



DEBRECENI EGYETEM

GC-MS ÉS HPLC-MS ALKALMAZÁSA ÉLELMISZER- SZENNYEZŐK MEGHATÁROZÁSÁRA

Prof. Dr. Csapó János
egyetemi tanár

TÁMOP-4.1.1.C-12/1/KONV-2012-0014
Élelmiszerbiztonság és gasztronómia vonatkozású
egyetemi együttműködés, DE-SZTE-EKF-NYME

SZÉCHENYI 2020



MAGYARORSZÁG
KORMÁNYA

Európai Unió
Európai Szociális
Alap



BEFEKTETÉS A JÖVŐBE

A kromatográfiás módszerek csoportosítása

A kromatográfiás módszerek csoportosíthatók az **elválasztási mechanizmus, az álló fázis alakja és a fázisok halmazállapota szerint.**

Az elválasztás mechanizmusa alapján:

Az elegy komponensei milyen erő hatására kötődnek fokozatosan az álló fázishoz:

- adszorpciós erők,
- megoszlás,
- ionok kicserélődési képessége,
- molekulaszűrőn való áthatolóképesség,
- biokémiai affinitás.

Többféle erőhatás is jelentkezhet egyszerre:



- adszorpció mellett ioncsere,
- gél-szűrés mellett adszorpció.

Az álló fázis alakja alapján:

háromdimenziós oszlopkromatográfia,
kétdimenziós (réteg- és papír-) kromatográfia.

A fázisok halmazállapota szerint:

gáz–szilárd (angol rövidítése GSC),
folyadék–szilárd (LSC),
gáz–folyadék (GLC),
folyadék–folyadék (LLC).



A folyadékkromatográfia és a gázkromatográfia célja: hasonló kémiai szerkezetű vegyületek térbeli elválasztása és mennyiségi, valamint minőségi jellemzése a retenciós idő és a csúcsterület (magasság) – koncentráció összefüggés alapján.

Modern gázkromatográfia: 1970-től. Hatékony töltetek, kapilláris oszlopok, érzékeny detektorok.

Modern folyadékkromatográfia: 1970-től. Hatékony oszlopok, nagynyomású pumpák fejlesztése, átfolyó cellás detektorok.

Mindkét kromatográfias eljárás esetében 1980-tól: **tömegspektrométer alkalmazása.**



Folyadékkromatográfiás eljárások

Normál fázisú folyadékkromatográfia	(Normal-phase) NP-HPLC
Fordított fázisú folyadékkromatográfia	(Reverse-phase) RP-HPLC
Fordított fázisú ionpár kromatográfia	(Reverse-phase ionpair) RP-IP-HPLC
Ioncserés folyadékkromatográfia	(Ion-exchange chrom.) IEC
Méretkizárásos folyadékkromatográfia	(Size exclusion chrom.) SEC
Királis folyadékkromatográfia	(Chiral chromatography) CC
Affinitás folyadékkromatográfia	(Affinity chromatography) AC



A vizsgálandó komponens és az állófázis között fellépő kölcsönhatások

Ionos (Ioncserés).

Dipólus - Dipólus (Normál fázisú).

Intermolekuláris erők, amelyek poláris molekulák pozitív és negatív dipólus momentumai között alakulnak ki.

Dipólus - Indukált Dipólus (Normál fázisú).

Dipólus momentummal nem rendelkező molekulákban poláris molekulák ideiglenesen dipólus momentumot indukálhatnak az elektronok szimmetrikus elrendeződését megbontva.

Hidrofób (Fordított fázisú).

Sztereospecifikus (Királis).



Normál fázisú folyadékkromatográfia

A folyadékkromatográfiai módszerek egyik osztályozása a polaritás viszony szerinti.

Megállapodás szerint, ha **az álló fázis polárisabb, mint a mozgó fázis** NP-HPLC-ről beszélünk. Apoláris vagy kevésbé poláris vegyületek meghatározására alkalmazzák.

**Állófázisok: Szilikagél (40-50%). Alumínium-oxid (3-10%). Királis állófázis (20-25%).
Módosított szilikagél (pl. NH_2 , CN , NO_2 , diol).**

Poláris (specifikus, de nem ionos) kölcsönhatás a vegyületek és az állófázis poláris csoportjai között (SiOH , $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, Diol), ami retencióhoz vezet.

Különböző adszorpciós affinitású molekulák különböző retencióval jelentkeznek (minél polárisabb egy vegyület, annál nagyobb retenció ideje lesz).

Több poláris funkciós csoportot tartalmazó vegyületek többet tartózkodnak az állófázison.

A helyzeti izomerek elválasztására is lehetőség van.

Fordított fázisú kromatográfia

Megállapodás szerint ha **az álló fázis apolárisabb mint a mozgó fázis** RP-HPLC-ről beszélünk.

A leggyakrabban alkalmazott folyadékkromatográfiai módszer (elválasztások 80%-a).

Állófázisok:

Szilikagél alapú; (80-90%) (pH = 2–8).

Szerves polimer alapú; (5-10%) (pH = 1–14).

Egyéb (szén alapú, zeolit, alumínium-oxid alapú; 2-10%).

Állófázisokkal szemben támasztott követelmények:

Energetikailag homogén.

Homogén, kis eloszlású pórusszerkezet (mikropórus mentes).

Apoláris.

Mechanikai stabilitás (bírnak a 200-300 bar nyomást).



Egy mai, modern nagyhatékonyságú folyadékkromatográf



Gázkromatográfiás eljárások

A mozgó fázis gázhalmazállapotú.

A vizsgálati anyag komponensei két különböző fázis közötti megoszlásán vagy adszorpcióján alapul.

Két fő típus:

Az adszorpciós gázkromatográfia, ahol az álló fázis szilárd (GSC),
megoszlásos gázkromatográfia, ahol az álló fázis folyékony halmazállapotú (GLC).

A szétválasztás elve:

Adszorpció: az adszorbeáló közeg a kolonna szilárd töltetének felülete.

Megoszlás: a szilárd hordozó nehezen illó folyadékokból álló nagy felületű filmjében játszódik le.

A gyakorlatban az **elúciós eljárással** dolgozunk.



A gázkromatográfia elmélete

Az adszorpció, illetve **megoszlási egyensúly dinamikus jellege** következtében különféle gázok molekulái adott hőmérsékleten és adott gázkoncentráció esetén különböző átlagidőtartamig tartózkodnak a szilárd vagy folyékony adszorbens felületén.

A gázmolekulák szerkezetüktől függően különböző időtartam után deszorbeálódnak.

Ha az adszorbenssel töltött kromatográfias oszlopon gázelegyet áramoltatunk át, **a csőből először a leggyengébben adszorbeálódó komponens lép ki**, majd a növekvő erősségű adszorpció sorrendjében a többi komponens.

Az egyes komponenseknek különböző a tartózkodási idejük a kromatográfias oszlopban → különböző idő (retenciós idő) elteltével jelennek meg az oszlop végén.

A **retenciós időt** az oszlop hőmérséklete, az oszlop töltetaktivitása, a készülék méretei, a vivőgáz sebessége befolyásolja.



A gázkromatográf működése

A kromatográfiás oszlopban állandó sebességgel semleges gázáramot, vivőgázt vezetünk.

A vivőgáz áramba mérjük és adagoljuk be a vizsgálandó anyagot gáz- vagy elgőzöltetett folyadékminta alakjában.

A vizsgálandó elegy a vivőgázzal a kolonnába jut.

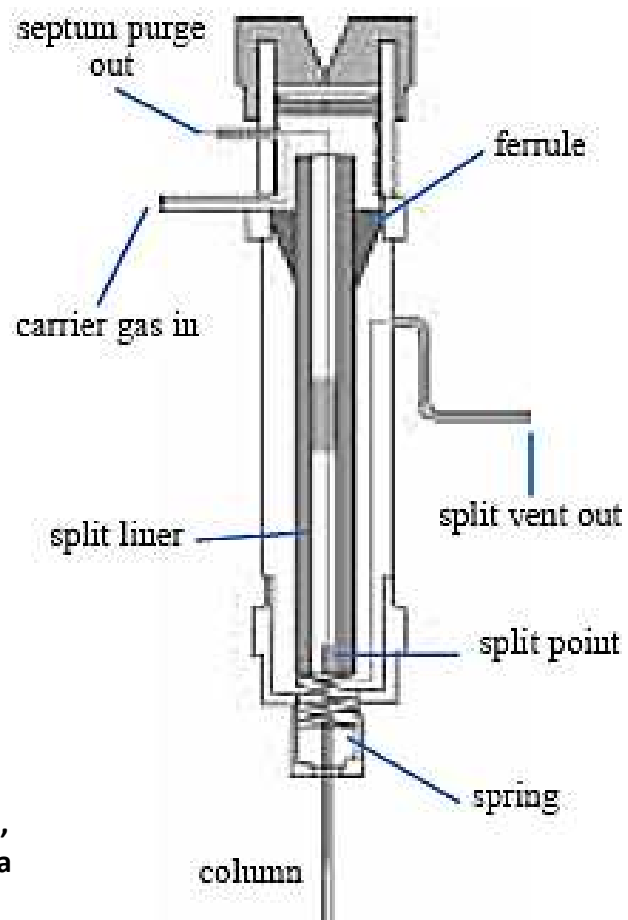
Komponensei a vivőgáz eluáló hatására, kötőképességüktől függően, különböző sebességgel haladnak előre.

Megfelelő töltet és elegendő hosszú oszlop esetén a minta teljesen szétválik, alkotórészei egymás után jelennek meg a vivőgázban.



Split/splitless injektor

Injektáláskor a minta elpárolog a forró injektorban. A felesleget a split szelepen lefúvatjuk, hogy elkerüljük a túlterhelés és a hosszan elnyúló oldószercsúcsot.



GC-MS ÉS HPLC-MS ALKALMAZÁSA ÉLELMISZER-SZENNYEZŐK MEGHATÁROZÁSÁRA

A kolonnából kilépő vivőgázt detektoron vezetjük át, ami az egyes komponensek megjelenésekor az alkotórészek mennyiségével arányos jelet ad.

A detektorban kapott jel regisztráló berendezés segítségével grafikusán ábrázolható.

A szétválasztásra jellemző kromatogramot kapunk.

A gázkromatogramon látható csúcsok helyéből a komponensek minőségi azonosításához kapunk segítséget.

A csúcsmagasság és a haranggörbe alatti terület alapján mennyiségi értékelést végezhetünk.

Mennyiségi meghatározást csak lineáris tartományban lehet végezni.



A gázkromatográf részei:

Vivőgázrendszer.

Mintaadagoló berendezés.

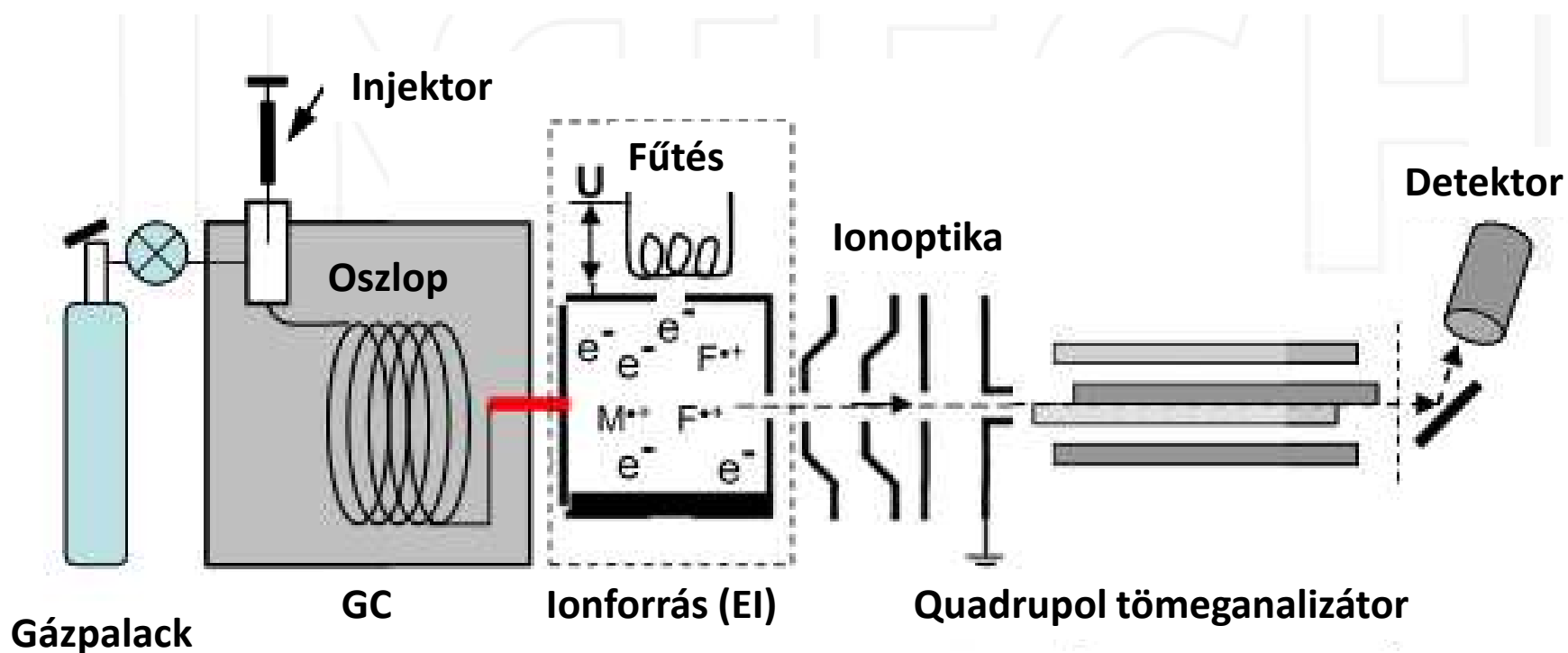
Kromatografáló oszlop (kolonna).

Kromatográfiás érzékelőberendezés (detektor).

Regisztrálóberendezés.



Gázkromatográf elektron ionizációs ionforrással, ionoptikával, quadropol tömeganalizátorral és detektorral



Egy Shimadzu GC 2010 gázkromatográf



TÁMOP-4.1.1.C-12/1/KONV-2012-0014
Élelmiszerbiztonság és gasztronómia vonatkozású
egyetemi együttműködés, DE-SZTE-EKF-NYME



GC-MS ÉS HPLC-MS ALKALMAZÁSA ÉLELMISZER-SZENNYEZŐK MEGHATÁROZÁSÁRA



Egy Shimadzu GCMS-QP 2010 Plus gázkromatográf

TÁMOP-4.1.1.C-12/1/KONV-2012-0014
Élelmiszerbiztonság és gasztronómia vonatkozású
egyetemi együttműködés, DE-SZTE-EKF-NYME

Gázkromatográfiás és folyadékkromatográfiás detektorok általános követelményei

Kimutatási határ (LOD - limit of detection).

