael.matysik@chemie.uni-r.de

**Arbeitskreis  
Prozessanalytik (PAT)**

Vorsitz 2021-2024  
Maik Müller  
Oberursel  
ak-prozessanalytik@gdch.de

**Arbeitskreis  
Separation Science**

Vorsitz 2020-2023  
Dr. Martin Vogel  
Münster  
martin.vogel@uni-muenster.de

**Industrieforum Analytik**

Sprecher  
Dr. Joachim Richert  
Ludwigshafen  
joachim.richert@basf.com

**Mitglieder**

**Editorial** 4

## Chemie Aktuell

**Inhaltsstoffe von Lebensmitteln sichtbar gemacht** 5  
**Ältestes Bier Deutschlands analysiert** 6  
**Kleine NMR-Geräte kommen in Reichweite** 7  
**Prozessoptimierung mit digitalem Zwilling** 8

## Medien

**ABC in Kürze** 10

## Materialanalytik Spezial

**Elementverteilung in Hochentropiewürfelchen** 12  
**Analytik entlang des Lebenszyklus' einer Batterie** 15  
**Aus LIBS wird LIXS** 17  
**Mit Neutronen den Elementen auf der Spur** 20



**Einblicke mit Synchrotronstrahlung** 23  
**Kriminaltechnische Analytik von Explosivstoffen** 26  
**Kontrolle von Industrieprozessen mit Feststoffanalytik** 29  
**Von der Struktur zum Fließverhalten und wieder zurück** 32

**Jahrgangsbeste** 36

## Tagungen

**„Meine ersten Tage bei ...“** 39  
**8. EuChemS Chemistry Congress** 40  
**Ankündigungen** 41

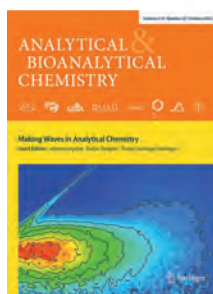
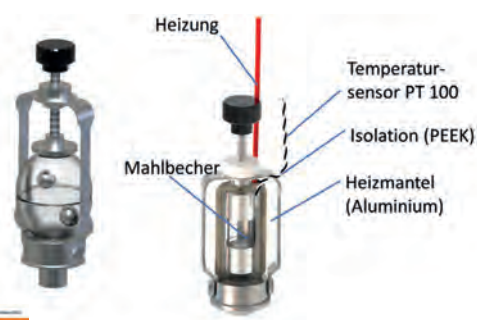
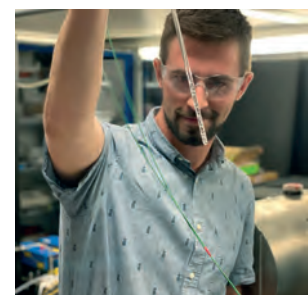
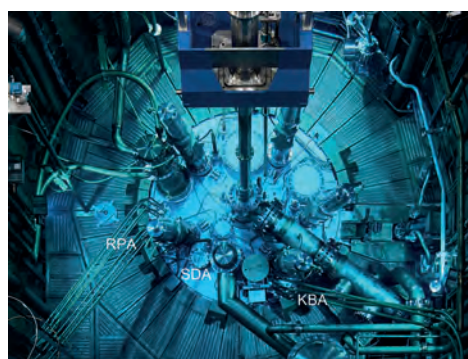
## Preise & Stipendien

**Ausschreibungen** 42  
**Raman-Innovationspreis** 43

## Personalia

**Geburtstage** 43

**Impressum** 42



## Editorial

### Liebe Mitglieder der Fachgruppe Analytische Chemie,

die Zukunft unserer Gesellschaft und Wirtschaft ist eine stoffliche. Ein entscheidender Treiber für Innovationen ist dabei die Chemie mit neuen Materialien. Neben Materialien für neue Anwendungsfelder spielt auch der Aspekt der Kreislaufführung, der Circular Economy, eine immer größere Rolle. Spürbare Auswirkungen des Klimawandels, Effekte persistenter Verunreinigungen und (geo-)politische Krisen zeigen uns, dass ein Umdenken stattfinden muss: weg von einer linearen hin zu einer zirkulären Wertschöpfung.

Aber diese Transformation bringt Herausforderungen mit sich, etwa die Qualitätssicherung von Sekundärrohstoffen, die zunehmende Vielfalt an Materialien sowie die langen Lebenszyklen von Produkten. Denn es fehlen Informationen zu deren Zusammensetzung, insbesondere im Hinblick auf sich ändernde Normen, und möglicherweise vorhandenen Schadstoffen.

Sowohl bei der Entwicklung neuer Materialien als auch bei der Transformation hin zu einer Circular Economy spielt die analytische Chemie eine wesentliche Rolle. Nur eine geeignete Analytik kann Fragen des Designs und der chemischen Zusammensetzung von Materialien, der möglichen Freisetzung von (Schad-)Stoffen als auch Aspekte der Qualitätssicherung beantworten. Sprich: Die analytische Chemie ist essenziell, um die Wirtschaft und die Gesellschaft zu einer Circular Economy zu transformieren.

Die Politik entwickelt vermehrt Maßnahmen und Strategien auf dem Weg zur Kreislaufwirtschaft. Beispielsweise hat die Europäische Kommission in den letzten Jahren eine ambitionierte Roadmap – den Green Deal – sowie konkrete Umsetzungspläne – den Circular Economy Action Plan – veröffentlicht. Aktuell werden diese politischen Pläne in der Revision der Ökodesign-Richtlinie umgesetzt. Diese stellt neue Produktanforderungen, etwa an die Einflüsse auf die Umwelt über den gesamten Lebenszyklus, an die Funktionsbeständigkeit, die Wiederverwendbar- und Reparierbarkeit, und das über eine sehr breite Produktpalette. Diese Anforderungen müssen die Marktakteure gewissenhaft erfüllen können, und letztendlich müssen sie für staatliche Stellen überprüfbar sein – das lässt sich ausschließlich durch (material-)analytische Methoden gewährleisten.

Dieses Schwerpunktheft zur Materialanalytik zeigt am Beispiel aktueller Themen, wie bedeutsam und facettenreich materialanalytische Methoden sind. E-Mobilität etwa ist nicht realisierbar ohne geeignete Energiespeichermedien, und die analytische Chemie ist das zentrale Werkzeug, um Batterien zu entwickeln und zu recyceln. Die Eigenschaften neuer Materialien, beispielsweise Hochentropielegierungen, lassen sich nur mit analytischen Methoden untersuchen. Polymere spielen nach wie vor



Björn Meermann

eine zentrale Rolle in allen Bereichen des täglichen Lebens und rücken aufgrund der unzureichenden Recyclingraten und der Mikroplastikdiskussion immer mehr in den Fokus der Öffentlichkeit; umweltverträgliche Polymere aber lassen sich nur mit chemischer Analytik entwickeln und charakterisieren. Das vorliegende Spezialheft stellt anhand solcher Themen die Breite der Materialanalytik vor: von Elektronenmikroskopie

über Elementanalytik mit ICP-OES, LIBS sowie Synchrotronstrahlung hin zu Kopplungstechniken und Molekülmassenspektrometrie.

Es zeigt sich ein klarer Trend: Reines Optimieren von Methoden, etwa das Erreichen niedriger Nachweisgrenzen, spielt eine untergeordnete Rolle. Zum Ziel führen vorrangig komplementär eingesetzte analytische Methoden, welche die breiten Anwendungsfelder abdecken. Dahingehend „verschmelzen“ analytische Methoden und Messdaten immer mehr und liefern so mehr und mehr Informationen über neue Materialien. Auch rücken die Synthese neuer Materialien und eine direkte Analytik stärker zusammen; nur so lassen sich zukünftig Circular-Economy-Aspekte, die Qualitätskontrolle neuer Materialien sowie eine mögliche Normung mitdenken und etablieren.

Die Anforderungen an die analytische Chemie als eigenständiges Forschungsfeld nehmen stetig zu. Leider ist dieser Trend antiproportional zur Zahl der Lehrstühle in der universitären Landschaft. Ich breche daher eine Lanze für die analytische Chemie und hoffe, dass dieses Schwerpunktheft junge Nachwuchswissenschaftler:innen für dieses Forschungsfeld begeistert. Denn unsere Gesellschaft braucht die analytische Chemie: Nur mit ihrer Hilfe lassen sich die Herausforderungen der Zukunft lösen und eine Transformation unserer Gesellschaft und Wirtschaft hin zu einer Circular Economy vollziehen – für eine lebenswerte Zukunft nachfolgender Generationen.

Ein herzliches Dankeschön geht an die Kolleg:innen aus Universität, außeruniversitären Forschungsinstituten und Industrie, die meine Einladung zu einem Fachbeitrag angenommen haben und dieses Schwerpunktheft möglich gemacht haben. Mein Dank gilt auch der Redakteurin Brigitte Osterath für ihr Engagement und die gute Zusammenarbeit.

Freundliche Grüße aus Berlin

Björn Meermann

Mitglied des Vorstands der Fachgruppe Analytische Chemie  
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

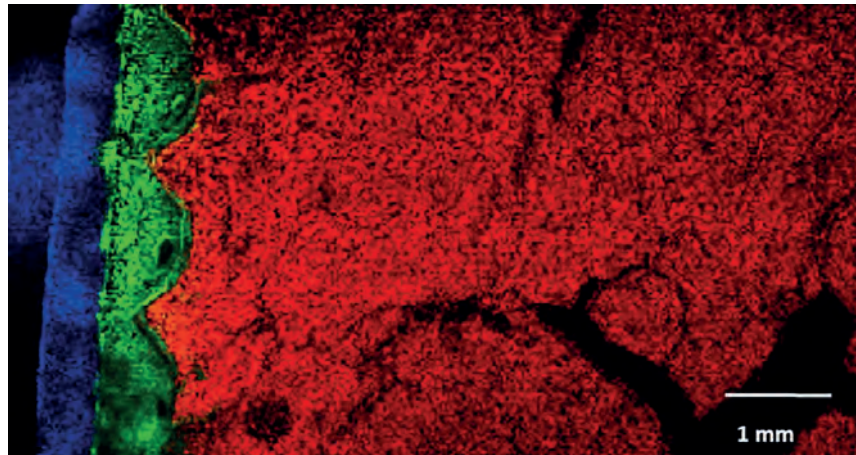
### Inhaltsstoffe und Kontaminationen von Lebensmitteln sichtbar gemacht

Die bildgebende Massenspektrometrie liefert hochpräzise Informationen über die räumliche Verteilung von Substanzen. Forschende der Universität Bayreuth präsentieren beispielhafte neue Anwendungen in der Lebensmittelanalytik.

■ Erstmals ist es gelungen, einen Zusatzstoff in Milchprodukten und eine herstellungsbedingte Kontamination in Backwaren sichtbar zu machen. In Obst, Gemüse und Wurstwaren können spezielle, die Lebensmittelqualität beeinflussende Inhaltsstoffe nachgewiesen werden. Die in Zusammenarbeit mit dem Bayerischen Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL) entstandene Studie zeigt das große Potenzial dieses Verfahrens, nicht zuletzt im Hinblick auf den Verbraucherschutz.

#### Natamycin im Käse

■ Um Käselaibe oder auch geräucherter Würste vor Schimmelpilzbefall zu schützen, werden die Oberflächen häufig mit dem Fungizid Natamycin behandelt. Eine EU-Verordnung setzt dafür einen Grenzwert von einem Milligramm pro Quadratdezimeter fest und schreibt überdies vor, dass Natamycin nicht tiefer als fünf Millimeter in einen behandelten Käselaib eindringen darf. Mit den bisher üblichen lebensmittelanalytischen Verfahren lässt sich diese Eindringtiefe allerdings nicht im Detail beschreiben. Das Bayreuther Forschungsteam unter der Leitung von Andreas Römpp hat jedoch mit MS-Bildgebung erstmals zeigen können, wo und in welchen Mengen das Fungizid in verschiedenen Goudasorten vorkommt. Das Eindringen der Natamycin-Moleküle lässt sich von der Rinde bis ins Innere des Käselaibs verfolgen. Die Wissenschaftler:innen haben bei diesen Untersuchungen mit dem Bayerischen Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL) zusammengearbeitet. „Aufbauend auf diesem neu entwickelten Ansatz der MS-Bildgebung lässt sich in Zukunft die Exposition der Verbraucherinnen und Verbraucher gegenüber Konser-



MS-Imaging eines Querschnitts durch einen Gouda-Laib  
(Foto: J. Kokesch-Himmelreich)

vierungsstoffen möglicherweise verringern“, sagt Römpp, der an der Universität Bayreuth den Lehrstuhl für Bioanalytik und Lebensmittelanalytik innehat.

#### Lebkuchen und Weißwürste

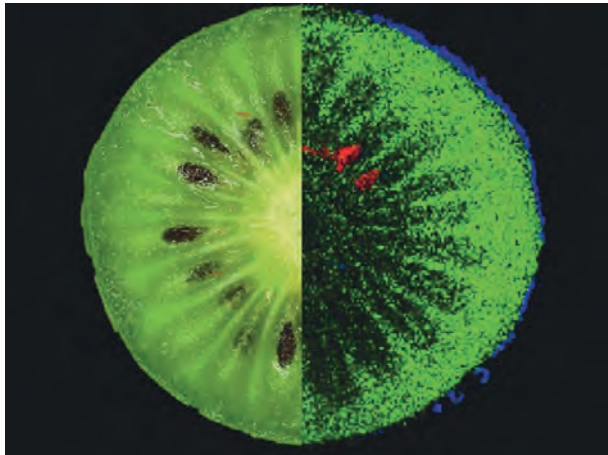
■ Auch für das Vorkommen von Acrylamid in Lebensmitteln setzt eine EU-Verordnung Grenzwerte fest. Es handelt sich um eine krebserregende Substanz, die bei geringer Feuchtigkeit und Temperaturen von über 120 Grad Celsius aus Zucker und der Aminosäure Asparagin gebildet wird. Ein in Bayreuth entwickeltes, auf der MS-Bildgebung basierendes Verfahren macht die Acrylamidverteilung in traditionellen deutschen Lebkuchen sichtbar. „Dafür mussten wir die Lebkuchenproben auf weniger als minus 60 Grad Celsius abkühlen und dann mit einer elektrischen Mikrosäge rund zwei Millimeter dicke Lebkuchenscheiben herstellen. Nur so konnten wir sehr geringe Mengen von Acrylamid entdecken“, berichtet Römpp.

Die MS-Bildgebung eignet sich ebenso für Analysen von verarbeiteten Fleischprodukten. In Weißwürsten

werden wasserlösliche und fettlösliche Bestandteile erkennbar, sodass sich fettarme und fettreiche Regionen klar voneinander unterscheiden lassen. Ebenso wird sichtbar, wo sich Substanzen pflanzlichen Ursprungs befinden, die aus beigemischten Kräutern stammen. „Die MS-Bildgebung ermöglicht aber nicht nur die Lokalisierung von Inhaltsstoffen in Fleischprodukten, sondern hilft zum Beispiel auch bei Untersuchungen von ‚Klebefleisch‘ oder sogenannten Hydrolysat-Zugaben, die eine höhere Qualität vortäuschen sollen, wenn sie auf den Verpackungen nicht deklariert werden“, erklärt Römpp. „Sie könnte daher nützlich sein, um Verbrauchertäuschung in Fleischprodukten aufzuspüren und die Konsumentinnen und Konsumenten auch in dieser Hinsicht besser zu schützen.“

#### Kiwis und Karotten

■ Die „Mini-Kiwi“ (*Actinidia arguta*) ist nicht nur süß, sondern hat auch zahlreiche gesundheitsfördernde bioaktive Inhaltsstoffe. Mit Probeschnitten, die nur wenige Hundertstel Millimeter dick und bis zu einer Temperatur von minus 40 Grad herunter-



Inhaltsstoffe einer Kiwi:

Grün = Zucker,  
blau = Polyphenol,  
rot = kiwitypisches Lipid

(Foto: O. Wittek)

gekühlt waren, haben die Bayreuther Bioanalytiker die Verteilung einiger Substanzen in der Schale und im Fruchtfleisch sichtbar gemacht: Zuckermoleküle (Disaccharide), antioxidativ wirksames Polyphenol und ein für Kiwis charakteristisches Fett (Lipid). In Karotten wiederum wurden Moleküle des Beta-Carotin, einer Vorstufe von Vitamin A, erkennbar. Darüber hinaus konnten auch die räumliche Verteilung sowie die typischen molekularen Strukturen unterschiedlicher Farbstoffe (Anthozyane) identifiziert werden, die den Karotten eine orangene, gelbe oder violette Färbung verleihen.

#### Ein Analyseverfahren ohne Färbemittel

„Unsere Studie macht deutlich, dass die MS-Bildgebung eine wertvolle Ergänzung der bereits etablierten Verfahren der Lebensmittelanalytik darstellt: Sie bietet neue Erkenntnisse über die räumliche Verteilung und die

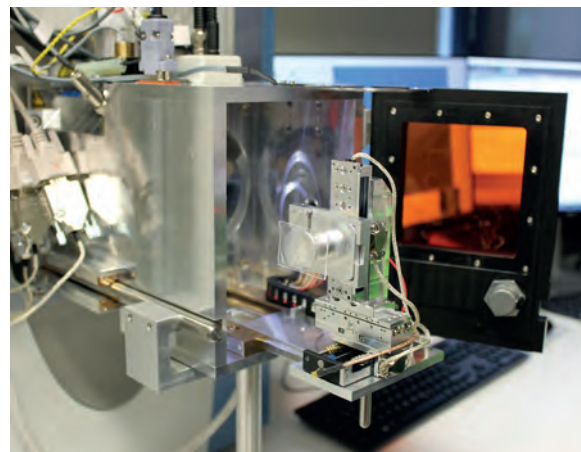
relativen Anteile von Inhaltsstoffen. Dabei hat sie den großen Vorteil, dass die Moleküle der Inhaltsstoffe nicht mit Färbemitteln oder anderen Labeling-Verfahren markiert werden müssen“, sagt Römpf. „An der Universität Bayreuth werden wir – im Rahmen der neu etablierten Fakultät VII für Lebenswissenschaften: Lebensmittel, Ernährung und Gesundheit – künftig weiter daran arbeiten, die analytischen Möglichkeiten der bildgebenden Massenspektrometrie zu verfeinern, sie mit anderen Instrumenten der Lebensmittelanalytik zu kombinieren und sie auf bisher nicht untersuchte Inhaltsstoffe anzuwenden. Auf diese Weise können wir an der Universität Bayreuth wichtige Beiträge zum Verbraucherschutz leisten.“

Quelle: Universität Bayreuth

Originalpublikation

J. Kokesch-Himmelreich, O. Wittek, A. M. Race, S. Rakete, C. Schlicht, U. Busch, A. Römpf, *Food Chemistry* 2022, 385, 132529.

Eine Probe wird in den Verfahrtisch der Ionisierungskammer eingespannt. (Foto: UBT / C. Wiffler)



## Ältestes Bier Deutschlands wissenschaftlich betrachtet

Nach fast 140 Jahren öffneten Forschende der Technischen Universität München (TUM) ein Lagerbier, das durchgängig bei Raumtemperatur aufbewahrt wurde, um es zu analysieren.

■ Vor kurzem wurde in Norddeutschland ein historisches Bier aus der Zeit des Deutschen Kaiserreichs gefunden. Seine chemische Zusammensetzung bietet einzigartige Einblicke in die Braukultur des späten 19. Jahrhunderts, als bahnbrechende Innovationen den Grundstein für die industrielle Bierherstellung legten. Forscher:innen der TUM attestierten der Bierprobe einen guten Lagerungszustand und eine lange Haltbarkeit. Die Bierflasche war mit Korken, Draht und Wachs versiegelt und lagerte stehend und unter atmosphärischem Druck in einem Gewerbegebäude.

Die sensorische Analyse durch vier zertifizierte Verkoster zeigte ein stimmiges und ausgewogenes Bier, das Aromen von Sherry, Port und Pflaumen enthielt. „Es war sehr harmonisch im Gesamteindruck und in der Bitterkeit. Insgesamt ist es ein sehr schlankes, elegantes, harmonisches Bier, das immer noch ganz hervorragend riecht und schmeckt“, sagt Martin Zarnkow, Leiter Technologie und Entwicklung im Forschungszentrum Weihenstephan für Brau- und Lebensmittelqualität.

#### Molekulare Zusammensetzung

■ In Zusammenarbeit mit der von Philippe Schmitt-Kopplin geführten Comprehensive-Foodomics-Plattform am Lehrstuhl für Analytische Lebensmittelchemie wurde das molekulare Profil des Bieres der Deutschen Kaiserzeit umfassend analysiert. Die Studie zeigt, dass die Signatur des historischen Bieres, abgesehen von einer starken Oxidation der Hopfenbestandteile, mit modernen, industriell gebrauten Bieren vergleichbar ist. Die einzelnen Produktionsschritte des Mälzens und Brauens, wie Würze-

aufbereitung, Gärung, Filtration und Lagerung hinterlassen nachweisbare molekulare Abdrücke.

Die Forschenden verglichen die chemische Signatur der Bierprobe mit den molekularen Profilen von 400 modernen, nationalen und internationalen Bieren und ordneten die Probe als typisches helles Lagerbier ein. Unterscheidungsmerkmale der Analyse waren der Biertyp, die Art der Gärung, die Einhaltung des Reinheitsgebots, das verwendete Getreide und die Signatur der Maillard-Reaktion. Letztere ist für Aroma und Farbe des Bieres wesentlich und war in der historischen Bierprobe in einer hohen Konzentration nachweisbar. Durch den Abgleich ist „eine Datenbank entstanden, die es nun ermöglicht, die Technologie hinter einem Produkt zu verstehen. Etwas, was wir schon lange machen aber bisher nicht auf so statistisch solide Basis stellen konnten“, sagt Martin Zarnkow.

### Die Anfänge des modernen industriellen Bierbrauens

■ Im Vergleich der historischen und modernen molekularen Referenzen zogen die Wissenschaftler:innen Rückschlüsse auf die Brauweise des 19. Jahrhunderts. Dabei zeigte sich, dass das Lagerbier in einem untergärigen Verfahren gebraut wurde. Dieser Herstellungsprozess bevorzugt eine Temperatur von wenigen Grad Celsius und wurde erst mit der Erfindung des Kühlapparates von Linde in den 1870er Jahren ganzjährig praktikabel. Die mikrobiologische Analyse stellte fest, dass das Bier gefiltert wurde. Dies geschah 1885 wenige Jahre nach der Erfindung des ersten Filtrationsapparates. Eine geringe Milchsäurekonzentration in der Bierprobe und die Rolle von Niacin als Indikatorverbindung für unzureichende Entkeimung lieferten den Forschenden weitere Erkenntnisse über das historische Brauwesen.

Zudem fanden die Wissenschaftler:innen heraus, dass das Bier in Norddeutschland nach dem Reinheitsgebot gebraut wurde. Für Zarnkow eine Überraschung, da das Bier aus einer Region kommt, die zu der Zeit nicht nach dem Reinheits-

gebot hätte brauen müssen. „Es wurde aber nach dem Reinheitsgebot gebraut und entsprach komplett den damals veröffentlichten Charakteristika. Von der Farbe mal abgesehen“, sagt Zarnkow.

Quelle: TU München

#### Originalpublikation

S. A. Pieczonka, M. Zarnkow, P. Diederich, M. Hutzler, N. Weber, F. Jacob, M. Rychlik, P. Schmitt-Kopplin, *Scientific Reports* 2022, 12, 9251. doi: 10.1038/s41598-022-12943-6

## Kleine NMR-Geräte kommen immer mehr in Reichweite

*Neuer Ansatz soll Messungen ohne starke Magnetfelder ermöglichen.*

■ Die Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) benötigt bisher noch starke Magnetfelder, was den Einsatz begrenzt. Forschungen an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz (JGU) und dem Helmholtz-Institut Mainz (HIM) zeigen nun neue Möglichkeiten, die zu einer Verkleinerung der Geräte und einer höheren Sicherheit beitragen können, weil sie auf starke Magnetfelder verzichten. Erreicht wird dies durch eine Kombination von Null- bis Ultraniedrigfeld-Magnetresonanz mit einer speziellen Technik zur Hyperpolarisation. „Es ist eine konzeptionell neue, schöne Methode, die uns viele Gelegenheiten eröffnet und die bisherigen Nachteile überwindet“, sagt Danila Barskiy, der als Sofja-Kovalevskaja-Preisträger seit 2020 an der JGU und am HIM auf diesem Gebiet arbeitet.

### Messungen ohne starke Magnetfelder

■ Problematisch ist bei den bisherigen Anwendungen der Kernspinresonanz vor allem, dass die Geräte wegen der Magneten sehr schwer und auch teuer sind. Erschwerend kommt derzeit eine Verknappung bei flüssigem Helium hinzu, das als



Danila Barskiy beim Experiment  
(Foto: D. Barskiy)

Kühlmittel benötigt wird. „Mit der neuen Methode bewegen wir uns in Richtung einer magnetfreien Umgebung, auch wenn die vor uns liegenden Aufgaben noch eine Herausforderung sind“, sagt Danila Barskiy.

Damit starke Magnetfelder überflüssig werden, nutzt der Wissenschaftler die Null- bis Ultraniedrigfeld-Magnetresonanz, kurz ZULF-NMR, und kombiniert sie mit einer speziellen Methode zur Hyperpolarisation von Atomkernen. ZULF-NMR ist eine neu aufkommende Technik, die auch ohne starke Magnetfelder umfangreiche spektroskopische Informationen liefert. Ein weiterer Vorteil gegenüber der Hochfeld-NMR ist, dass Signale auch in Gegenwart von leitfähigen Materialien wie Metallen gut nachweisbar sind. Die Sensoren, die für die ZULF-NMR verwendet werden, in der Regel optisch gepumpte Magnetometer, sind sehr empfindlich, einfach zu handhaben und im Handel erhältlich. Die ZULF-NMR-Spektrometer sind damit relativ einfach aufzubauen.

### Spinordnung wird wie ein Staffelstab weitergegeben

■ Eine Schwachstelle ist bisher allerdings noch das NMR-Signal. Die Methoden, die zur Erzeugung des Signals derzeit angewandt werden, sind nur für einen begrenzten Pool von Chemikalien geeignet oder mit unerschwinglich hohen Kosten verbunden. Barskiy nutzt daher die

Hyperpolarisation von Atomkernen, bei der die Spins der Kerne in großer Zahl ausgerichtet werden. Dazu sind verschiedene Techniken geeignet, die ein ausreichend starkes Signal für den Nachweis unter ZULF-Bedingungen liefern. SABRE – Signal Amplification by Reversible Exchange – hat sich als besonders günstig erwiesen: Im Zentrum der Technik befindet sich ein Iridium-Metallkomplex, der den Transfer der Spinordnung von Parawasserstoff auf ein Substrat vermittelt. Nachteile dieser Technik, die aus der vorübergehenden Bindung der Probe an den Komplex resultieren, hat Barskiy mithilfe von SABRE-Relay gelöst, einer noch recht jungen Weiterentwicklung: Die Polarisation erfolgt via SABRE und wird dann weiter auf ein sekundäres Substrat übertragen.

### Spin-Chemie an der Schnittstelle von Physik und Chemie

■ In *Science Advances* beschreiben Danila Barskiy, Erstautor Erik Van Dyke und ihre Co-Autoren, wie der Signalnachweis für Methanol und Ethanol in einer Probe gelingt, die aus Wodka extrahiert wurde. „Mit diesem einfachen Beispiel zeigen wir, wie der Anwendungsbereich der ZULF-NMR durch eine kostengünstige, schnelle und vielseitige Hyperpolarisationsmethode erweitert werden kann“, fasst Barskiy die Ergebnisse zusammen. „Wir hoffen, dass wir unserem Ziel einen weiteren Schritt näherkommen, nämlich kompakte und tragbare Geräte zur Untersuchung von Flüssigkeiten wie Blut und Urin, aber perspektivisch auch von Glukose und Aminosäuren zu entwickeln.“

Quelle: Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

Originalpublikation

E. T. van Dyke et al., *Science Advances* 2022, 8, 29.  
doi: 10.1126/sciadv.abp9242

## Prozessoptimierung mit dem digitalen Zwilling

*Fraunhofer ISE demonstriert erstmals Methanolsynthese aus Hochofengas im Langzeitbetrieb in einer Miniplant.*

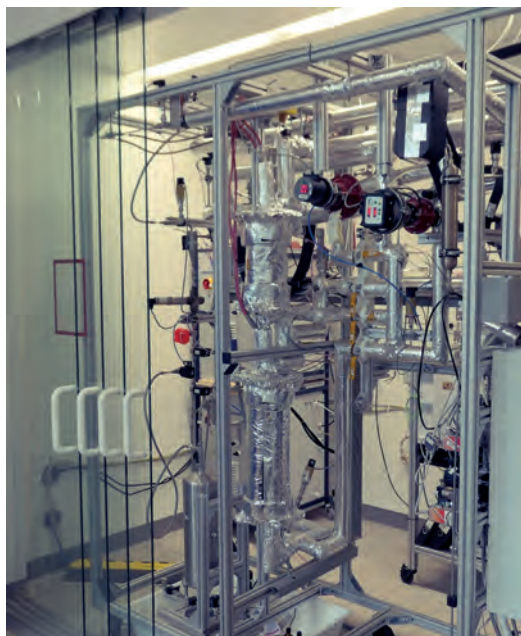
■ Bei der konventionellen Herstellung von Methanol aus Kohle und Erdgas fallen große Mengen Treibhausgasemissionen an. Im Rahmen des Projekts „Carbon2Chem“ entwickelt das Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE zusammen mit Partnern aus Industrie, Forschung und Lehre Verfahren, um Methanol aus Abgasen der Industrie am Beispiel der Stahlindustrie herzustellen.

Erstmals konnte nun in einer Miniplant des Fraunhofer ISE mit einer Produktionsleistung von täglich zehn Litern die Langzeitstabilität der Methanolsynthese aus realem, gereinigtem Hochofengas über insgesamt mehr als 5000 Stunden demonstriert werden. Zuvor hatte Thyssenkrupp bereits 2018 den Machbarkeitsnachweis der Herstellung von Methanol aus Hochofengas im Projekt erbracht.

Die fossile Methanolsynthese und die Stahlherstellung mittels der Hochofenroute basierend auf Kohle sind für hohe CO<sub>2</sub>-Treibhausgasemissionen verantwortlich. Eine Verknüpfung der beiden Verfahren unter Verwendung von grünem Wasserstoff

ermöglicht es, Methanol aus rein fossilen Quellen durch stoffliche Nutzung der Emissionen aus der Stahlherstellung mit grünem Wasserstoff als Reaktionspartner zu substituieren. „Die Verpflichtungen aus dem Klimaabkommen von Paris lassen sich nur erfüllen, indem Industriesektoren miteinander verknüpft werden. Wir müssen schwer zu vermeidende Emissionen in einen Kreislauf überführen“, erläutert Achim Schaadt, Leiter der Abteilung Thermochemische Prozesse am Fraunhofer ISE.