3:1 jel/zaj arány tiszta referencia anyaggal.

Mérési alsóhatár (LLOQ - lower limit of quantitation).

Mátrixban validált legkisebb kalibrációs pont.

Mérési felsőhatár (ULOQ - upper limit of quantitation).

Mátrixban validált legnagyobb kalibrációs pont.

Dinamikus tartomány (koncentráció változás jel változást idéz elő).

Lineáris tartomány (egységnyi koncentráció változás-állandó jel változást idéz elő).

Szelektivitás.

Érzékenység.



A detektorral az oszlopot elhagyó eluensben az elválasztott komponensek koncentrációja folyamatosan követhető.

A detektor zaja:

Adódhat a műszer elektronikájából,

a hőmérséklet és a hálózati feszültség ingadozásából,

az áramlássebesség-változásból.

Ismerni kell a detektor-alapvonal eltolódását.



A gázkromatográfiás detektorok feladata a kolonnából kilépő vivőgázáramban megjelenő komponens folytonos, gyors és érzékeny észlelése.

A detektor valamilyen fizikai vagy kémiai tulajdonság megváltozását érzékeli a komponens megjelenésekor.

Villamos jelet ad → regisztrálható és értékelhető.

A négy legfontosabb detektortípus:

hővezetőképesség-mérő detektor,

lángionizációs detektor,

elektronbefogási detektor,

lángfotometriás detektor.



Folyadékkromatográfiás detektorok

Detektor típusok:

A komponensek tulajdonságát észlelik, a vegyület fizikai tulajdonságát detektálják:

UV- látható abszorbancia detektor (UV- VIS).

Fluoreszcenciás detektor (FLD).

Elektrokémiai detektor (ECD).

Radiokémiai detektor (RD).

Tömeg detektorok (MSD).

Nitrogén detektor (NSD).

Előnyök: specifikusság, érzékenység, szelektivitás.

Hátrányok: minden vegyület más (pl. más UV_{max}).



Mozgófázis tulajdonságát észlelik, mozgófázis fizikai tulajdonságában történő változást detektálják.

Törésmutató detektor (RID).

Vezetőképesség detektor (CD).

Fényszórásos detektor (LSD).

Előnyök : nagyon sok komponensre – majdnem univerzális.

Hátrányok: zaj, érzékenység.



Egy jó detektor tulajdonságai:

Lineáris egy széles dinamikus tartományon át (10 ng/ml - 0,1 mg/ml, négy nagyságrend).

Érzékeny (a kalibrációs egyenes meredeksége nagy).

Szelektív (egymáshoz hasonló szerkezetű komponensek meghatározása megvalósítható).

Gyors válaszidő.

Robusztus (komplex minták, élelmiszerek nem változtatják meg érzékenységét).

Üzemeltetése olcsó.



A detektor szelektivitása és/vagy specifikussága (Selectivity / Specificity):

Szelektivitás: a módszer milyen mértékben képes az adott alkotó meghatározására egyéb zavaró alkotók jelenlétében.

Specifikus: az a módszer ami csak egyetlen anyagot detektál (MS fragmentáció).

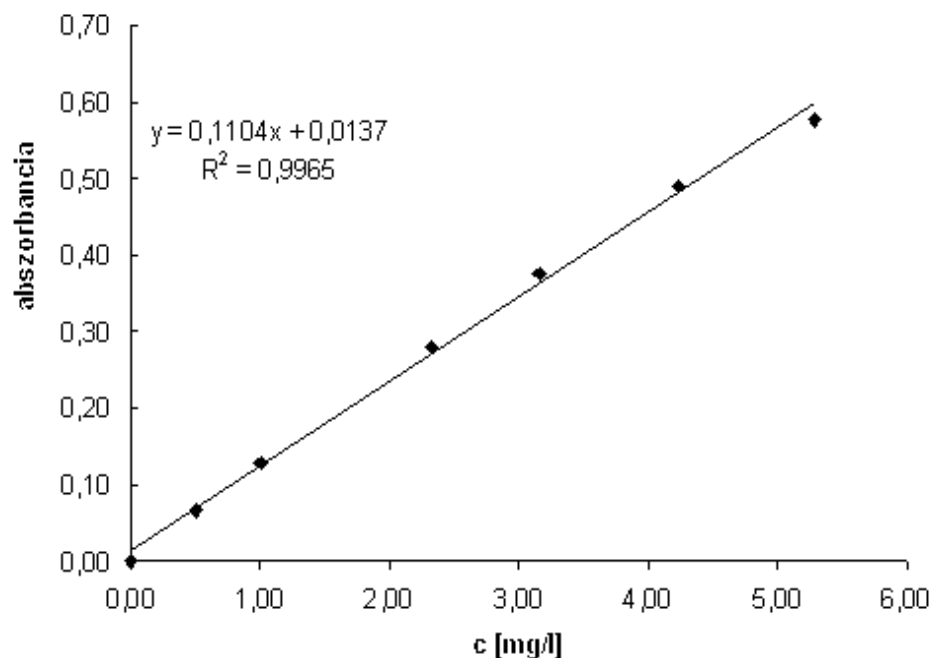
Csoport szelektív módszer az anyagok csoportját mutatja egy közös tulajdonságuk alapján (aminosavak reakciója ninhidrinnel az oszlop utáni származékképzés során, immunreakciók).

Univerzális módszer az anyagok széles spektrumára érzékeny (pl. savasság, lángionizációs detektálás, UV-VIS abszorbancia).



A detektor linearitása (Linearity):

Linearitás: A mérőgörbe a mérési tartományban milyen megbízhatósággal tekinthető egyenesnek. A linearitást a méréstartományba eső koncentrációjú minták elemzésével határozzuk meg, az eredményekből pedig a legkisebb négyzetek módszerével számítjuk ki a regressziós egyenest, mely az analitikai jel és a koncentráció összefüggését mutatja.



A kalibrációs egyenes legkisebb négyzetek alapján történő számításánál **elvárás, hogy az $R^2 > 0,98$ legyen.**

A detektor érzékenysége (Sensitivity):

A mérés érzékenysége (a) az **analitikai mérőgörbe meredeksége**, a mért analitikai jelnek (J) a koncentráció (c) vagy az anyagmennyiség szerinti deriváltja. Az érzékenység, az egységnyi koncentrációváltozásra eső jelváltozás, a

$$a = \Delta J / \Delta c$$

összefüggés alapján számítható.

A detektor pontossága (Accuracy):

A pontosság a **rendszeres hiba kimutatására szolgál**, melyet a hiba egy olyan elemének definiálhatunk, amely ugyanabból a komponensből ismételt mérés során a mérések számától függetlenül kiszámítható módon változik vagy állandó marad, így **független az elvégzett mérések számától**, és azonos mérési körülmények között a mérések számának növelésével nem csökkenthető.



A detektor precizitása (Precision):

A precizitás a **véletlen hiba mérőszáma**, mely rendszerint a befolyásoló mennyiségek előre nem látható változásaiból ered, ami **nem korrigálható**, de a mérések számának növelésével **csökkenthető**.

Értéke általában függ a komponens koncentrációjától, ezért a **koncentrációfüggést is meg kell határozni** és dokumentálni kell.

Mértéke a becsült tapasztalati szórás (standard deviáció, *SD*), vagy a százalékos szórás (relatív standard deviáció, *RSD%*)

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$$

Ahol x_i az egyes mérések értéke, az \bar{x} az n párhuzamos mérés átlaga.



Ismételhetőség és/vagy reprodukálhatóság. (Repeatibility/Reproducibility)

Az ismételhetőség a precizitás azon fajtája, amely **ismételhető körülmények között elvégzett kísérletekre vonatkozik**: azonos minta, azonos módszer, azonos műszer, azonos kezelő, azonos laboratórium, rövid időintervallum a párhuzamos mérések között.

A reprodukálhatóság a precizitás azon fajtája, amely **reprodukálható körülmények között elvégzett kísérletekre vonatkozik**: azonos minta, azonos vagy különböző módszer, különböző műszer, különböző analitikus, különböző laboratórium, hosszabb időintervallum a párhuzamos mérések között.



Stabilitás (Stability)

A stabilitásvizsgálat a mérésre előkészített minta kémiai stabilitásának meghatározását jelenti, melynek segítségével **a mérés időbeni korlátai**, egy olyan intervallum, amely alatt a mérést be kell fejezni, meghatározhatók.

Az eredmények szórása, és az átlagtól való eltérésük változása **nem mutathat egyirányú tendenciát**, amit a méréssorozat közben kontrol mintákkal kell igazolni.

Kimutatási határ (Limit of detection, LOD)

Egy alkotó kimutatási határa (C_k) az a koncentráció, vagy anyagmennyiség, amelyhez tartozó válaszjel (J_k) értéke megegyezik a vakminta közepes válaszjelének (J_{vak}) és a vakminta válaszjeléhez tartozó tapasztalati szórás (SD_{vak}) háromszorosának összegével.

$$J_k = J_{vak} + 3SD_{vak}$$



Meghatározási határ (Limit of quantitation, LOQ)

Egy komponens meghatározási határa (**alsó méréshatár**) az a legkisebb koncentráció, vagy anyagmennyiség, amely még elfogadható pontossággal és precizitással meghatározható.

A meghatározási határ megfelelő standard minta segítségével állapítható meg, ami legtöbbször a mérőgörbe legalsó értékelhető pontja. Értékének a vakminta válaszjeléhez tartozó tapasztalati szórás tízszerese.

$$J_k = J_{vak} + 10SD_{vak}$$

Zavartűrőképesség (Ruggedness)

Zavartűrés az eszközöknek és a környezetnek, valamint a különböző mérési körülményeknek a hatása a módszer teljesítményére. Számértékkel való kifejezésére a relatív szórás, RSD% használatos.



Robosztusság (Robustness)

Meghatározása úgy történik, hogy **szándékosan változtatva a mérési módszer paramétereit** (pH, ionerősség, hőmérséklet) vizsgáljuk azok következményeit, meghatározzuk hatásukat.

Méréstartomány (Range)

A mennyiségi elemzés céljára a módszer méréstartományát **az alkotókat különböző koncentrációban tartalmazó minták elemzésével**, a válaszjel meghatározásával kell megállapítani.

Az **analitikai mérőgörbét** (minimálisan 5 pont + vak) az alkotókat különböző koncentrációban tartalmazó minták elemzési eredményeiből, a legkisebb négyzetek módszerének alkalmazásával, regresszióval számítjuk.



Visszanyerési tényező (Recovery)

A környezeti mérések során rendszerint nem tudjuk a jelenlévő anyagot teljes mennyiségét mérni (extrakciós veszteség, anyag visszamarad a mátrixban), ezért a visszanyerés hatásfokát az adott mátrixra és méréstartományra meg kell mérni.

$$R = \frac{\bar{c}_i}{c_{ref}} \cdot 100\%$$

Ahol R a visszanyerés; \bar{c}_i a mért érték; c_{ref} a várt érték.



A tömegspektrométer alkalmazása a gázkromatográfiában és a nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiában

A tömegspektrométerrel történő analízis során atomokat, molekulákat vagy molekula töredékeket tudunk mérni úgy, hogy a mérendő mintából előállított részecskék fajlagos tömegük (m/z ; tömeg/töltés) alapján elválaszthatók, és mennyiségük pontosan meghatározható.

A módszer széles tömegtartományra alkalmazható, és kis mintaigénye miatt rendkívül érzékeny.

Gázkromatográffal (GC-MS) és nagyhatékonyságú folyadékkromatográffal (HPLC-MS) kapcsolva élelmiszerekben előforduló nyomnyi mennyiségű szennyező anyagok könnyen, gyorsan és pontosan meghatározhatók.



A tömegspektrometria története

1912-ben Thomson összeállítja az első tömegspektrométert.

1919-ben Ashton elvégzi az első pontos atomtömeg meghatározást.

1920-ban Ashton felveszi az első tömegspektrumot.

1956-ban Gohlke és McLafferty összekapcsolja a GC-t az MS-sel.

1957-ben McLafferty és Jennings két tömegspektrométer kapcsol össze.

1973-ban McLafferty folyadékkromatográfhoz kapcsolja az MS-t.

Napjainkban az MS-t a műszeres analitikai kémia sok területén alkalmazzák.



A tömegspektrometria előnyei

Rendkívül érzékeny. Minőségi meghatározásnál a kimutatási határ 10^{-12} – 10^{-16} g.
Mennyiségi meghatározásnál 10^{-12} – 10^{-14} g.

Rendkívül széles tömegtartományban (1 - 10^6 relatív tömeg) alkalmazható.

Jellemző rá a specificitás, a rendkívül kis minta mennyiség (μg , ng), és a jó reprodukálhatóság.

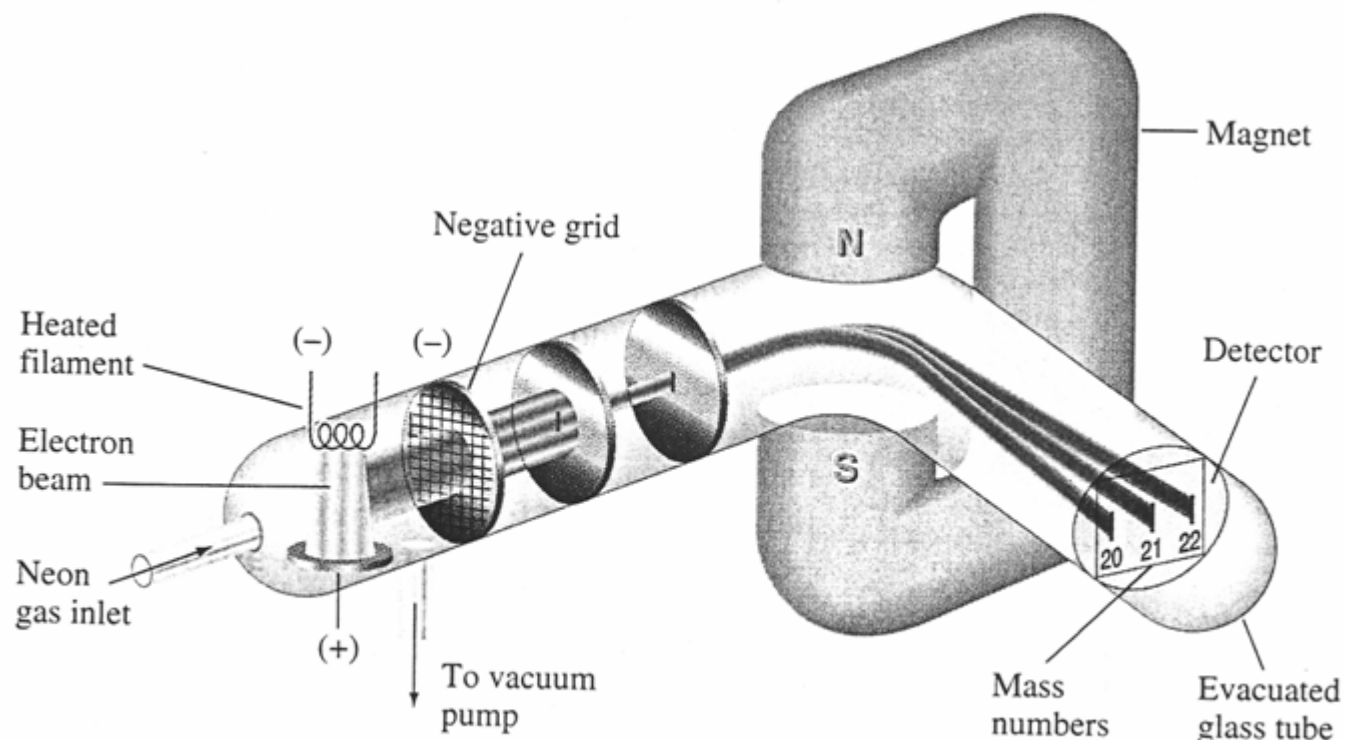
Gázkromatográfiás és folyadékkromatográfiás elválasztási technikákkal jól kombinálható (GC-MS, HPLC-MS).

A szerves vegyületek leghatékonyabb analitikai és szerkezetvizsgálati módszere.

Az anyagok többsége vizsgálható MS-sel. Érzékeny, bármilyen halmazállapotú, bármilyen szerkezetű anyagok vizsgálhatók.



Egy egyszerű tömegspektrométer és a neonizotópok szétválasztása



.1.1.C-12/1/KONV-2012-0014
nság és gasztronómia vonatkozású
ütműködés, DE-SZTE-EKF-NYME

A tömegspektrometria alkalmas:

A nominális és a pontos molekulatömeg, 1000 Da-ig az elemi összetétel meghatározására.

A fragmentáció miatt információk nyerhetők a molekula szerkezetéről, a spektrum könyvtárak lehetővé teszik a számítógépes kezelést, a fragmentumok beazonosítását.

Komponensek meghatározására ugyanúgy alkalmas mint a kromatográfia, esetleg szelektívebb, és kromatográfiás módszerekkel is jól kapcsolható.

Olyan termodinamikai paraméterek, mint az ionizációs energia, a megjelenési energia, az aktivációs energia, ionok, gyökök képződéshője, kötési energiák, és entalpia meghatározására és reakciókinetikai vizsgálatokra is alkalmas.



A tömegspektrometria alkalmazási területei (néhány példa):

Gyógyszerkutató.

Biomolekulák jellemzése.

Környezetvédelem.

Törvényszéki vizsgálatok.

Élelmiszerek összetételének vizsgálata:

A fehérje molekula tömegének meghatározása.

A fehérje aminosav összetételének meghatározása az aminosavak molekula tömege alapján. Szeleno aminosavak meghatározása.

Szabad aminosavak és peptidek analízise élelmiszerekből.

Zsírsvösszetétel meghatározás, a konjugált linolsav izomerek analízise.

Cisz- és transz izomer zsírsavak szerkezetének analízise.

Íz, zamat és aromaanyagok analízise.

Mikotoxinok meghatározása.

Élelmiszer-szennyezők analízise.



További analitikai alkalmazások:

Molekulatömeg meghatározás.

Gázkeverékek kvantitatív analízise azon az alapon, hogy a csúcsintenzitás arányos a gázkeverékek parciális nyomásával.

Nyomelemzés, mert a nagy érzékenység lehetővé teszi kismennyiségű anyagok kimutatását.

Alkalmas izotóp arány mérésre.

Alkalmas elemanalízisre (fehérjetartalom mérés a nitrogéntartalom meghatározás alapján).

Számítógépes adatbázis segítségével elemösszetétel is meghatározható és szerkezet is felderíthető.



A tömegspektrometriás mérés alapelvei:

A tömegspektrometriás mérés során semleges molekulákból és atomokból ionokat állítunk elő, majd az így kapott részecskéket elektromágneses térben a tömeg/töltés arányuk különbözősége alapján szétválasztjuk, azonosítjuk és koncentrációjukat meghatározzuk.

A vizsgálandó atomokból és molekulákból **fény-, elektromos-, kémiai- vagy kinetikus energia segítségével ionokat hozunk létre**, mely az ionoptika segítségével ezek egy nyalábban bejutnak a tömegspektrométerbe, ahol a **tömeganalizátor tömeg/töltés értékük alapján szétválogatja őket**.

A szétválasztott ionok intenzitását egy detektor méri, majd **ábrázolva az ionáram intenzitását a fajlagos tömeg függvényében a tömegspektrumot kapjuk**, melynek alapján minőségi beazonosításra és mennyiségi meghatározásra van lehetőség.

A tömegspektrométerek egy részénél az ionforrások vákuumban, más részénél légköri nyomáson működnek.



A tömegspektrometriás mérés alapelvei:

A tömeg/töltés arány alapján történő szétválasztás a **legérzékenyebb analitikai módszerek közé tartozik**, mert nagyon kis anyagmennyiségek kimutatására alkalmas.

Az **MS felbontása** $m/\Delta m$, ahol m a vizsgált ion molekula tömege, Δm pedig a felbontott két csúcs közti tömegkülönbség.

Az **egyszeres fókuszálású készülékeknél** az elektromos térben gyorsított ionokat mágneses térben választják el. Ha a részecske tömege m , töltése e , akkor U feszültséggel gyorsítva kinetikus energiája:

$$v^2 = 2eU/m.$$

A v sebességű ion homogén mágneses térbe kerül, ahol a mágneses indukció iránya merőleges a belépő ion irányára, melynek következtében **az ion a Lorentz-erő hatására elmozdul**. Ha nem hatna erő, egyenesen haladnának tovább.

Az ionokat a mágneses tér **fajlagos tömegük alapján szétválasztja**, és az azonos m/z -vel rendelkezőket egy helyre fókuszálja.

A **kettős fókuszálású tömegspektrométernél** a gyorsított ionok először elektromos térben majd mágneses térben térülnek el és választódnak el egymástól.



Néhány alapfogalom

A **tömegspektrum** az ionok relatív intenzitása, a legintenzívebb ionok intenzitásának százalékában kifejezve, és a fajlagos tömege közötti kapcsolatot mutatja.

Báziscsúcs, bázision a tömegspektrumban lévő legintenzívebb csúcs, az ennek megfelelő ion.

A **névleges tömeg** a jelenlévő elemek legnagyobb természetes gyakoriságú izotópjainak egészekre kerekített tömegének összege.

A **monoizotópos tömeg** a jelenlévő elemek legnagyobb természetes gyakoriságú izotópjai pontos tömegének összege.

Az átlagos (kémiai) tömeg a jelenlévő elemek tömegének a természetes izotópeloszlásuknak megfelelő összege.

A tömeganalizátor felbontása (R) azt mutatja, hogy milyen tömegkülönbséggel tud két iont elválasztani. $R = m / \Delta m$.

Az elemek a természetben **izotópjaik keverékei** formájában fordulnak elő, ezért az egyes ionok különböző izotópokból felépülve jól elkülönülő csúcsként jelennek meg a tömegspektrumon.

A tömegspektrométer felépítése:

A tömegspektrométer egységei a **mintabeviteli rendszer**, melyet követ az **ionforrás**, mely működhet vákuumban vagy légköri nyomáson, ezt követi a **vákuum rendszer**, melynek elemei az **ionoptika**, a **tömeganalizátor** és a **detektor**, végül az **adatfeldolgozó rendszer** **produkálja a tömegspektrumot**, melynek alapján minőségi és mennyiségi analízis végezhető.

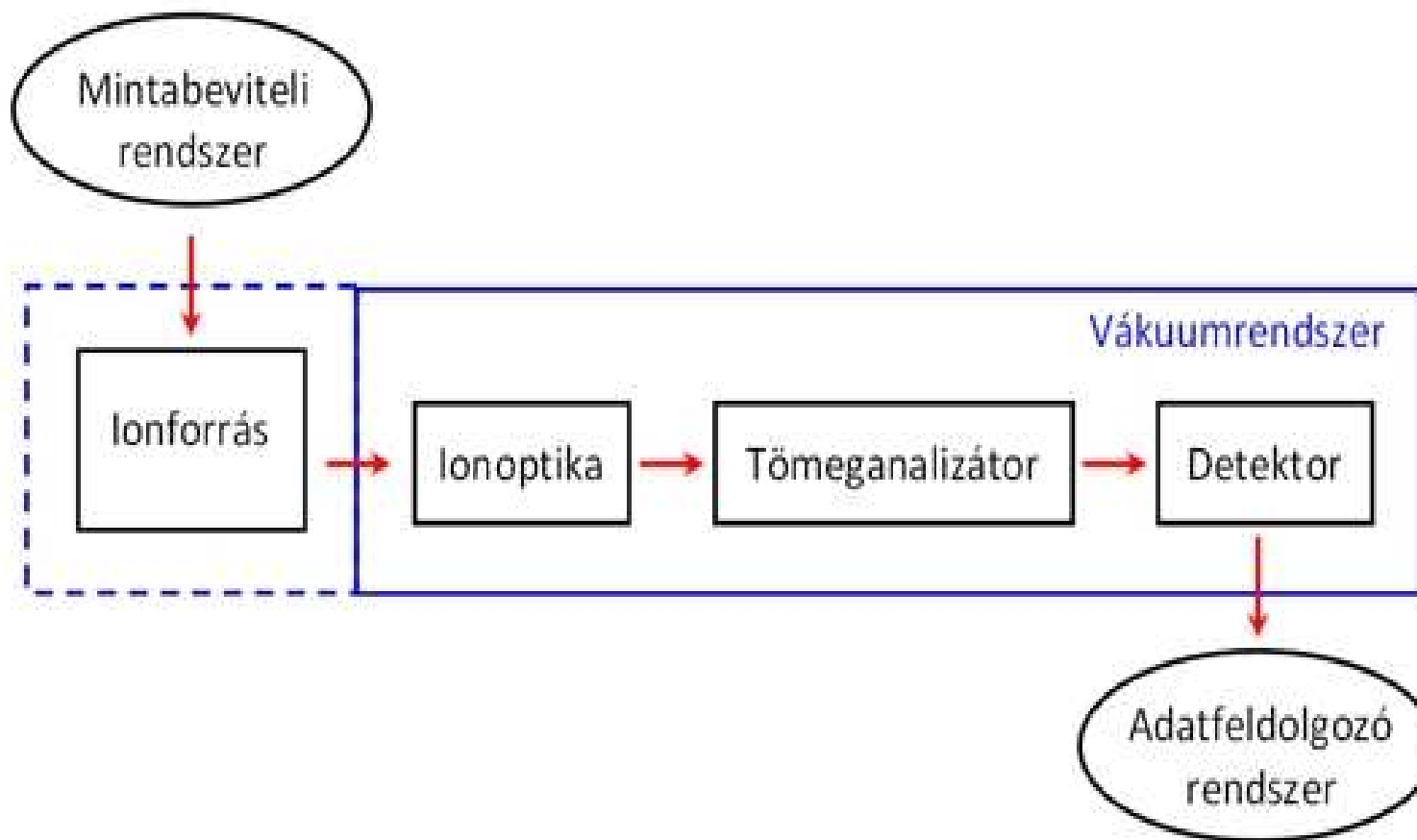
Mivel a gáz-, a folyadék, vagy szilárd minta is ionizálható, **tömegspektrométerrel mindenfajta halmazállapotú minta vizsgálható.**

Közvetlen mintabevitelt akkor választunk, ha egykomponensű mintát analizálunk, míg a sok komponensű élelmiszerek esetében a tömegspektrometriás analízis mindig valamilyen **kromatográfiás elválasztás (GC, HPLC) előz meg**, melynek során a komponensek teljesen vagy részben elkülönülnek, és csak ezt követően kerül a minta az ionforrásba.

A kapcsolatot a HPLC és a GC valamint az ionforrás között **illesztő egységek** biztosítják.



A tömegspektrométer felépítése



A tömegspektrométer felépítése

Ionforrások

Ionizáció vákuumban

Az elektronütköztetési ionizáció (Electron Impact, EI) során a molekula páratlan számú gyökkation (M^+) keletkezése közben elektronokkal ütközik, melynek tömege gyakorlatilag megegyezik az eredeti molekuláéval.

Az elektronok többnyire egy izzó volframszál katódból származnak, melyek koncentrációját az izzószál hőmérsékletével, energiájukat pedig a gyorsító feszültség nagyságával lehet befolyásolni.

A lejátszódó folyamat:



Az **elektronütköztetési ionizáció során** az elektronok energiájuk egy jelentős részét a molekuláknak adják át, mely így ionizációra is és gerjesztésre is használódik.

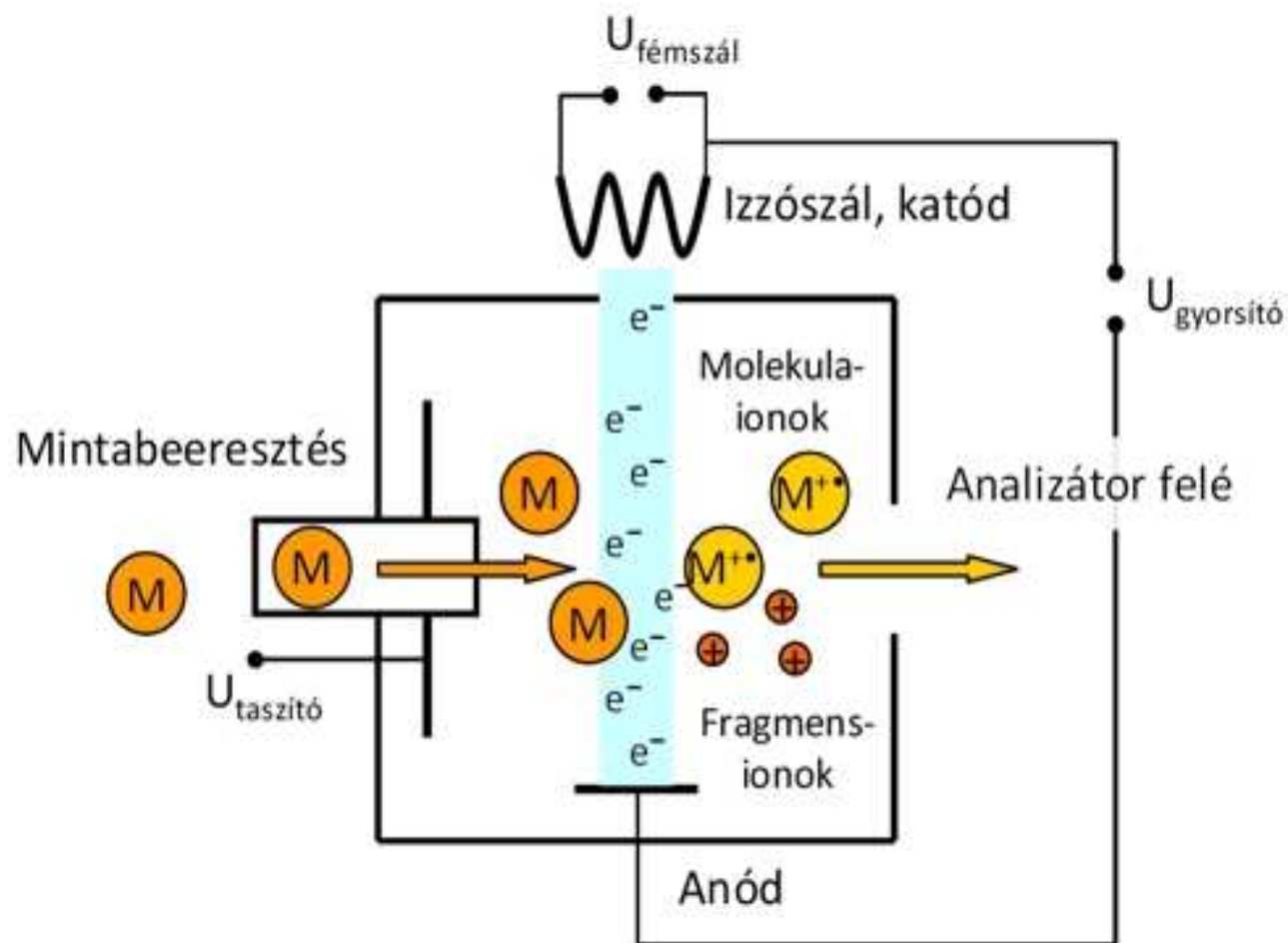
A gerjesztett ionok a gerjesztés mértékétől függően széthasadhatnak, vagy átrendeződés következhet be bennük.