Das Fraunhofer ISE, das seit zehn Jahren auf dem Gebiet der Methanolsynthese arbeitet, setzte bei der Entwicklung der Miniplant auf ein einfaches und robustes Prozesskonzept. Es basiert auf zwei ungekühlten Reaktoren sowie einer industrienahe Rezyklierung der nicht-reagierten Gase. Die Anlage ging 2017 am Fraunhofer ISE in Freiburg in den Probetrieb mit Flaschengasen, ehe sie 2019 ins Carbon2Chem-Technikum in Duisburg transferiert wurde. Die Hüttengase aus dem benachbarten integrierten Stahlwerk werden in einer Gasreinigung von Thyssenkrupp Industrial Solutions unter



In der Miniplant wurde die Methanolsynthese aus Hüttengasen erfolgreich demonstriert.  
(Foto: Fraunhofer ISE)



Nutzung von Katalysatoren und Sorbenzien des Spezialchemieunternehmens Clariant aufbereitet und für die nachfolgende Synthese von Katalysatorgiften befreit.

In insgesamt über 5000 Betriebsstunden vor Ort konnten über 1500 Liter Rohmethanol hergestellt werden. Der Fokus lag hierbei auf der Verwendung des gereinigten Hochofengases, das mit über 85 Prozent den größten Anteil an den Hüttengasen stellt. In einem über 3000 Stunden andauernden Langzeittest konnte kein nennenswerter Rückgang der Katalysatoraktivität festgestellt werden.

Eine wichtige Voraussetzung für die Prozessoptimierung der Methanolsynthese aus CO<sub>2</sub>-reichem Synthesegas ist die Verbesserung des kinetischen Modells für den in „Carbon2Chem“ eingesetzten Clariant-Katalysator, denn Reaktionen mit Kreislaufführung wie

die Methanolsynthese erfordern ein tiefes Verständnis der komplexen Wechselwirkungen der Prozessparameter. Das Fraunhofer ISE konnte, basierend auf dem verbesserten kinetischen Modell, einen digitalen Zwilling der Miniplant entwickeln. Dieser ermöglicht es, die Lernprozesse zu beschleunigen und gleichzeitig Scale-up-Risiken für zukünftige industrielle Anlagen zu minimieren: „Nachdem wir unsere Modelle mit Daten aus der Miniplant validiert hatten, konnten wir Betriebspunkte simulieren und optimieren. So haben wir die Produktionsleistung der Miniplant immer weiter steigern können“, berichtet Florian Nestler, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer ISE.

Die Hüttengase sind als wesentlicher Ausgangsstoff in ihrer Menge und Zusammensetzung nicht konstant. Diese Randbedingung, die

insbesondere für Prozesse auf Basis von erneuerbaren Energien häufig auftreten wird, ist für die Methanolsynthese eine neue Herausforderung. Je nach Betriebszustand oder vorhandenen Rohstoffen können die Eigenschaften der Gase aus der Kokerei (Koksherstellung), dem Hochofen (Umwandlung von Eisenerz zu Roheisen) oder dem Konverter (Umwandlung von Roheisen zu Stahl) erheblich schwanken. Mit den gesammelten Daten kann nun ein Regelungskonzept entworfen werden, um in Echtzeit auf Veränderungen zu reagieren und die Synthese stets in einem optimalen Betriebspunkt zu halten.

*Quelle: Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE)*



GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

## Inhouse-Kurse



**Profitieren Sie von unserem langjährigen Know-how und nutzen Sie zahlreiche Vorteile!**

- ✓ Individualität und Effizienz
- ✓ Kosten- und Zeitersparnis
- ✓ Übung an gewohnten Geräten

fb@gdch.de · T: +49 69 7917-364 · [www.gdch.de/inhouse](http://www.gdch.de/inhouse)

## Medien

### ABC in Kürze

*Neuigkeiten rund um Analytical and Bioanalytical Chemistry*

#### Neues von Springer Nature und Projekt DEAL

■ Aufgrund des Erfolgs der Transformativen Vereinbarung von 2019 zwischen Springer Nature und Projekt DEAL wird die Partnerschaft um ein viertes Jahr verlängert.

Im Jahr 2019 unterzeichneten Springer Nature und Projekt DEAL die zu diesem Zeitpunkt weltweit umfangreichste Transformative Vereinbarung (Transformative Agreement, TA). Sie umfasst 2500 Zeitschriften und beabsichtigt, jährlich rund 13 000 Publikationen von Autor:innen an deutschen Wissenschaftseinrichtungen Open Access (OA) zu publizieren.

Der bisherige Erfolg der Vereinbarung lässt sich daran festmachen, dass 97 Prozent der Autor:innen von Hochschulen und Forschungseinrichtungen in Deutschland von der Möglichkeit Gebrauch gemacht haben, ihre Artikel Open Access zu veröffentlichen, ohne Publikationsgebühren zahlen zu müssen. 2021 wurden durch die Vereinbarung über 16 000 neue Forschungsartikel in den reinen Open-Access-Zeitschriften sowie in den Hybrid-Zeitschriften von Springer Nature der globalen Wissenschaftswelt frei und offen zugänglich gemacht (+ 13 % gegenüber 2020). Profitieren auch Sie von dieser Transformativen Vereinbarung und publizieren Sie Ihren Artikel Open Access in ABC.

#### Neues von dem diesjährigen Nobelpreis in Chemie

■ Alle Jahre wieder werden im Oktober die Gewinner der Nobelpreise bekannt gegeben. Der diesjährige Nobelpreis für Chemie geht an Carolyn R. Bertozzi, Morten Meldal und K. Barry Sharpless für die Entwicklung der Klickchemie und der bioorthogonalen Chemie. Ein Artikel von Carolyn R. Bertozzi erschien in

ABC im Jahr 2016 als Teil der erfolgreichen Topical Collection „Glycomics, Glycoproteomics and Allied Topics“, die der damalige ABC-Herausgeber David Muddiman zusammen mit Yehia Mechref betreute.<sup>1)</sup>

#### Neues aus dem Team der ABC-Herausgeber

■ In der letzten Ausgabe haben wir bereits über den plötzlichen Tod unserer Herausgeberin Maria C. Moreno Bondi informiert. Lesen Sie nun das Editorial, mit dem Maria Montes-Bayón, Präsidentin der spanischen Miteigentümergeellschaft Sociedad Española de Química Analítica (SEQA), und José Manuel Costa Fernández, ABC-Repräsentant der Real Sociedad Española de Química (RSEQ), Marias Leben und Wirken in der analytischen Chemie ehren.<sup>2)</sup>

In der nächsten Ausgabe hoffen wir, die Nachfolger für Maria C. Moreno Bondi und Günter Gauglitz vorstellen zu können.

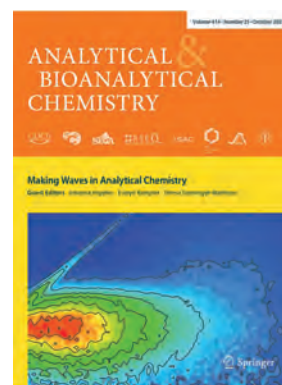
#### Neues aus den Rubriken

■ Das nächste „Analytical Challenges“ wird erst im Januar publiziert, aber auch dieses Mal lädt die Rubrik „ABCs of Education and Professional Development in Analytical Science“ mit einem neuen Beitrag ein. Diesmal geht es um Diversität, Gleichverteilung und Gerechtigkeit sowie Inklusion und Respekt – diese Themen haben auch in der analytischen Chemie einen hohen Stellenwert.<sup>3)</sup>

Einen Überblick über alle Beiträge der Rubrik erhalten Sie über [http://bit.ly/ABC\\_Columns](http://bit.ly/ABC_Columns).

#### Themenschwerpunkte im Herbst

■ Unter dem Motto „Making Waves in Analytical Chemistry“ haben Johanna Irrgeher, Evelyn Rampler und Teresa Steininger-Mairinger Beiträge eingeladen, die eindrücklich



Cover zum Heft 414/25, „Making Waves in Analytical Chemistry“: Die Abbildung gehört zum Beitrag von Teresa Seifried und Kolleg:innen.<sup>5)</sup> Co-Autor ist der kürzlich verstorbene Günter Allmaier.

belegen, wie sich die analytische Chemie als Disziplin entwickelt, indem sie interdisziplinäre Fragestellungen bearbeitet und beantwortet. Lesen Sie das Editorial der Gastherausgeber und alle Beiträge der Topical Collection.<sup>4)</sup>

Im Namen des Herausbergerteams und der ABC-Redaktion wünsche ich Ihnen ein besinnliches Jahresende.

Nicola Oberbeckmann-Winter  
Managing Editor ABC, Springer  
(ORCID iD 0000-0001-9778-1920)

#### Literatur

- 1) C. M. Woo, A. Felix, L. Zhang et al., „Isotope-targeted glycoproteomics (IsoTaG) analysis of sialylated N- and O-glycopeptides on an Orbitrap Fusion Tribrid using azido and alkylnyl sugars“. doi: 10.1007/s00216-016-9934-9
- 2) M. Montes-Bayón, J.M.C. Fernández, „Maria Cruz Moreno Bondi—in memoriam“, *Anal Bioanal Chem* 2022. doi: 10.1007/s00216-022-04389-6
- 3) C.A. Lucy, K. R. Ries, Z.L. Mensinger, *Anal Bioanal Chem* 2022, 414. doi: 10.1007/s00216-022-04345-4
- 4) <https://link.springer.com/journal/216/topicalCollection/> AC\_388322f5c7dc0786f8db49681cd36577
- 5) T. Seifried et al., *Anal Bioanal Chem* 2022. doi: 10.1007/s00216-022-04109-0

#### So lesen Sie ABC online

■ Alle ABC-Ausgaben und Topical Collections sind online unter: [www.springer.com/abc](http://www.springer.com/abc). Der Klick in der rechten Spalte unter „Explore“ auf „Volumes and issues“ führt zur Übersicht über die ABC-Hefte („Volumes“), zu den noch keinem Heft zugeordneten Beiträgen („Online First“) und zu den Themenschwerpunkten („Collections“). Mitglieder der Fachgruppe Analytische Chemie greifen über den Mitgliederbereich MyGDCh auf den gesamten Online-Inhalt von ABC zu: [www.gdch.de](http://www.gdch.de) / MyGDCh / Fachgruppen exclusiv / FG Analytische Chemie



# EuroAnalysis

## Geneva 2023

**27–31 August 2023**  
**Switzerland**

<https://www.euroanalysis2023.ch>

## Euroanalysis XXI

The Euroanalysis is the most important analytical conference in Europe, under the auspices of the European Chemical Society (EuChemS) and its Division Analytical Chemistry (DAC), covering all aspects of analytical chemistry. It takes place every 2 years and attracts about 1000 analytical scientists from academia and industry, mainly from Europe.

The Division of Analytical Sciences of the Swiss Chemical Society (SCS-DAS), with the cooperation of DAC-EuChemS, is organizing Euroanalysis XXI in Geneva, Switzerland. You are cordially invited to join us in Geneva between 27 and 31st of August, 2023.

The goal is to stimulate a strong cooperation among persons working in different areas of analytical sciences. Scientists from applied and fundamental research, from industry, education, and regulation are welcome.

## Scientific Sessions

The conference will have plenary lectures as well as keynote and contributed oral presentations in four parallel sessions. Topics range from mass spectrometry, aquatic analysis and bioanalysis to diagnostic devices and chemical sensing.

## Location and Venue

Euroanalysis XXI will take place at the Centre International de Conférences Genève (<https://cicg.ch>) in Switzerland.

## Important Dates

Jan 9, 2023	Opening of Registration
April 30	Deadline of Receipt of Oral and Poster Abstracts
May 31	Acceptance Notification
June 30	Deadline for Early Registration
August 27-31	Euroanalysis Conference

## Information and Contact

<https://www.euroanalysis2023.ch>  
[info@euroanalysis2023.ch](mailto:info@euroanalysis2023.ch)  
[sponsoring@euroanalysis2023.ch](mailto:sponsoring@euroanalysis2023.ch)


Prof. Dr. Eric Bakker, University of Geneva  
Dr. Bodo Hattendorf, ETH Zurich  
Dr. Franka Kalman, HES-SO Sion  
Dr. Marc Suter, Eawag Dübendorf

Bertrand Joehr, Symporg SA  
<https://www.symporg.com>  
[b.joehr@symporg.com](mailto:b.joehr@symporg.com)



**SCS**  
Swiss Chemical  
Society

Division of  
Analytical Sciences



**EuChemS**  
European Chemical Society  
— Division of Analytical Chemistry —



## Materialanalytik Spezial

### Elementverteilung in Hochentropiewürfeln

Seit Beginn der Luftfahrt Anfang des letzten Jahrhunderts ist die Menschheit auf der Suche nach neuen Materialien, die das Abenteuer Fliegen sicherer, angenehmer, schneller und rentabler gestalten. Hochentropielegierungen sind solche vielversprechenden Materialien. Die richtige Analytik hilft dabei, besser zu verstehen, wie deren Zusammensetzung und atomare Anordnung die makroskopischen Eigenschaften beeinflusst.

■ Mit dem Aufkommen der Verbrennungsmotoren auch in luftigen Höhen wurde es notwendig, Materialien zu finden, die die hohen Temperaturen und Temperaturunterschiede in den Turbinen zwischen Start, Flug, Landung und Pause aushalten können. Um einen möglichst hohen Wirkungsgrad zu erreichen, muss die Temperatur im Verbrenner der Turbine weiter erhöht werden, und somit wird daran geforscht, Materialien hitzeresistenter zu machen. Dazu kommt noch die mechanische Belastung durch die hohe Drehzahl dieser Motoren: Sie sollte auch langfristig bei hohen Temperaturen zu keiner mechanischen Verformung führen.

Durch eine Kombination aus dem Hauptelement Nickel mit Anteilen von beispielsweise Eisen und Chrom sowie Aluminium und Titan als festigkeitssteigernde Elemente ließ sich in den 1930er und 1940er Jahren eine Mikrostruktur generieren, die weitaus temperaturstabiler war als die bis dahin genutzten Stähle. Diese Mikrostruktur zeichnet sich durch eine Matrix und würfelförmige Ausscheidungen aus, die auf kristallographischer Ebene mit der Matrix kohärent verbunden sind.

Über die folgenden Jahrzehnte wurden der Anteil der Zusatzelemente sowie die Prozessbedingungen dermaßen verbessert, dass die Materialien – inzwischen Ni-Basis-Superlegierungen genannt – eine Perfektion erreicht haben, die kaum noch Spielraum für Optimierung lässt. Möchte man die Anwendungstemperaturen noch weiter erhöhen, muss man das Basiselement wechseln, etwa zu Cobalt oder Molybdän. Co-Basis-Legierungen sind denen mit Ni-Basis sehr ähnlich und erlauben eine maximale Temperaturerhöhung um 50 °C. Mo-basierte Legierungen sind bei

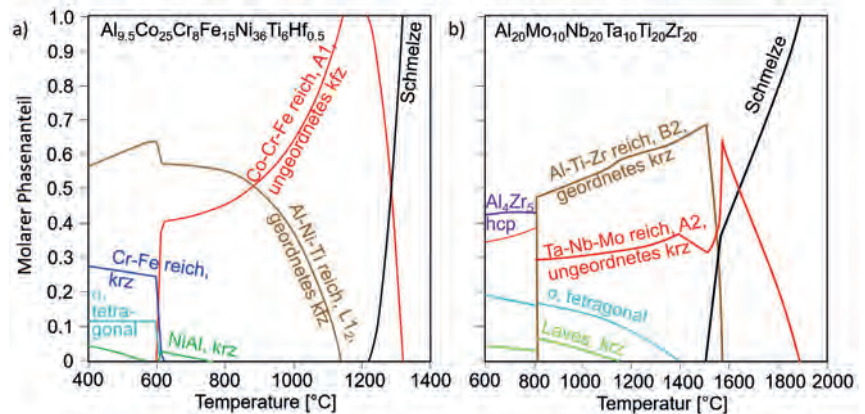


Abb. 1. Calphad-Kalkulation a) der kfz-Legierung  $\text{Al}_{9,5}\text{Co}_{25}\text{Cr}_8\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{36}\text{Ti}_6\text{Hf}_{0,5}$  und b) der krz-Legierung  $\text{Al}_{20}\text{Mo}_{10}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{10}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$

Raumtemperatur sehr spröde. Das liegt vor allem daran, dass sie ein anderes Kristallsystem besitzen: Ni- und Co-basierte Superlegierungen haben eine kubisch flächenzentrierte (kfz) Einheitszelle mit vielen dichtgepackten Gleitebenen (sind also duktiler), während Mo-Basis-Legierungen eine kubisch raumzentrierte (krz) Struktur aufweisen, ohne dichtgepackte Gleitebenen (sie sind also weniger duktil).

#### Hochentropielegierungen

■ Alternativ lässt sich auf eine ganz andere Art der Legierungsbildung ausweichen. Jahrhundertlang entwickelte und nutzte die Menschheit Legierungen, die auf nur einem Element basieren; Anfang der 2000er Jahre entdeckte man eine neue Gruppe von Legierungen. Dafür werden fünf oder mehr Elemente in etwa gleichen Anteilen miteinander vermischt; aufgrund ihrer inhärenten hohen Mischungsentropie werden sie Hochentropielegierungen genannt. Obwohl man aufgrund der Hume-Rothery-Regel für Festkörperbildung bei diesen Legierungen ein ganzes Sammelsurium an Phasen erwarten würde,

finden sich erstaunlich viele Hochentropielegierungen mit nur drei, zwei oder gar einer Phase. Für eine optimale Mikrostruktur ist auch bei diesen Legierungen auf die korrekte Herstellungsrouten und eine anschließende Wärmebehandlung zu achten.

Gemeinsam mit den Kolleg:innen vom Helmholtz-Zentrum Berlin, dem Karlsruhe Institut für Technologie und der Universität Bayreuth haben wir an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung zwei Hochentropielegierungen hergestellt und dabei unterschiedliche Ansätze verfolgt, um die optimale Morphologie aus Matrix und würfelförmigen Ausscheidungen zu finden. Es handelt sich um die Legierungen  $\text{Al}_{9,5}\text{Co}_{25}\text{Cr}_8\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{36}\text{Ti}_6\text{Hf}_{0,5}$  (kfz) und  $\text{Al}_{20}\text{Mo}_{10}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{10}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$  (krz, in der Literatur oft molar bezeichnet als  $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ ), wobei die Indizes Atomprozente bezeichnen.<sup>1-6)</sup>

Heutzutage lassen sich mithilfe thermodynamischer Datenbanken Berechnungen erstellen, um teilweise schon vor der Herstellung zu berechnen, welche Bestandteile die Legierung hinterher haben wird. Diese

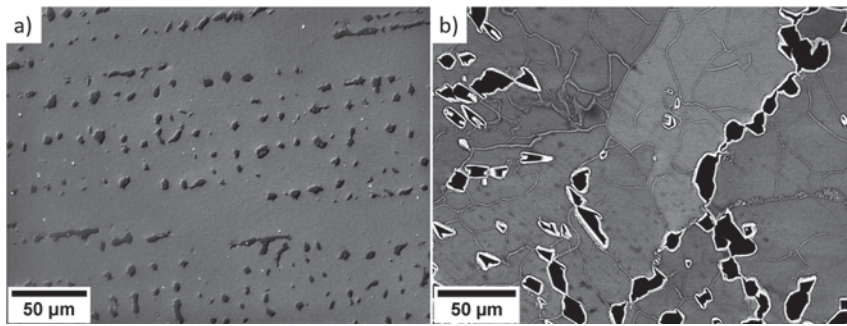
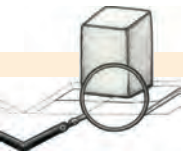


Abb. 2. Übersichtsaufnahmen a) im Lichtmikroskop, nach Erstarrung, Homogenisierung und Wärmebehandlung der kfz-Legierung  $Al_{9,5}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6Hf_{0,5}$  und b) im REM mit dem Rückstreu-Elektronendetektor (BSE)-Detektor der homogenisierten krz-Legierung  $Al_{20}Mo_{10}Nb_{20}Ta_{10}Ti_{20}Zr_{20}$

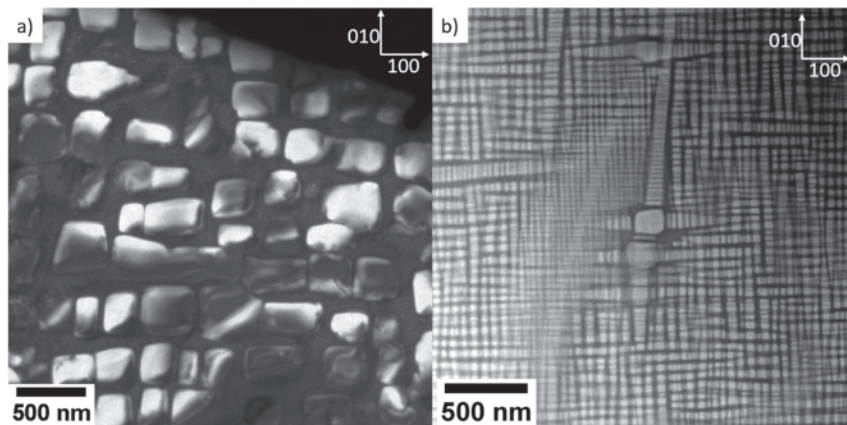


Abb. 3. TEM-Aufnahmen: a) konventionelles Dunkelfeldbild (CTEM-DF, conventional TEM – dark field) der kfz-Legierung  $Al_{9,5}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6Hf_{0,5}$  (aufgenommen mit dem Spot (110) in der Zonenachse [001]) und b) hochwinklig ringförmiges Dunkelrasterbild (STEM-HAADF, scanning TEM – high angle annular dark field) der krz-Legierung  $Al_{20}Mo_{10}Nb_{20}Ta_{10}Ti_{20}Zr_{20}$

Herangehensweise gibt gute Hinweise, ist jedoch gerade für seltene Elementkombinationen und im Temperaturbereich unter  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Vorsicht zu genießen. Abbildung 1 zeigt die Berechnungen für die beiden Legierungen, mit dem Anteil einer Phase über der Temperatur. Man erkennt sofort einen Unterschied: Die kfz-Legierung  $Al_{9,5}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6Hf_{0,5}$  erstarrt völlig einphasig in einem Temperaturfenster direkt unterhalb der Schmelze (ca.  $1160\text{--}1220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Anschließend folgt ein Temperaturfenster (ca.  $750\text{--}1060\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), in dem sich die festigende Phase optimal ausbilden kann, hier  $L1_2$  (Pmm-Raumgruppe).<sup>7)</sup> In dieser Hinsicht ist diese Legierung den Ni-Basis-Legierungen sehr ähnlich. Die krz-Legierung  $Al_{20}Mo_{10}Nb_{20}Ta_{10}Ti_{20}Zr_{20}$  hingegen hat keinen vollständigen ein-

phasigen erstarrten Bereich, stattdessen bildet sich erst die A2-Phase (Imm-Raumgruppe), die sich knapp unter  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  in zwei Phasen, A2 und B2 (Pmm-Raumgruppe) entmischt.<sup>7,8)</sup> Dieses Phänomen heißt spinodale Entmischung, und die so gebildeten Legierungen zeichnen sich durch ein sehr feines Gefüge aus, was sich durch unterschiedliche Abkühlraten noch verstärken lässt. Ab etwa  $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$  erstarrt die gesamte Restschmelze auf einen Schlag.

Abgesehen von den gewünschten Phasen, hier der Matrix A1 bzw. B2 und der Würfelchenphase, hier  $L1_2$  und A2, können durchaus noch weitere Phasen entstehen, welche die finalen Eigenschaften entweder stören oder verbessern können. Beispiele für eine dritte Phase in den hier untersuchten Legierungen zeigen die

zwei Rasterelektronenmikroskop-aufnahmen in Abbildung 2.

$Al_{9,5}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6Hf_{0,5}$  (die kfz-Legierung) zeigt auf dieser Skala eine unformige, hier dunkelgrau dargestellte Phase. Diese ist vom Typ Heusler und wurde in früheren Arbeiten als festigkeitsfördernd erkannt.<sup>1,2,4)</sup> Sie ist ein Überbleibsel aus der dendritischen Erstarrung, gleichmäßig verteilt durch die Körner und an den Korngrenzen. Es ist zu beachten, dass die Calphad-Berechnung (Abbildung 1) sie nicht erfasste. Die krz-Legierung  $Al_{20}Mo_{10}Nb_{20}Ta_{10}Ti_{20}Zr_{20}$  zeigt ebenfalls eine prominente, hier schwarz dargestellte, dritte Phase. Diese ist vom Typ  $Al_4Zr_5$  und wurde in der Calphad-Berechnung für Temperaturen unterhalb  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  erfasst. Sie siedelt sich vor allem an den Korngrenzen an.

#### Einblicke mit TEM

Um die beiden gewünschten Phasen näher zu untersuchen, muss man weiter in das Material hineinschauen. Bei den hier vorgestellten Legierungen wurde dafür auf das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zurückgegriffen, da dies nicht nur über die nötige Auflösung, sondern auch über einen ganzen Fuhrpark an ergänzenden Messmethoden verfügt. Neben der bildlichen Darstellung interessiert uns vor allem die lokale chemische Analyse.

Bei der Bildgebung wird ausgenutzt, dass die Matrix- und die Würfelphase unterschiedliche kristallographische Eigenschaften und unterschiedliche mittlere Atomzahlen haben. So ist es exemplarisch möglich, über zwei kontrastbildende Methoden, nämlich die der Elektronenstrahlbeugung und die der unelastischen Streuung, unterschiedliche Kontraste für die beiden Phasen zu erzeugen. In Abbildung 3 sind in beiden Legierungen die Matrixphase jeweils dunkel und die Würfelphase hell dargestellt. Bei Abbildung 3a hängt der Grauwertunterschied mit den unterschiedlichen Beugungseigenschaften der Matrix und der Ausscheidungen zusammen; bei Abbildung 3b resultieren die Kontrastunterschiede aus einer schwereren

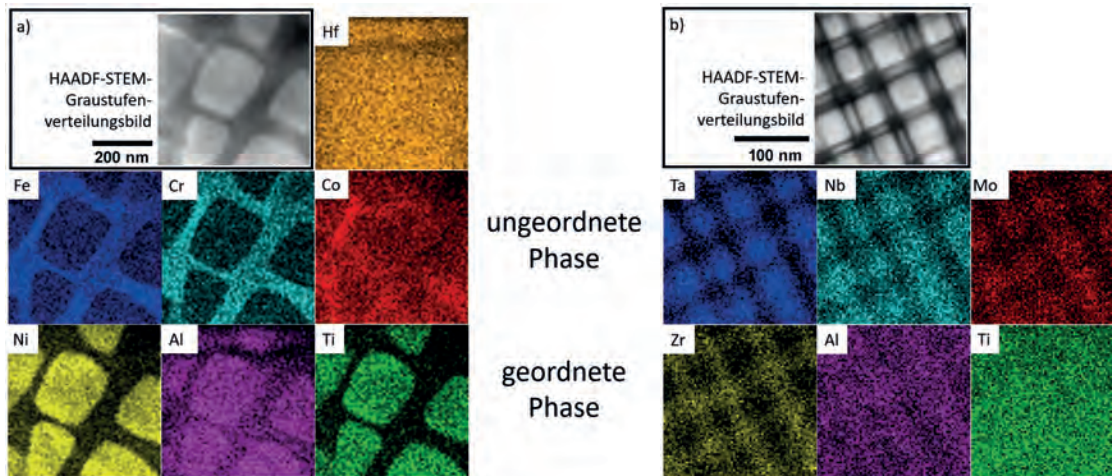
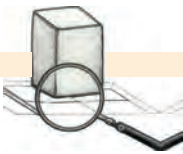


Abb. 4. Korrelative STEM-HAADF- (Graustufenbild) und qualitative EDX-Elementverteilungsbilder (Farbbilder) in a) der kfz-Legierung  $Al_{9.5}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6Hf_{0.5}$  und b) der krz-Legierung  $Al_{20}Mo_{10}Nb_{20}Ta_{10}Ti_{20}Zr_{20}$ . Die Farbintensität geht einher mit dem Anteil des Elements. Zu beachten sind die unterschiedlichen Maßstäbe.

mittleren Atomzahl in den würfelförmigen Ausscheidungen gegenüber der der Matrix. Man sieht, dass die Größe der Würfelphase in den beiden Legierungen sehr unterschiedlich ist. In  $Al_{9.5}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6Hf_{0.5}$  (kfz) liegt die Kantenlänge zwischen 150 und 300 nm, während sie in der krz-Legierung  $Al_{20}Mo_{10}Nb_{20}Ta_{10}Ti_{20}Zr_{20}$  üblicherweise unter 50 nm liegt und es sich in vielen Fällen eher um Rhomboeder als um Würfel handelt. Diese Anordnung ist zum Teil auf die unterschiedlichen Gitterparameter der beiden Phasen zurückzuführen, was wiederum unter anderem auf den unterschiedlichen mittleren Atomzahlen beruht. Der Unterschied der Gitterparameter ist im Falle der krz-Legierung  $Al_{20}Mo_{10}Nb_{20}Ta_{10}Ti_{20}Zr_{20}$  sehr groß – einer der Gründe ist, dass sich nur wenige Ebenen der beiden Phasen kohärent verbinden und es bereits nach wenigen Nanometer notwendig ist, die inneren Spannungen, die dadurch entstehen, durch einen Matrixkanal auszugleichen. In der kfz-Legierung  $Al_{9.5}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6Hf_{0.5}$  unterscheiden sich die Gitterparameter weniger, weshalb die beiden Phasen über einen größeren Bereich nebeneinander existieren und so die Würfel größer werden können. Dass die Gitterparameter sich unterscheiden, liegt an den Elementen, welche sich in den beiden Phasen bevorzugt ansammeln, und wie sie untereinander agieren. Deshalb ist eine lokale Elementaranalyse der Mikrostruktur sinnvoll.

### Elementverteilungsbilder mit EDX

Die hier gewählte Methode heißt Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und sie funktioniert nach folgendem Prinzip:

1.) Elektronen auf unterschiedlichen Schalen mit unterschiedlichen Bindungsenergien werden von höherenergetischen, von der (T)EM-Kathode beschleunigten Elektronen aus ihren Schalen geschleudert, was zu einer instabilen unvollständigen Elektronenkonfiguration führt.

2.) Elektronen von äußeren, höherenergetischen Schalen springen auf solche niedrigerenergetischen inneren Schalen und emittieren dabei den Energieunterschied zwischen den zwei Schalen als Röntgenstrahlung.

3.) Da diese Energiedifferenzen charakteristisch sind für die Schalen und die Atomarten, lässt sich, indem man diese Röntgenstrahlung detektiert, die Art der Atome bestimmen: Die Häufigkeit der emittierten Ereignisse verrät eindeutig, in welchen relativen Anteilen die unterschiedlichen Atomspezies vorliegen.