A gyakorlatban általánosan használt 70 eV energiájú elektronok jól reprodukálható tömegspektrumot produkálnak, melynek során a molekulaionok a vizsgált komponens molekula tömegéről, a fragmentumok pedig a molekula szerkezetéről adnak információt.

Ha a túl nagy gerjesztési energia miatt sok molekula töredék keletkezik, akkor a molekulaion már nem is detektálható, ezért ilyenkor az ionizációs energiát 20 eV körülire kell csökkenteni, ami elég az ionizáció kiváltásához, de csökkenti a fragmentumok mennyiségét, és a molekulaion is detektálhatóvá válik.

A mérés során a mintát el kell párologtatni, ezért ezzel a módszerrel nagyobb molekulák és hőre bomlékony anyagon nem vizsgálhatók. Ez a módszer jól alkalmazható gázkromatográfhoz társítva, hisz ott gázneműanyagok távoznak a kromatográfiás oszlopról.

Az elektronütköztetési ionforrás felépítése



A **kémiai ionizáció (Chemical Ionization, CI)** során az ionforrás felépítése hasonló, de az ionizáció mechanizmusa eltérő.

Az ionforrás előtt a minta reagensgázzal (ammónia, metán, izobután) elegyedik, melyet követően az elektronok a mintánál nagyobb koncentrációban jelenlévő reagensgáz molekuláit ionizálják.

Ezt követően a vizsgálati anyag ezekkel az ionokkal ütközik, és ion-molekula reakciók során ionizálódik.

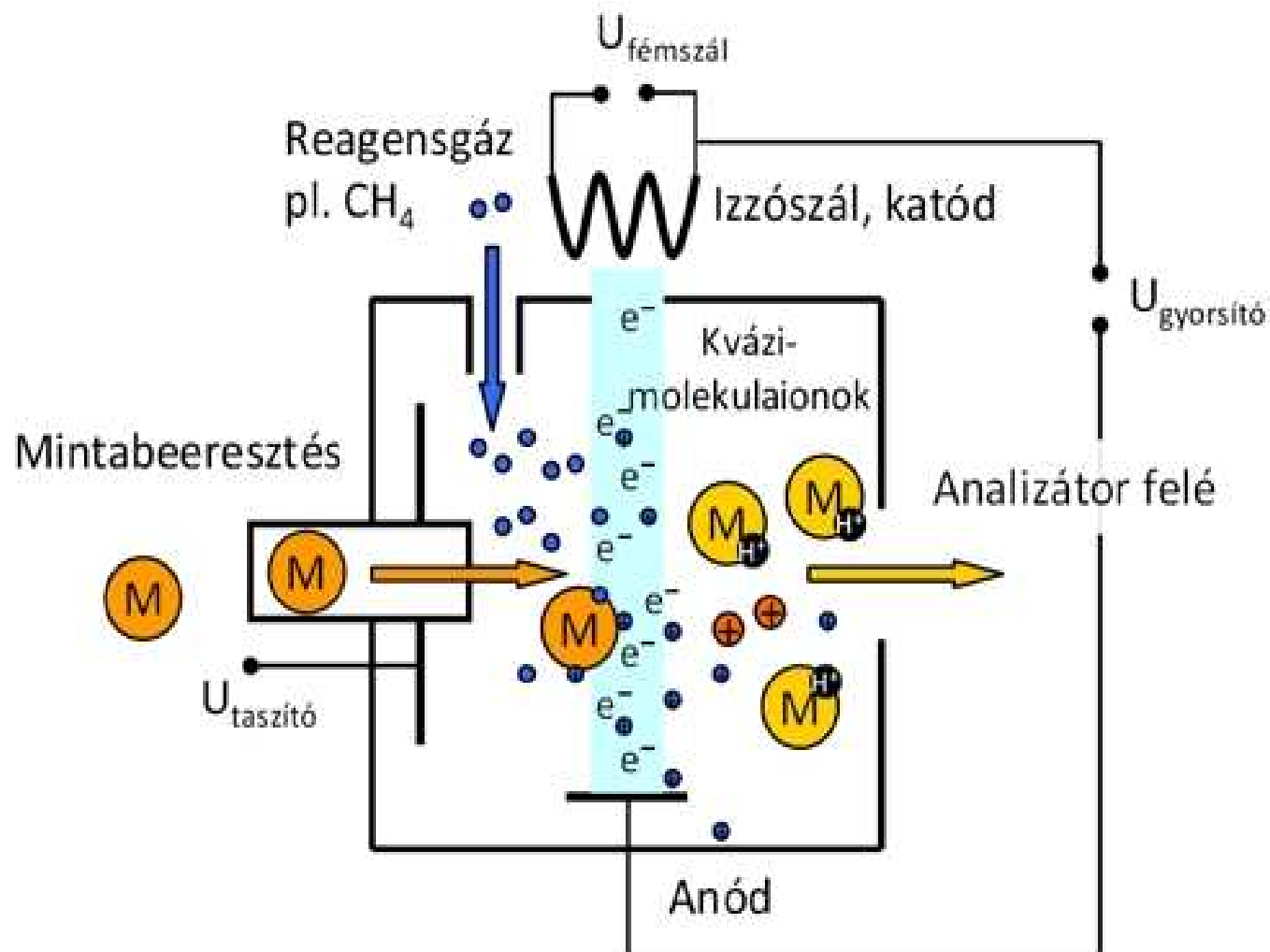
A leggyakoribb reakció ilyenkor egy protentransfer, melynek következtében a molekula ion tömege nő $[M+H]^+$, a mintából protonált minta keletkezik, melynek gerjesztési energiáját a protonaffinitás különbség szabja meg.

Ez a módszer a lágyionizációs módszerekhez tartozik, mely jóval kíméletesebb eljárás az előzőnél, és ezért kisebb mértékű a fragmentáció.

Ezzel a módszerrel kiválóan lehet mérni molekula ionokat, kevesebb információ nyerhető azonban a szerkezetről.

E módszerrel is hőstabil illékony vegyületek vizsgálhatók, ezért jól illeszthető a gázkromatográfhoz.

Kémiai ionizáció



A légköri nyomáson működő, atmoszférikus ionizációs technikák (Atmospheric Pressure Ionization, API) közül az

Elektrospray ionizáció (Electrospray Ionization, ESI) a folyadékkromatográfiás módszereke fejlődésével terjedt el.

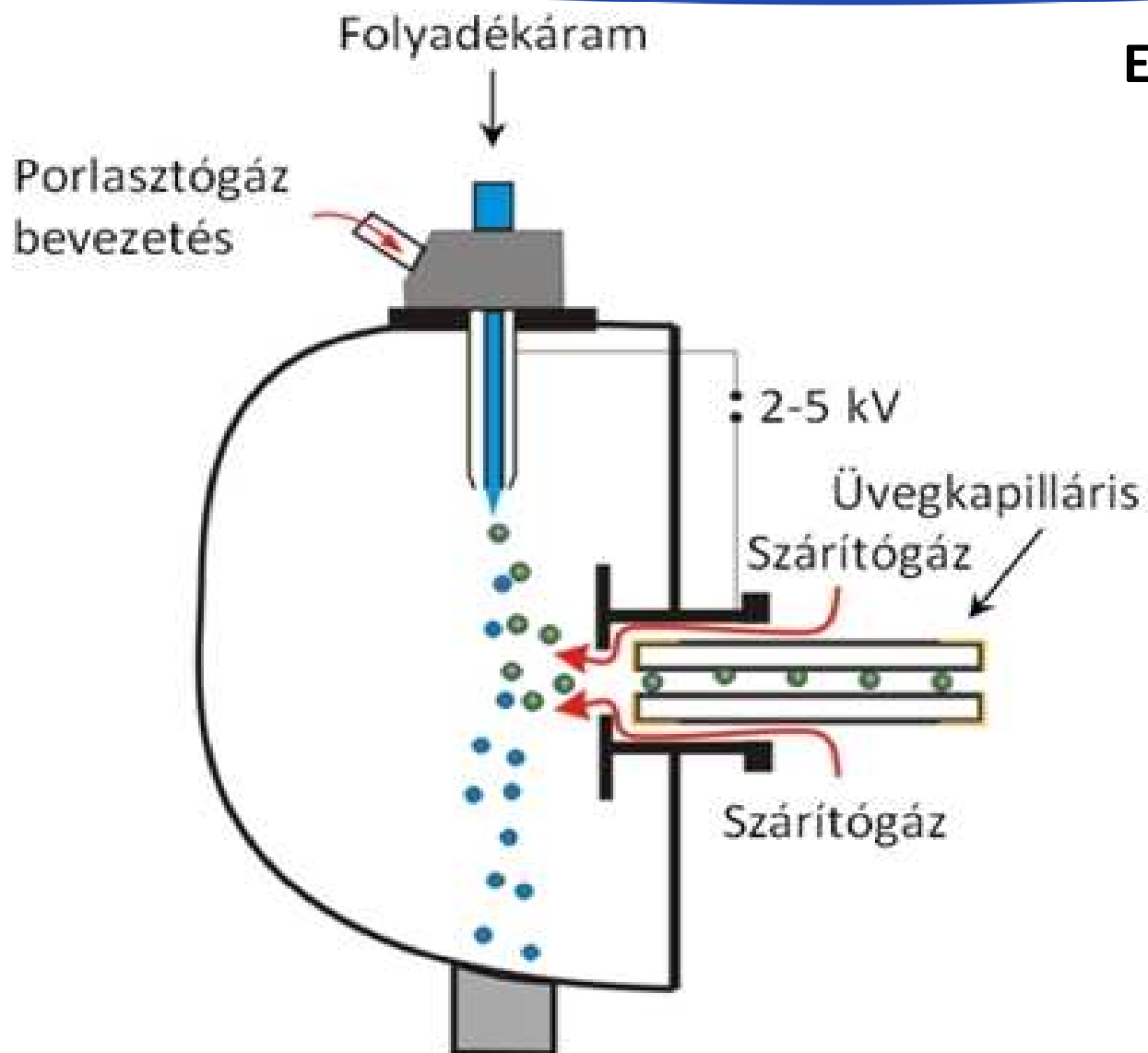
A mérés során a **nem illékony vegyületet poláros, illékony vegyületben oldjuk**, majd az oldatot egy nagyfeszültségű kapillárison keresztül juttatjuk a légtérbe, ahol a kapilláris végén lévő folyadék felszínén az elektromos tér hatására töltéstöbblet képződik, melynek hatására a kapilláris csúcsáról cseppecskék szakadnak le.

Ezt az **ionspray technikát porlasztással lehet kombinálni**, melynek során a kapillárisal koaxiálisan elhelyezkedő másik csőbe inert **porlasztógázt vezetve** töltéssel rendelkező aeroszolt hoznak létre.

Az aeroszolt egy fűtött kapillárison átvezetve a cseppek mérete a töltés változatlanul maradása mellett csökken, felületi töltéssűrűségük jelentősen megnő, instabillá válnak, végül ionokra esnek szét, mely folyamatot egy szárítógáz alkalmazásával fokozni is lehet.



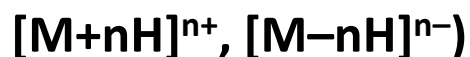
Elektrospray ionizáció



Az elektropray ionizáció általánosan használt **lágyonizációs technika**, melynek alkalmazásával könnyen megállapítható a molekula tömege, a fragmensekből pedig annak szerkezete.

Leginkább alkalmas **könnyen protonálódó csoportot tartalmazó aminok, aminosavak, peptidek, fehérjék analízisére**, és előnye, hogy bármilyen analizátorral kombinálható.

Nagyobb molekulatömeg esetén (nagyobb. mint 1000 Dalton) a többszörös protonálódás következtében többszörösen töltött ionok is képződhetnek.



A képletben n a protonok száma.

Ezzel a módszerrel apoláros, protonálódásra nem képes vegyületek nem vizsgálhatók.



Az **atmoszférikus nyomású kémiai ionizáció (Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI)** ionforrás esetében is porlasztással hozzuk létre a cseppeket, de a fémkapillárison nincs nagyfeszültség, így a permetképződés és az ionizáció egymástól függetlenül megy végbe.