Mit EDX lassen sich Elementverteilungsbilder über eine gewählte Fläche erstellen. Abbildung 4 zeigt die Verteilung aller Elemente in den beiden Legierungen.

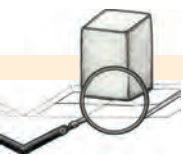
Diese Methode erlaubt es, die Elementverteilung sowohl qualitativ (wie hier) als auch quantitativ darzustellen. Je nach Typ des Elektronenmikroskops – REM oder TEM – dauert die Probenvorbereitung und Erstellung einer

Elementkarte unterschiedlich lang. Die Elementverteilungsbilder lassen sich auf verschiedenen Größenskalen erstellen. Sie helfen dabei, besser zu verstehen, wie diese Verteilung die makroskopischen Eigenschaften eines jeden Materials beeinflusst.

Anna Manzoni und  
Leonardo Agudo Jácome  
Bundesanstalt für Materialforschung  
und -prüfung, Berlin  
anna.manzoni@bam.de  
leonardo.agudo@bam.de

### Literatur

- 1) S. Haas, A. M. Manzoni, M. Holzinger, U. Glatzel, *Mater. Chem. Phys.* 2021, 274, 125163.
- 2) S. Haas, A. M. Manzoni, F. Krieg, U. Glatzel, *Entropy* 2019, 21, 169.
- 3) A. M. Manzoni, F. Dubois, M. S. Mousa, C. von Schlippenbach, D. M. Többsen, Y. Yesilcicek, E. Zaiser, R. Hesse, S. Haas, U. Glatzel, *Metall. Mater. Trans. A* 2021, 52, 143–150.
- 4) A. M. Manzoni, S. Haas, H. Kropf, J. Duarte, C. T. Cakir, F. Dubois, D. Többsen, U. Glatzel, *Scripta Mater.* 2020, 188, 74–79.
- 5) T. E. Whitfield, H. J. Stone, C. N. Jones, N. G. Jones, *Entropy* 2021, 23.
- 6) P. Suárez Ocaño, S. G. Fries, I. Lopez-Galilea, R. Darvishi Kamachali, J. Roik, L. Agudo Jácome, *Mater. Des.* 2022, 217, 110593.
- 7) P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM, International, Materials Park, OH, USA, 1991.
- 8) O. Senkov, D. Isheim, D. N. Seidman, A. L. Pilchak, *Entropy* 2016, 18, 102.



## Analytik entlang des Lebenszyklus' einer Batterie

Der weit verbreitete Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien erfordert es, ihre Bestandteile in noch höherem Umfang als bisher zu produzieren und zu recyceln. Um diese Prozesse zu optimieren, muss man die komplexen Batteriematerialien charakterisieren. Dafür gibt es nicht die eine Methode – viele verschiedene Analytikverfahren führen gemeinsam zum Ziel.

■ Eine Lithium-Ionen-Batterie (LIB) nach dem Stand der Technik besteht normalerweise aus einer Anode (aus Graphit, aber auch aus Silicium-Graphit-Kompositen) und einer Kathode mit geschichteten Lithium-Übergangsmetalloxiden (aus Ni, Co, Mn); beide sind auf Stromsammelrolien geschichtet – die Anode auf Kupfer, die Kathode auf Aluminium.

Zwischen den Elektroden befindet sich ein Separator, der mit dem Elektrolyten getränkt ist; hierbei handelt es sich um Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ), gelöst in organischen Carbonaten.<sup>1)</sup>

### Produktion

■ Bevor eine Batterie entstehen kann, sind die Rohstoffe auf ihre Reinheit zu kontrollieren. Hier kommen – je nach Komponente – unterschiedliche Analysemethoden zum Einsatz. Obwohl von hoher Wichtigkeit, mangelt es an kommerziell verfügbaren Standards oder Referenzmaterialien: Es sind derzeit nur selbst hergestellte Standards verfügbar. Umso erforderlicher ist es, analytisch sorgfältig vorzugehen.

Bei den Elektroden ist es wichtig zu wissen, ob elementare Verunreinigungen vorhanden sind, welche Lithium-Stöchiometrie vorliegt und wie die chemische Struktur ist. Dafür kommen Techniken mit induktiv gekoppeltem Plasma zum Einsatz: ICP-MS oder ICP-OES. Zuvor werden die Proben typischerweise durch einen Säureaufschluss mit analytischen Mikrowellengeräten vorbereitet. Seit Silicium als Anodenmaterial verwendet wird, haben direkte Methoden an Bedeutung gewonnen, bei denen die Elektroden vor der Analyse nicht aufgeschlossen werden müssen. Dazu gehören die elektrothermische Verdampfung (ETV) und Oberflächenmethoden, bei denen das Elektrodenmaterial



Eine assemblierte Pouch-Bag-Zelle eines Lithium-Polymer-Akkus aus dem MEET-Batterieforschungszentrum (Foto: MEET/WWU)

gesputtert und einer Massenanalyse unterzogen wird, wie die Laserablation (LA) und die Glimmentladung (GD).

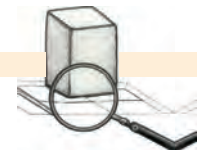
Auch der Elektrolyt und seine Bestandteile sind sorgfältig auf Verunreinigungen zu analysieren, welche aus der Synthese des Leitsalzes stammen können. Insbesondere Anionen wie Chlorid, Fluorid oder Bromid sind häufige Verunreinigungen. Mit der Ionenchromatographie (IC) lassen sich sowohl die Halogenide als auch größere Anionen wie Hexafluorophosphat oder andere Salze charakterisieren.

Für Verunreinigungen durch Lösungsmittel im Elektrolyten sind gaschromatographische Methoden (GC) die Standardmethode der Wahl, insbesondere gefolgt von Massenspektrometrie (GC-MS). Mit hochauflösender Massenspektrometrie und sanfteren Ionisierungsverfahren wie der chemischen Ionisierung werden die genaue Masse und die Struktur der Verunreinigungen ermittelt. Für die quantitative Analyse der Lösungsmittel- und Additivbestandteile ist die GC mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) die Technik der Wahl.

Die Post-Mortem-Analyse von Zellen liefert Informationen über die Leistung sowie über mögliche Fehler während der Produktion und des Betriebs. Grundsätzlich lassen sich die gleichen Methoden wie vor und während der Produktion anwenden, allerdings sind zwei wichtige Dinge zu beachten: Die Zelle muss zur Probenentnahme geöffnet werden, und man muss vor dem Öffnen den inneren Aufbau kennen, um Kurzschlüsse und Gefahren zu vermeiden. Der Elektrolyt liegt selten noch flüssig vor, daher ist eine Lösungsmittel-extraktion oder Zentrifugation des Separators erforderlich, um den verbleibenden Elektrolyten für die Analyse zu entnehmen. Ein neuerer Ansatz ist es, den Elektrolyten mit überkritischem  $\text{CO}_2$  zu extrahieren.<sup>2)</sup> Anschließend lässt sich der Elektrolyt mit GC- und IC-basierten Methoden analysieren. Ähnlich wie der Elektrolyt werden auch die Elektroden mit den oben beschriebenen Methoden untersucht.

### Recycling

■ Analog wie bei der Post-Mortem-Analyse werden hier die kompletten Zellen analysiert – allerdings weni-



ger auf mögliche Fehler, sondern auf die Zusammensetzung der Zellen. Von Interesse sind die Gehalte des Lithiums und anderer Metalle sowie von Elementen wie Phosphor und Schwefel. Auch der Gehalt an Fluorid ist von Interesse, da es spätere Prozesse wie die Hydrometallurgie behindern kann; daher wird für die Elementanalyse auch die Ionenchromatographie eingesetzt. Hier kann die Hinzunahme einer Verbrennungseinheit die Probenvorbereitung vereinfachen und eine direkte Analyse des Recyclingschrotts ermöglichen.

Es lassen sich nicht nur die ursprünglich eingesetzten Elektrolythauptkomponenten identifizieren: Zuvor bestimmte Markermoleküle geben auch dann noch Auskunft über Additive, wenn diese während des elektrochemischen Betriebs reagiert haben und nicht mehr in ihrer eingesetzten Form vorliegen.<sup>3)</sup> Diese Untersuchungen werden mithilfe von Flüssigchromatographie(LC)-Methoden durchgeführt, meist in Kombination mit hochauflösender

Massenspektrometrie (HR-MS). Darüber hinaus lässt sich mit Datenbanken eine Fingerprint-Analyse der Zusammensetzungen des Binders mit pyrolysebasierten GC-MS-Methoden durchführen.<sup>4)</sup>

Fluorierte Abbauprodukte stehen bei Pilotprozessen und -anlagen besonders im Fokus, da sie aufgrund ihrer chemisch aggressiven Eigenschaften die industriellen Recyclingverfahren ernsthaft behindern oder beschädigen können. Daher müssen diese Verbindungen während des Recyclingprozesses aus dem Schrott entfernt werden, entweder durch thermische Behandlung oder durch Lösungsmittelextraktion. Auch ist vor der weiteren Trennung und Reinigung der Elektrodenmaterialien intensiv zu untersuchen, ob eine Erstbehandlung des Recyclingmaterials – die so genannte schwarze Masse, ein Gemisch aus Anoden- und Kathodenmaterialien – in Frage kommt.

Eine thermische Analyse kann dabei die Menge und Temperatur bestimmen, bei der organische

Rückstände aus der schwarzen Masse frei werden. Elementanalysen ermitteln zudem beispielsweise die Restkonzentrationen von Fluor oder Schwefel und lassen Rückschlüsse darauf ziehen, ob zusätzliche (thermische oder extraktive) Reinigungsschritte erforderlich sind.<sup>4)</sup>

Nach der Re-Synthese des Anoden- und Kathodenmaterials ist die Reinheit der Materialien zu überprüfen, bevor neue Zellen mit dem recycelten Material gebaut werden. Das geschieht analog wie bei den Ausgangsmaterialien beim ersten Zusammenbau einer Zelle. Nach den wichtigen elektrochemischen Untersuchungen zur Leistung von Zellen, die aus recyceltem Material entstanden sind, sind weitere analytische Untersuchungen möglich. Ähnlich wie bei der Untersuchung von End-of-Life-LIBs kommen auch die zuvor beschriebenen Methoden zum Einsatz.

Generell eignen sich viele verschiedene Analysemethoden dazu, die Rohstoffe, Komponenten und Zellen während der Lebensabschnitte einer LIB besser zu verstehen. Der entscheidende Punkt bei diesen Analysen ist immer die Probenahme und die Probenvorbereitung, vor allem wenn quantitative Untersuchungen stattfinden.<sup>5)</sup>

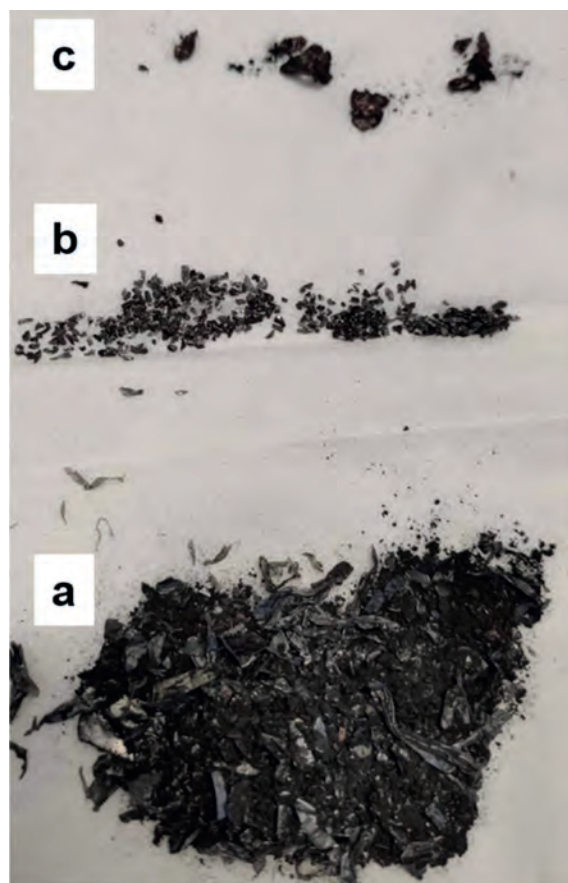
Sascha Nowak

MEET – Münster Electrochemical

Energy Technology

sascha.nowak@uni-muenster.de

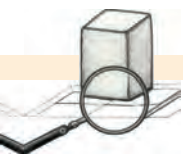
Geschreddertes Material eines Lithium-Ionen-Akkus, wie es gewonnen wurde a) nach der Siebung (0,5 – 1,0 mm), b) vorsortiert, c) als kupferfarbene Flocken.<sup>4)</sup>



#### Literatur

- 1) K. Xu, *Chemical Reviews* 2014, 114, 11503–11618; K. Xu, *Chemical Reviews* 2004, 104, 4303–4418; N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Mater. Today* 2015, 18, 252.
- 2) S. Nowak, M. Winter, *Molecules* 2017, 22.
- 3) J. Henschel, J. M. Dressler, M. Winter, S. Nowak, *Chemistry of Materials* 2019, 31, 9970–9976.
- 4) C. Peschel, S. van Wickeren, Y. Preibisch, V. Naber, D. Werner, L. Frankenstein, F. Horsthemke, U. Peuker, M. Winter, S. Nowak, *Chemistry – A European Journal* 2022.
- 5) S. Nowak, M. Winter, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2017, 32, 1833–1847.





## Laserinduzierte Spektroskopie: Aus LIBS wird LIXS

Mit der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS) lässt sich schnell der elementare Fingerabdruck von Feststoffen bestimmen. Für eine Reihe von Anwendungen in den Material-, Umwelt- und Biowissenschaften ist die Analysemethode jedoch nicht präzise genug. Eine höhere Empfindlichkeit und damit niedrigere Nachweisgrenzen werden möglich, wenn das spektrale Beobachtungsfenster in den extrem violetten Bereich verlagert wird.

Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) erfasst direkt in situ den spektralen Fingerabdruck einer Probe im lasererzeugten Plasma (Abbildung 1). Brech und Cross untersuchten kurz nach der Erfindung des Lasers im Jahr 1960 kohärente Strahlung für die direkte Mikroanalyse von Feststoffen.<sup>1)</sup> Dazu schossen sie Laserpulse auf unbekannte Materialien, mit dem Ziel, ein Plasma zu induzieren. Wird ein fokussierter Laserpuls auf ein festes Material gerichtet, verdampft ein kleiner Teil der Probe und die sich darin befindlichen Atome werden angeregt. Beim anschließenden Zerfall des Plasmas und der damit verbundenen Relaxation wird Licht emittiert, welches charakteristisch für die Elemente darin ist. Der erste Versuch, ein solches optisches Spektrum zu erfassen, war die Geburtsstunde von LIBS.<sup>2)</sup>

Das Verfahren weckte großes Interesse für Feldanwendungen und In-situ-Analysen, da das Verfahren neben dem direkten elementaren Fingerabdruck gleichzeitig ermöglicht, die Elemente in einer Probe orts aufgelöst zu kartieren – besonders vielversprechend für Anwendungen in den Materialwissenschaften, der Geologie, der Biologie sowie der Weltraumforschung. Einige Gruppen haben versucht, Algorithmen für eine standardfreie Quantifizierung zu entwickeln, so dass die LIBS genauso effektiv ist wie die Röntgenfluoreszenzspektroskopie, jedoch mit einer viel niedrigeren Nachweisgrenze.<sup>2,3)</sup> Dennoch bleibt die präzise Quantifizierung aufgrund von Matrixeffekten und der limitierten Messgenauigkeit eine Herausforderung.

LIBS-Plasmen sind gering ionisierte Dämpfe. Vor einer Ionisierung erfolgt eine nicht-stöchiometrische Ablation durch den Laserpuls. Während

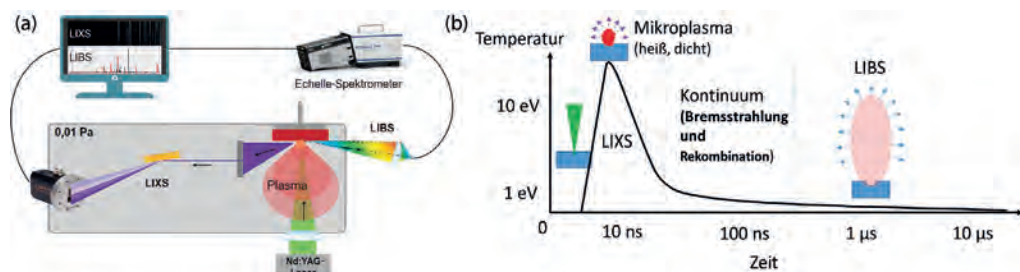


Abb. 1. Prinzip der LIBS: a) Ein Laserpuls wird auf ein unbekanntes Material fokussiert und erzeugt ein Plasma, dessen Spektrum aufgezeichnet wird. b) Qualitative Temperaturentwicklung des Plasmas als Funktion der Zeit

der Ionisierung bleibt aber die Elementzusammensetzung der verdampften Substanzen meist konstant; während der Erwärmung der Probe und der Phasenübergänge (Schmelzen, Verdampfen usw.) kann der Unterschied in der freien Energie der Komponenten zu einer inkongruenten Fraktionierung führen. Dies deutet darauf hin, dass LIBS mit Ionenlinien vorteilhaft wäre, um die elementare Fraktionierung in den Antwortsignalen zu minimieren.

Um den Grad der Ionisierung zu erhöhen, haben einige Forschende LIBS mit einem Doppelpulsansatz vorgeschlagen: Ein kurzwelliger Puls führt zur Ablation der Probe und ein zweiter zur Anregung des Dampfes. Während die charakteristischen Emissionslinien ein Fingerabdruck des untersuchten Materials sind, ist das Kontinuum die Folge von Kollisionen freier Elektronen im Plasma (inverse Bremsstrahlung). Die Fluktuationen der Plasmahydrodynamik beeinflussen die Nachweisgrenzen negativ.

Um diesen Mangel an Präzision der LIBS-Methode abzumildern, oder sogar zu beseitigen, haben wir vorgeschlagen, den allerersten Moment der Plasmabildung zu beobachten. Das zu diesem frühen Zeitpunkt noch sehr heiße und dichte Plasma führt zu einer drastischen Verschiebung

des erfassten Spektralbereichs in den weichen Röntgenbereich oder ins extreme Ultraviolett (XUV). Ein solches Plasma emittiert ein scharfes Spektrum mit viel höheren Intensitäten im XUV als das typische breite Spektrum von LIBS, das sich mit vielen Linien vom UV bis IR erstreckt.

Die laserinduzierte XUV-Spektroskopie (LIXS) ist also eine Weiterentwicklung der LIBS, welche das kurzwellige Spektrum der Plasmawolke erfasst. Resultat sind eine höhere Empfindlichkeit, Rauschunterdrückung und Präzision.

### LIBS versus LIXS

Nicht nur im Wellenlängenbereich unterscheidet sich die LIXS zur LIBS. Auch kommen im Emissionsspektrum ausschließlich Ionenlinien vor: Die heißen Temperaturen begünstigen die Ionisierung und damit die Emission bei XUV mit einer besseren Auflösung, die von den Ionisierungsstufen abhängt. Des Weiteren werden Alkalielemente besonders leicht ionisiert, so dass LIXS ihre Ionenlinien detektieren kann. Zudem neigen Halogene und elektronegative Elemente wie Sauerstoff dazu, rasch zu rekombinieren, wobei freie Elektronen in gebundene Zustände übergehen und breite Emissionslinien erzeugen. Abbildung 2 (S. 18) fasst die wichtigsten Prozesse zusammen. →

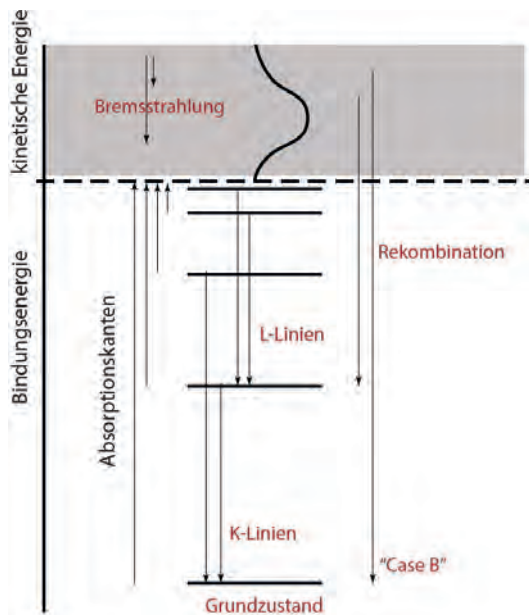
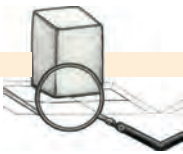


Abb. 2. Grundlegende Strahlungsprozesse in Ionenschalen: Rekombination (free-bound-Übergang, fb), Relaxation (bound-bound, bb) und Bremsstrahlung (free-free, ff). „Case B“ verändert nicht die durchschnittliche Ionisierung des Plasmas, da die Strahlungsemission für weitere Ionisierungen ausreicht.

Rekombinationslinien sind aufschlussreich: Aus ihnen lässt sich die Temperatur des Plasmas sowie der Oxidationszustand der Atome (Absorptionskante) bestimmen. LIXS liefert daher chemische Informationen jenseits der Elementardaten, die bei LIBS schwieriger zu ermitteln sind.

Somit hat LIXS vier theoretische Vorteile:

- eine höhere Empfindlichkeit für leichte CHNO-„Stoff-Elemente“ (Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff)
- eine geringere Opazität des Plasmas
- eine bessere Wiederholbarkeit
- das Auftreten von Rekombinationslinien

Da die Messung im Vakuum stattfindet (XUV wird sonst in Luft absorbiert), wäre LIXS eine geeignete Analyseverfahren, um Ressourcen auf Himmelskörpern wie dem Mond, Asteroiden oder Kometen zu erforschen oder zu erkunden. Weil das Prinzip der LIXS zudem auf Ionenlinien basiert, ist theoretisch anzunehmen, dass die Signale stöchiometrisch sind; das ist Gegenstand laufender Forschungen.

Bei LIBS kommt es zu einer sogenannten Plasmatrübung – eine Folge der kritischen Elektronendichte, die die Ausbreitung einer bestimmten Wellenlänge abschirmt. Dies führt in LIBS zu einer Selbstabsorption des ursprünglichen, charakteristischen Spektrums und damit zu einer begrenzten Kalibrierungslinearität. Die kritische Dichte ist eine inverse Funktion der Wellenlänge zum Quadrat. Eine Verkleinerung des Arbeitsspektrums um eine Größenordnung (oder mehr) reduziert die Plasmatrübung daher beträchtlich. Somit verbessern sich die Linearität der Kalibrierung und die Empfindlichkeit signifikant.

Die Beobachtung der spektralen Emission gleich zu Beginn der Plasmaentstehung erhöht die Wiederholbarkeit und reduziert die Varianz des Signals. Der Grund ist, dass sich ein Plasma in seinem Anfangsstadium als eine Punktquelle betrachten lässt, welche strikt vom Laser-Material-Wechselwirkungsprozess abhängt. Die

höhere Temperatur erzeugt einen robusten Hintergrund mit verbesserter Stabilität und besserem Signal-Rausch-Verhältnis.

### Das Instrument für die Messungen

Bei LIXS treten die intensivsten Emissionslinien im XUV-Spektralbereich auf. Um die Plasmaemission ohne Verzerrung abzubilden, benötigt man daher ein stigmatisches XUV-Spektrometer. Im optischen Bereich bietet sich ein Rowland-Spektrograph an. Im XUV-Bereich erreicht die Pixelauflösung auf dem Detektor jedoch  $\sim 100 \mu\text{m}$ , begrenzt durch Beugung. Ein Rowland-Spektrometer kann diese Nachteile im XUV nicht ausgleichen.<sup>3,4)</sup>

Für eine maximale Effizienz braucht es ein streifendes Inzidenzgitter: Ein solches XUV-Gitter streut das Spektrum winkelig, wodurch die Linien bei der Projektion auf einen flachen Detektor geometrisch verzerrt werden.<sup>4,5)</sup> Diese sphärische XUV-Abweichung untersuchte 1983 die Arbeitsgruppe von Tatsuo Harada mit einem Spektrographen mit

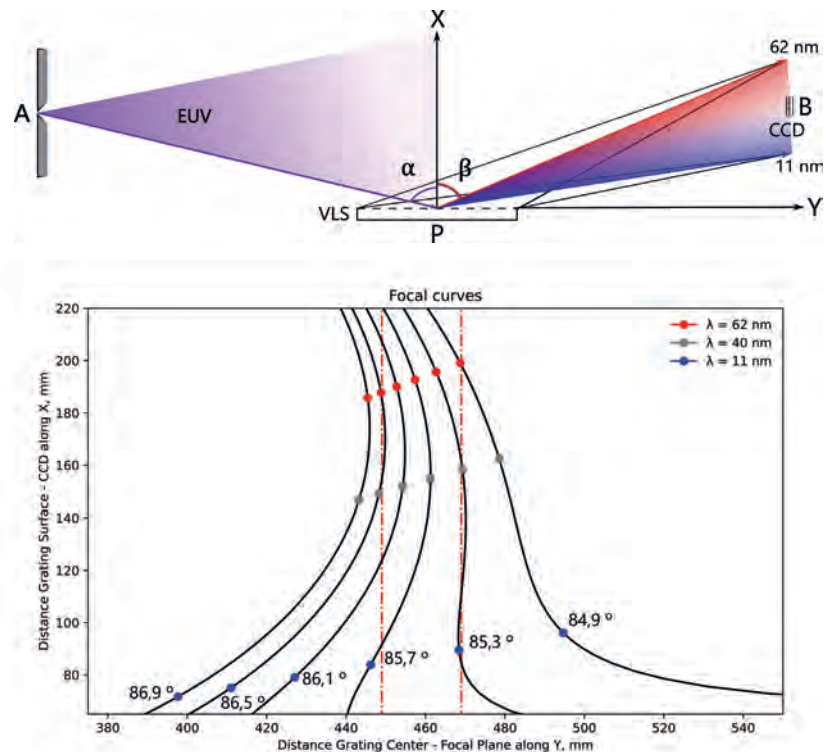


Abb. 3. Oben: Aufbau eines XUV-Spektrometers. Unten: Berechnete Fokussierkurven als Parameter des Einfallswinkels. Die roten gestrichelten Linien zeigen die flachen Teile der Fokalkurve. EUV = Extreme Ultraviolet, VLS = Variable Line Spacing, A = Quelle, P = Gitter, B = Detektor.

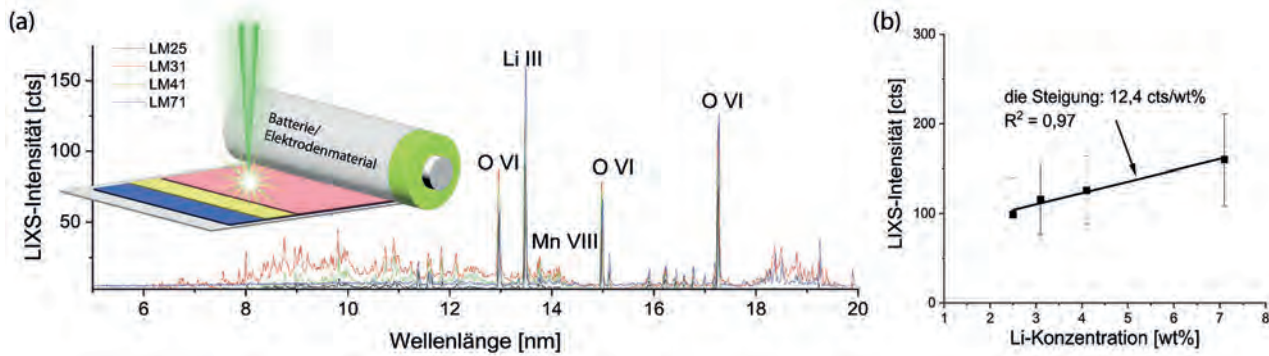
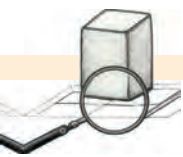


Abb. 4. a) LIXS-Spektren von Kalibrierproben. b) Linearer Fit der Li-Konzentrationskalibration, aufgetragen gegen die LIXS-Signalintensität

streifendem Einfall und flacher Fokalebene ( $\lambda = 5 - 20 \text{ nm}$ ).<sup>5,6)</sup>

Ein Flat-field-Spektrometer hat eine Fokalebene, die sich mit guter Genauigkeit einer Ebene annähert, die nahezu senkrecht zur gestreuten Strahlung steht.<sup>6,7)</sup> So lässt sich mit CCD-Detektoren eine hohe Auflösung erreichen: Indem man den Detektor auf die Fokalebene des Instruments ausrichtet, wird die geometrische Verzerrung minimiert, und der nahezu senkrechte Lichteinfall auf den Detektor verringert den Signalverlust durch Absorption in der lichtunempfindlichen Schicht des Detektors.

Unser Labor hat ein kompaktes, robustes Flat-field-Spektrometer mit abbildenden Variable-line-spacing-(VLS)-Gittern für den Wellenlängenbereich von 11 bis 62 Nanometer entwickelt ( $h\nu = 20 - 113 \text{ eV}$ ). Die Funktionsweise des Flachfeld-XUV-Spektrometers zeigt Abbildung 3. Es besteht aus einem Eingangspalt, einem goldbeschichteten konkaven VLS-Gitter und einem rückbeleuchteten CCD. Das konkave Gitter bildet die Punktquelle bis zu einem Arbeitsabstand ab, in dem sich das CCD befindet. Abbildung 3 zeigt auch die Fokussierkurven als Parameter des Einfallswinkels für drei Wellenlängen (blau 11 nm, grau 40 nm, rot 62 nm), um die Projektion der Spektrallinien zu verfolgen. Aufgrund der Krümmung des winkeldispersen Spektrometers gehören nicht alle Referenzpunkte zur gleichen Wellenfront. Zwei vertikale Linien (rot gestrichelt) zeigen mögliche Positionen des CCD-Chips mit unterschiedlichem spektralen Streckungsfaktor an.

### Batteriematerialien mit LIXS analysieren

Abbildung 4a zeigt LIXS-Spektren von  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Mn}_x\text{O}_y$ -Kalibrierproben, gemessen mit einer Laserpulsenergie von 200 Millijoule. Beobachtet wurden mehrere Li-, Mn- und O-Emissionslinien im Spektralbereich von 5 bis 20 Nanometer. Die Intensität dieser Kalibrierproben ist in Abbildung 4b gegen die Li-Konzentration aufgetragen: Es resultiert eine lineare Beziehung ( $R^2 = 0,97$ ) zwischen der Li-Konzentration und der LIXS-Intensität, abgeleitet aus den Li-III-Linien der LIXS-Spektren. LIXS eignet sich also nicht nur für qualitative, sondern auch für semiquantitative Analysen.

### Fazit

Das Kernstück der laserinduzierten Plasmaspektroskopie LIXS ist ein Flat-Field-Spektrometer im XUV-Bereich (11–62 nm): Es ermöglicht ein unverzerrtes spektrales Abbild auf dem Detektor. LIXS erfasst das kurzwellige Spektrum in einer frühen Phase der Plasmabildung. Im Vergleich zur herkömmlichen LIBS bietet LIXS eine höhere Empfindlichkeit, Rauschunterdrückung und eine bessere Stabilität. Gleichzeitig lässt sich mit LIXS die Ionisierung von Halogenelementen beobachten, da sie in einem heißen, dichten Plasma ebenfalls ionisiert werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass das LIXS-Signal vor dem Kontinuum durch die Kollisionen freier Elektronen sowie vor dem LIBS-Signal entsteht. Mit LIXS lässt sich die Rekombination von Elektronen mit Halogen- und Sauer-

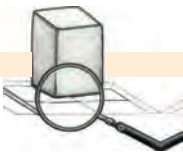
stoffionen beobachten; diese Rekombinationssignale geben Hinweise auf die Temperatur des Plasmas und den Oxidationszustand des Elements.

Davide Bleiner, Di Qu, Oksana Shliakhtun  
 Empa Materials Science & Technology,  
 Dübendorf, Schweiz  
 Universität Zürich, Schweiz  
 davide.bleiner@empa.ch  
 und  
 Florian Kehl  
 Hochschule Luzern, Hergiswil, Schweiz  
 Universität Zürich, Schweiz

Die Autoren bedanken sich bei Rainer Klose von der Empa für seine Unterstützung beim Erstellen dieses Artikels.

### Literatur

- 1) F. Brech, L. Cross, *Applied Spectroscopy* 1962, 16, 59.
- 2) a) L. Radziemski, D. Cremers, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2013, 87, 3–10; b) L. J. Radziemski, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2002, 57, 1109–1113; c) J. D. Winefordner, I. B. Gornushkin, T. Correll, E. Gibb, B. W. Smith, N. Omenetto, *Journal of analytical atomic spectrometry* 2004, 19, 1061–1083; d) M. Baudelet, B. W. Smith, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2013, 28, 624–629.
- 3) E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2010, 65, 1–14.
- 4) H. A. Rowland, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 1882, 13, 469–474.
- 5) H. Beutler, *JOSA* 1945, 35, 311–350.
- 6) a) T. Kita, T. Harada, N. Nakano, H. Kuroda, *Applied optics* 1983, 22, 512–513; b) N. Nakano, H. Kuroda, T. Kita, T. Harada, *Applied optics* 1984, 23, 2386–2392.
- 7) E. N. Ragozin, E. A. A. Vishnyakov, A. O. Kolesnikov, A. S. Pirozhkov, A. N. Shatokhin, *Physics-Uspekhi* 2021, 64, 495.



## Mit Neutronen den Elementen auf der Spur

Neutronen sind hervorragende Sonden für die Materialanalytik und kommen heutzutage in vielen Forschungsfeldern zum Einsatz. Die Elementkonzentrationen zu bestimmen ist dabei ein wichtiger Schritt und steht oft ganz am Anfang einer umfassenden Charakterisierung.

■ Nunmehr 86 Jahre nachdem Hevesy und Levi das Prinzip der Aktivierungsanalyse entdeckt haben, sind Neutronen weiterhin in regem Gebrauch, um Elementzusammensetzungen zu analysieren. Auch heute noch werden bestehende Methoden verbessert und neue entwickelt. Die klassischen „Arbeitspferde“ Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) und Prompte-Gamma-Aktivierungsanalyse (PGAA) werden breit eingesetzt und durch hochspezialisierte Methoden wie die Tiefenprofilanalyse (NDP) ergänzt. Weil Neutronen vornehmlich mit den Atomkernen statt mit der Elektronenhülle wechselwirken, ist die chemische Analytik mit Neutronen komplementär zu röntgenbasierten Methoden wie der Röntgenfluoreszenzanalyse. Sie bietet darüber hinaus andere Leistungsprofile gegenüber massenspektrometrischen Ansätzen wie der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).

Die Palette der chemisch-analytischen Möglichkeiten mit Neutronen lässt sich gut beschreiben am Beispiel der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) in Garching bei München. Die wissenschaftliche Nutzung des FRM II wird durch das Heinz-Maier-Leibnitz-Zentrum (MLZ) repräsentiert – eine Kooperation zwischen der Technischen Universität München (TUM), dem Forschungszentrum Jülich und dem Helmholtz-Zentrum Hereon in Geesthacht. Bei Aktivierungsanalysemethoden betreibt die TUM die Instrumentierung für PGAA, NAA, NDP und Prompt Gamma-ray Activation Imaging in Kombination mit Neutronentomographie (PGAI-NT). Wissenschaftliche Nutzende am MLZ kamen in den letzten Jahren aus vielen Fachgebieten: Archäologie, Kernphysik, Geowissenschaften, Chemie, kondensierte Materie, Medizin-

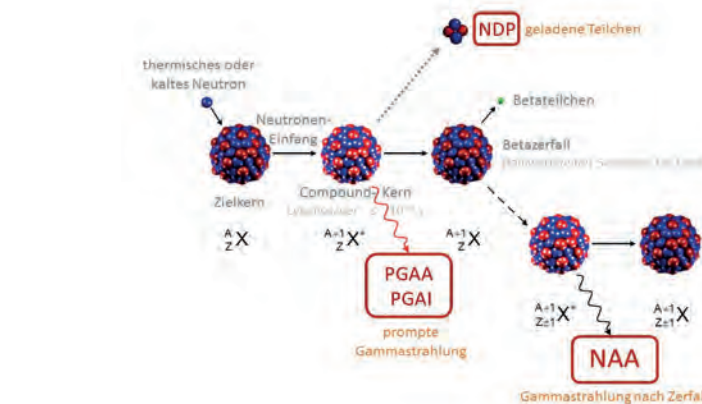


Abb. 1. Methoden (Graphik: FRM II / TUM)

forschung, Instrument- und Methodenentwicklung sowie Materialwissenschaften.

### Die klassischen Allrounder

■ Die Neutronenaktivierungsanalyse und die Prompte-Gamma-Aktivierungsanalyse basieren beide auf der charakteristischen Gammastrahlung, die durch Neutroneneinfang induziert wird (Abbildung 1). In der PGAA nutzt man die prompt emittierte Strahlung, die beim Zerfall des sehr kurzlebigen Compoundkernes entsteht, was zwingend eine parallele Bestrahlung und Messung notwendig macht. Kalte oder thermische Neutronen werden für diesen Zweck mit Neutronenleitern zum Bestrahlungsort transportiert. Am FRM II verwendet man dafür im Regelbetrieb mit  $D_2$  auf 18 Kelvin heruntergekühlte Neutronen, die am PGAA-Instrument den weltweit intensivsten kalten Neutronenstrahl formen (Abbildung 2). Dagegen werden für die Neutronenaktivierungsanalyse an Probenart und Fragestellung angepasste Bestrahlungs- und Messpläne erstellt; sie umfassen üblicherweise eine Kurzzeitbestrahlung im Minutenbereich und eine Langzeitbestrahlung im Stundenbereich mit jeweils zwei bis drei anschließenden Messungen

nach entsprechenden Abklingzeiten. NAA-Bestrahlungen finden normalerweise im Reaktorbecken statt, die Messungen im Labor (Abbildung 3). Die Neutronen in den Bestrahlungspositionen des FRM II mit Flüssen von bis zu  $10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  sind außergewöhnlich gut thermalisiert (Verhältnis thermisch-zu-epithermisch 500 bis 12 000), was die Analyse signifikant erleichtert.

Es ist weniger ein einzelnes Merkmal, was die klassischen Methoden NAA und PGAA attraktiv für die Materialanalyse macht, sondern vielmehr ein einzigartiges Gesamtpaket an Eigenschaften. Beide Methoden liefern Bulkanalysen, da die Neutronen in der Regel viele Zentimeter dicke Materialien durchdringen. Vorteilhaft ist außerdem, dass keine aufwendige Probenvorbereitung notwendig und die Abhängigkeit von der Probenmatrix vergleichsweise gering ist. Chemische Bindungen haben keinen Einfluss auf das Ergebnis, und Feststoffe, Pulver, bei der PGAA sogar Flüssigkeiten und Gase lassen sich problemlos analysieren.

Für die NAA benötigt man in der Regel wenige Milligramm Material als Teilprobe, während sich bei der PGAA kleinere Proben im Ganzen bestrahlen lassen – typisch ist eine Größe von zwei mal zwei Zentimetern. Noch

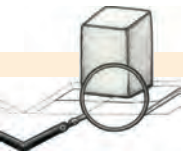


Abb. 2. Das Instrument der Prompte-Gamma-Aktivierungsanalyse (Bildmitte) wird über einen Neutronenleiter mit Neutronen versorgt.  
(Foto: W. Schürmann, FRM II / TUM)

größere Proben lassen sich ohne Probleme auch an einzelnen Stellen analysieren. PGAA ist dabei völlig zerstörungsfrei und verursacht keine langen Abklingzeiten, sodass die bestrahlten Objekte in der Regel sofort freigemessen werden und schnell zum Besitzer zurückkehren können.

Eine andere etwas weniger bekannte Eigenschaft beider Methoden ist ein weiter dynamischer Bereich. Dies kann man sich durchaus analog zu einer Hochkontrastaufnahme vorstellen, die sehr große Helligkeitsunterschiede in einem einzelnen Bild darstellt – nur, dass es sich bei der Aktivierungsanalyse um Ergebnisse mit hohen Konzentrationsunterschieden handelt. Für PGAA-Messungen gilt die Faustregel, dass sich Massenverhältnisse eines einfachen Zweistoffsystems im günstigen Fall über einen dynamischen Bereich bis zu  $10^8$  bestimmen lassen. Für NAA-Messungen kann dies durch die zeitliche Separierung von kurz- und langlebigen Aktivierungsprodukten noch weiter gesteigert werden.

NAA und PGAA werden vorwiegend dort eingesetzt, wo eine chemische Probenaufbereitung schwierig ist oder nicht in Frage kommt, da Zerstörungsfreiheit gefordert ist. Die für viele Elemente des Periodensystems erreichbaren adäquaten Nachweisgrenzen sind zwar längst kein

Alleinstellungsmerkmal, in Kombination mit einer echten Bulkanalyse jedoch für viele Anwendungen interessant. Im Probeninneren lässt sich mit der PGAA zum Beispiel Wasserstoff im  $\text{ppm}_w$ -Bereich, Bor im  $\text{ppb}_w$ -Bereich nachweisen. In sehr reinen Materialien reichen die NAA-Nachweisgrenzen von Verunreinigungen durch Übergangsmetalle wie Eisen

oder Cobalt bis hinunter in den  $\text{ppt}_w/\text{ppq}_w$ -Bereich.

Ein Anwendungsbeispiel ist die Charakterisierung von Solarzellen: Es wurde untersucht, wie Tiegel- und Rohmaterialien die Herstellung multikristalliner Solarzellen beeinflussen; mit PGAA wurde dabei die Verteilung von Bor als Dotierstoff analysiert, mit NAA die von 3d-Übergangsmetallen.<sup>1,2)</sup> Weitere Materialien aus der Werkstoffforschung, die an den Instrumenten untersucht wurden, sind beispielsweise Kohlenstoff für Reaktoren, neuartige Superlegierungen, Katalysatoren und Zeolithe. NAA eignet sich zudem gut, um Standardreferenzmaterialien zu charakterisieren, da sie als Primärmethode nach den Kriterien des „Consultative Committee on Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology“ (CCQM) gilt.<sup>3)</sup>

#### Werkzeug für die Batterieforschung

■ Im Gegensatz zur Prompte-Gamma-Aktivierungsanalyse nutzt man für die Tiefenprofilanalyse (Neutron Depth Profiling) Reaktionen, die geladene Partikel wie Proton, Alpha-Teilchen, Triton oder Lithiumkern aussenden. Daraus, wie viel Energie

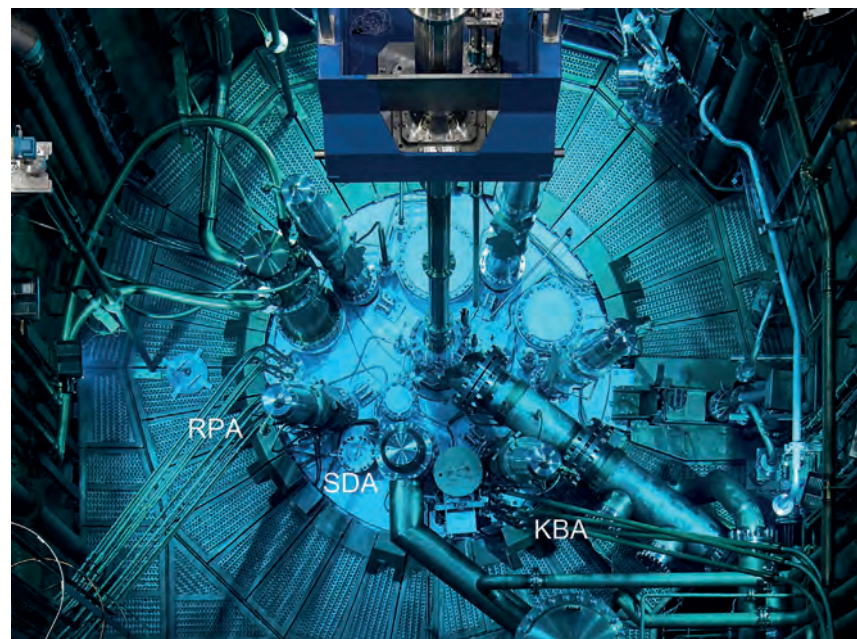
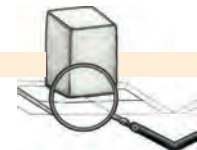


Abb. 3. Blick in den Reaktortank des FRM II: In Kernnähe befinden sich die Bestrahlungspositionen, die u.a. die Neutronenaktivierungsanalyse nutzt. RPA = Rohrpost-Bestrahlungsanlage; KBA = Kapselbestrahlungsanlage; SDA = Siliciumdotieranlage.  
(Foto: B. Ludewig, FRM II / TUM)



diese Teilchen beim Durchgang durch Materie verlieren, lässt sich auf die Konzentrationsverteilung in den obersten Schichten von Materialien schließen. Die Methode ist besonders empfindlich für Bor und Lithium. Die maximale Tiefe (< 50 µm) hängt wie die erreichbare Auflösung (max. 5 nm) stark vom Material ab. Da die Methode hochempfindlich für die Lithiumverteilung ist, hat sie – obwohl bereits in den 1970er Jahren erdacht – in den letzten Jahren einen wahren Schub in der Batterieforschung erfahren. Damit einhergehend wurde sie auch stark weiterentwickelt. So sind mittlerweile an speziell präparierten Li-Ionen-Batterien sogar In-operando-Messungen möglich, um zu verstehen, wie sich das System während der Ladezyklen verhält. Dabei ließ sich in Graphitelektroden zwischen irreversibel gebundenem Lithium in der Solid Electrolyte Interphase (SEI) und reversibel eingelagertem Lithium unterscheiden.<sup>4)</sup> Die Batterieforschung ist die unbestrittene Hauptanwendung dieser Methode, jedoch gibt es auch Untersuchungen an Keramiken, Lichtleitern und Energiespeichersystemen.<sup>5)</sup>

### Zerstörungsfreier Blick ins Innerste

■ Eine mit der PGAA verwandte Methode ist das Prompt Gamma-ray Activation Imaging (PGAII).<sup>6)</sup> Hier wird der Neutronenstrahl mit Blenden zu einem feinen Profil reduziert, bevor er auf die Probe trifft. Eine Bleibende kollimiert die erzeugte prompte Gammastrahlung vor dem Detektor ebenfalls stark. Somit kommen die Signale nur noch aus einem kleinen Teilvolumen. Die Probe lässt sich nun Schritt für Schritt „abrastern“, bis alle Messpunkte aufgenommen sind. Dadurch ergibt sich eine Ortsauflösung der Elementverteilung im Millimeterbereich.

Weil die Messung verhältnismäßig lange dauert, geht man mittlerweile dazu über, Informationen aus einer zusätzlich vorangestellten Neutronentomographie zu nutzen (PGAII-NT). Zuvor war die Neutronentomographie vorwiegend ein Mittel, um PGAII-Datenpunkte zu visualisieren. Diese liefert nicht nur Informationen zur

inneren und äußeren Struktur einer Probe, sondern gibt auch grobe Anhaltspunkte über die Zusammensetzung. Mit diesem Vorwissen lassen sich die notwendigen Messpunkte auf ein Minimum reduzieren und gleichzeitig die Auflösung drastisch erhöhen, bis hinunter zur Tomographieauflösung im Mikrometerbereich. Es lassen sich völlig zerstörungsfrei Rückschlüsse auf den Inhalt verschlossener Behälter ziehen, weswegen die Methode besonders für die Archäologie attraktiv ist. Aber auch das Innere von Werkstücken lässt sich damit unter die Lupe nehmen.

### Aktueller Stand und Zukunft

■ Momentan gibt es an vielen Forschungsreaktoren weltweit die Möglichkeit, NAA durchzuführen, wenn auch mit unterschiedlichen Proben durchsätzen und Laborausstattungen. Einen guten Überblick liefert die Research Reactor Database der IAEA im Internet.<sup>7)</sup> PGAA findet sich global nur an etwa drei Dutzend Standorten. Der Stand aus dem Jahr 2017 ist im Wesentlichen noch aktuell.<sup>8)</sup> Noch spezialisiertere Methoden wie die PGAII-NT oder das NDP führen im Prinzip ausschließlich größere Neutronenforschungszentren durch, wie das NIST Center for Neutron Research in den USA, das Budapest Neutron Centre in Ungarn, Rež in Tschechien und MLZ in Deutschland.

Generell lässt sich in der Forschung eine Tendenz hin zu Großforschungseinrichtungen erkennen; gleichzeitig werden mobile NAA- oder PGAA-Anlagen für die industrielle Anwendung entwickelt mit Neutronengeneratoren als Quelle. Mit portablen Anlagen lassen sich zum Beispiel Abfälle charakterisieren oder Verstopfungen in Ölpipelines identifizieren. Neue Methoden und Instrumente wurden in den letzten Jahren entwickelt oder befinden sich aktuell in der Entwicklungs- bzw. Planungsphase. Dazu gehört auch das Instrument Fast Neutron-induced Gamma-ray Spectrometry (FaNGaS) am MLZ, betrieben vom Forschungszentrum Jülich.<sup>9)</sup> Dieses basiert wie die PGAA auf prompter Gammastrahlung, jedoch durch Streuung schneller Neutronen

induziert. Hiermit lassen sich noch großvolumigere Proben analysieren.

Derzeit findet sich außerdem ein Set-up der zyklischen In-Beam-Neutronenaktivierungsanalyse (ibCNAA) am PGAA-Instrument in der Entwicklung. Dieses wird eine Lücke zwischen der Nutzung prompter Gammastrahlung und der NAA schließen und somit einige weitere Elemente mit kurzlebigen Aktivierungsprodukten wie Fluor mit erheblich besseren Nachweisgrenzen zugänglich machen. Künstliche Intelligenz zur effizienteren Nutzung von Messzeit und zur Datenauswertung wird die nächsten Jahre zunehmend an Bedeutung gewinnen. Mit Sicherheit bereichern neutronenbasierte Methoden auch zukünftig den Werkzeugkasten der Analytik.

Christian Stieghorst

Technische Universität München

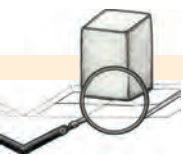
Forschungs-Neutronenquelle

Heinz Maier-Leibnitz (FRM II)

Christian.Stieghorst@frm2.tum.de

### Literatur

- 1) C. Stieghorst, G. Hampel, B. Karches et al, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018, 317, 307–313.
- 2) B. Karches, J. Schön, H. Gerstenberg et al, *Radiochim. Acta* 2017, 105, 569–576.
- 3) R.R. Greenberg, P. Bode, E.A. De Nadai Fernandes, *Spectrochim. Acta Part B At Spectrosc.* 2011, 66, 193–241.
- 4) F. Linsenmann, M. Trunk, P. Rapp et al, *J. Electrochem. Soc.* 2020, 167, 100554.
- 5) M. Trunk, M. Wetjen, L. Werner et al, *Mater. Charact.* 2018, 146, 127–134.
- 6) P. Kudejova, G. Meierhofer, K. Zeitelhack et al, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2008, 278, 691–695.
- 7) [www.iaea.org/resources/databases/research-reactor-database-rrdb](http://www.iaea.org/resources/databases/research-reactor-database-rrdb)
- 8) R.M. Lindstrom, Zs. Révay, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017, 314, 843–858.
- 9) T.H. Randriamalala, M. Rossbach, E. Mauerhofer et al, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 2016, 806, 370–377.



## Einblicke mit Synchrotronstrahlung

Die Gewinnung, Umwandlung und Speicherung von Energie für eine nachhaltige Zukunft erfordern neue Materialien mit anderen, verbesserten Eigenschaften. Die Analyse mit Synchrotronstrahlung ist eine wichtige Voraussetzung, um solche Materialien entwickeln zu können.

■ Synchrotronstrahlung ist eine intensive Strahlung bis in den Röntgenbereich, die detaillierte Einblicke in Materialien und Prozesse ermöglicht. Von den weltweit über 50 Synchrotronanlagen verfügt Europa über 12, jeweils mit einer großen Community von Nutzenden aus unterschiedlichen Disziplinen. Jede Synchrotronanlage hat mehrere experimentelle Endstationen (Beamlines), die für Experimente mit Photonenenergien von typischerweise 1 eV bis 100 keV zur Verfügung stehen. Jede Beamline hat ihre eigene Auswahl an Analysetechniken und bietet daher oft Vorteile im Vergleich zu Laborgeräten (Abbildung 1). Einer der wichtigsten Vorteile ist die Variabilität der Strahlungsquelle. Aufgrund des hohen Photonenflusses (bis zu  $10^{12}$ -mal höher als bei Röntgenuntersuchungen im Labormaßstab) und der hohen Kohärenz macht es die Synchrotronstrahlung möglich, Bereiche bis zu einigen Nanometern Größe zu untersuchen.

### Viele Möglichkeiten

■ Gängige Materialien mit mäßiger Dichte sind hochtransparent für Röntgenstrahlen. Viele Strahlrohre ermöglichen es daher, Proben unter Arbeitsbedingungen zu untersuchen, In-situ-Experimente unter verschiedenen Bedingungen durchzuführen sowie Bauteile oder Bauteilvorstufen zu analysieren. Dank Fortschritte bei den Detektionstechniken lassen sich zeitaufgelöste Experimente im Bereich von Pikosekunden durchführen.

Beispiele für Beamlines, die hinsichtlich vieler Anwendungsoptionen optimiert wurden, sind die von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) (mit) betriebene BAMline und die  $\mu$ spot-Beamline – zwei Mehrzweck-Beamlines an der Synchrotronanlage BESSY II am Helmholtz-Zentrum Berlin.<sup>1-3)</sup> Hier wird flexibel auf die Bedürfnisse von Nutzenden verschiedener Forschungs-



Abb. 1. Vorteile der Synchrotronstrahlung

richtungen eingegangen, mit Energien von 4 bis 110 keV. Zur Verfügung stehen Techniken wie Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF) mit verschiedenen räumlichen Auflösungen. Mit diesen Methoden werden beispielsweise sich entwickelnde Rissfelder in Materialien visualisiert, Pulverpartikel und additiv gefertigte Komponenten charakterisiert sowie Korrosionsphasen von ferritischen Stahllegierungen identifiziert. Die  $\mu$ Spot-Beamline ist in erster Linie dafür ausgelegt, Strukturinformationen mit Röntgendiffraktometrie (XRD) und Röntgenklein- sowie -weitwinkelstreuung zu gewinnen. Diese Methoden lassen sich mit weiteren analytischen Methoden kombinieren, etwa mit XAS- und Raman-Messungen.

Mit solchen gekoppelten Analysemethoden untersuchen wir unter anderem die Reaktionsmechanismen mechanochemischer Prozesse und charakterisieren Wachstumsprozesse von anorganischen/organischen Nanopartikeln und Kristallen in Reaktionslösungen.

### Der Weg zur Strahlzeit

■ Strahlzeiten werden in einem kompetitiven Verfahren über Strahlzeiten-

träge vergeben, welche die technischen und wissenschaftlichen Details der geplanten Experimente umfassen. Es ist sinnvoll, sich im Vorfeld mit den Beamline-Betreuungspersonen auszutauschen, um eine Ablehnung aufgrund technischer Details zu vermeiden. Typischerweise vergeht ein halbes Jahr zwischen dem Einreichen eines Antrags und dem tatsächlichen Experiment. Alle technisch durchführbaren Experimente bewertet ein Fachbeirat auf der Grundlage ihrer wissenschaftlichen Leistung, und die erfolgreichen Anträge werden dann einer Beamline und einem Zeitfenster zugewiesen. Wie die Experimente vorzubereiten sind (Form, Größe, Probenkonzentrationen etc.), welche Datenformate benutzt werden und wie die Datenübertragung und -auswertung abläuft, sollte mehrere Wochen vor dem Experiment mit den Betreuenden abgeklärt werden. Nur Synchrotronexperimente, die detailliert geplant sind, können erfolgreich sein. Wie man sich vor und während der Strahlzeit vorbereitet, erläutert das Buch von Chris Hadfield.<sup>4)</sup>

### Von der Synthese bis zum Bauteil

■ Typische Fragestellungen in der Materialforschung reichen von der Materialsynthese über das Verständnis

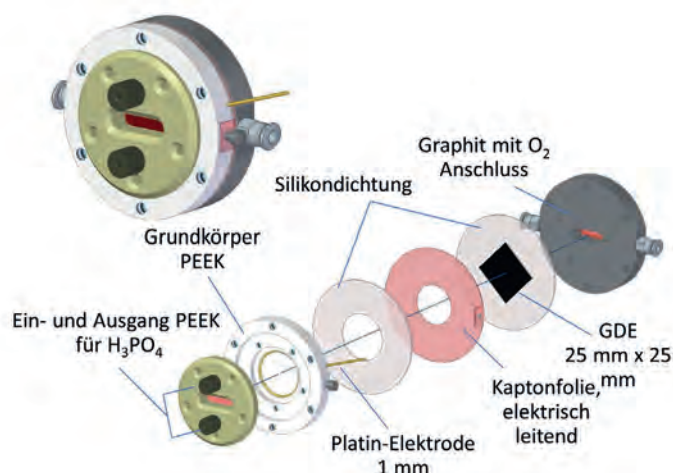
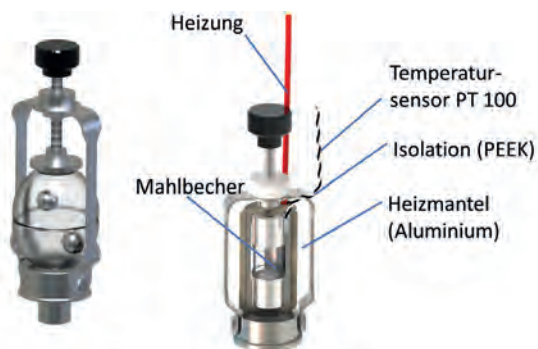
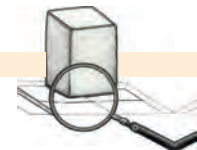


Abb. 2. Oben: Probenumgebungen: für die Untersuchung mechanochemischer Prozesse mit In-situ-XRD und Raman-Spektroskopie (links) sowie Röntgenadsorptionspektroskopie (XANES, EXAFS) (rechts). Rechts: In-situ-Zelle für EXAFS-Experimente an elektrochemischen Zellen.

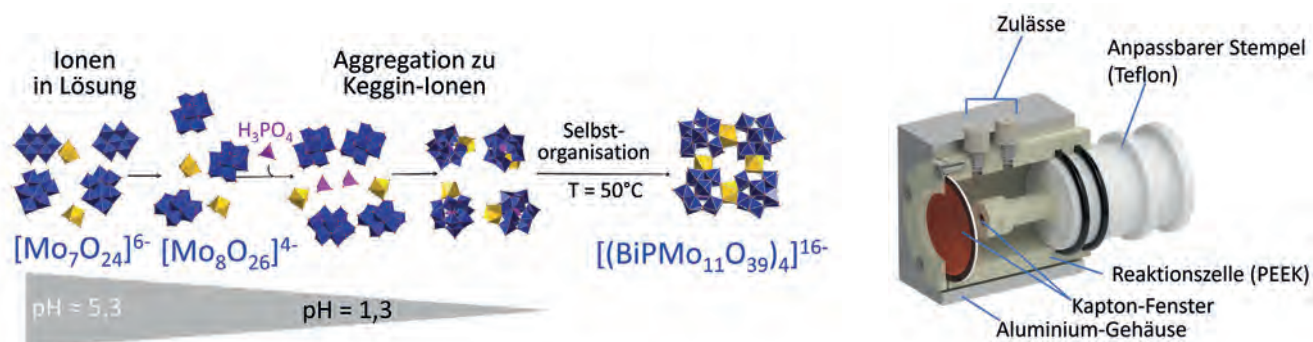


Abb. 3. Links: Bildung eines Polyoxometallates durch Kristallisation. Rechts: In-situ-Zelle für Becherglasssynthesen.

und die Verbesserung von Materialeigenschaften bis hin zur Entwicklung von Bauelementen, die auf besser verstandenen Materialeigenschaften und -leistungen basieren. Anhand von drei Studien zeigen wir exemplarisch, welche Art von Informationen über Materialsynthese, Struktur und Leistung sich mit Synchrotronröntgenbeugung und -spektroskopie gewinnen lassen. Wesentlich ist eine möglichst realistische Probenumgebung, um über eine lange Zeit und/oder eine hohe Ortsauflösung chemische und strukturelle Einblicke zu erhalten (Abbildung 2).

### Röntgenspektroskopie und Röntgendiffraktion

■ Dass sich kristalline Festkörper bilden und aus einer Lösung ausfallen, ist ein kritischer Schritt in vielen industriellen Prozessen. Wird eine Übersättigung erreicht, besitzt das System eine hohe freie Energie, die sich erniedrigt, wenn sich eine feste Phase der gelösten Substanz bildet.

Dadurch verringert sich das chemische Potenzial des Systems, was als treibende Kraft für die Keimbildung gilt.

Die Kristallisation von Festkörpern aus einer Lösung in realen Systemen experimentell zu untersuchen ist aufgrund der Zeit- und Größenskala eine Herausforderung: Die unterkritischen Kerne sind nur wenige Nanometer groß und ihre Lebensdauer ist sehr kurz.

Wir untersuchten die Bildung eines Heteropolyoxometallat  $((\text{NH}_4)_{16}[\text{Bi}_4\text{P}_4\text{Mo}_{44}\text{O}_{156}] \cdot 22\text{H}_2\text{O})$  in wässriger Lösung, die durch Mischen einer Ammoniumheptamolybdat (AHM)-Lösung mit Bismutnitrat in Gegenwart von Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) bei  $50^\circ\text{C}$  entstand.<sup>5)</sup> Mit zeitaufgelöster In-situ-Klein- und -weitwinkelröntgenstreuung (SAXS/WAXS) und In-situ-EXAFS-Messungen an den Mo-K- und Bi-L3-Kanten verfolgten wir die Bildung der endgültigen Verbindung in Lösung (Abbildung 3).