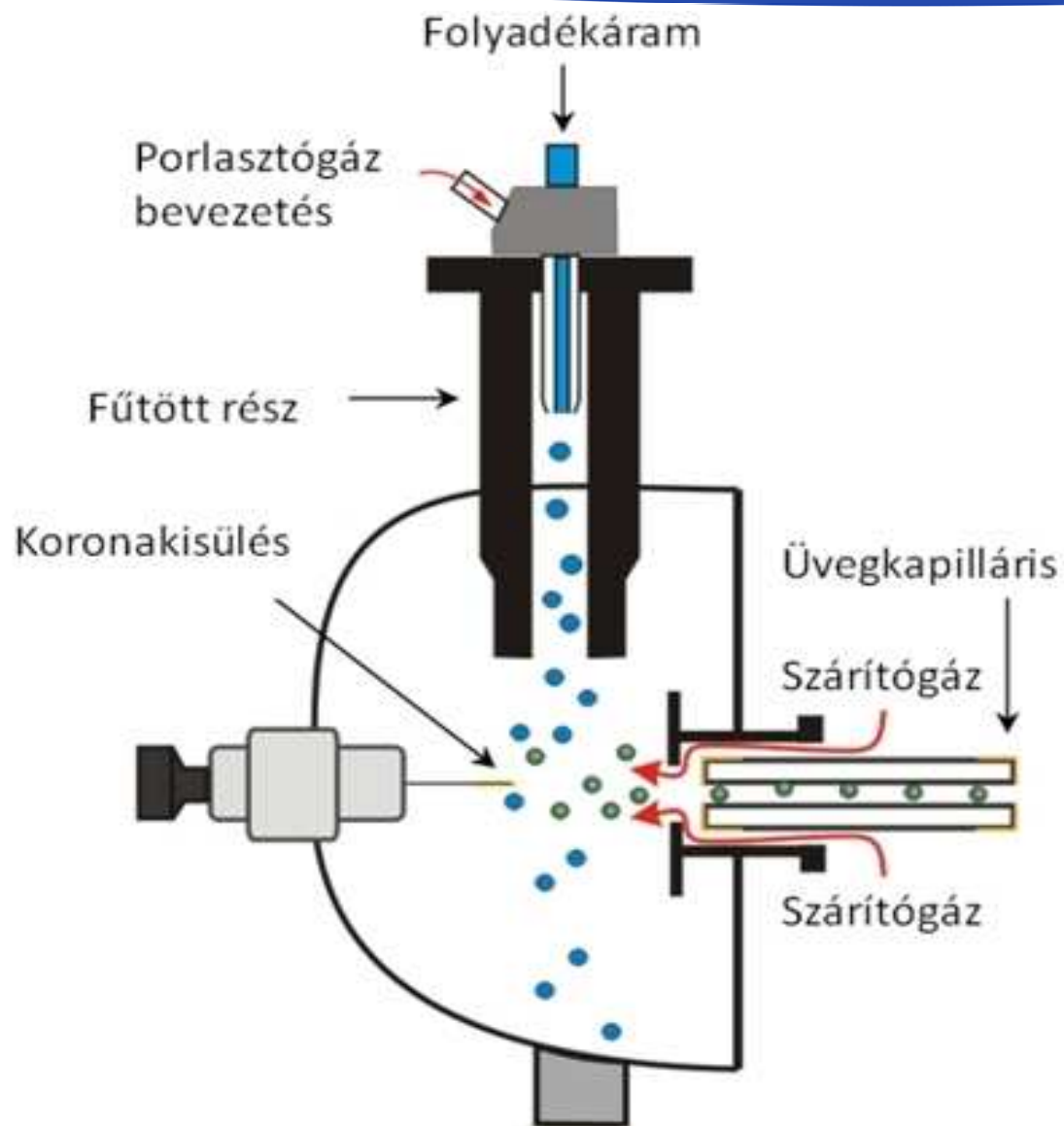
Az APCI ionizációban az ionok koronakisülés folyamán jönnek létre, melynek hatására az oldószermolekulák ionizálódnak, majd reakcióba lépnek a mintamolekulákkal, miközben kvázi-molekulaionok képződnek.

A lejátszódó folyamatban $[M+H]^+$, $[M-H]^-$ molekulaionok jönnek létre.

Az **atmoszférikus nyomású kémiai ionizáció** kisebb, poláris, de nem csak ionos molekulák vizsgálatára alkalmas.



GC-MS ÉS HPLC-MS ALKALMAZÁSA ÉLELMISZER-SZENNYEZŐK MEGHATÁROZÁSÁRA



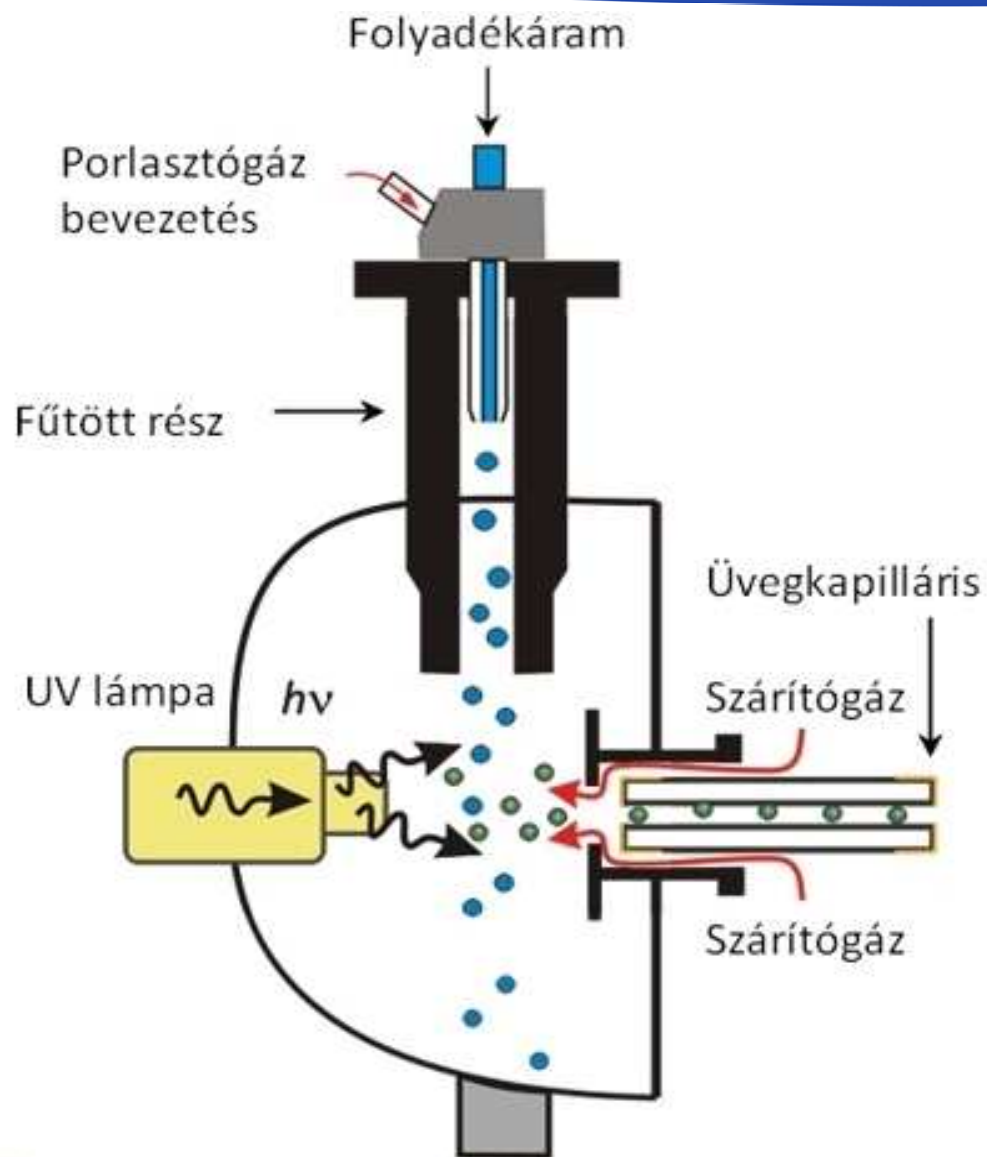
**Atmoszférikus nyomású
kémiai ionizáció (APCI)**

Atmoszférikus nyomású fotoionizáció (Atmospheric Pressure Photoionization, APPI) során a mintához olyan adalékanyagot (pl. toluol) kevernek, mely az UV-tartományban jelentős elnyeléssel rendelkezik.

Az oldatot a porlasztás közben UV-fénnyel besugározzák, a mintamolekulákat pedig a gerjesztett adalékmolekulák ionizálják. Az **atmoszférikus nyomású fotoionizációval** kis, apoláris molekulák vizsgálhatóak.



GC-MS ÉS HPLC-MS ALKALMAZÁSA ÉLELMISZER-SZENNYEZŐK MEGHATÁROZÁSÁRA



Atmoszférikus nyomású fotoionizáció (APPI)

A mátrix segített lézer deszorpció és ionizáció (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization, MALDI) vákuum ionizációs technika volt, viszont ma már légköri nyomáson is használják.

Az eljárás során a **mintát lézer fény elnyelésére alkalmas mátrix oldattal kell összekeverni** (5-dihidroxi-benzoésav vagy α -ciano-4-hidroxi-fahéjsav oldata), majd az oldatot a mintatartóra rászárítva lézer fénnel sugározzák be.

A lézer fény abszorbeálását követően a **mátrix molekulái gerjesztődnek, majd a gerjesztett mátrix molekulák ionizálják a mérendő minta molekuláit**, amikor is egy lépésben megy végbe a lézer deszorpció és ionizáció, melynek során molekula ionok képződnek.

Ezzel a módszerrel fmól tartományban lehet 300 kDa-nál nagyobb molekulatömegű poláros vagy polarizálható mintákat bonyolult összetételű keverékekből (élelmiszer) vizsgálni, melynek során **nincs szükség bonyolult tisztítási és elválasztási műveletekre.**



Analizátorok

A **kvadrupol tömeganalizátor (Q)** négy párhuzamosan elhelyezett fémrúdból áll, melyekre oly módon kapcsolunk egyen és váltófeszültséget, hogy az egymással szemben elhelyezkedő elektródák potenciálja egyező, az egymás mellettieké pedig különböző legyen.

A gyorsító feszültség hatására az ionforrásból kilépő **ionok** hosszanti irányból lépnek be a rudak közé, majd a folyamatosan változó elektromágneses tér hatására **fajlagos tömegüktől függően elektromos pályára állnak**.

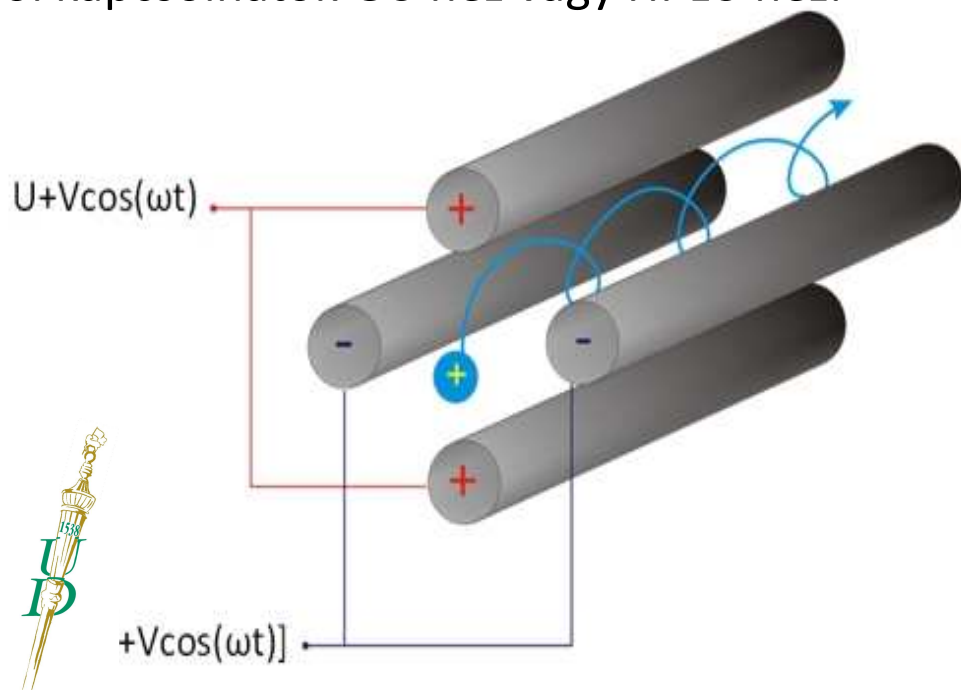
A váltófeszültség hatására az elektródok töltése folyamatosan változik, az ionokat a velük azonos töltésű elektródok taszítani, az ellentétes töltésűek vonzani fogják, melynek során az **ionok oszcillálva előre haladnak az elektródák között**.

A váltó és egyenfeszültség szabályozásával elérhető, hogy az **analizátoron csak egy tömeg/töltés értékkel rendelkező ion jusson át**, a többi pedig az elektródákba ütközzön.



A kvadrupol analizátort ezért **tömegszűrőnek** is nevezik, mely működhet **folytonos pásztázással a teljes tömegspektrumok rögzítésével** (Scan üzemmód), vagy **egyedi ion detektálással**, amikor csak egy kiválasztott iont detektálunk (SIM (Single Ion Monitoring) üzemmód).

Ezen készülékek méréshatára a gyakorlatban, alacsony felbontás mellett, pár ezer Dalton, felépítésük relatíve egyszerű, és könnyű vezérelhetőségük és gyorsaságuk miatt jól kapcsolhatók GC-hez vagy HPLC-hez.



Kvadrupol tömeganalizátor

Az **ioncsapda tömeganalizátor (Ion Trap, IT)** három henger alakú szimmetrikus elektródból, egy gyűrűből és két lezáró sapkából áll, melyek hiperbolikus felülettel rendelkeznek, és melyekre egyen és váltófeszültséget kapcsolnak.

Ez az összeállítás alkotja az **elektroncsapdát**, melynek belsejében **változó, háromdimenziós kvadrupólus tér alakul ki**, melyben az ionok fajlagos tömegük szerint az analizátorban tárolódva különböző pályákra állnak, **csapdába esnek**.

A megváltoztatott kvadrupólus tér hatására **az ionok növekvő tömeg/töltés arányában lépnek ki az analizátorból**, miközben a csapdában egymásra hatva, egymás erőterében eltérülhetnek, mely jelentősen befolyásolhatja az ioncsapda dinamikus tartományát.

Az ilyen hatások megakadályozására He gázt vezetnek az ioncsapdába, melynek hatására javul az érzékenység és a felbontás.



Az IT tömeganalizátor nagy előnye a **tandem tömegspektrometria**, és a **többszörös tömeganalízis** végzése (MS/MS, MSⁿ).

A csapdázást követően a tárolt anyaiionok, vagy prekursor ionok energiáját növelik, melynek következtében az egymással és a He atomokkal való ütközés során **az ionok fragmentálódnak**, és a képződött termékionok adják az MS/MS vagy MS² spektrumot.