Ein Prozess verläuft in zwei Stufen: Auf die Kondensation der Mo-Anionen und die Bildung von Bi-Mo-Einheiten folgt eine schnelle Selbstorganisation, wodurch die endgültige tetramere Ringstruktur entsteht. Die Reaktion wurde in speziell angefertigten In-situ-Zellen untersucht, die es möglich machten, eine typische Becherglassynthese unter Erhitzen und ständigem Rühren zu überwachen (Abbildung 3). Die Beugungsmuster wurden in einer Kapillardurchflusszelle gemessen, wodurch sich der Hintergrundbeitrag der Reaktionslösung minimieren ließ. Die Röntgenspektroskopiedaten wurden in einer Reaktionszelle gewonnen, in der die Reaktionslösung erhitzt und gerührt werden kann und in Transmissionsgeometrie gemessen wird. Unser Aufbau in Kombination mit der Single-Shot-Röntgenspektroskopie ermöglichte es uns, die Reaktion mit einer Zeitauflösung von Sekunden zu untersuchen und den Bildungsmechanismus aufzuklären.



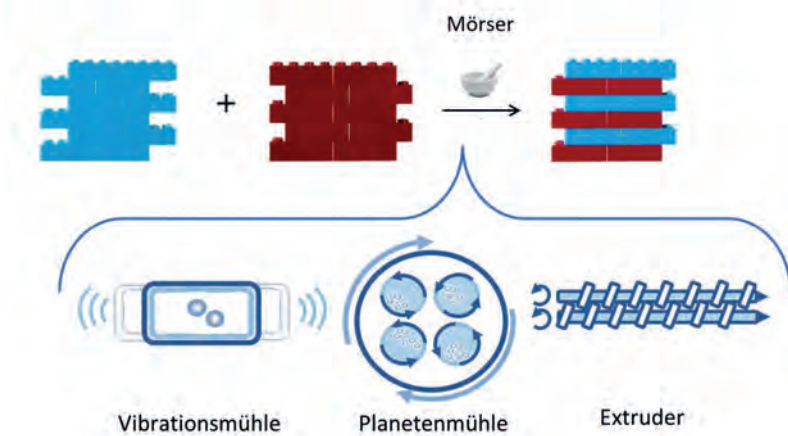
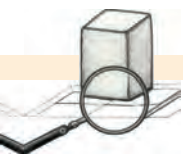


Abb. 4. Mechanochemische Synthesen: Festkörperreaktion durch Mahlen im Mörser, einer Mühle oder im Extruder

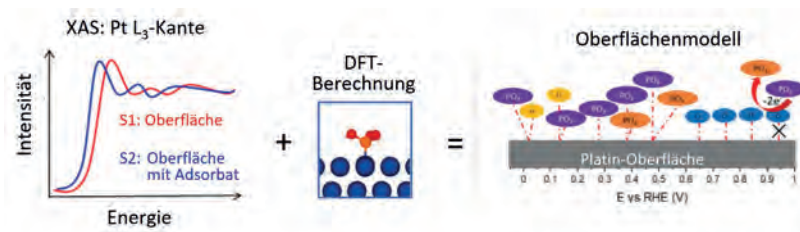


Abb. 5. In-situ-EXAFS-Messungen an der Pt-L3-Kante für verschiedene Spannungen und Elektrolyten (Oberfläche mit Adsorbat – Oberfläche). (DFT: Dichtefunktionaltheorie; RHE: Reversible Wasserstoffelektrode als Referenzelektrode)

### In-situ-Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Synthese neuer Materialien ist mitunter mit sehr alten Syntheseverfahren möglich. Mechanische Kraft in eine chemische oder physikalische Transformation umzuwandeln ist wohl die älteste Form der vom Menschen betriebenen Chemie. Die Geschichte der Mechanochemie, die sich im späten 19. Jahrhundert etablierte, ist sehr umfangreich: Schon unsere prähistorischen Vorfahren nutzten sie, erstmals schriftlich erwähnt wurde die mechanisch induzierte Synthese bei Theophrastus von Eresus ca. 315 v. Chr.<sup>6)</sup>

Reaktanten werden dabei feingemahlen und gemischt, sodass sie auch ohne Lösungsmittel zum gewünschten Produkt reagieren (Abbildung 4). Mechanochemische Reaktionen und Umwandlungen finden unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen statt, wobei vorübergehend lokal erhöhte Temperaturen und Drücke auftreten können und der Stofftrans-

port zwischen den festen Teilchen kinetisch erschwert ist. Unter diesen Bedingungen können sich auch kinetisch „gefangene“, metastabile Phasen bilden. Folglich lassen sich mit der Mechanochemie Materialien herstellen, die mit der Lösungschemie nur schwer oder gar nicht zugänglich sind.<sup>7)</sup>

Da diese Technologie auf Lösungsmittel verzichtet, kann sie in Zukunft einen wichtigen Beitrag zur „grünen“ und umweltverträglichen Herstellung von Materialien leisten. Der mechanochemische Ansatz ist nicht nur umweltverträglicher, sondern oft auch schneller und billiger als klassische Synthesemethoden. Die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) zählt die Mechanochemie daher zu den zehn chemischen Innovationen, die unsere Welt verändern werden.<sup>8)</sup> Das volle Potenzial dieser Technologie lässt sich aber nur dann ausschöpfen, wenn man die mechanistischen und kinetischen Aspekte dieser Festkörperreaktionen

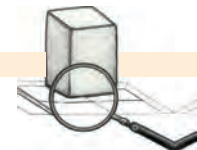
genauer versteht, so dass man sie präzise steuern und kontrollieren kann.

Unsere zeitaufgelösten In-situ-Studien der kristallinen und lokalen Umgebung geben hier neue Einblicke; das kann zukünftig die Bedingungen für die Kontrolle der Reaktion weiter verbessern und eine Brücke zum Upscale-Prozess schlagen.<sup>9)</sup> Beispielsweise entwickelten wir für die Synthese metallorganischer Verbindungen und sogenannter Co-Kristalle, bestehend aus einem Arzneistoff und einem weiteren organischen Molekül, mit In-situ-Untersuchungen geeignete Parameter für die spezifische Synthese von Polymeren.<sup>10,11)</sup> Als wir die Herstellung von Edelmetallnanopartikeln untersuchten, zeigte sich, dass sich je nach Reduktionsmittel gezielt die Reduktion und damit die Form und Größe der finalen Partikel steuern lässt.<sup>12,13)</sup>

### In-operando-Studie von Bauteilen

In einer speziell angefertigten elektrochemischen Zelle für die In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie (Abbildung 3) verfolgten wir die auf dem Pt-Nanopartikel-Katalysator adsorbierten chemischen Einheiten ( $H$ ,  $O$ ,  $H_2PO_4^-$  und  $H_3PO_3$ ) bei verschiedenen Potenzialen unter den Bedingungen der Sauerstoffreduktionsreaktion in verschiedenen Elektrolyten ( $HClO_4$ ,  $H_3PO_4$  und  $H_3PO_3$ ). Als wir die Pt-L3-Absorptionskante analysierten, stellten wir fest, dass  $H_3PO_3$  in einer pyramidalen Konfiguration  $P(OH)_3$  über eine Pt-P-Bindung adsorbiert (Abbildung 5).<sup>14)</sup> Die Konkurrenz zwischen der Adsorption von  $H_3PO_4$  und  $H_3PO_3$  ermöglichte es, den Mechanismus der Katalysatorentstehung besser zu verstehen, und hilft, Strategien zu entwickeln, um die  $H_3PO_3$ -Bildung zu minimieren. Basierend auf dem Reaktionsmechanismus lässt sich das Katalysatordesign verbessern und die Veränderungen an der Elektrode während des Reaktionszyklus verringern.

Die Beispiele zeigen, wie die Synchrotronanalytik Fragen rund um die Synthese von Materialien bis zum Device beantworten kann, oft in Kombination mit In-situ-Reaktions-



zellen, die unter realen Bedingungen arbeiten. Die Kombination komplexerer Methoden liefert zudem Information auf verschiedenen Größenskalen. Zusammen mit verbesserten Datenerfassungsstrategien werden wir in der Lage sein, wesentliche neue Informationen aus zeitaufgelösten In-situ-Daten zu ziehen.

Franziska Emmerling, Ana Guilherme Buzanich, Kirill Yusenko, Martin Radtke  
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

#### Literatur

- 1) W. Görner, M. Hentschel, B. Müller, H. Riesemeier, M. Krumrey, G. Ulm, W. Diete, U. Klein, R. Frahm, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 2001, 467, 703–706.
- 2) O. Paris, C. Li, S. Siegel, G. Weseloh, F. Emmerling, H. Riesemeier, A. Erko, P. Fratzl, *J. Appl. Crystallogr.* 2007, 40, s466-s470.
- 3) I. Zizak, *J. Large-Scale Res. Facil. JLSRF* 2016, 2, A102.
- 4) C. Hadfield, *An Astronaut's Guide to Life on Earth*, Little, Brown And Company, New York, 2013.
- 5) I. C. Martins, D. Al-Sabbagh, U. Bentrup, J. Marquardt, T. Schmid, E. Scoppola, W. Kraus, T. M. Stawski, A. Guilherme Buzanich, K. V. Yusenko, *Chem. Eur. J.* 2022, 28, e202200079.
- 6) A. A. Michalchuk, E. V. Boldyreva, A. M. Belenguer, F. Emmerling, V. V. Boldyrev, *Front. Chem.* 2021, 9, 685789.
- 7) F. Fischer, A. Heidrich, S. Greiser, S. Benemann, K. Rademann, F. Emmerling, *Cryst. Growth Des.* 2016, 16, 1701–1707.
- 8) F. Gomollón-Bel, *Chem. Int.* 2019, 41, 12–17.
- 9) A. A. Michalchuk, F. Emmerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202117270.
- 10) G. I. Lampronti, A. A. L. Michalchuk, P. P. Mazzeo, A. M. Belenguer, J. K. M. Sanders, A. Bacchi, F. Emmerling, *Nat. Commun.* 2021, 12, 6134.
- 11) H. Kulla, S. Greiser, S. Benemann, K. Rademann, F. Emmerling, *Cryst. Growth Des.* 2017, 17, 1190–1196.
- 12) P. F. de Oliveira, A. A. Michalchuk, A. G. Buzanich, R. Bienert, R. M. Torresi, P. H. Camargo, F. Emmerling, *Chem. Commun.* 2020, 56, 10329–10332.
- 13) P. F. de Oliveira, R. M. Torresi, F. Emmerling, P. H. Camargo, *J. Mater. Chem. A* 2020, 8, 16114–16141.
- 14) B. F. Gomes, M. Prokop, T. Bystron, R. Loukrakpam, J. Melke, C. M. S. Lobo, M. Fink, M. Zhu, E. Voloshina, M. Kutter, H. Hoffmann, K. V. Yusenko, A. G. Buzanich, B. Röder, K. Bouzek, B. Paulus, C. Roth, *ACS Catal.* 2022, 12, 11472–11484.

## Kriminaltechnische Analytik von Explosivstoffen

*Der Großteil der heutzutage gängigen Explosivstoffe ist bereits seit vielen Jahrzehnten in Verwendung – trotzdem entwickeln sich die Methoden für die kriminaltechnische Analytik dieser Substanzen stetig weiter, und neue Methoden werden etabliert. Zwei moderne analytische Verfahren, DART-MS und IC-MS, verdeutlichen beispielhaft, welche Herausforderungen die Explosivstoffanalytik birgt und wie sich diese bewältigen lassen.*

■ Es gibt verschiedene Arten von Explosionen: Eine physikalische Explosion beispielsweise basiert auf rein physikalischen Prozessen, etwa dem schlagartigen Verdampfen von Flüssigkeiten; die Ursache für eine chemische Explosion ist hingegen eine heftige chemische Reaktion, bei der eine große Menge an Energie in Form von Druck, Wärme und Licht frei wird. Bei Letzterer lässt sich weiter zwischen Raum- und Sprengstoffexplosionen differenzieren: Eine Raumexplosion wird verursacht durch ein explosives Gasgemisch oder ein fein in der Luft verteiltes brennbares Aerosol, während bei einer Sprengstoffexplosion die Reaktion direkt vom Sprengstoff ausgeht und keinen zusätzlichen Sauerstoff benötigt. Abbildung 1 zeigt den typischen Verlauf einer Sprengstoffexplosion: Sie breitet sich näherungsweise radial vom Ausgangspunkt aus.

Aus analytischer Sicht birgt gerade der Nachweis von Explosivstoffspuren in Explosionsrückständen einige Herausforderungen, etwa die geringe Menge des Analyten und teils sehr komplexe Matrices. Ein sicherer Nachweis solcher Spuren benötigt niedrige Nachweisgrenzen und eine hohe Selektivität, daher ist Chromatographie in Kombination mit Massenspektrometrie schnell zu einem Goldstandard in diesem Anwendungsfeld geworden.<sup>1,2)</sup> Dabei trennt die Chromatographie die Analyten von störenden Matrixbestandteilen ab, und die Massenspektrometrie identifiziert die Analyten sicher mit sehr niedrigen Nachweisgrenzen. Die GC-MS und die LC-MS sind in der Explosivstoffanalytik bereits lange etabliert, die Kopplung aus Ionenchromatographie (IC) und MS ist bisher weniger verbreitet.<sup>3)</sup>

### Bessere Nachweisgrenzen

■ Die IC-MS trennt die Ionen zunächst in der IC auf und detektiert sie aufgrund ihrer Leitfähigkeit (LF); im Anschluss liefert ein ESI-MS Informationen über das Masse-zu-Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) der Analyten. Da in der IC Ionen getrennt werden, eignen sich die meisten Analyten per se gut für die MS-Detektion, und der Gewinn an Selektivität und Information, den das  $m/z$  des Analyten liefert, sichert die Messergebnisse zusätzlich ab. In der Explosivstoffanalytik kommt die IC-MS insbesondere bei pyrotechnischen Mischungen zum Einsatz, Gemischen aus Oxidationsmitteln und Brennstoffen. Die Oxidationsmittel sind dabei häufig ionische Verbindungen wie Nitrate, Chlorate oder Perchlorate, während als Brennstoff zum Beispiel Holzkohle, Schwefel oder Metallpulver verwendet werden. So ist der wohl bekannteste Sprengstoff, das Schwarzpulver, eine Mischung aus Kaliumnitrat, Holzkohle und Schwefel.

Während in Explosionsrückständen die IC-MS oft Reste der Oxidationsmittel direkt nachweist, detektiert sie bei den Brennstoffen eher Reaktionsprodukte. Typische Analyten, die nach einer Schwarzpulverexplosion nachgewiesen werden, sind zum Beispiel  $K^+$  und  $NO_3^-$  aus dem Oxidationsmittel und Schwefelverbindungen aus dem Brennstoff, zum Beispiel  $SO_4^{2-}$  und  $S_2O_3^{2-}$ . Für einige Analyten lassen sich im MS auch mehrere Isotope detektieren, was es ermöglicht, den Analyten aufgrund seiner Retentionszeit in der LF-Detektion und einem oder mehreren  $m/z$  zu charakterisieren.

Abbildung 2 zeigt die IC-MS-Analyse einer Mischung aus je 500 ppb Ammoniumnitrat und Kaliumperchlorat, beides typische Oxidations-

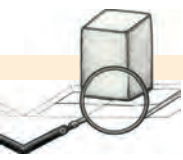


Abb. 1. Typischer Verlauf einer Sprengstoffexplosion

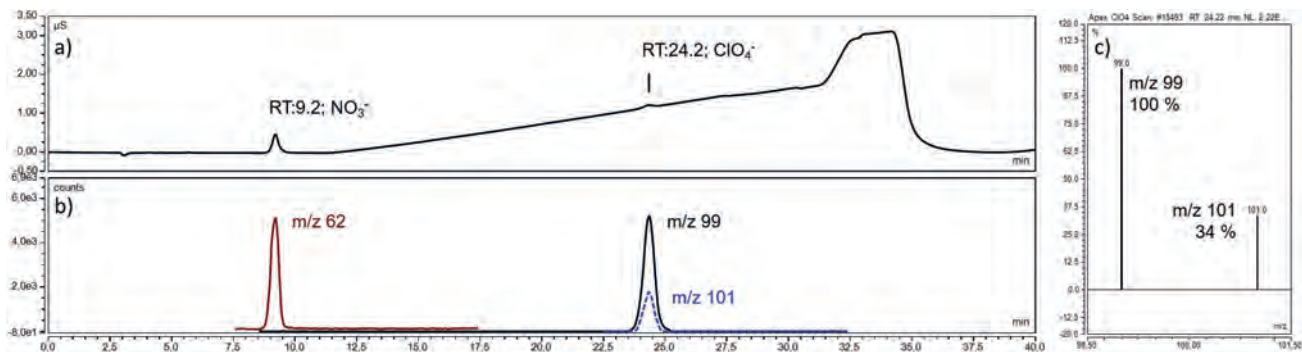


Abb. 2. Ionenchromatographie-MS-Analyse einer Mischung aus 500 ppb Ammoniumnitrat und Kaliumperchlorat mit a) dem Chromatogramm der Leitfähigkeitsdetektion und b) den ESI-MS-Chromatogrammen von Nitrat mit  $m/z$  62 (braun) und zwei Isotopen des Perchlorats mit  $m/z$  99 (schwarz) und 101 (blau); c) Massenspektrum unter dem Perchloratpeak

mittel in Explosivstoffen. Das Chromatogramm der LF-Detektion (Abbildung 2a) lässt einen deutlichen Peak für  $\text{NO}_3^-$  bei 9,2 Minuten erkennen und einen angedeuteten Peak für  $\text{ClO}_4^-$  bei 24,2 Minuten. In dieser Messung ist der Peak des  $\text{ClO}_4^-$  kaum von dem Untergrund der Gradientenelution zu unterscheiden und liegt im LF-Detektor unter der Nachweisgrenze. Abbildung 2b zeigt die MS-Chromatogramme der  $m/z$  62 ( $\text{NO}_3^-$ ), 99 ( $^{35}\text{ClO}_4^-$ ) und  $m/z$  101 ( $^{37}\text{ClO}_4^-$ ) mit sauberen untergrundfreien Peaks bei 9,3 Minuten bzw. 24,3 Minuten; sie liegen für alle gemessenen Isotope über der Nachweisgrenze. So verbessern sich durch die MS-Detektion die Nachweisgrenzen teilweise erheblich. Der Zeitversatz von 0,1 Minuten bei den Peaks im LF- und MS-Chromatogramm begründet sich dabei in der Strecke zwischen LF-Detektor und MS. Zusätzlich lässt sich über das Massenspektrum unter dem MS-Peak bei 24,3 Minuten (Abbildung 2c) die Plausibilität des gemessenen Isotopenverhältnisses von  $\text{ClO}_4^-$  grob abschätzen: In diesem Fall

ist die Intensität des  $^{37}\text{ClO}_4^-$ -Isotop-Signals ca. 34 Prozent der des  $^{35}\text{ClO}_4^-$ -Signals, was relativ gut mit den theoretisch zu erwartenden 32 Prozent übereinstimmt.

So liefert die IC-MS ein breites Bild über die Analyten und erhöht das Vertrauen in die Messergebnisse. Insgesamt ist die IC-MS eine leistungsstarke Methode, um anorganische Explosivstoffe zu analysieren, und birgt großes Potenzial für die sichere und sensitive Bestimmung von Analyten vor allem im Spurenbereich. Durch die zusätzliche Informationstiefe, die das MS dabei gegenüber der einfachen LF-Detektion bietet, eignet sich diese Methode optimal für diese Anwendungen und rechtfertigt den instrumentellen Aufwand, den sie teilweise erfordert.

#### Auch für schwierige Analyten

■ Eine weitere Technik, die in der Kriminaltechnik zunehmend Aufmerksamkeit erlangt, ist die Ambient-MS.<sup>4-6</sup> Sie zeichnet sich durch offene Ionenquellen aus, welche es möglich machen, Proben ohne aufwendige

Probenvorbereitung direkt zu analysieren. Es gibt eine Vielzahl an Quellen in der Ambient-MS mit unterschiedlichen Ionisationsmechanismen. So lassen sich Analyten beispielsweise durch verschiedene Arten von Plasma, Licht oder Flüssigkeiten desorbieren bzw. extrahieren und ionisieren. Als Plasma-basierte Ambient-Quelle für die Explosivstoffanalytik bewährt hat sich die Direct Analysis in Real Time (DART). Hier beruht die Ionisierung auf einem Mechanismus, der mit der Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI) aus der klassischen MS vergleichbar ist: Eine Corona-Entladung in einem beheizten Heliumstrom erzeugt geladene Wassercluster in der Umgebungsluft, sodass Analyten in der Quelle zunächst thermisch desorbiert und anschließend ionisiert werden.

Die DART-MS eignet sich gut für die gängigen organischen Explosivstoffe, ermöglicht es aber auch, massenspektrometrisch Analyten zu bestimmen, die mit anderen MS-Techniken schwer zugänglich sind. Ein

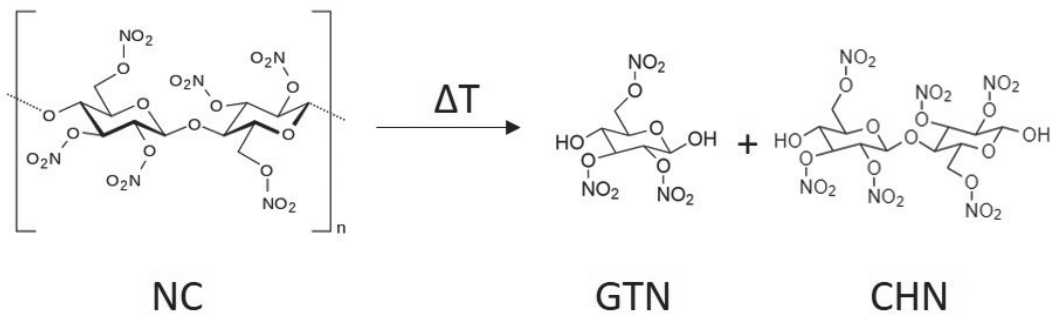
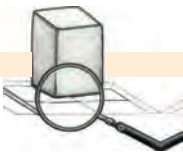


Abb. 3. Pyrolyse von Nitrocellulose (NC) in der DART-MS zu Glucosetrinitrat (GTN) und Cellobiosehexanitrat (CHN)

Beispiel ist die Nitrocellulose (NC), welche als Teil von Treibladungspulvern regelmäßig in Sprengvorrichtungen eingesetzt wird.<sup>7)</sup> Insbesondere der Polymercharakter der NC und ein variierender Grad der Nitrierung im Polymer erschweren gleichermaßen die chromatographische Trennung und die MS-Detektion im Spurenbereich. So trennen sich in der Chromatographie die Polymere unterschiedlicher Kettenlänge voneinander, und im MS verteilt sich das Analytensignal auf viele Peaks mit unterschiedlichen  $m/z$ , basierend auf dem Grad der Nitrierung und der Kettenlänge. Dies führt insgesamt zu schlechten Nachweisgrenzen in MS und LC-MS. Die DART-MS bietet an dieser Stelle zwei Vorteile: Zum einen lässt sich ein Probenextrakt direkt ohne Aufreinigung oder Trennung messen und zum anderen kann die thermische Desorption dazu genutzt werden, NC-Polymere undefinierter Länge zu pyrolysieren und definierte Untereinheiten wie Monomere oder Dimere zu bilden (Abbildung 3).<sup>8)</sup> Dies verhindert, dass sich das Analytensignal aufgrund der Kettenlänge verteilt. In der Theorie sollte sich das Signal noch verstärken, da sich aus einem Polymer viele Monomere bilden, die im Anschluss ein Signal im MS liefern. Der Prozess ist jedoch ein Gleichgewicht, in dem sich auch die Untereinheiten bei zu hohen Temperaturen thermisch weiter zersetzen. Um die relevanten Analytsignale ausreichend vom Untergrund im Spektrum abzutrennen, ist für die Detektion ein hochauflösendes Tandem-MS vorteilhaft, zum Beispiel ein Q-ToF-MS, welches aufgrund der Fragmentie-

rung und der hohen Massenauflösung besonders selektiv ist.

Abbildung 4a zeigt das MS-Spektrum eines handelsüblichen Treibladungspulvers. Das Signal mit  $m/z$  377,0060 entspricht dem Nitrataddukt des Glucosetrinitrats (GTN), der monomeren Untereinheit von NC, und das Signal bei  $m/z$  674,0160 entspricht dem Nitrataddukt des Cellobiosehexanitrats (CHN), der dimeren Untereinheit von NC. Obwohl das Polymer hinsichtlich seiner Kettenlänge so offen-

sichtlich weniger komplex wird, lassen sich weiterhin verschiedene Grade der Nitrierung im Spektrum beobachten: Das Signal bei  $m/z$  332,0206 entspricht dem Nitrataddukt des Glucosedinitrats (GDN), einem teilsnitrierten Monomer der NC. Analog ist bei  $m/z$  629,0294 ein Signal für das Nitrataddukt des teilsnitrierten Cellobiosepentanitrats (CPN) zu erkennen. Die nitrierten Untereinheiten der NC wie GTN und CHN sind keine natürlichen Verbindungen und daher sehr spezifisch für

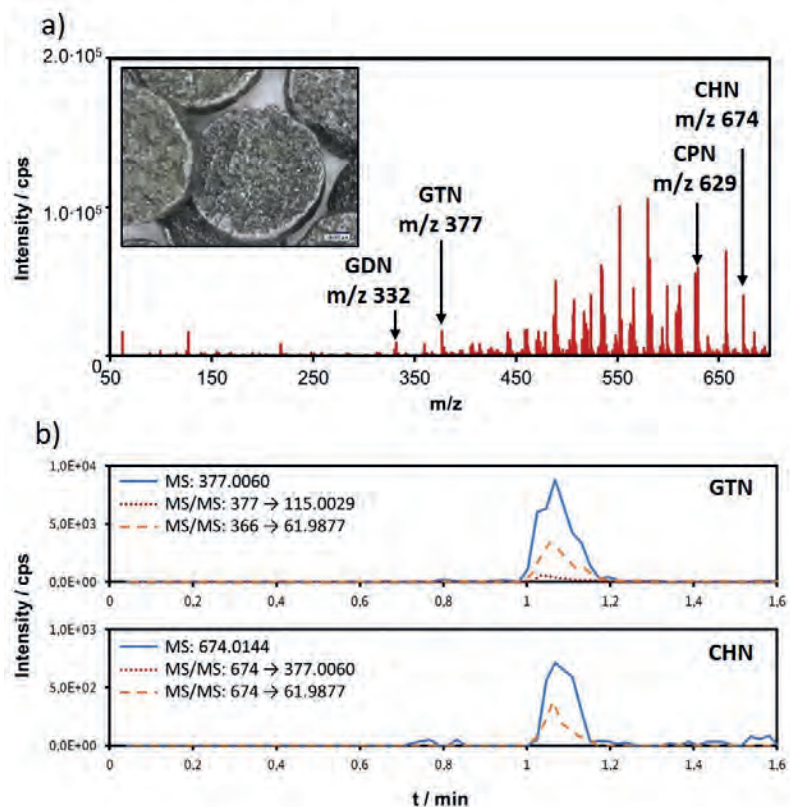
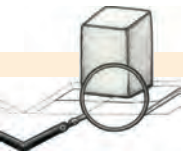


Abb. 4. a) DART-Q-ToF-MS-Analyse von Treibladungspulver im Fullscan-MS-Modus und b) Analyse von Abbrandrückständen von 50 mg Treibladungspulver in MS (blau) und MS/MS (gelb, rot) für Glucosetrinitrat (GTN) und Cellobiosehexanitrat (CHN). (GDN = Glucosedinitrat, CPN = Cellobiosepentanitrat)



die NC; daher sind sie ideale Markermoleküle für ihren Nachweis.

Um Spuren von NC in komplexen Proben nachzuweisen, lassen sich für beide Markermoleküle mehrere MS/MS-Übergänge auswerten. Abbildung 4b zeigt die Analyse der Rückstände eines Abbrandes von 50 mg Treibladungspulver. Sowohl GTN als auch CHN liefern im MS deutliche Peaks (blaue Linie). Während GTN dabei mit beiden gemessenen MS/MS-Übergängen bestätigt werden kann (gelbe und rote Linie), lässt sich für CHN nur das Signal in einem MS/MS-Übergang registrieren (gelbe Linie). Insgesamt reicht es jedoch aus, beide Markermoleküle mit der exakten Masse und je mindestens einem MS/MS-Übergang zu detektieren, um die NC-Spuren im abgebrannten Treibladungspulver sicher nachzuweisen.

Die DART-MS punktet in der Explosivstoffanalytik also nicht nur durch schnelle Ergebnisse und einfache Probenvorbereitung, sondern ermöglicht es auch Analyten zu bestimmen, die mit traditionellen Methoden nur schwer zugänglich sind.

Tilo Schachel  
Bundeskriminalamt  
KT25 – Explosivstoffe,  
unkonventionelle Sprengtechnik  
Tilo.Schachel@bka.bund.de

#### Literatur

- 1) T.D. Schachel, A. Stork, R. Schulte-Ladbeck, T. Vielhaber, U. Karst, *Forensic Science International* 2020, 308, 110180. doi: 10.1016/j.forsciint.2020.110180
- 2) D.J. Klavec, G. Czarnopys, J. Pannuto, *Forensic Science International: Synergy* 2020, 2, 670–700. doi: 10.1016/j.fsisyn.2020.01.020
- 3) L. Barron, E. Gilchrist, *Analytica Chimica Acta* 2014, 806, 27–54. doi: 10.1016/j.aca.2013.10.047
- 4) D. Correa, J. M. Santos, L. S. Eberlin, M. N. Eberlin, S. F. Teunissen, *Analytical Chemistry* 2016, 88, 2515–2526. doi: 10.1021/acs.analchem.5b02397
- 5) M. J. Pavlovich, B. D. Musselman, A. B. Hall, *Mass Spectrometry Reviews* 2018, 37, 171–187. doi: 10.1002/mas.21509
- 6) J. Gross, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2014, 406, 63–80. doi: 10.1007/s00216-013-7316-0
- 7) United States Bomb Data Center (USBDC). 2017 Explosives Incident report (EIR).
- 8) T. D. Schachel, R. Schulte-Ladbeck, *Forensic Science International* 2022, 336.

## Kontrolle von Industrieprozessen mit Feststoffanalytik

Das Institut für Analytische Chemie der TU Bergakademie Freiberg beschäftigt sich seit vielen Jahren mit der Analyse von Proben mit komplexen Matrices – dabei steht besonders die direkte Analyse von Feststoffen im Fokus der Forschung.