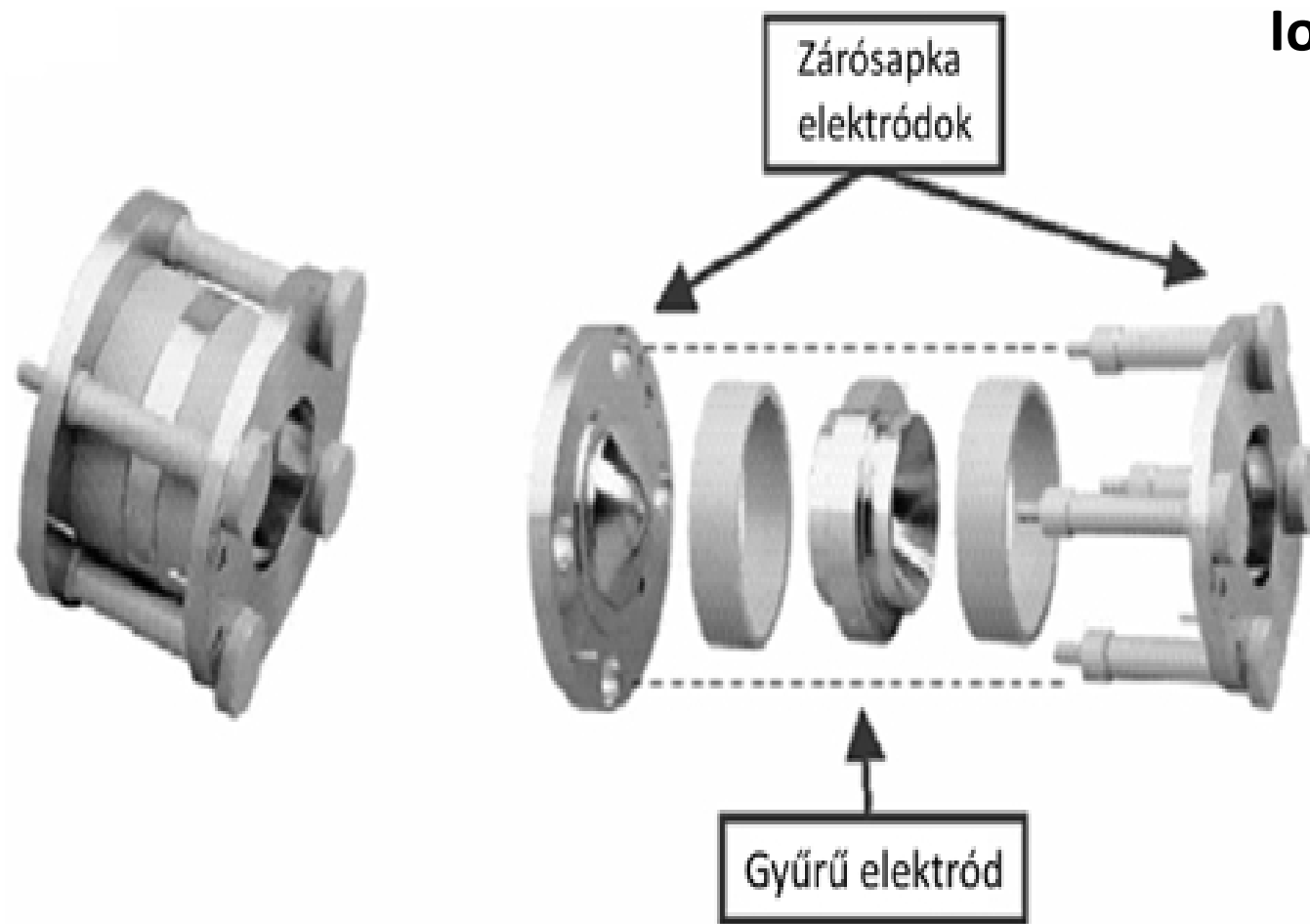
A termékionok izolálásával, majd azok további fragmentálásával az analízis folytatódhat, melynek során nyerhetjük az MS², MS³... MSⁿ spektrumot.

A csak az adott vegyületre jellemző fragmension koncentrációjának mérésével a módszer szelektivitása és érzékenysége is növelhető.

Az **ioncsapda** a kvadrupól analizátorhoz **hasonlítva érzékenyebb, gyorsabb a pásztázási sebesség, szélesebb tömegtartományban alkalmazható, nagyobb a tömegfelbontás és lehetőség van MS/MS mérésre** is, a minta mennyiségétől függő hatások miatt viszont gyengébb a mennyiségi meghatározás pontossága.



Ioncsapda analízátor



Agilent 6300 LC/MSD Trap XCT Plus tömegspektrométer elektropray ionforrással és ioncsapda analizátorral

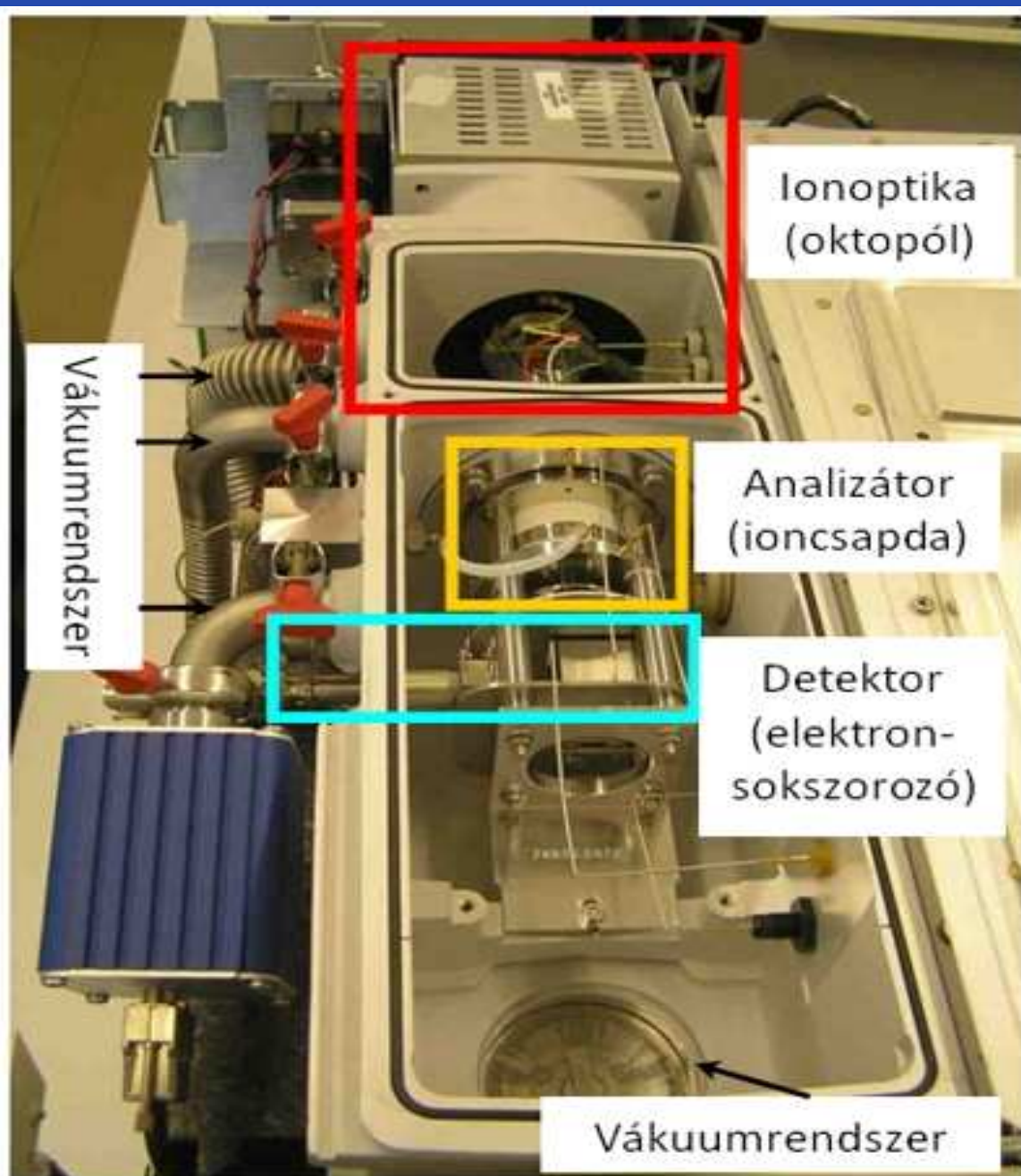


Az Agilent 1100 Series LC/MSD Trap System, Concepts Guide c. kiadványból).

TÁMOP-4.1.1.C-12/1/KONV-2012-0014
Élelmiszerbiztonság és gasztronómia vonatkozású
egyetemi együttműködés, DE-SZTE-EKF-NYME



GC-MS ÉS HPLC-MS ALKALMAZÁSA ÉLELMISZER-SZENNYEZŐK MEGHATÁROZÁSÁRA



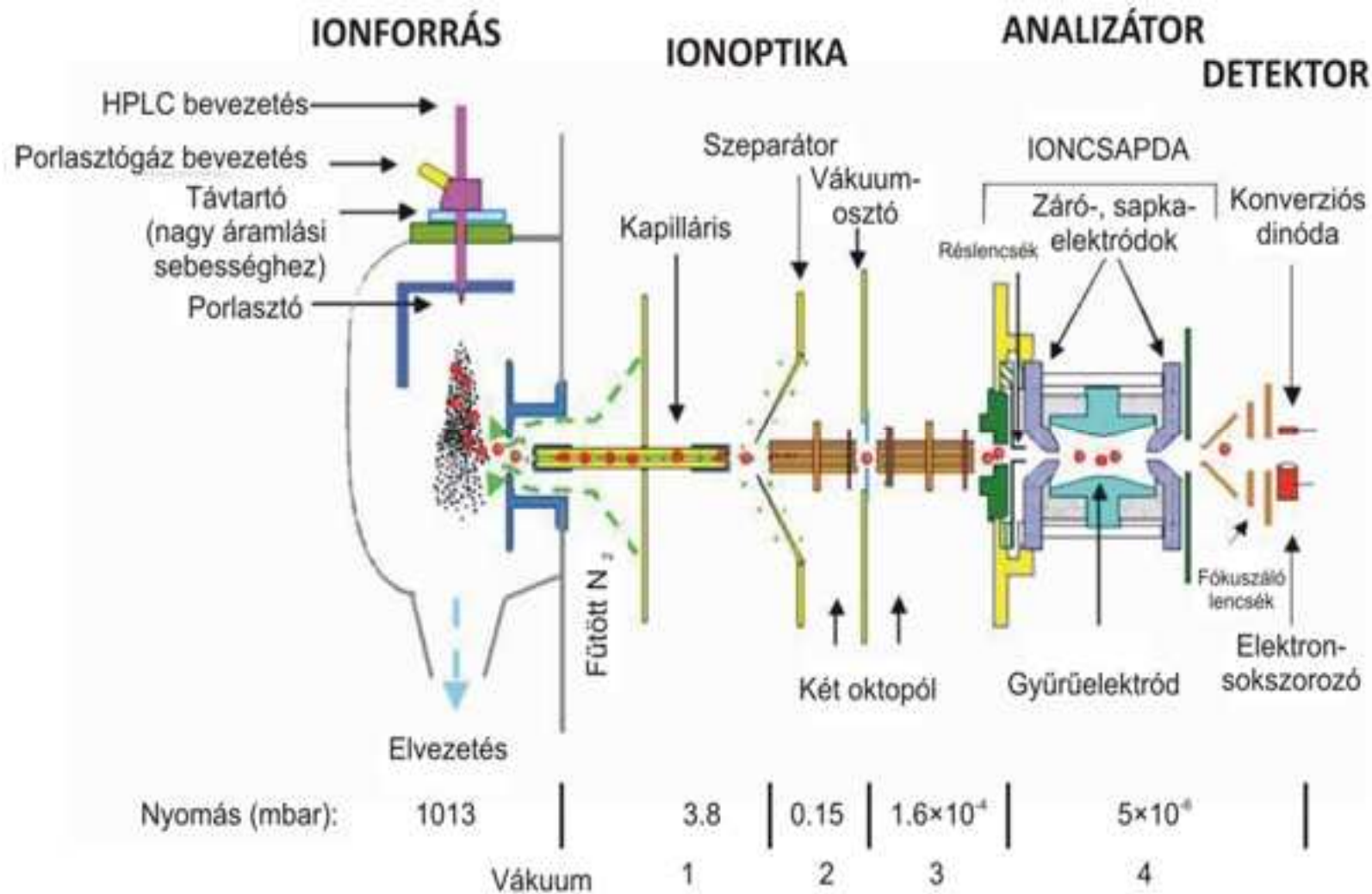
Az Agilent LC/MSD Trap XCT Plus ESI-ioncsapda MS készülék sematikus felépítése

(Az Agilent 1100 Series LC/MSD Trap System, Concepts Guide c. kiadványból).

TÁMOP-4.1.1.C-12/1/KONV-2012-0014
Élelmiszerbiztonság és gasztronómia vonatkozású
egyetemi együttműködés, DE-SZTE-EKF-NYME

GC-MS ÉS HPLC-MS ALKALMAZÁSA ÉLELMISZER-SZENNYEZŐK MEGHATÁROZÁSÁRA

Az Agilent LC/MSD Trap XCT Plus ESI-ioncsapda MS készülék sematikus felépítése



(Az Agilent 1100 Series LC/MSD Trap System, Concepts Guide c. kiadványból).

TÁMOP-4.1.1.C-12/1/KONV-2012-0014
Élelmiszerbiztonság és gasztronómia vonatkozású
egyetemi együttműködés, DE-SZTE-EKF-NYME

A **repülési idő analízátor (Time Of Flying, TOF)** esetében az ionok egy **gyorsító feszültség (U)** hatására elindulnak az analízátorhoz, melynek során az ionok a **töltésükkel azonos kinetikus energiára tesznek szert** az elektrosztatikus térben. Az azonos töltésű (z) ionok az elektrosztatikus gyorsítás után azonos kinetikus energiával rendelkeznek:

$$zU \cdot = \frac{1}{2} \cdot m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} \cdot m_2 v_2^2 = \dots = \frac{1}{2} \cdot m_n v_n^2$$

Az ionok belépve az analízátorba **az erőtermentes repülés csőbe kerülnek**, ahol kinetikus energiájuk nem változik, ezért **az azonos kinetikus energiával rendelkező különböző tömegű ionok különböző sebességgel repülve elkülönülnek**, és **különböző időben érik el a detektort**.



A nagyobb tömegű részecskék lassabban, a kisebb tömegűek gyorsabban repülnek, mert a repülési idő a meghatározott ionforrás – detektor távolság (L) és a gyorsító feszültség esetén csak a fajlagos tömegtől (m/z) függ.

$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m/z}{2U}}$$

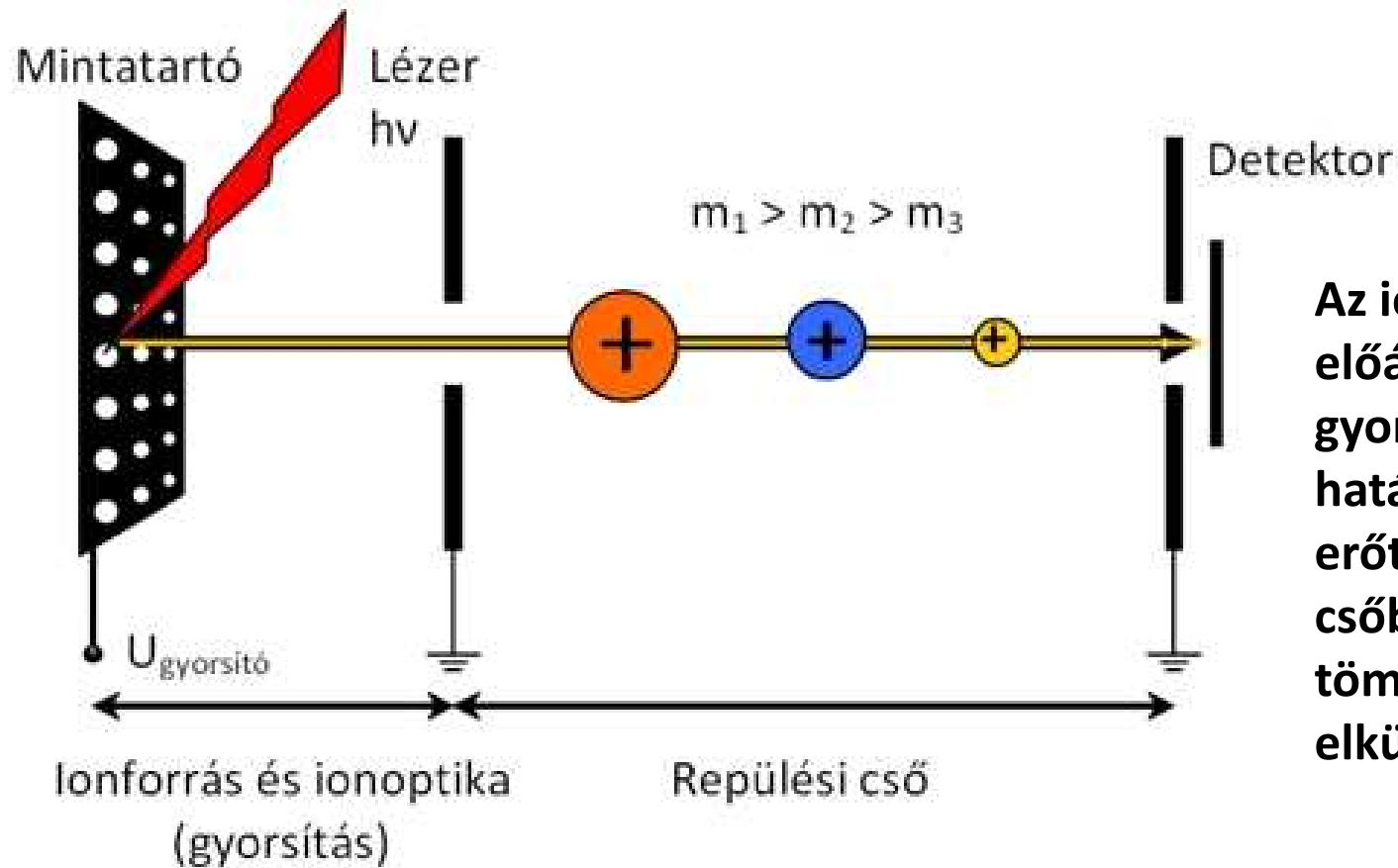
A pontos tömegméréshez elengedhetetlen, hogy az ionok egyszerre lépjenek be a repülési csőbe, mert csak így lehet repülés idejüket pontosan mérni.

Ezzel a módszerrel az **egy millió Dalton méretű molekulákat is lehet vizsgálni**, melynek során a felbontás 10 ezer és 20 ezer Da között van.

A TOF analizátorokat általában MALDI (mátrix segített lézer deszorpció és ionizáció) ionforrással alkalmazzák, melynek során az ionokat **pásztázás nélkül, impulzusszerűen detektálja a készülék**, ami **megnövelt az érzékenységet, nagyon gyors működést tesz lehetővé**, hisz a repülési idő 10^{-5} – 10^{-7} másodperc között van.



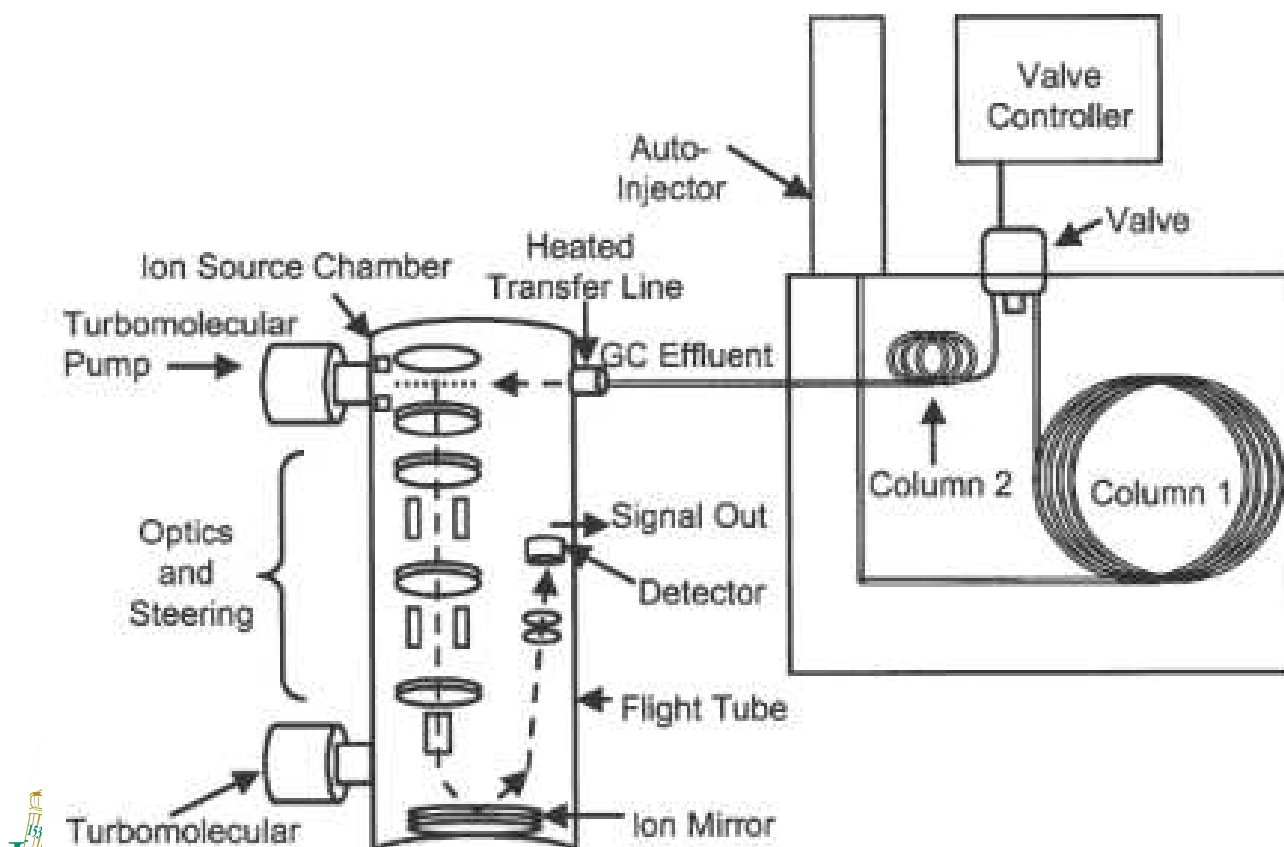
A TOF analízátor működési elve



Az ionforrásban előállított ionok az U gyorsítófeszültség hatására belépnek az erőtermentes repülési csőbe, ahol fajlagos tömegük alapján elkülönülnek.



GC x GC – TOF MS



Vákuumrendszer

A légköri nyomáson működő ionforrások kivételével a **tömegspektrométerek vákuumban működnek**, melyet kétfokozatú vákuum rendszer állít elő.

Az elő- és középvákuumnak megfelelő nyomásérték (10^3 – 10^{-3} mbar) rotációs szivattyúval, a nagyvákuum (10^{-3} – 10^{-9} mbar), ahol az ionizáció, a tömeganalízis és a detektálás megy végbe, diffúziós vagy turbómolekuláris szivattyúkkal érhető el.

A megfelelő vákuum nagyon fontos, mert **az oxigén és a nitrogén, valamint a levegőben lévő egyéb gázok és anyagok zavarják a tömeganalízist és a detektálást**, mert az ezekkel történő ütközés és egyéb kölcsönhatás az energia megváltozásával jár, a részecskék haladási iránya is megváltozik, ezért fajlagos tömegük pontosan nem mérhető.



Tömegspektrometriás detektorok és jelfeldolgozás:

A detektorok feladata az **ionok számával arányos jel képzése**, $10^{-9} - 10^{-15}$ A ionáram érzékelése.

Lehetnek **pont detektorok**, melyeknél az ionok egymás után érik el a detektor ugyan azon pontját (kvadrupol technika), **sor detektorok**, amikor az összes ion ugyanakkor éri el a detektorsort (mágneses elválasztás esetén).

A detektor lehet:

Fotosokszorozó,

Elektronsokszorozó,

Multichannel plate.



A tömegspektrométer jellemző adatai

A **felbontás (R)**, ami azt mutatja meg, hogy **milyen tömegkülönbséggel lehet két iont szétválasztani** ($R = m/\Delta m$).

Csúcs szélesség mérés 50%-os csúcsmagasságnál, 10% intenzitásnál (kis felbontású, nagy felbontású analizátorok).

Mérési tömegtartomány.

Érzékenység, kimutatási határ: μg , ng , pg , mg/kg , $\mu\text{g/kg}$.

Mennyiségi kiértékelésnél a **jel/zaj arány**.

Detektálási limit: jel/zaj arányban (S/N) definiálva nagyobb legyen mint 3.



GC-MS, HPLC-MS kapcsolt technikák

A GC-MS, HPLC-MS kapcsolt technikák többkomponensű, összetett minták, mint amilyenek az élelmiszerek, komponenseinek minőségi és mennyiségi meghatározására alkalmasak.

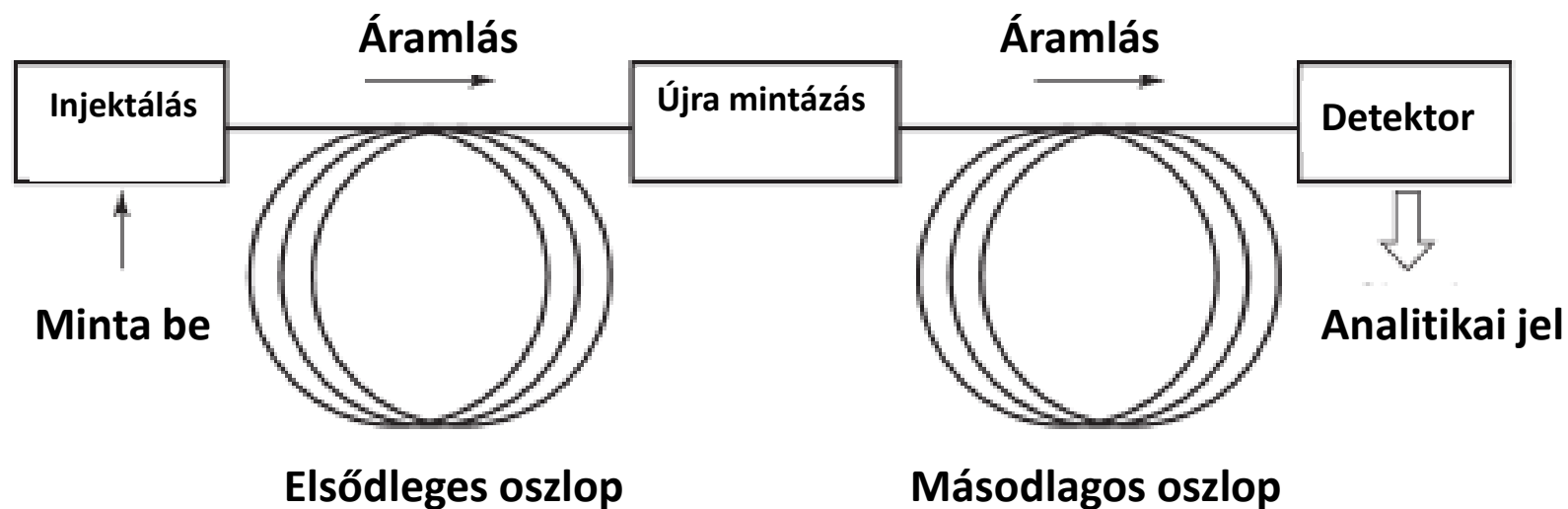
A tömegspektrometriás analízis történhet úgy, hogy **off-line üzemmódban** az elválasztott komponenseket összegyűjtve együtt injektáljuk a tömegspektrométerbe, vagy

on-line üzemmódban az elválasztott komponenseket bejuttatjuk az ionforrásba, és felvesszük a komponensek tömegspektrumát.

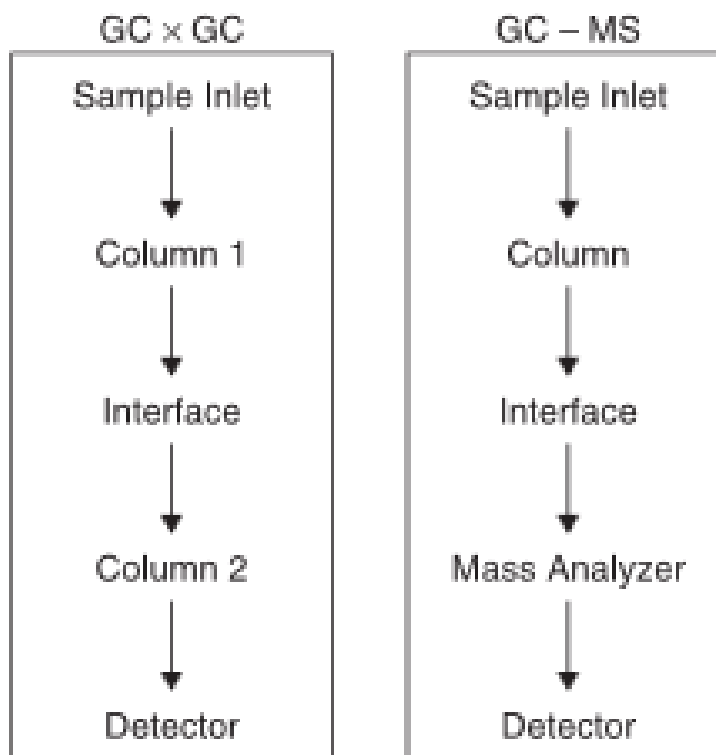
Mindkét technikánál hangolni kell az elválasztás és a tömeganalízis sebességét, majd az intenzitás adatokból nyerjük a kromatogramot, mely minőségi és mennyiségi analízisre, és szerkezetvizsgálatra is alkalmas.



A GC-GC kromatográf felépítése



A GC-GC és a GC-MS összehasonlítása



Gázkromatográfia – tömegspektrometria csatolt technika (GC-MS)

A gázkromatográfiával kombinált tömegspektrometria (GC-MS) **alkalmas olyan többkomponensű, összetett minták jellemzésére**, mint amilyenek az élelmiszerek.