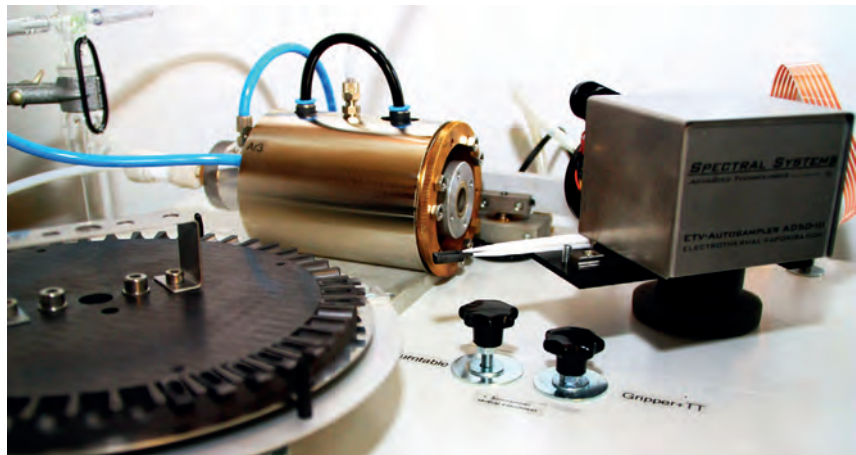


Abb. 1. Graphitrohrföfen und Probenwechsler einer elektrothermischen Verdampfung (Foto: T. Vogt)

Die Analyse chemisch stabiler Probenmatrices aus industriellen Prozessen auf Kontaminationen in sehr niedrigen Konzentrationen stellt gängige analytische Methoden vor eine große Herausforderung. Für die prozessbegleitende Spurenanalytik werden meist optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES) oder Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasmen (ICP-MS) eingesetzt. Die Probenzufuhrsysteme, die diese Methoden typischerweise nutzen, beschränken sich jedoch auf die Analyse von Flüssigkeiten. Feste Proben müssen vorab in Lösung gebracht werden, wofür meist ein zeitlich aufwendiges Verfahren wie ein Mikrowellenaufschluss oder eine Extraktion notwendig ist. Viele Proben, etwa Kunststoffe, Metalle, Gesteine, Keramiken oder Graphit, lassen sich nur schwer lösen. Es werden teure toxische Chemikalien wie Flußsäure in einer sehr hohen Reinheit benötigt, um möglichst niedrige Nachweisgrenzen zu erzielen. Auch ist es möglich, dass Proben so weit verdünnt werden müssen, dass die Konzentrationen wichtiger Elemente unter die Bestimmungsgrenze fallen oder während der vielen Präparationsschritte

Kontaminationen eingetragen werden.

Sowohl ökologisch als auch ökonomisch gesehen sind direkte Analysen am Feststoff vorzuziehen, da sie meist wenig Probenpräparation benötigen und kurze Messzeiten bei hohem dynamischem Messbereich ermöglichen. So lassen sich Kontaminationsrisiko, Chemikalienbedarf, personeller und zeitlicher Aufwand verringern, wodurch eine geeignete leistungsfähige Feststoffmethode in der prozessbegleitenden Routineanalyse eingesetzt werden kann.

Zahlreiche Prozess- und Endprodukte, beispielsweise aus der Metallindustrie, liegen als Pulver oder Granulate vor, welche sich nur mit wenigen Methoden direkt analysieren lassen. Industriell weit verbreitet ist die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), welche besonders bei der Analyse leichter Elemente keine ausreichend niedrigen Nachweisgrenzen aufweist. Nachweisstarke Methoden wie die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS), die Glimmentladungsmassenspektrometrie (GD-MS) oder die Laserablation als Probenzufuhrsystem für die ICP-MS (LA-ICP-MS) eignen sich bei Pulvern und



Granulaten nur, wenn die Proben zuvor entsprechend präpariert wurden.

Eine weitere Herausforderung bringt die Probenmatrix mit sich. Vor allem bei Proben mit hohem Anteil an Organik, Salzen, Gesteinen oder Keramiken enthält bereits die Matrix Elemente, deren Emissions- oder Fluoreszenzlinien zu spektralen Interferenzen führen und den Untergrund der Spektren erhöhen. Einige Metalle – vorrangig Wolfram und Molybdän – führen bereits als Matrix durch ihre enorme Anzahl an Spektrallinien zu erheblichen Interferenzen. Spuren- oder Ultrapurenelemente zu analysieren ist in diesen Fällen nur möglich, wenn die Spektrometer eine sehr hohe Auflösung besitzen oder sich die analytisch relevanten Elemente von der Matrix trennen lassen, ohne dass es dabei zu Kontaminationen oder Verdünnungseffekten kommt.

#### ETV-ICP-OES als vielseitiger Problemlöser

Die Methode der Wahl ist in diesen Fällen die elektrothermische Verdampfung (ETV) als Probenzufuhrsystem für die ICP-OES (Abbildung 1, S. 29). Diese direkte Feststoffanalysemethode eignet sich sowohl für die qualitative als auch für die quantitative Multielementanalyse, wird aber in der Routineanalytik noch vergleichsweise selten eingesetzt. Das System hat sich bisher bei der Analyse von schwer vollständig aufzuschließenden Proben wie Kohle, Glas, Keramiken, Legierungen, aber auch bei Polymeren bewährt.<sup>1-7)</sup>

Die Pulver und Granulate lassen sich teils ohne vorherige Präparation in Graphitschiffchen einwiegen, welche ein Autosampler reproduzierbar in einen längs beheizten Graphitrohr-Ofen einbringt. Dort wird die Probe bei bis zu 2600 °C mit einem Reaktionsgas (teil)verdampft, anschließend im laminaren Argon-Gasstrom abgekühlt, und das entstandene Aerosol wird vollständig in das Plasma der ICP-MS oder vorzugsweise ICP-OES geleitet (Abbildung 2). Die Kopplung mit ICP-OES ist ideal, weil die im Vergleich zum ICP-MS schlechteren Nachweisgrenzen durch eine im

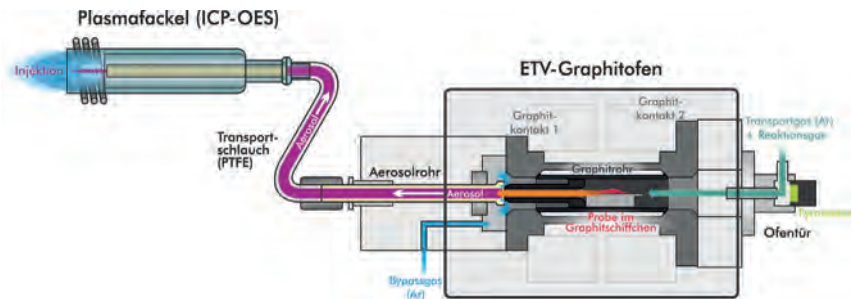


Abb. 2. Graphitofen der elektrothermischen Verdampfung (ETV) und Kopplung an optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES)

Verdampfungsschritt erzeugte hohe Konzentration an Analyten im Plasma ausgeglichen werden. Zusätzlich ist keine Kontamination des Massenspektrometers des ICP-MS zu befürchten.

Indem der heiße Probendampf aus dem Ofen mit einem kühlen Bypassgasstrom laminar umhüllt wird, bildet sich ein stabiles und transportfähiges trockenes Aerosol. Die Kondensation findet dadurch an Keimen in der Gasphase statt und nicht als Ablagerung an kühlen Oberflächen (Abbildung 3). Je nach Element ergibt sich so eine stabile Transporteffizienz von über 90 %.<sup>7)</sup>

Das Temperaturprofil ist frei programmierbar und wird so optimiert, dass die analytisch relevanten Elemente vollständig aus der Matrix freigesetzt bzw. zusätzliche analytische Informationen gewonnen werden. Verschiedene Heizschritte sorgen für eine temperaturabhängige Fraktionierung der Bindungsformen des gleichen Elements, die in der Probe nebeneinander vorliegen, so dass diese zeitabhängig im Spektrometer detektiert werden. So ist es beispielsweise möglich, unterschiedliche Bindungsformen des Schwefels und Sauerstoffs in Kohlen zu bestimmen, neben allen anderen Haupt-, Neben- und Spurenelementen, die für die energetische oder stoffliche Nutzung relevant sind.<sup>8,9)</sup> Die Verwendung eines spezifischen Reaktionsgases ist fast immer notwendig, denn nur so lassen sich auch schwerflüchtige Komponenten innerhalb der technisch üblichen 2600 °C verdampfen. Typischerweise werden halogenierte Gase wie Dichlordifluormethan oder Trifluormethan verwendet, welche

schwer flüchtige oder carbidbildende Elemente in leicht flüchtige Halogenide überführen. Die Kopplung mit einem ICP-Spektrometer wird über einen PTFE-Schlauch realisiert, in welchem das trockene Aerosol aus verdampften Probenbestandteilen in Argon zur Plasmafackel eines Spektrometers geführt wird.

#### Analyse wolframhaltiger Verbindungen

Elementares Wolfram wird hauptsächlich als Metall in legierten Stählen sowie für Glühdrähte in Lampen und Röhren eingesetzt. Darüber hinaus findet das Metall wegen seines hohen Schmelzpunkts und seiner Härte überall dort Verwendung, wo bei hohen Temperaturen eine hohe Festigkeit nötig ist, beispielsweise als Heizleiter in Hochtemperaturöfen, Fräs Werkzeugen und Hitzeschilden bei Raumkapseln. Bei den Endprodukten Wolfram und Wolframcarbid sind vor allem Verunreinigungen im unteren mg/kg-Bereich durch die Elemente Aluminium, Bor, Phosphor, Schwefel und Silicium von Interesse, da diese die mechanischen Eigenschaften und somit die Qualität bereits als Spurenelement stark beeinflussen.

Der Produktionsprozess von Wolfram beginnt mit den Erzen Scheelit und Wolframit, wobei die Analyse beim Zwischenprodukt Ammoniumparawolframat (APW) einsetzt, welches nach mehreren Reinigungsschritten (Extraktionen und Ionenaustausch) erhalten wird. Ist es stark kontaminiert, kann APW dem aus den Erzen gewonnenen Natriumwolframat hinzugefügt werden, um die Reinigungsprozesse erneut zu durchlaufen, da erst danach der energie-

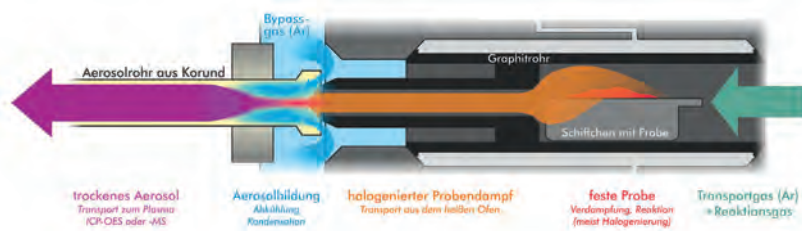
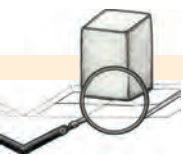


Abb. 3. Verdampfung im Graphitofen der elektrothermischen Verdampfung (ETV) und Bildung des transportfähigen trockenen Aerosols

aufwendige Schritt der Reduktion zu Wolframoxid stattfindet. Um in den Prozess sinnvoll eingreifen zu können, ist jedoch eine prozessbegleitende Analyse des APW notwendig.

Die enorme Spektralliniendichte des Elements Wolframs führt bei der Analyse wolframhaltiger Proben mit ICP-OES zu starken Interferenzen. So werden beispielsweise die intensivsten Emissionslinien des Schwefels durch die des Wolframs überlagert. Für die Analyse der Proben muss entsprechend eine Separation von Analyt und Matrix durchgeführt werden. Da sich in Anwesenheit halogenierter Reaktionsgase wie  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  oder  $\text{CHF}_3$  bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen leicht flüchtige Wolframhalogenide bilden, welche zu Interferenzen im Plasma führen, wurde eine Methode entwickelt, bei der das Wolfram nicht verdampft, sondern vollständig im Graphitschiffchen zurückbleibt. Als Reaktionsgas dient Wasserstoff, der die oxidischen Wolframverbindungen wie APW und  $\text{WO}_3$  reduziert. Die Analyten werden während der Umwandlung thermisch freigesetzt und ins Plasma des ICP-OES-Spektrometers transportiert, während metallisches Wolfram zurückbleibt. Die meisten Interferenzen werden damit eliminiert.

Durch gezielte Auswahl der zur Auswertung genutzten Emissionslinien lassen sich auch Störungen der Analyten untereinander minimieren. Da nur die freigesetzten Spurenelemente und nicht die Matrix im Plasma ankommen, lassen sich verhältnismäßig hohe Einwaagen von 15 bis 25 mg einsetzen, was je nach Element in Nachweisgrenzen zwischen 10 und 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  resultiert. Um Homogenitätsprobleme zu kompen-

sieren und niedrige Nachweisgrenzen zu erreichen, kann die Einwaage bei Bedarf auf bis zu 40 mg erhöht werden. Da eine Messung nur wenige Minuten dauert, selbst wenn eine Speziesanalytik eine geringere Heizrate verlangt, ist eine Mehrfachbestimmung problemlos möglich, und die Analyse kann prozessbegleitend erfolgen.

Zudem ist eine Kalibrierung mit ICP-Flüssigstandards möglich, die im Schiffchen eingetrocknet werden. Dies ist oft von Vorteil, da matrixangepasste Standards für viele Matrizes nicht verfügbar sind. Neben den oben genannten Elementen lässt sich auch Sauerstoff in Wolfram und Wolframcarbid analysieren. Dazu muss lediglich eine geeignete Kalibrierung hinzugefügt werden. Als Referenzmaterial eignet sich beispielsweise Calciumoxalat-Monohydrat, welches bereits in der Thermogravimetrie häufig genutzt wird.

## Analyse von Graphit

Mehr als 50 % des produzierten Wolframs wird zu Wolframcarbid umgesetzt, aus dem als Sinterwerkstoff mit Cobaltzusatz ein Hartmetall mit einer ähnlichen Härte wie Diamant entsteht.<sup>10)</sup> Dieser Werkstoff findet vor allem bei der Herstellung verschleißbeständiger Bauteile oder Beschichtungen Anwendung, zum Beispiel für Schneid- und Bohrwerkzeuge. Da auch hier Elemente wie Al, B, O, P, S und Si die Korngrenzen schwächen und die Biegsamkeit des Materials beeinflussen, ist bei der Herstellung des Wolframcarbids auf möglichst reine Ausgangsstoffe zu achten. Nicht nur bei der Wolframproduktion ist es wichtig, Graphitpulver zu analysieren, denn Graphit wird vielfältig in Hochtechnologien eingesetzt, beispielsweise als Elektroden in Batterien oder als Moderator in Kernkraftwerken – dafür muss es hochrein sein, was analytisch kontrolliert werden muss.<sup>11)</sup>

Graphit ist für die Spurenanalytik eine große Herausforderung, da es sehr schwer reproduzierbar aufzuschließen ist. Es ist jedoch die ideale Probenmatrix für die ETV: Mit  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  oder  $\text{CHF}_3$  als Reaktionsgas lässt sich im Graphitofen der Analyt von der Matrix trennen. Dabei werden die Elemente vollständig aus der Probe freigesetzt und ins Plasma transportiert, während die Graphitmatrix in

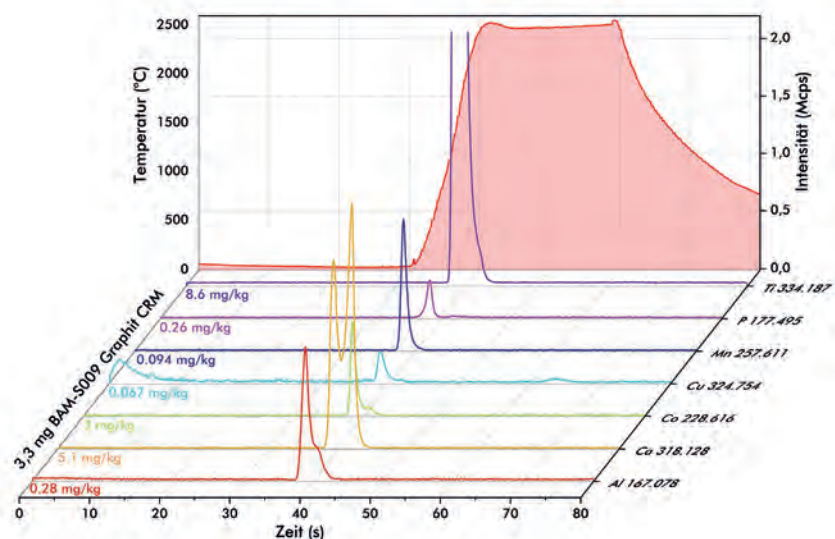
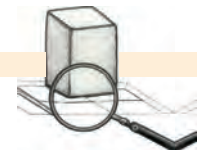


Abb. 4. Transiente Signale von Al, Ca, Co, Cu, Mn, P und Ti eines Reinstgraphits (BAM-S009 CRM) mit 3,3 mg Einwaage, ETV-Heizprogramm im Hintergrund



den Graphitschiffchen verbleibt. Diese optimierte Verdampfung führt zu geringer Beladung und vergleichsweise hoher Masse an Analyten im Plasma, was bei einer Kopplung mit ICP-OES zu Nachweisgrenzen im einstelligen µg/kg-Bereich führt. Durch Optimierung der Parameter kann so eine simultane Multielementanalyse aller relevanten Elemente (Al, As, B, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, S, Sb, Ti, V, W, Zn und Zr) bis in den Ultraspurenbereich erfolgen (Abbildung 4). Aufgrund der geringen Belastung im Plasma ist eine Kalibration sowohl mit kommerziell erhältlichen zertifizierten Graphit-Referenzmaterialien als auch mit eingetrockneten ICP-Flüssigstandards möglich.

Thomas Vogt, Dina Friebe  
 Institut für Analytische Chemie  
 TU Bergakademie Freiberg  
 thomas.vogt@chemie.tu-freiberg.de

#### Literatur

- 1) D. Vogt, T. Vogt, M. Otto in „Stoffliche Nutzung von Braunkohle“ (Hrsg.: S. Krzack, H. Gutte, B. Meyer), Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2018, S. 86–100.
- 2) T. Vogt, D. Bauer, M. Neuroth, M. Otto, *Fuel* 2015, 152, 96.  
doi: 10.1016/j.fuel.2014.12.057
- 3) C. Hommel, J. Hassler, R. Matschat et al, *J. Anal. At. Spectrom.* 2021.  
doi: 10.1039/d1ja00081k
- 4) W. Schrön, A. Liebmann, G. Nimmerfall, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 2000, 366, 79.  
doi: 10.1007/s002160050015
- 5) J. Hassler, P. Barth, S. Richter, R. Matschat, *J. Anal. At. Spectrom.* 2011, 26, 2404.  
doi: 10.1039/c1ja10149h
- 6) M. Resano, M. Aramendía, W. Devos, F. Vanhaecke, *J. Anal. At. Spectrom.* 2006, 21, 891. doi: 10.1039/B602606K
- 7) M. Resano, F. Vanhaecke, M. T. C. de Loos-Vollebregt, *J. Anal. At. Spectrom.* 2008, 23, 1450. doi: 10.1039/b807756h
- 8) D. Bauer, T. Vogt, M. Klinger, P. J. Masset, M. Otto, *Anal. Chem.* 2014, 86, 10380.  
doi: 10.1021/ac502823e
- 9) D. Vogt, T. Vogt, B. Wolf, M. Neuroth, M. Otto, *Fuel* 2017, 196, 185.  
doi: 10.1016/j.fuel.2017.01.043
- 10) A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganische Chemie*, 103. Aufl., De Gruyter, Berlin, Boston, 2017.  
doi: 10.1515/9783110495850
- 11) J. Fachinger, W. von Lensa, T. Podruzhina, *Nuclear Engineering and Design* 2008, 238, 3086. doi: 10.1016/j.nucengdes.2008.02.010

## Von der Struktur zum Fließverhalten und wieder zurück

Die Rheologie von Polymerschmelzen untersucht, wie der molekulare Aufbau eines Polymers dessen Fließverhalten im schmelzflüssigen Zustand beeinflusst. Oszillationsmessungen etwa liefern für jede Polymerschmelze einen charakteristischen „Fingerprint“, der weit mehr verrät als nur deren Viskosität.



Abb. 1. Logo der US-amerikanischen Society of Rheology

■ Πάντα ρεῖ (panta rhei, griechisch für ‚alles fließt‘) ist eine dem griechischen Philosophen Heraklit zugeschriebene Wendung, der die Wortschöpfung „Rheologie“ durch Eugene Cook Bingham im Jahre 1929 zu verdanken ist.<sup>1)</sup> Sie wurde zum Motto manch einer nationalen Rheologischen Gesellschaft (Abbildung 1). Die Deutsche Rheologische Gesellschaft definiert die Rheologie als ein hochgradig interdisziplinäres Forschungsgebiet, das physikalische, chemisch-biologische und ingenieurwissenschaftliche Aspekte einschließt.<sup>2)</sup>

Als vor ziemlich genau 60 Jahren in der Polymerforschung der BASF in Ludwigshafen am Rhein eine auf die Physik ausgerichtete Forschungseinheit etabliert werden sollte, entstand auch das erste Rheologie-Labor.<sup>3)</sup> Schwerpunkte waren damals wie heute die Rheometrie, also der experimentelle Zweig der Rheologie, einschließlich der Entwicklung von Messmethoden, um Polymerschmelzen zu charakterisieren, und – darauf aufbauend – die Ermittlung der Eigenschaften, die für Herstellung, Verarbeitung und Anwendung von Polymeren relevant sind.

Eine weitere Aufgabe der Rheologie ist es, Zusammenhänge zwischen dem molekularen Aufbau eines Polymers und dem makroskopischen Fließverhalten seiner Schmelze herzustellen. Allerdings sind zur Strukturaufklärung andere Methoden einzusetzen als zur Charakterisierung der Polymere unter prozessnahen Bedingungen.

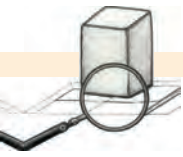
#### Der Verarbeitungsprozess

■ Vielfach werden Polymerschmelzen in Prozessen wie Spritzguss oder Extrusion verarbeitet, indem die Schmelze mit Druck durch eine Düse in eine Form oder zu mehr oder minder komplexen Profilen gepresst wird. Die Strömung durch eine solche Düse mit Kreisquerschnitt bietet sich auch an, um Materialien mit (Hochdruck-)Kapillarrheologie zu charakterisieren: Dabei wird die temperierte Schmelze mit einem Kolben durch die Düse extrudiert und der Druck, der sich vor der Düse einstellt, gemessen. Aus der Druckdifferenz  $\Delta p$  und dem Volumenstrom  $V$  durch die Düse, deren Dimensionen bekannt sind (Durchmesser  $d$ , Länge  $L$ ), wird die sogenannte scheinbare Viskosität  $\eta_{app}$  der Schmelze berechnet, gemäß dem eigentlich nur für newtonsche Fluide gültigen Hagen-Poiseuilleschen Gesetz:

$$\eta_{app} = \Delta p \frac{\pi \cdot d^4}{128 \cdot \dot{V} \cdot L}$$

Als newtonsch werden Fluide bezeichnet, deren Viskosität nicht von der Deformationsgeschwindigkeit, auch Scherrate genannt, abhängt, wohl aber noch von der Temperatur. Mit dieser vereinfachenden Annahme lässt sich die Scherrate direkt aus dem Volumenstrom  $V$  berechnen. Weitere Effekte, zum Beispiel die Viskosität, die letztendlich von der





Scherrate abhängt, oder der zusätzliche Druckverlust beim Einlauf in die Düse erfordern Korrekturen, um die „wahren“ Werte für die Viskosität zu bestimmen. Für diese sei auf die einschlägige Literatur verwiesen.<sup>4,5)</sup>

Entscheidender Vorteil der Hochdruck-Kapillarrheologie ist die Tatsache, dass die Viskosität der Materialien, die untersucht werden, bei solchen Temperaturen und vor allem solch hohen Drücken und Scherraten vorliegt, wie sie typisch für viele Verarbeitungsprozesse und im Vorfeld bereits notwendig für deren Auslegung sind.

Demgegenüber erfahren die Polymere in Prozessen wie Blasfolienextrusion, Blasformen oder Faser-spinnen weniger eine Scherdeformation – vielmehr werden die Extrudate auf ein Vielfaches ihrer Ausgangslänge gedehnt und gestreckt. Nun lassen sich die Dehneigenschaften eines Materials in der Regel nicht aus scherrheologischen Untersuchungen wie der Kapillarrheologie ableiten. Daher entwickelte man bereits Mitte der 60er Jahre des vergangenen Jahrhunderts, ebenfalls in der BASF, den mittlerweile kommerziell verfügbaren Rheotens-Test: Dabei wird ein mit konstanter Geschwindigkeit (entweder aus einem Extruder oder einem Kapillarrheometer) extrudierter Strang durch zwei gegenläufig rotierende Walzen geführt, die sich an einem Wägebalken befinden (Abbildung 2).<sup>3,6)</sup> Die Drehzahl der beiden Walzenpaare wird kontinuierlich erhöht, wodurch der Extrudatstrang so lange verstreckt wird, bis das Filament schließlich reißt. Das untere Walzenpaar dient nur dazu, das Filament abzuleiten.

Der Quotient aus Abzugsgeschwindigkeit beim Abriss des Fadens zur Extrusionsgeschwindigkeit heißt maximales Verstreckverhältnis und ist ein Maß dafür, wie ausziehfähig ein Polymer ist. Die Kraft, bei der der Faden reißt, ist ein Maß für die Festigkeit der Schmelze und lässt sich mit dem maximalen Verstreckverhältnis in eine Abrissspannung und damit in einen Materialparameter umrechnen.

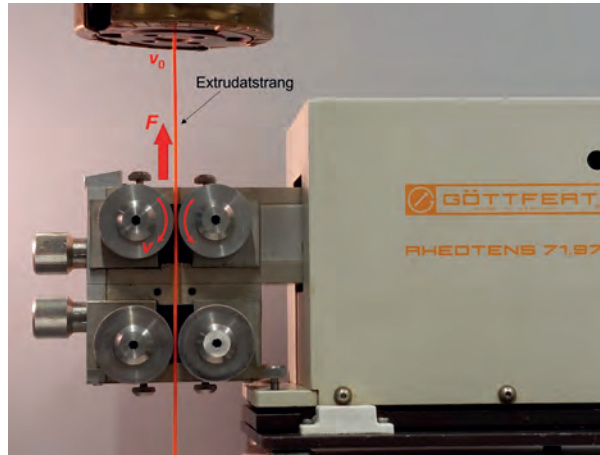


Abb. 2. Messaufbau des Rheotens-Versuchs für Dehnversuche an Extrudatsträngen (Foto: BASF)

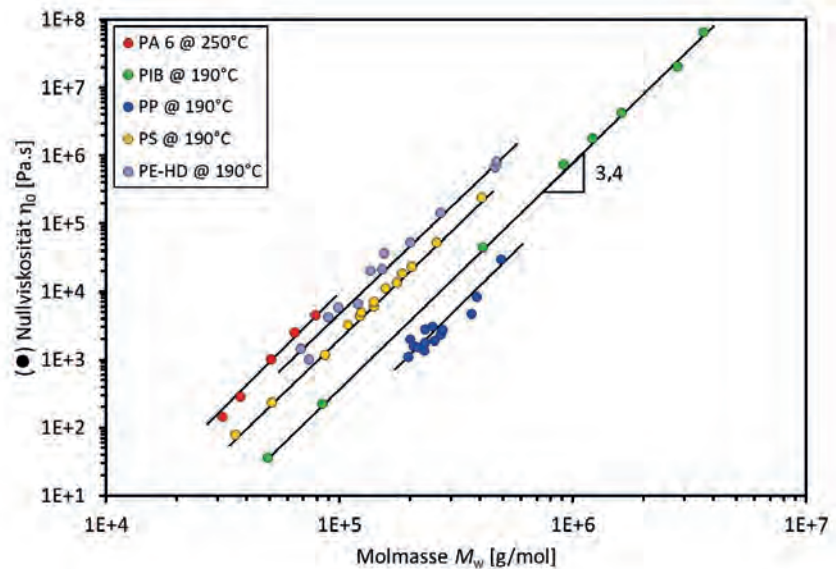


Abb. 3. Einfluss der mittleren Molmasse auf die Nullviskosität verschiedener Polymere bei jeweils konstanter Temperatur.<sup>4)</sup> Innerhalb einer Polymerklasse existiert der Zusammenhang  $\eta_0 \sim M_w^{3,4}$ .

### Die Molekülstruktur

■ Auf der anderen Seite setzen die geringen Drücke, die bei niedrigen Scherraten resultieren, der Hochdruck-Kapillarrheologie Grenzen, wenn es darum geht, molekulare Informationen zu ermitteln, beispielsweise das Gewichtsmittel der Molekulargewichtsverteilung  $M_w$  beziehungsweise qualitativ deren Breite MWD, oder auch Hinweise auf die Topologie der Moleküle. Hierfür bieten sich rotatorische oder oszillatorische Versuche an, bei denen die Probe zwischen zwei koaxialen Geometrien (Kegel-Platte oder Platte-Platte) geschert wird. Koaxiale Zylindersysteme werden eher für Lösungen denn für Schmelzen von Polymeren

eingesetzt. Hier wie dort ist aber die bei niedrigen Scherraten zu messende „Nullviskosität“ ein quantitatives Maß für die mittlere Molmasse  $M_w$ : Ähnlich wie die Grenzviskosität  $[\eta]$ , beschrieben durch die Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada-Gleichung für Polymerlösungen  $[\eta] = K \cdot M_w^\alpha$ , mit den empirischen Konstanten  $K$  und  $\alpha$ , die in der Literatur zu finden sind,<sup>7)</sup> hängt die Nullviskosität einer Polymerschmelze außer von der Temperatur auch von  $M_w$  ab, und zwar in höherer Potenz mit Werten für  $\alpha$  um 3,4 (Abbildung 3). Vorteil der „Schmelzemethode“ gegenüber der „Lösungsmethode“ ist, dass sich die Probe direkt vermessen lässt, ohne dass ein geeignetes Lösungsmittel gefunden und

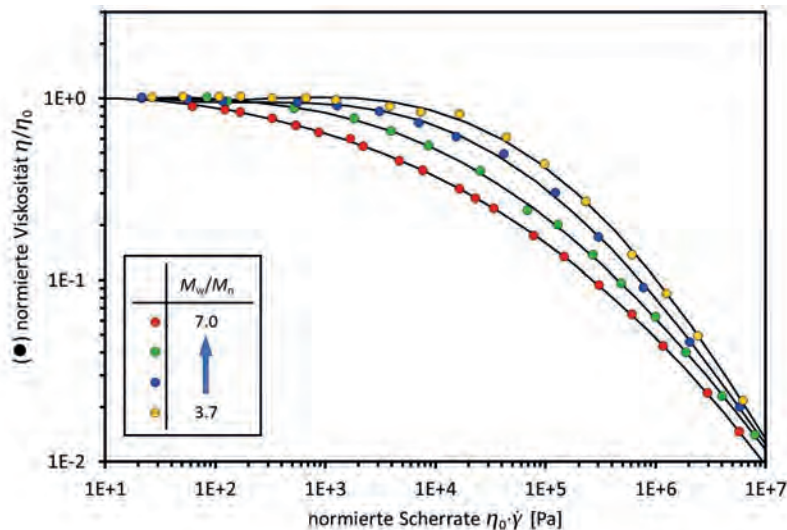
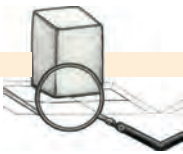


Abb. 4. Einfluss der Breite der Molmassenverteilung (MWD), quantifiziert durch die Polydispersität  $M_w/M_n$ , auf den mit der Nullviskosität normierten Viskositätsverlauf<sup>4)</sup>

eine exakte Konzentration der Lösung eingestellt werden muss. Die Breite der MWD lässt sich qualitativ anhand der Breite des Übergangs von der (newtonschen) Nullviskosität zu dem Bereich der scherratenabhängigen Viskosität abschätzen: je breiter die MWD, desto allmählicher der Übergang, d.h. desto niedriger ist auch die Viskosität in diesem Bereich (Abbildung 4).

Moleküle mit komplexeren Topologien lassen sich zum Teil gar nicht mit der Lösungsmethode untersuchen, da sich vernetzte oder auch langkettenverzweigte Moleküle – wenn überhaupt – nur schwer in Lösung bringen lassen. Oszillationsversuche hingegen ermöglichen es, nicht nur „flüssige“, sondern auch festkörperähnliche Substanzen zu untersuchen. Dazu wird das Material zwischen zwei parallele Platten eingebracht, von denen eine ruht und die andere mit einer kleinen Winkelamplitude sinusförmig in ihrer Ebene ausgelenkt wird. Diese Auslenkung der Platte bewirkt, dass sich die Probe ebenfalls sinusförmig deformiert. Die sich ständig ändernde Deformation hat zur Folge, dass gleichzeitig eine sich ständig ändernde, aber ebenfalls sinusförmige (streng genommen: cosinusförmige) Scherrate aufgeprägt wird, die allerdings gegenüber der Deformation um  $90^\circ$  phasenverschoben

ist. Dadurch ist es möglich, die Spannungsantwort eines Materials auf eine derartige Beanspruchung aufzutrennen in einen viskosen Anteil, der proportional zur Scherrate ist, und einen elastischen, der zur Deformation proportional ist. Das Verhältnis der elastischen Spannungsamplitude zur Deformationsamplitude wird Speichermodul genannt und mit  $G'$  bezeichnet, entsprechend berechnet sich der Verlustmodul  $G''$  als das Verhältnis von viskoser Spannungsamplitude zur Deformationsamplitude. Das Verhältnis von Verlustmodul und Speichermodul ist der sogenannte Verlustfaktor:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Auch eine Viskosität kann definiert werden als:

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} = \frac{|G^*|}{\omega}$$

Alle diese Größen hängen von der Anregungsfrequenz ab, wobei hier allerdings nicht die „natürliche“, in Hertz gemessene Frequenz  $f$  verwendet wird, sondern die Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi f$  mit der Einheit rad/s. Eine Beziehung zwischen dem Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  und der aus der Scherviskosität  $\Gamma$  (bekannt aus den weiter oben genannten

Versuchen) stellt die – allerdings nur empirische – Cox-Merz-Relation her:<sup>8)</sup>

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma})|_{\dot{\gamma}=\omega}$$

Aus diesem Grund wird vielfach auf Rotationsversuche verzichtet und die Daten aus Oszillationsversuchen werden mit denen aus der Kapillarrheologie zusammengefügt (Abbildung 5).

Die für lineare Moleküle typische Nullviskosität zeigt sich also in Oszillationsversuchen bei kleinen Frequenzen (Abbildung 6); dort weisen die dynamischen Moduln in doppelt-logarithmischer Auftragung die charakteristischen Steigungen 1 für den Verlustmodul  $G''$  und 2 für den Speichermodul  $G'$  auf. Mit zunehmender Frequenz flachen diese Kurven aber ab und können sich sogar schneiden. Die Frequenz, bei der dieser Kreuzungspunkt auftritt, sinkt mit steigendem Molgewicht oder Verzweigungsgrad, erhöht sich aber mit steigender Temperatur. Eine breitere Molmassenverteilung hingegen führt zu einem geringeren Modul am Kreuzungspunkt und hat auch zur Folge, dass sich die Viskosität im mittleren Scherratenbereich reduziert (Abbildung 4).

Mit zunehmender Vernetzung steigt insbesondere für niedrige Frequenzen der Speichermodul an, bis schließlich ein Punkt erreicht ist, an dem Speicher- und Verlustmodul parallel zueinander verlaufen; der Verlustfaktor ist dann unabhängig von der Frequenz. Das ist ein strengeres Kriterium für den sogenannten Gelpunkt als der in der Praxis häufigere Schnittpunkt der beiden dynamischen Moduln, der einfacher zu bestimmen ist.<sup>9)</sup>

Ein durchvernetzter Gummi zeigt schließlich frequenzunabhängige Moduln und eine komplexe Viskosität; diese steigt für abnehmende Frequenzen ins Unendliche. Die auch hier charakteristische Steigung von  $-1$  ist ein untrügliches Zeichen dafür, dass sich in einem solchen Fall eine „Viskosität“ zwar mathematisch korrekt berechnen lässt, allerdings eine denkbar ungeeignete Größe ist, um

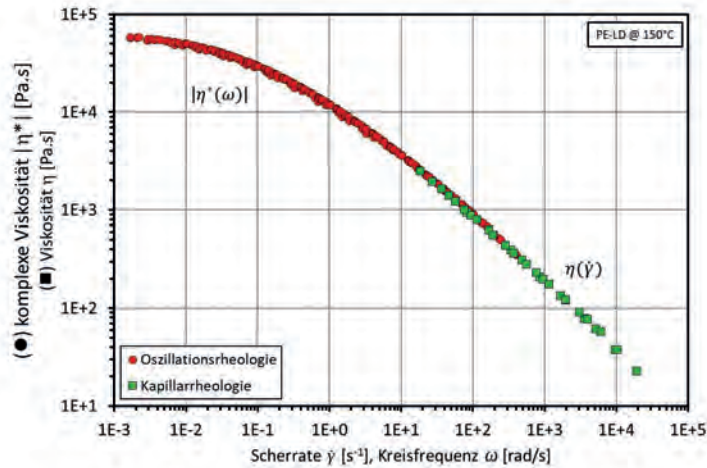
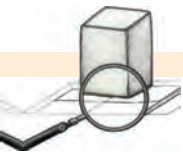


Abb. 5. Mit unterschiedlichen Methoden gemessene Viskositätskurve einer Low-Density-Polyethylen(PE-LD)-Schmelze

das Materialverhalten zu beschreiben.

Festzuhalten bleibt, dass der aus Oszillationsmessungen resultierende „Fingerprint“ einer Polymerschmelze mit vergleichsweise geringem Aufwand eindeutige Rückschlüsse auf die Topologie der Moleküle zulässt.

Maik Nowak, Erik Wassner,  
Joachim Richert  
Analytical Science, BASF  
maik.nowak@basf.com

#### Literatur

- 1) E.C. Bingham, *The History of the SOR from 1924–1944*, Society of Rheology 1944.
- 2) Internetpräsenz der deutschen Rheologischen Gesellschaft (DRG), drg-rheologie.de
- 3) M. Laun, *Applied Rheology* 2001, 102–104.
- 4) M. Pahl, W. Gleißle, H.-M. Laun, *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, 4. Auflage, VDI-Verlag 1995.
- 5) T. Schröder, *Rheologie der Kunststoffe*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag 2020.
- 6) J. Meissner, *Rheol. Acta* 1971, 10, 230–240.
- 7) J. Brandrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, Wiley 1989
- 8) W.P. Cox, E.H. Merz, *J. Polym. Sci.* 1958, 28, 619–622.
- 9) H. H. Winter, F. Chambon, *J. Rheol.* 1986, 30, 367–382.

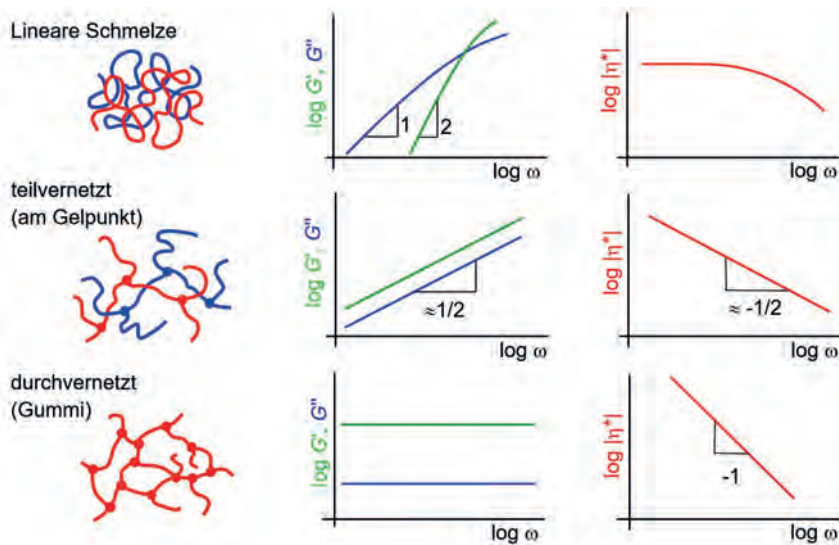


Abb. 6. Frequenzabhängigkeit der dynamischen Moduln  $G'$  und  $G''$  und der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  beim Übergang von einer linearen zu einer durchvernetzten Schmelze<sup>4)</sup>

LEBENSWERKE  
IN DER  
CHEMIE  
NEU

REAKTIONEN:

„Um es gleich vorweg zu nehmen – dieses Buch ist ein Pageturner“  
M. Schnell, *Angew. Chem.*

[l-i-c.org/reviews](http://l-i-c.org/reviews)

AWARD:

Die Buchreihe wurde von der Stiftung Buchkunst ausgezeichnet.

[l-i-c.org/awards](http://l-i-c.org/awards)

BIOCHEMIE:

Dieter Oesterhelt / Mathias Grote:  
Leben mit Licht und Farbe:  
Ein biochemisches Gespräch  
Stephen B. H. Kent:  
Inventing Synthetic Methods to Discover How Enzymes Work

FACHGRUPPE  
GESCHICHTE  
DER CHEMIE

twitter.com/  
livesinchem

HIER  
BESTELLEN:  
[l-i-c.org/  
order](http://l-i-c.org/order)

[L-I-C.ORG](http://L-I-C.ORG)

## Jahrgangsbeste

### Florian Blaser

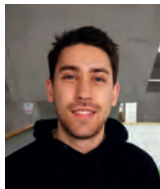
Universität Regensburg  
Master

■ Liebe Mitglieder der FG Analytische Chemie,

ich bedanke mich bei Ihnen ganz herzlich für die Auszeichnung, auch bei Professorin Antje Baeumner und bei Professor Joachim Wegener, die mich für den Preis vorgeschlagen haben.

Bereits zu Schulzeiten fokussierte sich mein Interesse auf die Naturwissenschaften, und so begann ich direkt im Anschluss an mein Abitur ein Chemiestudium an der Universität Regensburg. Die Begeisterung für die analytische Chemie fing schon im ersten Semester an und festigte sich durch Praktika und Vorlesungen. Deshalb war schnell klar, dass ich meine Bachelorarbeit in der Analytik anfertigen werde. Aufgrund der hervorragenden Erfahrungen, die ich in dieser Zeit machte, schloss ich direkt im Anschluss ein Masterstudium mit Schwerpunkt physikalische und bioanalytische Chemie an.

Während des Masterstudiums bildete ich mich durch das vielfältige Angebot an Vorlesungen und Laborpraktika weiter und vergrößerte mein Wissen in der Biosensorik. Meine Masterarbeit verfasste ich – wenn auch aufgrund von Covid-19 unter besonderen Umständen – am Lehrstuhl von Antje Baeumner. Ich entwickelte Lateral-Flow-Streifen mit neuartigen, sensitiveren Detektionsmethoden. Ziel war es, möglichst geringe Mengen eines Analyten nachzuweisen – und das dank der inhärenten Vorteile eines Lateral-Flow-Streifens bereits am Ort des Geschehens. Zunutze machte ich mir hierbei die signalverstärkenden Eigenschaften der Meerrettichperoxidase. In einer kolorimetrischen Reaktion von Tetramethylbenzidin und der Peroxidase entstehen mehrere farbige und damit detektierbare Moleküle. Dies bietet den Vorteil, beispielsweise



gegenüber Goldnanopartikeln, dass man nicht nur eine farbige Einheit pro Label hat, sondern eine Vielzahl. Schließt man nun die Meerrettichperoxidase in ein Liposom ein, also einem Nanovesikel mit einer Doppelschicht aus Lipiden, erhält man noch mehr detektierbare Moleküle pro Label. Die Meerrettichperoxidase lässt sich allerdings nicht nur in einer kolorimetrischen Reaktion detektieren, sie kann auch als Katalysator bei der Chemilumineszenzreaktion mit Luminol fungieren. Diese Detektionsstrategie ermöglicht noch geringere Nachweisgrenzen, da die Chemilumineszenz nicht nur ein schnelles und einfaches Nachweisverfahren ist, sondern auch zu den hintergrundfreien Techniken gehört.

Neuartige Label für Lateral-Flow-Streifen begleiten mich auch aktuell in meiner Forschung, die ich mit großer Freude seit Dezember 2021 als Doktorand in der Gruppe von Antje Baeumner vorantreibe.

Florian Blaser

### Catharina Erbacher

Universität Münster  
Master

■ Liebe Mitglieder der Fachgruppe Analytische Chemie,

zuerst bedanke ich mich herzlich für die Auszeichnung als Jahrgangsbeste 2020 im Fach Analytische Chemie an der Universität Münster. Hierbei gilt mein Dank besonders Professor Uwe Karst, der mich für diesen Preis vorgeschlagen hat.

Mein Name ist Catharina Erbacher und ich bin 25 Jahre alt. Bereits in der Schule begeisterten mich naturwissenschaftliche Fächer, insbesondere Chemie, weshalb ich den Entschluss fasste, ein Studium in dieser Fachrichtung zu absolvieren. Um erste Einblicke in die chemische Industrie zu gewinnen, machte ich während meiner Schulzeit ein Praktikum bei einem Autolackhersteller und erhielt dort einen ersten Eindruck von der



Arbeit in einem chemischen Labor, was mich in meinem Vorhaben bestärkte. Während meines Bachelorstudiums an der Universität Münster begeisterten mich besonders die Vorlesung und das Praktikum in analytischer Chemie, sodass ich beschloss, meine Bachelorarbeit im Arbeitskreis von Uwe Karst anzufertigen. Hierbei untersuchte ich Addukte zinnorganischer Verbindungen mit einem Modellprotein mittels Speziationsanalytik. Anschließend vertiefte ich im Masterstudiengang Chemie das Fach Analytische Chemie durch Vorlesungen und Seminare weiter. Außerdem verband ich einen Teil meines Masterstudiums mit einem Auslandsaufenthalt an der Universität Helsinki. Hier beschäftigte ich mich in der Arbeitsgruppe von Risto Kostianen mit der Analytik oxidierter und phosphorylierter Tyrosine mit LC-MS.

Meine Masterarbeit verfasste ich im Anschluss ebenfalls in der Arbeitsgruppe von Uwe Karst. Thema war die Speziationsanalytik bromierter Nucleoside. Die Arbeit entstand in Kooperation mit einer Arbeitsgruppe der Bioanorganischen Chemie, welche ein künstliches bromiertes Nucleosid herstellte, um den Transport von Elektronen entlang des DNA-Doppelstrangs zu beobachten. Elektronenleitende DNA hat eine große Bedeutung für die Materialwissenschaft: Ihre Verwendbarkeit als molekularer Draht wird intensiv erforscht. Mit dem bromierten Nucleosid lässt sich der Elektronentransport entlang der DNA quantitativ überprüfen, da es bei erfolgreichem Transport in einer Radikalreaktion Bromidionen freisetzt. Um zwischen dem intakten bromierten Nucleosid und dem Bromid zu unterscheiden, entwickelte ich eine Trenn- und Quantifizierungsmethode mit ICP-MS in Kombination mit einer automatisierten Ionenaustauschchromatographie. Hierbei ermöglicht die Automatisierung eine zeiteffiziente Quantifizierung durch eine externe Kalibration aus einer einzelnen Stammlösung. Da die Trennung der zwei Bromspezies weniger

als 90 Sekunden benötigt, eignet sich die Methode, um eine hohe Zahl an DNA-Proben zu screenen. Auch besitzt sie im Vergleich zu literaturbekannten Methoden eine um ungefähr eine Dekade bessere Nachweisgrenze.

Nachdem mir die Forschung während meiner Masterarbeit viel Spaß bereitete, setzte ich auch meine Promotion in der analytischen Chemie fort, um mein fachliches Wissen und meine praktischen Fähigkeiten zu vertiefen. Seit November 2020 bin ich Doktorandin in der Arbeitsgruppe Karst und beschäftige mich mit der Analytik von Protein-Metall-Interaktionen. Hierfür verwende ich eine komplementäre Analytik aus LC-UV, LC-ICP-MS, LC-ESI-MS, ESI-TIMS-MS und MALDI-TIMS-MS. Während der Promotion genieße ich auch die Möglichkeit, auf Konferenzen Forschungsergebnisse zu präsentieren, durch wissenschaftlichen Austausch mein Wissen zu erweitern und Kontakte zu knüpfen.

*Catharina Erbacher*

## Sandra Friedrich

*Universität Regensburg  
Bachelor*

■ Liebe Mitglieder der FG Analytische Chemie,

ich bedanke mich an dieser Stelle sehr herzlich bei der Fachgruppe für die Auszeichnung als Jahrgangsbeste im Fach Analytische Chemie 2021. Ein besonderer Dank geht an Professor Joachim Wegener, der mich für den Preis vorgeschlagen hat. Ich fühle mich sehr geehrt, diesen Preis erhalten zu haben.

Mein Name ist Sandra Friedrich, ich bin 23 Jahre alt und komme aus einem kleinen Ort im Allgäu. Meine Begeisterung für Chemie entdeckte ich schon auf dem Gymnasium, wo ich mich für eine naturwissenschaftliche Richtung entschied. Nebenbei arbeitete ich in den Ferien in einer Galvanik im Labor und lernte so die ersten Grundlagen analytischer Chemie kennen. Nach meinem Abitur 2017 wollte ich dem Vorbild meiner Lehrer:innen folgen und begann, an der TU München Gymnasiallehramt für Mathematik



und Chemie zu studieren. Schnell merkte ich, dass mein Interesse nahezu ausschließlich den Chemievorlesungen galt. Nach drei Semestern in München fiel daher die Entscheidung, an die Uni Regensburg und in den Studiengang Chemie zu wechseln. Rückblickend war das die wohl beste Entscheidung, die ich treffen konnte.

In Regensburg erkannte ich bald, dass mich die (Bio-)Analytik am meisten faszinierte und entschied mich daher für eine Bachelorarbeit bei Joachim Wegener. Mit einer pH-sensitiven Folie der Firma PreSens testete ich Kulturmedien mit verschiedenen Folienbeschichtungen daraufhin, wie sie den gemessenen pH-Wert beeinflussen. Die Bestimmung des pH-Werts basierte auf einer ratiometrischen Messung der Fluoreszenzintensitäten eines pH-sensitiven und eines pH-unabhängigen Fluorophors, welche in der Folie enthalten sind. Die Arbeit mit Zellen und die unglaublichen Möglichkeiten, die sich dabei bieten, fesselten mich, so dass ich seit Ende meiner Bachelorarbeit während des Masterstudiums bei Joachim Wegener als wissenschaftliche Hilfskraft an der Optimierung eines Migrationsassays arbeite.

Im Masterstudium entschied ich mich für eine Kombination aus Bioanalytik, Biochemie und physikalischer Chemie. In einem Forschungspraktikum bei Professorin Antje Baeumner untersuchte ich einen Fluorophor daraufhin, ob er in liposombasierten Complement Assays verwendbar ist: Ich untersuchte sein Emissionsverhalten in verschiedenen Konzentrationen enkapsuliert in Liposomen und in Kombination mit weiteren Fluorophoren. Dieses Praktikum sowie das Forschungsprojekt „Sensors Arrays Screening“, bei dem ich mit einer Partnerin an einem mikrofluidischen Sensor arbeitete, um Nitrit in Wasser zu bestimmen, ermöglichten mir einen detaillierteren Einblick in die Biosensorik und bestätigten mich in meiner Entscheidung, in der Bioanalytik auch meine Masterarbeit zu schreiben. Ich freue mich schon, wenn es im neuen Jahr losgeht, und bin gespannt, welche interessanten Projekte in Zukunft noch auf mich zukommen werden.

*Sandra Friedrich*

## Annika Gruhlke

*Universität Duisburg-Essen  
Bachelor*

■ Liebe Mitglieder der FG Analytische Chemie,

herzlichen Dank für die Verleihung des Studienpreises 2021 Ihrer Fachgruppe an mich! Ich danke auch Professor Torsten C. Schmidt, der mich für diesen Preis vorschlug, und Professor Oliver J. Schmitz, der für die Analytikvorlesungen verantwortlich war und diese interessant und informativ gestaltete.

Mein Name ist Annika Gruhlke und ich bin 23 Jahre alt. Im letzten Jahr schloss ich mein Bachelorstudium im Fach Water Science ab. Meine Bachelorarbeit schrieb ich zum Thema „Hydrologische Charakterisierung von injizierbaren Nanopartikeln zur Ausbildung von dreidimensionalen, elektrisch leitfähigen Netzwerken in gesättigten Sedimenten“ bei Professor Rainer Meckenstock an der Universität Duisburg-Essen. Ziel der Arbeit war es, die Dispergierbarkeit und Injektionsfähigkeit von kohlenstoffbasierten Nanopartikeln in mit Wasser gesättigten Sedimenten zu untersuchen, um die Nanopartikel dazu zu benutzen, unterirdische Kontaminationen zu entfernen.

Bereits während meiner Schulzeit interessierte ich mich aufgrund der spannenden Fragestellungen und vielfältigen Anwendungsgebiete für die naturwissenschaftlichen Fächer, sodass ich auch ein Studium in diesem Bereich anstrebte. Aufgrund der interdisziplinären Anforderungen in der Chemie, Mikrobiologie und Analytik entschied ich mich für den Studiengang Water Science. Dazu veranlassten mich auch die stetig wachsenden Herausforderungen in der Wasserversorgung und -hygiene. Das Studium vermittelte sowohl theoretische Inhalte als auch, durch Praktika, zahlreiche praktische Fähigkeiten und Erfahrungen. Die Praktika ermöglichten mir einen Einblick in die Arbeitsweisen und Fragestellungen der Mikrobiologie, Biochemie so-



wie der organischen, physikalischen und analytischen Chemie.

Insbesondere die Vielfältigkeit der analytischen Methoden und die Möglichkeit, an verschiedenen komplexen Fragestellungen zu arbeiten, begeisterten mich für die analytische Chemie. Auch faszinierte mich die Möglichkeit, komplexe Umweltproben zu analysieren und damit Einblicke in die beprobte Umgebung zu gewinnen. Daher entschied ich mich auch dazu, während meines Masterstudiums, das ich voraussichtlich im nächsten Jahr abschließen werde, mein Wissen im Fachbereich Analytik zu vertiefen, unter anderem in der Isotopenanalytik und der Massenspektrometrie. Im nächsten Jahr plane ich Praktika in der analytischen Chemie, um weitere Aspekte der Analytik und Optionen für meine berufliche Zukunft kennenzulernen. Zudem möchte ich im nächsten Jahr meine Masterarbeit zu einer analytischen Frage anfertigen.

*Herzliche Grüße,  
Annika Gruhlke*

## Alicia Hartmann

*Hochschule Fresenius  
Bachelor*

■ Liebe Mitglieder der FG Analytische Chemie,

für die Verleihung des Studienpreises 2021 möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bei der Fachgruppe bedanken. Mein Dank gilt auch Professor Thomas P. Knepper, der mich für diese Auszeichnung vorgeschlagen hat.

Mein Name ist Alicia Hartmann und ich bin 23 Jahre alt. Direkt nach meinem Abitur im Jahr 2017 begann ich an der Hochschule Fresenius in Idstein mein Bachelorstudium der angewandten Chemie. Im Rahmen dessen absolvierte ich ein berufspraktisches Semester in der Environmental & Forensic Chemistry Group am King's College in London, bei dem ich erstmals über einen längeren Zeitraum praktische Erfahrung in der analytischen Chemie sammelte. Dort



untersuchte ich Fluss- und Abwasser auf unterschiedlichste Schadstoffe. In diesem Praktikum habe ich mein Interesse für die Analytik organischer Spurenstoffe entdeckt. Mich faszinierte, wie man mit modernen und hochkomplexen Analysemethoden geringste Mengen eines Stoffes nachweisen kann, um daraus Rückschlüsse auf dessen Vorkommen und Verbleib in der Umwelt zu schließen.

Anschließend weitete ich meine Fähigkeiten in der Analytik zunächst in meinem weiteren Studium theoretisch aus und vertiefte sie dann während meiner Bachelorarbeit in der Arbeitsgruppe von Thomas Knepper. In meiner Bachelorarbeit „Optimization of multi-layer solid phase extraction protocols for the analysis of persistent, mobile and toxic chemicals in aqueous matrices“ beschäftigte ich mich mit so genannten PMT-Chemikalien, die in den vergangenen Jahren immer mehr in den Fokus der Forschung gerückt sind. Von ihnen geht aufgrund ihrer intrinsischen Stoffeigenschaften ein erhöhtes Risiko der Trinkwasserkontamination aus. Gleichzeitig sind sie, gerade wegen dieser Eigenschaften, analytisch schwer zu erfassen. Der Versuch, diese analytische Lücke durch meine Thesis zu schließen, hat mir sehr zugesagt und mich weiter bestärkt, in der Analytik, insbesondere der Umweltanalytik, zu forschen.

Jetzt, ein Jahr nach Abschluss meiner Bachelorarbeit, kann ich sagen, dass ich dieses Vorhaben auch in die Tat umgesetzt habe. Nach dem Bachelor wählte ich einen Master mit analytischem Schwerpunkt, den ich im Sommer 2022 erfolgreich abschloss – erneut mit einer Thesis in der Umweltanalytik. Fast nahtlos daran gliederte sich der Beginn meiner Promotion, in der ich die nächsten Jahre zu PMT-Chemikalien weiter forschen werde. Das Forschungsthema fasziniert mich enorm, da es durch den Fokus auf potenziell trinkwassergängige Substanzen für die Gesellschaft relevant und somit sehr aktuell ist. Ich hoffe, in den nächsten Jahren dazu beitragen zu können, die noch offenen Wissenslücken sukzessive zu schließen.

*Alicia Hartmann*

## Teresa Siegert

*Universität Regensburg  
Master*

■ Liebe Mitglieder der FG Analytische Chemie,

ich habe mich sehr über die Verleihung des Studienpreises an mich gefreut und bedanke mich an dieser Stelle recht herzlich dafür. Mein Dank gilt auch Professor Frank-Michael Matysik, der mich für den Preis vorgeschlagen hat. Ich bin Absolventin des Masterstudiengangs Chemie der Universität Regensburg und möchte mich im Folgenden kurz vorzustellen.

Bereits in der Schule galt mein größtes Interesse den naturwissenschaftlichen Fächern, und so wählte ich nach meinem Abitur 2014 den Bachelorstudiengang Chemie an der Universität Regensburg. Dort gewann ich einen breiten Einblick in die verschiedenen Bereiche der Chemie, und mein Interesse für die analytische, aber auch für die physikalische Chemie wurde geweckt. Meine Bachelorarbeit fertigte ich am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie bei Professor Werner Kunz an. Mein Masterstudium setzte ich an der Universität Regensburg weiter fort und legte meinen Schwerpunkt dann endgültig auf die analytische Chemie.

Nach einem sehr abwechslungsreichen und interessanten Auslandssemester an der Universität Turku in Finnland festigte sich mein Wunsch, meine Masterarbeit in der Radioanalytik anzufertigen. Hierfür hatte ich im Zentralen Radionuklidlaboratorium der Universität unter der Leitung von Robert Schupfner die optimale Voraussetzung. In Zusammenarbeit mit Frank-Michael Matysik untersuchte ich in meinem Projekt die Altersbestimmung von Elfenbein mit der Elektronenspinresonanz (EPR) und verglich sie mit den gängigen Methoden der Radionuklidanalytik von  $^{14}\text{C}$  und  $^{90}\text{Sr}$ . Da EPR bislang nur für sehr alte Proben verwendet wurde, war es sehr spannend zu überprüfen, ob die Methode auch für aktuelle Elfenbeinproben anwendbar ist.



Für meine Promotion wollte ich zwar den analytischen Schwerpunkt behalten, aber auch nochmals in neue Gebiete eintauchen. Deshalb wechselte ich an den Lehrstuhl für pharmazeutische Technologie und Biopharmazie der Universität Erlangen-Nürnberg. Hier habe ich in der Freeze-Drying Focus Group unter der Leitung von Henning Gieseler ein spannendes Thema in der Gefriertrocknung gefunden. In meiner Promotion untersuche ich die analytischen Möglichkeiten der Computertomografie für gefriergetrocknete Produkte. So sollen etwa Verunreinigungen in Arzneimitteln frühzeitig erkannt oder schlechtsitzende Verschlüsse identifiziert werden, welche die Sterilität beeinflussen. Dadurch lässt sich die Qualität der Arzneistoffe und die Sicherheit der Patienten gewährleisten. Die größte Schwierigkeit besteht darin, einen Kompromiss zwischen der Messzeit und der Auflösung zu finden sowie die gefundenen Fehler nach ihrer Relevanz einzustufen.

Das Projekt ermöglicht es mir, mein analytisches Vorwissen mit der Pharmazie zu verbinden und viel Neues zu lernen. Mir gefällt es besonders gut, dass ich auch die Methoden der Pharmazie kennenlernen und Ideen austauschen kann, um Probleme von verschiedenen Seiten anzugehen.

*Teresa Siegert*

## Sophie Anja Simon

*Universität Duisburg-Essen  
Master*

■ Liebe Leserinnen und Leser, liebe Mitglieder der Fachgruppe Analytische Chemie,



an dieser Stelle bedanke ich mich herzlich bei der GDCh, im Besonderen bei der Fachgruppe Analytische Chemie, für die Auszeichnung als Jahrgangsbeste 2021. Des Weiteren gilt mein Dank Professor Torsten Schmidt, der mich für den Preis vorgeschlagen hat.

Bereits während der Schulzeit haben mich naturwissenschaftliche Phänomene und Fragestellungen fasziniert. Daher suchte ich nach mei-

nem Abitur im Jahr 2014 einen interdisziplinären, naturwissenschaftlichen Studiengang und fand ihn im Bachelorstudiengang Water Science an der Universität Duisburg-Essen (UDE). Aufgrund der spannenden Kombination von Chemie, analytischer Chemie im Speziellen und (aquatischer) Mikrobiologie begann ich nach meinem Bachelorabschluss im Jahr 2018 auch das konsekutive Masterstudium in Water Science.

Ein Teil des Masterstudium, an den ich mich besonders gerne zurückerinnere, war ein Praktikum bei Henkel in Düsseldorf, in der Abteilung HSA/Corporate Analytics. Dieser Praktikumsplatz wurde mir vermittelt im Rahmen der Frühjahrsschule „Industrielle Analytische Chemie“ im Jahr 2019, ausgerichtet von der Fachgruppe Analytische Chemie. Während des Praktikums arbeitete ich an der Evaluierung der amperometrischen Detektionsmethode in der Ionenchromatographie für anorganische Analyten in unternehmensrelevanten Matrices mit. Diese ersten Einblicke in die Arbeit in einer großen F&E-Abteilung waren sehr wertvoll für mich: Sie bestätigten mich darin, dass die erlernten Methoden und das erlangte Fachwissen aus dem Studium direkt in der Industrie angewendet werden konnten. Diese positiven Erfahrungen gaben mir Rückenwind für den erfolgreichen Endspurt im Studium.

Meine Masterarbeit verfasste ich am Lehrstuhl für Umweltmikrobiologie und Biotechnologie (UDE) in der Arbeitsgruppe von Professor Alexander Probst. Ziel meiner Masterarbeit war es, einen Workflow zu etablieren, der basierend auf DNA-Sequenzierung innerhalb weniger Stunden Einblicke in die mikrobielle Gemeinschaft aus wenigen Mikrolitern aquatischer Proben ermöglicht. Ich freue mich, dass ich an das Projekt meiner Masterarbeit im Rahmen einer Promotion anknüpfen darf. Derzeit befinde ich mich bereits im zweiten Jahr meiner Promotion und bin dankbar für die Möglichkeit, an einem spannenden interdisziplinären Forschungsprojekt mitzuarbeiten.

*Mit herzlichen Grüßen  
Sophie Anja Simon*

## Tagungen & Fortbildungen

### „Meine ersten Tage bei...“

*Seit Januar 2022, online*

■ „Wie beginnt man seinen Job bei einem Gerätehersteller?“, „Wie startet man in das Berufsleben bei einem großen Chemiekonzern?“, „Welche Besonderheiten bringt eine junge, akademische Laufbahn mit sich?“, „Ist eine Anstellung bei einem Startup etwas für mich oder sogar der Schritt in die Selbstständigkeit?“, „Sind die Kalender von Berufstätigen wirklich immer so voll, wie behauptet wird?“

So oder ähnlich lauten die Fragen angehender Absolvent:innen, die sich an der Schwelle zum Berufsleben befinden. Es ist gerade dieser Zeitpunkt im Leben von Junganalytiker:innen, der bedeutsam ist – scheint er doch den weiteren Lebensweg zu zementieren, zumindest aber die nächsten Jahre. In den Reihen unserer Fachgruppe tummeln sich reichlich Mitglieder, die die genannten Fragen mühelos beantworten könnten, aber erst ein detaillierterer Blick kann eine Entscheidung wirklich gut einordnen.

Was der Fachgruppe bisher fehlte, war eine Plattform für den regelmäßigen Austausch von Absolvent:innen und Berufseinsteiger:innen. Mit dem Ziel, diese beiden Gruppen besser miteinander zu vernetzen, haben Ende des Jahres 2021 Claudia Beletes, Maria Viehoff, Michael Arlt, Tom van de Goor und Jens Fangmeyer die Vortragsreihe „Meine ersten Tage bei...“ ins Leben gerufen. In diesem Format stellen Berufseinsteiger:innen die ersten Tage bei ihrem Arbeitgeber aus Industrie oder Hochschule vor. Da wir auf eine virtuelle Veranstaltung setzten, konnten wir mit einem bunt gemischten und geografisch, fachlich und karrieretechnisch sehr diversen Publikum planen.

Den Auftakt machte im Januar 2022 Rebecca Helmer von der BASF:



Am 23. November sprach Mareike Liebertseder über ihre „ersten Tage bei ... Evonik“.

Sie berichtete von ihrer Version des „Flüggewerdens“, sprich ihren ersten Schritten im Berufsleben nach dem Studium. Monatlich folgten weitere Erfahrungsberichte – einer unterschiedlicher als der andere. Es gab Beiträge von jungen Professoren, von Mitarbeitenden bei Geräteherstellern, von Postdoc-Absolventen, zu Firmenausgründungen und einige Vorträge aus der chemisch-pharmazeutischen Industrie. Und doch hatten sie alle eines gemeinsam: die individuelle und persönliche Note der Vortragenden zu eben dieser einen Entscheidung, die es zu treffen gilt, wenn das Berufsleben vor der Tür steht. Ende 2022 werden es insgesamt zwölf verschiedene Einblicke gewesen sein, die die individuelle Entscheidungsfindung der kommenden Absolvent:innen erleichtern sollen.

Einmal im Monat, immer mittwochs, versammelten sich meist zwischen 20 und 50 Interessenten, um den spannenden Schilderungen der Vortragenden zu lauschen und um im Anschluss miteinander ins Gespräch zu kommen. Hier lassen sich Fragen zum Bewerbungsprozess stellen, zum Arbeitsalltag sowie zu den größten Hürden bei Stellenbeginn. Und mit jedem weiteren Vortrag wurde deutlich: Hier entsteht eine wichtige und offene Austauschplattform mit einem treuen und bunt gemischten Publikum. Nicht nur Absolvent:innen fanden sich im Kreise der Teilnehmenden, sondern auch erfahrenere Analytiker:innen, die ihr Netzwerk erweitern wollen, um auch die Interessen

und Ansprüche der jüngeren Generation am Berufsleben nicht aus den Augen zu verlieren. Denn eines ist klar: So vielfältig die Berufseinstiegsmöglichkeiten auch sind, ebenso individuell und vielfältig sind die Vorstellungen und Anforderungen unserer Junganalytiker:innen an den Arbeitsmarkt.

Dem Organisatorenteam war von Beginn an ein vielfältiges Vortragsangebot sehr wichtig; bei den ersten Vortragenden achteten sie daher darauf, sämtliche Berufseinstiegsmöglichkeiten abzudecken. Sie holten Feedback ein, um auch langfristig die Veranstaltungsreihe für das Publikum interessant zu machen. Die bislang erhaltenen Rückmeldungen geben ordentlich Rückenwind: Offensichtlich lagen wir mit der Idee der Vortragsreihe genau richtig und setzten auch für die ersten Vorträge die richtigen Impulse. Es wird also weitergehen. Die Vortragsreihe „Meine ersten Tage bei...“ hat sich in den Augen von Organisatorenteam und Teilnehmenden als fester Bestandteil des Veranstaltungskalenders der Fachgruppe etabliert, und wir freuen uns auf spannende und vielfältige Vorträge auch im Jahr 2023 – vielleicht ja mit dem ein oder anderen neuen Gesicht im Auditorium.

Wir halten Sie/Euch über den FG-Verteiler sowie über unsere LinkedIn-Seite „Fachgruppe Analytische Chemie der GDCh“ auf dem Laufenden!

Jens Fangmeyer  
für das Orgateam der Vortragsreihe  
„Meine ersten Tage bei...“

## 8. EuChemS Chemistry Congress

28.08. – 01.09.2022, Lissabon, Portugal

Nach der Premiere des EuChemS Chemistry Congress (ECC) 2006 im ungarischen Budapest entwickelte sich die Kongressreihe zu einer der größten Veranstaltungen der europäischen Chemiegemeinschaft. Ursprünglich für das Jahr 2020 angesetzt, musste diese zweijährlich stattfindende Konferenz wegen der Corona-Pandemie um zwei Jahre verschoben werden. Gastgeber der diesjährigen Veranstaltung waren die Portugiesische Chemische Gesellschaft und die Portugiesische Elektrochemische Gesellschaft, Veranstaltungsort war das Lisbon Congress Centre, gelegen am Fuße des malerischen Flusses Tejo. In der Nähe befanden sich die fußläufig erreichbaren, international bekannten Weltkulturerbestätten in Belém.

Das diesjährige ECC-Motto war „Chemistry, the Central Science“, und das Logo, inspiriert von der Flagge der europäischen Union, spiegelte wider, wie wichtig die europäische Zusammenarbeit ist. Es trafen sich etwa 1200 Wissenschaftler:innen aus den verschiedensten Disziplinen aus mehr als 25 Ländern.

Am Sonntagabend begann das Programm nach einer Begrüßung durch Floris Rutjes, Präsident von EuChemS; Luisa De Cola, Leiterin des wissenschaftlichen Komitees; Artur Silva, Präsident der Portugiesischen Chemischen Gesellschaft; und IUPAC-Präsident Javier García Martínez. Es wurde deutlich, wie erfreut alle Beteiligten

### Anmerkung des Herausgebers:

Die Reisestipendien der Fachgruppe Analytische Chemie, die es Studierenden der analytischen Chemie erleichtern sollen, Tagungen im In- und Ausland zu besuchen, finanzieren sich aus den Einnahmen aus *Analytical & Bioanalytical Chemistry (ABC)*. Fördern Sie also mit der Einreichung Ihrer Paper bei ABC den wissenschaftlichen Nachwuchs.



darüber waren, dass nach der Pandemiepause endlich wieder eine Konferenz in dieser Größenordnung ausgerichtet werden konnte.

Im Anschluss startete das wissenschaftliche Programm mit Vorträgen der EuChemS-Goldmedaillen-Preisträger:innen aus den Jahren 2020 und 2022. Michele Parrinello, Preisträger 2020, hielt den Vortrag „Ammonia Decomposition on Lithium Imide Surfaces: a new paradigm in heterogeneous catalysis“, und Dame Carol Robinson, Preisträgerin 2022, sprach in „A new phase for structural biology“ über ihre Arbeiten, um die Struktur von Proteinen mit Massenspektrometrie aufzuklären. Nach diesem wissenschaftlichen Auftakt ließen die Teilnehmenden den Abend bei Snacks und Getränken ausklingen.

Die folgenden Tage waren gefüllt mit spannenden Vorträgen zu den wissenschaftlichen Hauptthemen, teilweise parallel in bis zu neun Räumen. Gegliedert waren die Vorträge in die Teilgebiete

- Advances in Synthetic Organic Methodologies
- Metal Containing Compounds and Solids, Properties and Applications
- Chemistry meets Biology
- Colloids and Materials
- Biomaterials and Medicinal Chemistry
- Catalysis
- Spectroscopic and Analytical Tools / Advanced Physical Chemistry

Jeweils morgens und am Nachmittag gab es einen Plenarvortrag im großen Auditorium. In den Mittagspausen wurden Tutorien angeboten, die den Einfluss der Chemie auf so verschiedene Gebiete wie Kunst, Kino und Astronomie diskutierten. Am Montag sprach Daniel Glavin von der NASA in „Masterclass Chemistry in Space“ über Meteoriten und ermöglichte einen Blick in das analytische Labor der NASA. Am Dienstag zeigte Mark Griep in „Put Some Movie Wow! in Your Chemistry Classroom“, wie man aus Filmen sehr viel über Chemie lernen kann, und am Mittwoch wurde in „Masterclass Chemistry in Arts – The perfect medieval hand-writing“ selbst Tinte zusammengemischt und verwendet. Nachmittags gab es

Vorträge zu den übergreifenden Themen „Molecules in Motion“, „Energy, Environment and Sustainability“, und „Imaging“. Besonders herausragend war dabei Nicola Armarolis Vortrag „A complex energy transition – The big picture from a chemical perspective“, der eindringlich dazu aufrief, auf bereits verfügbare Technologien zu setzen, um bis 2050 CO<sub>2</sub>-neutral zu werden. Abends gab es angeregte Diskussionen über die 550 Poster des wissenschaftlichen Nachwuchses. In den Pausen ließen sich Stände von Ausstellern besuchen, beispielsweise von GDCh, EuChemS und RSC.

Am letzten Tag schloss die Konferenz mit weiteren Plenarvorträgen und Preisverleihungen. Victor Mougel, Preisträger des EuChemS Lecture Award 2020, sprach über „Bio-inspired strategies across multiple scales: application to overall CO<sub>2</sub> reduction“, und Silvia Osuna, Preisträgerin des EuChemS Lecture Award 2021 diskutierte die Frage „Can we rationally design efficient enzymes?“ Zum Abschluss vergab die GDCh die August-Wilhelm-von-Hofmann-Denk Münze an John C. Warner und Paul Anastas und würdigte sie als Begründer des Konzepts der Grünen Chemie.

Nach vielen Online-Konferenzen war es sehr bereichernd, eine Konferenz in dieser Größe wieder in Präsenz zu erleben. Ein besonderer Dank gilt allen Organisator:innen des ECC8, allen voran Artur Silva und seinem Team, die diese Konferenz zweimal organisiert hatten – 2020 und 2022. Ich freue mich auf den ECC9 im Juli 2024 im irischen Dublin.

*Monika Conrad  
Universität Tübingen*

## Ankündigung HPLC 2023 in Düsseldorf

*Molekulare Phenomik, Biopharma Challenge und digitale Transformation in der chemischen Analytik im Fokus*

■ Von 18. bis 22. Juni 2023 findet im Kongresszentrum Düsseldorf das „51. International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques“ statt, kurz HPLC 2023.

Die HPLC-Symposiumsreihe ist als die weltweit führende Jahreskonferenz im Bereich der Trenntechniken und Kopplung mit Massenspektrometrie bekannt und insbesondere in Europa mit mehr als 1200 Teilnehmenden sowie einer großen Ausstellung von neuen Geräten, Materialien und anderen innovativen analytischen Produkten sehr erfolgreich.

Das Programm der HPLC deckt alle Aspekte der Trennwissenschaften in flüssigen Phasen und überkritischen Fluiden ab sowie Fortschritte in den Detektionstechnologien, insbesondere massenspektrometrische Detektion und Kopplungstechniken. Grundlagen und Theorie, neue Trennmaterialien, Säulenttechnologien und Innovationen im Bereich der Geräte stehen im Fokus der Tagung. Darüber hinaus werden Anwendungen aus verschiedenen Bereichen der (bio-)pharmazeutischen, chemischen und lebensmittelchemischen Industrie sowie der Umweltanalytik, klinischen Analytik, Bioanalytik – inklusive Qualitätssicherungsaspekte – behandelt. Das Symposium bietet Workshops und Tutorials, Plenarvorträge und Keynote-



### HPLC 2023

51<sup>st</sup> International Symposium  
on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques

June 18 – 22, 2023 in Düsseldorf, Germany

[www.hplc2023-duesseldorf.com](http://www.hplc2023-duesseldorf.com)

Präsentationen von international führenden Wissenschaftler:innen auf ihren Gebieten.

Neue Technologien, innovative Anwendungen und Herausforderungen in den verschiedenen Gebieten der analytischen Chemie werden diskutiert. Schwerpunkte der HPLC 2023 sind u.a.:

- die molekulare Phenomik, d.h. die umfassende Analytik von molekularen Systemen, in chemischer und synthetischer Biologie, personalisierter Medizin und im Gesundheitswesen
- die Komplexität von Biopharmaka, von der umfassenden strukturellen Charakterisierung bis hin zur Analytik von Faltungszuständen und Interaktionen
- neue multidimensionale und multimodale Trenntechnologien und Kopplungstechniken
- miniaturisierte Analysenformate („droplet arrays“ für Hochdurchsatzanalytik und innovative photolithographisch hergestellte Säulenformate)

Die Diskussion chromatographischer Prinzipien und neuer Materialien nimmt breiten Raum ein. Die HPLC 2023 wird sich auch mit Herausforderungen in der chemischen Industrie

beschäftigen. Neben dedizierten Sessions zur chemischen Analytik wird auch die digitale Transformation und Automatisierung im analytischen Labor der chemischen Industrie ein Thema sein.

Neben den Vorträgen von eingeladenen Sprechenden wird der Großteil des Programms aus eingereichten Abstracts zusammengestellt. Hierzu möchten wir Sie aufrufen, bis zum 16. Januar 2023 Ihre Beiträge via Webseite einzureichen. Wir wollen auf der HPLC 2023 auch verstärkt die Arbeiten und analytischen Herausforderungen sowie Trends der chemischen und pharmazeutischen Industrie beleuchten und würden uns daher über zahlreiche Abstract-Einreichungen aus der Industrie freuen.

Die HPLC 2023 bietet auch ein breites Ausbildungsprogramm für den wissenschaftlichen Nachwuchs in Form von Short Courses und Tutorials. Das Programm reicht von Strategien zur Methodenentwicklung, mehrdimensionaler Chromatographie, SFC, massenspektrometrischer Instrumentierung, MS-Kopplungstechniken, Ionenmobilitätsspektrometrie bis hin zu Datenprozessierung und Anwendungen in Metabolomics, Lipidomics, Biopharma und chiralen Trennungen. (Miniaturisierte) Probenvorbereitung und 3D-Printing sind weitere Themen.

2023 wird das HPLC-Symposium zum vierten Mal – nach Baden-Baden (1983), Hamburg (1993) und Dresden (2009) – in Deutschland abgehalten. Düsseldorf als ein Hotspot der Moderne und rheinischen Tradition im Zentrum einer der am dichtesten besiedelten Regionen Deutschlands wurde als Gastgeberstadt ausgewählt und bietet einen attraktiven Rahmen. Die Veranstaltung wird ausgerichtet von der GDCh und dem AK Separation Science. Die Organisatoren Michael Lämmerhofer (Universität Tübingen) und Oliver J. Schmitz (Universität Duisburg-Essen) freuen sich auf eine rege Teilnahme.

Key Dates:

- 16. Januar 2023: Deadline Einreichung von Abstracts für Vorträge
- 2. Mai 2023 : Deadline für Poster und reduzierte Registrierung

## Preise & Stipendien

### Ausschreibung

### DAAS-Preis 2022

Der Deutsche Arbeitskreis für Analytische Spektroskopie (DAAS) der GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie verleiht alle zwei Jahre den DAAS-Preis zur Würdigung hervorragender wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiet der analytischen Spektroskopie und insbesondere der Mikro- und Spurenanalyse der Elemente und Elementspezies. Er wird zur Anerkennung und Förderung herausragender junger Wissenschaftler:innen am Ende oder kurz nach ihrer Doktorarbeit verliehen.

Die Auszeichnung ist verbunden mit einer Verleihungsurkunde und einem von der Firma Merck gestifteten Preisgeld in Höhe von 1500 Euro. Die feierliche Verleihung erfolgt im Rahmen der ANAKON 2023, die vom 11. bis 14. April 2023 in Wien stattfindet. Im Anschluss an die Verleihung hat die Preisträgerin / der Preisträger die Gelegenheit, die Forschungsarbeit in einem halbstündigen Vortrag zu präsentieren. Die Kosten für die Tagungsteilnahme trägt der DAAS. Die Entscheidung über die Preisvergabe trifft eine neutrale Jury, die sich aus Teilen des DAAS-Vorstands, externen Berater:innen sowie einem/-r Repräsentanten/-in von Merck zusammensetzt.

Vorschlagsberechtigt sind die Mitglieder des DAAS. Selbstonominierungen sind ausgeschlossen. Alle deutsch- oder englischsprachigen Nominierungen enthalten folgende Unterlagen:

- eine kurze Begründung des Vorschlags (max. 1 Seite) inklusive Name, Anschrift, E-Mail-Adresse und Alter der / des Nominierten
  - die Dissertation selbst (in speziellen Ausnahmefällen kann eine besonders hochkarätige Publikation eingereicht werden)
  - ein fachlicher Lebenslauf
- Einreichungsfrist: **31. Dezember 2022**

Ihren Vorschlag senden Sie bitte per E-Mail in einer PDF-Datei an Dr. Wolfgang Buscher, den stellvertretenden DAAS-Vorsitzenden: [Wolfgang.Buscher@uni-muenster.de](mailto:Wolfgang.Buscher@uni-muenster.de)

## Impressum

Herausgeber:

Vorstand der Fachgruppe Analytische Chemie  
in der Gesellschaft Deutscher Chemiker  
PO-Box 900440, 60444 Frankfurt/Main

[c.kniep@gdch.de](mailto:c.kniep@gdch.de), Telefon: 069 7917– 499  
[www.gdch.de/analytischechemie](http://www.gdch.de/analytischechemie)

Redaktion:

Brigitte Osterath, Am Kalkofen 2, 53347 Alfter  
[mitteilungsblatt@go.gdch.de](mailto:mitteilungsblatt@go.gdch.de) (neu!)

Grafik: Jürgen Bugler

Druck: Seltersdruck & Verlag Lehn GmbH & Co. KG

Bezugspreis im Mitgliedsbeitrag enthalten

Erscheinungsweise: 4 x jährlich  
ISSN 0939–0065

**Redaktionsschluss Heft 01/2023: 31.01.2023**

Beiträge bitte an die Redaktion

## Raman-Innovationspreis für Sebastian Schlücker

■ Alle zwei Jahre findet die Internationale Konferenz zur Raman-Spektroskopie (ICORS) statt. Nach 2018 in Südkorea und dem pandemiebedingten Ausfall 2020 hatten für 2022 die beiden Organisatoren von der University of California at Irvine das Konferenztagestzentrum im sonnigen Long Beach in Kalifornien als Veranstaltungsort ausgesucht.

Drei prestigeträchtige Raman-Preise wurden vergeben, darunter „The Raman Award for the Most Innovative Technological Development“. Diese Auszeichnung ging an Sebastian Schlücker aus der Chemie der Universität Duisburg-Essen am Campus Essen: Er hat ein kompaktes und schnelles Raman-Auslesegerät entwickelt, zur hochempfindlichen Vor-Ort-Diagnostik mit Nanotechnologie und Laserlicht (SERS, surface-enhanced Raman scattering). Mit den in der Arbeitsgruppe von Schlücker entwickelten Reagenzien (SERS Nanotags) und diesem Auslesegerät (SERS Reader) könnten in Zukunft Schnelltests, welche Goldnanopartikel



Die Preisträger der International Raman Awards, vergeben auf der Internationalen Konferenz für Raman-Spektroskopie (ICORS 2022) in Long Beach, USA. Darunter Sebastian Schlücker (l.v.l.). (Foto: T. Scopigno)

wegen ihrer roten Farbe einsetzen, um Größenordnungen empfindlicher werden. Dadurch ließen sich in Zukunft Infektionen und Krankheiten deutlich frühzeitiger zeit- und kostensparend vor Ort erkennen, da die Proben nicht zu einem Labor geschickt werden müssen.

Auch ein Posterpreis ging in die Essener Chemie: Helene Giesler,

Doktorandin und Stipendiatin des Fonds der chemischen Industrie in der Arbeitsgruppe Schlücker, präsentierte Arbeiten, die im Rahmen des SFB 1093 in Kooperation mit der Gruppe von Barbara Saccà stattfanden.

Quelle: Universität Duisburg-Essen

---

## Personalia

---

### Geburtstage

Wir gratulieren unseren Mitgliedern, die im ersten Quartal 2023 einen runden Geburtstag feiern und wünschen alles Gute:

#### Zum 60. Geburtstag

Manfred Goldberg, Herrenberg  
Gernot Friedbacher, Wien, Österreich  
Margit Geißler, Rheinbach  
Frank Froehlich, Jena  
Uwe-Heiko Bunz, Heidelberg  
Beate-Maria Gerchel, Köln  
Karen Aulrich, Westerau  
Klaus Albert Bucholski, Gräfelfing  
Andreas Meyer, Gerlingen  
Henry Weichert, Göttingen  
Oliver Huschens, Groß-Gerau

#### Zum 65. Geburtstag

Isabella Moser, Freiburg  
Uwe Spohn, Halle  
Ortrun Janson-Mundel, Essen  
Heimo Jahn, Freiberg  
Arndt Müller, Dreieich  
Heinz-Dieter Trippe, Düsseldorf  
Franz-Josef Placke, Monheim  
Bernd Rudolph, Jena

#### Zum 70. Geburtstag

Heinz-Jürgen Brauch, Karlsruhe  
Burkhard Brandt, Paderborn  
Klaus-Helmar Rahn, Karlsruhe  
Helmut Feuerbacher, Tübingen  
Elske Schopenhauer, Bitterfeld  
Harald Müller, Wiesbaden

#### Zum 75. Geburtstag

Hermann Heusler, Stutensee  
Wolf Dieter Lehmann, Heidelberg  
Hanjo Puke, Obrigheim  
Michael Przybylski, Rüsselsheim

#### Zum 80. Geburtstag

Geofred Kröning, Stralsund  
Peter Fischer, Stuttgart  
Werner Winter, Aachen  
Hans-Georg Bartel, Berlin

#### Zum 85. Geburtstag

Freya Sauter, Rellingen  
Alfred Golloch, Aachen  
Horst Bruchertseifer, Villigen, Schweiz  
Anton Janßen, Steinfurt

#### Zum 90. Geburtstag

Bruno Kolb, Owingen  
Viliam Krivan, Ulm  
Benno Wischgoll, Düsseldorf

#### Zum 95. Geburtstag

Walter Huber, Ludwigshafen  
Horst Dally, Berlin

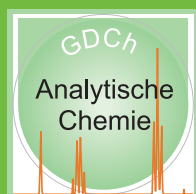
Aus datenschutzrechtlichen Gründen weisen wir Sie darauf hin, dass Sie sich beim GDCh-Mitgliederservice unter [ms@gdch.de](mailto:ms@gdch.de) melden können, wenn Sie nicht wünschen, dass Ihr Name im Rahmen der Geburtstagsliste veröffentlicht wird.



GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

# Fachgruppe Analytische Chemie

Die Stimme der analytischen Chemie



Die GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie hat 2400 Mitglieder und ist seit ihrer Gründung im Jahr 1951 die Vertretung der analytischen Chemie in Deutschland. Sie vernetzt Hochschulen, Ausbildungseinrichtungen, Behörden, Industrie, Gerätehersteller und selbstständige Laboratorien sowie Medien. Sie gibt der

analytischen Chemie in Wissenschaft, Wirtschaft, Politik und Öffentlichkeit eine starke Stimme und fördert die Ausbildung in analytischer Chemie. Intensive sachbezogene Arbeit wird in den neun Arbeitskreisen und im Industrieforum Analytik geleistet.

## AUSTAUSCH & INFORMATION

- **Mitteilungsblatt.** Die vier Ausgaben pro Jahr werden in gedruckter Form an alle Mitglieder versandt; die elektronische Form ist über die Webseite zugänglich. Ein Sonderheft pro Jahr behandelt gesellschaftlich relevante Themen wie Analytik um Corona (2020) und Umweltanalytik (2021).
- **LinkedIn-Gruppe.** Analytik-News, Veranstaltungsankündigungen und vieles mehr.
- **Analytical & Bioanalytical Chemistry (ABC).** Besondere Unterstützung und Einsatz für den Erfolg der Zeitschrift, an dem die Fachgruppe finanziell beteiligt ist. Mitglieder haben kostenlosen Zugang zur Online-Version.

## PREISE & EHRUNGEN

- **Studienpreise** (jahrgangsbeste BSc- und MSc-Arbeiten)
- **Fachgruppenpreis** (wissenschaftlicher Nachwuchs)
- **Fresenius Lectureship** (renommierte Hochschullehrer:innen)
- **Clemens-Winkler-Medaille** (Lebenswerk)
- **Fresenius-Preis** (GDCh-Preis; besondere Verdienste um die analytische Chemie; die Fachgruppe ist in der Auswahlkommission vertreten)
- **Preise der Arbeitskreise**

## STIPENDIENPROGRAMM & MEHR

- **Allgemeine Tagungsstipendien**
- **Publikationsstipendium ABC**
- **Spezialstipendien**
- **Exkursionen**

### GDCh-Geschäftsstelle

Dr. Carina S. Kniep

Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.

Varrentrappstraße 40-42

60486 Frankfurt am Main

Telefon: +49 (0)69 7917-499

E-Mail: [c.kniep@gdch.de](mailto:c.kniep@gdch.de)



## TAGUNGEN & VERANSTALTUNGEN

- **ANAKON.** Die zentrale wissenschaftliche Tagung der Fachgruppe, ausgerichtet alle zwei Jahre gemeinsam mit den österreichischen und schweizerischen Partnergesellschaften.
- **analytica conference.** Mitorganisation der in geraden Jahren im Rahmen der Messe analytica stattfindenden Fachkonferenz.
- **Junganalytiker:innen-Treffen.** Jährliche Vernetzungstreffen.
- **Frühjahrsschule Industrielle Analytische Chemie.** Blockveranstaltung für MSc-Studierende, veranstaltet durch das Industrieforum Analytik gemeinsam mit Hochschulen.
- **Doktorandenseminare.** In der Regel vier Seminare pro Jahr, ausgerichtet durch die Arbeitskreise
  - DAAS
  - Elektrochemische Analysenmethoden
  - Prozessanalytik, Chemometrik & Qualitätssicherung, Chemo- & Biosensoren
  - Separation Science

## KOOPERATIONEN

- Benachbarte GDCh-Fachgruppen
- Nationale chemische Gesellschaften in Europa
- Division of Analytical Chemistry (DAC) der European Chemical Society (EuChemS)

## MITGLIEDSCHAFT

- Die Mitgliedschaft in der Fachgruppe setzt eine gültige GDCh-Mitgliedschaft voraus.
- Der Jahresbeitrag für die Mitgliedschaft in der Fachgruppe beträgt für GDCh-Mitglieder 15 Euro. **Die Mitgliedschaft für Studierende (bis Abschluss der Promotion) ist kostenlos!**
- Alle Fachgruppen-Mitglieder sind herzlich eingeladen zur Mitarbeit in den Arbeitskreisen. **Die Mitgliedschaft ist kostenlos.**
- Informationen zur Mitgliedschaft und Online-Formulare: [www.gdch.de/mitgliedschaft](http://www.gdch.de/mitgliedschaft)

## VORSTAND DER FACHGRUPPE

**Prof. Dr. Carolin Huhn** (Vorsitz), Eberhard Karls Universität Tübingen

**Dr. Michael Arlt** (stellv. Vorsitz), Merck KGaA, Darmstadt

**Dr. Martin Wende** (stellv. Vorsitz), BASF SE, Ludwigshafen

**Dr. Jens Fangmeyer**, Currenta GmbH & Co. OHG, Leverkusen

**Prof. Dr. Uwe Karst**, Westfälische Wilhelms-Universität Münster

**Dr. Björn Meermann**, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

**Prof. Dr. Tom van de Goor**, Agilent Technologies, Waldbronn/Philipps-Universität Marburg

**Dr. Maria Viehoff**, Merck KGaA, Darmstadt

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