A módszer szerepét az érzékenysége, kis mintaigénye, kiterjedt alkalmazási lehetősége hangsúlyozza, mert **minden olyan élelmiszer komponens meghatározható vele, mely nem-hőérzékeny, illékony, vagy illékonyá tehető.**

Az analízis során az EI ionizációhoz szükséges vákuum fenntartása miatt meg kell oldani a nagy feleslegben lévő vívőgáz eltávolítását, másrészt össze kell hangolni a GC és az MS működésének sebességét.

A kapilláris **GC és az MS közvetlenül összekapcsolható**, mert a 0,25-0,35 mm belső átmérő kapilláris oszlopokon átáramló vívőgáz mennyiségét az MS vákuum rendszere elbírja, tehát **a kapilláris közvetlenül beköthető a MS-be.**

A GC-MS alkalmazásakor a GC-vel történik a komponensek szétválasztása, majd a tömegspektrométerben az elkülönült komponensek ionizálódnak, amelyek fajlagos tömegük szerint elektromos vagy mágneses térben egymástól még jobban elválaszthatók.



A tömegspektrométerben, mint detektorban **mérjük az ionáram-intenzitás – fajlagos tömeg kapcsolatot**, melynek eredménye a tömegspektrum, ami a minőségi és a mennyiségi információ alapja.

A gázkromatográf-tömegspektrométer készülék vázlatos felépítése a következő:

a gázkromatográf egy **illesztő egységen** keresztül kapcsolódik az MS **ionforrásához**,

ahonnan az ionok a **tömegfilteren** elválasztva a **detektorba** jutnak, miközben

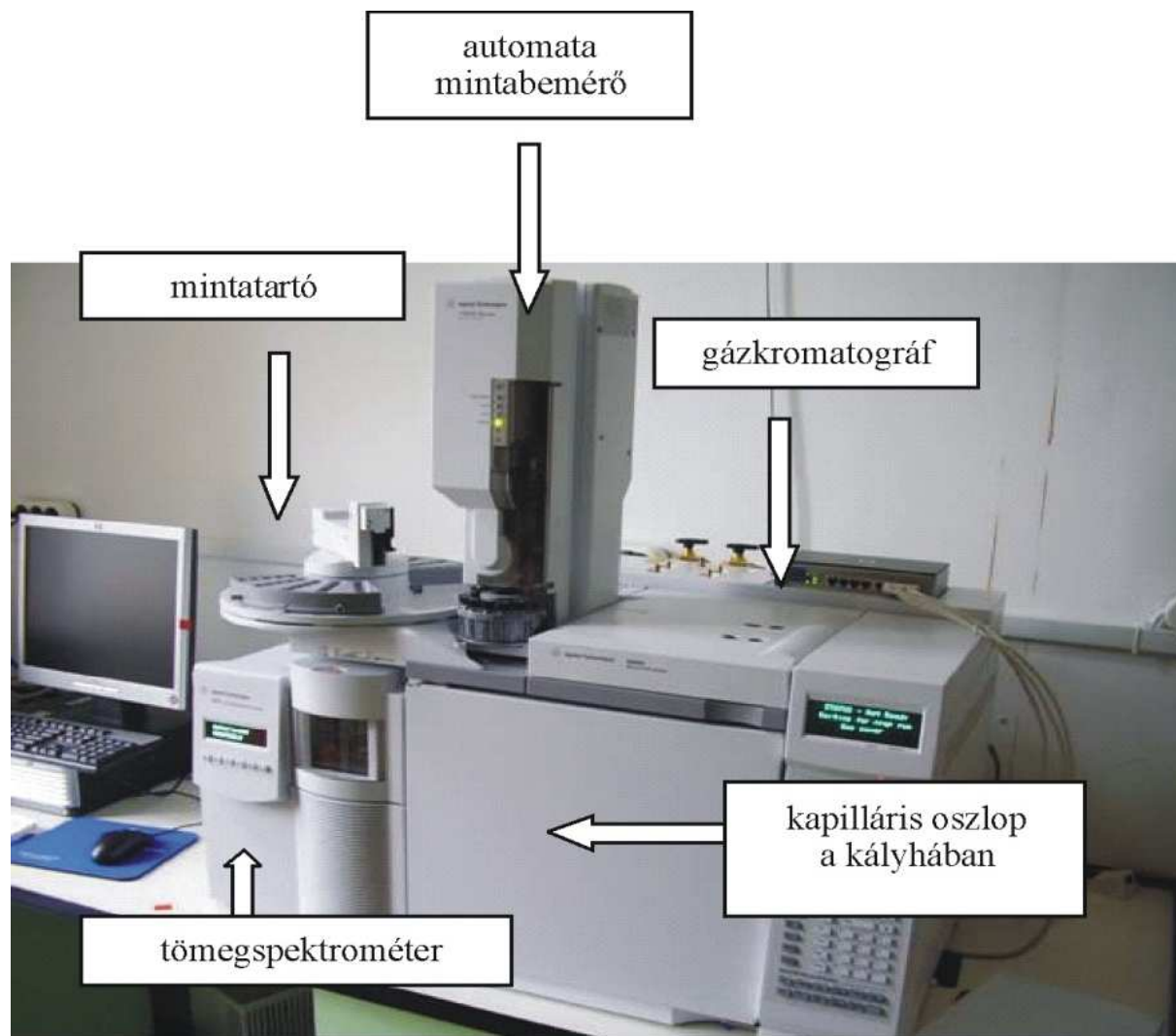
a gázkromatográfhoz és a tömegspektrométer részeihez kapcsolt **adatfeldolgozó és vezérlő egység** minden adatot feljegyez és értelmez, melynek

a végső eredménye a **tömegspektrum**.

Közben egy **elővákuum és egy nagyvákuum pumpa** biztosítja a tömegspektrométer kellő nyomását.



Egy 6980N típusú gázkromatográf - 5895 tömegspektrométer



Építőanyagokból és közönséges háztartási eszközökből származó illó szerves komponensek analízise GC-MS-sel

GC-MS: Shimadzu Model QP-2010.

Kapilláris oszlop: 60 m x 0,25 mm, **filmréteg:** 1,0 μm .

Hőmérséklet: Detektor és injektor: 260 °C, oszlop 40 °C 10 percig, majd 8 °C/perc felfűtési sebességgel 280 °C-ra.

Vívógáz: hélium 1,0 ml/perc áramlási sebesség, elektronikus áramlásszabályozással.

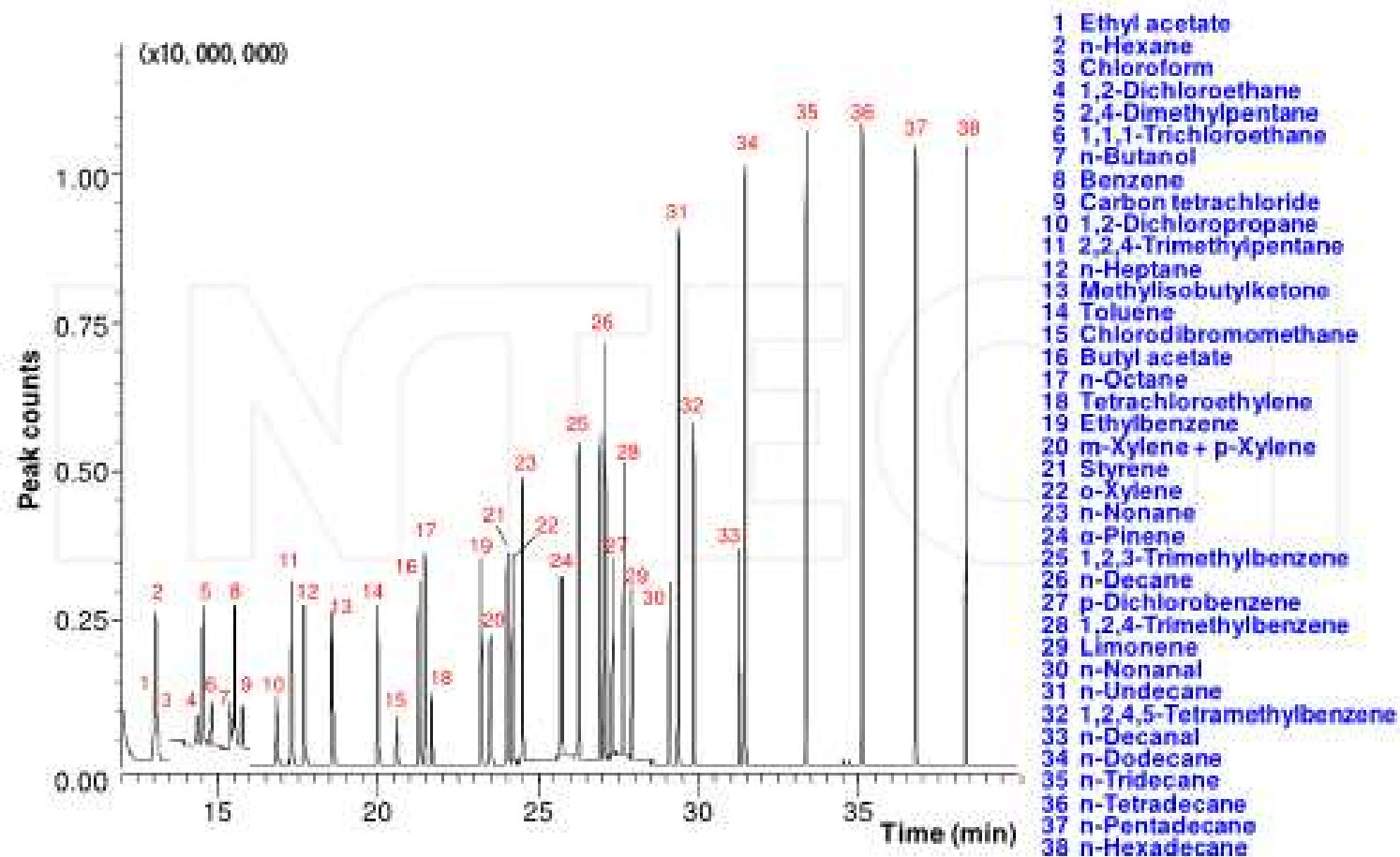
Split arány: 10:1.

(EI)-MS: az inforrás hőmérséklete 200 °C, az ionizációs energia 70 eV.

Detektálás: SIM (selected ion monitoring).



Építőanyagokból és közönséges háztartási eszközökből származó illó szerves komponensek analízise GC-MS-sel



v-2012-0014

Aminosak meghatározása húsból GC-MS-sel

Izotóp higitásos gázkromatográfia-tömegspektrometria (ID-GC-MS) a kolbász aminosav összetételének meghatározására Trace DSQ ThermoFinnigan Quadrupol MS és Trace GC alkalmazásával.

A származékokat butanol—acetil-klorid és trifluorecetsav alkalmazásával kapták.

Oszlop: Rtx-5MS, 30 m hosszú, 0,25 mm belső átmérőjű, filmréteg: 0.25 μm .

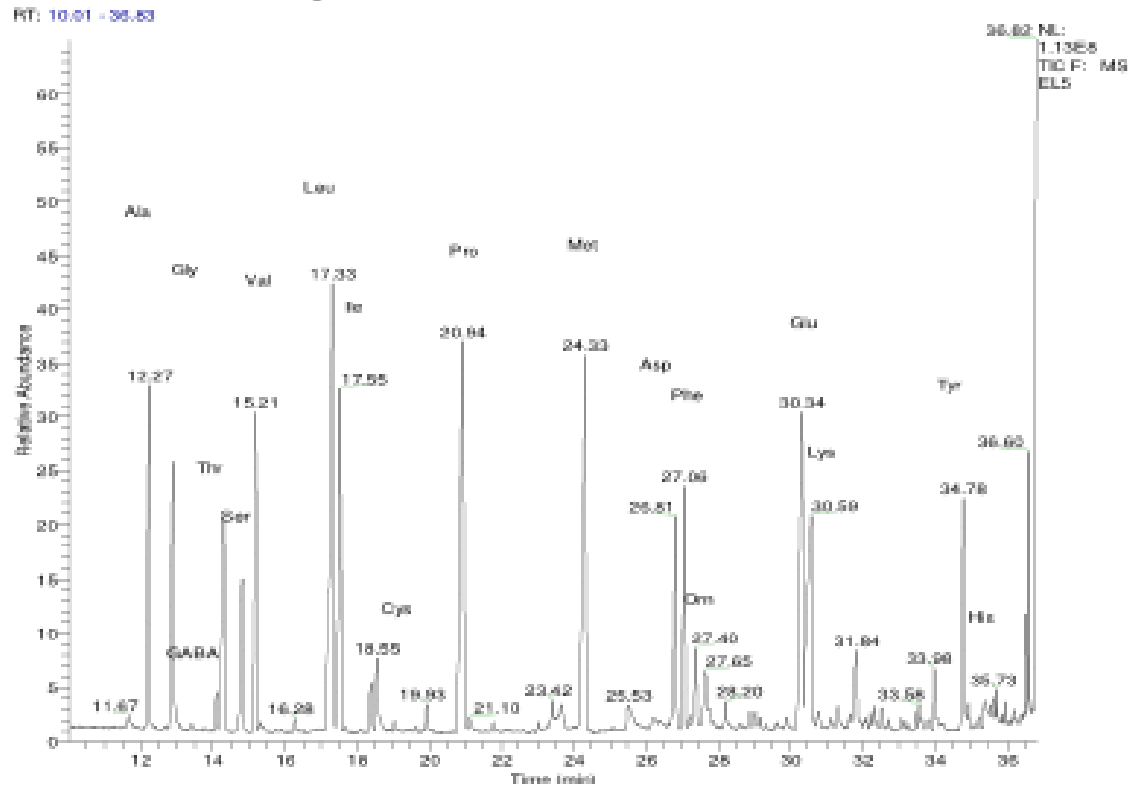
Az injektor hőmérséklete: 200 °C, az ionforrásé 250 °C, splitter 10:1, az elektron energia 70 eV, az áramerősség 100 μA .

Az aminosavak elúciós sorrendje: Ala, Gly, Thr, Ser, Val, Leu, Ile, Pro, Hy-Pro, Met, Asp, Phe, Orn, Glu, Lys, Tyr, His.

Hőmérséklet program: 50 °C egy percig, 6 °C/perc 100 °C-ig, 4 °C/perc 200 °C-ig, 20 °C/perc 300 °C-ig.

Az aminosavakat Dowex 50W-W gyantán tisztították, az aminosavak azonosítását NIST könyvtár és standardok segítségével végezték. A mennyiségi meghatározásra 50-500 Da tartományt állítottak be.

Aminosavak meghatározása húsból GC-MS-sel



Az aminosavak szétválasztásának kromatogramja: Ala, Gly, Thr, Ser, Val, Leu, Ile, Pro, Hy-Pro, Met, Asp, Phe, Orn, Glu, Lys, Tyr, His. Hőmérséklet program: 50 °C egy percig, 6 °C/perc 100 °C-ig, 4 °C/perc 200 °C-ig, 20 °C/perc 300 °C-ig.

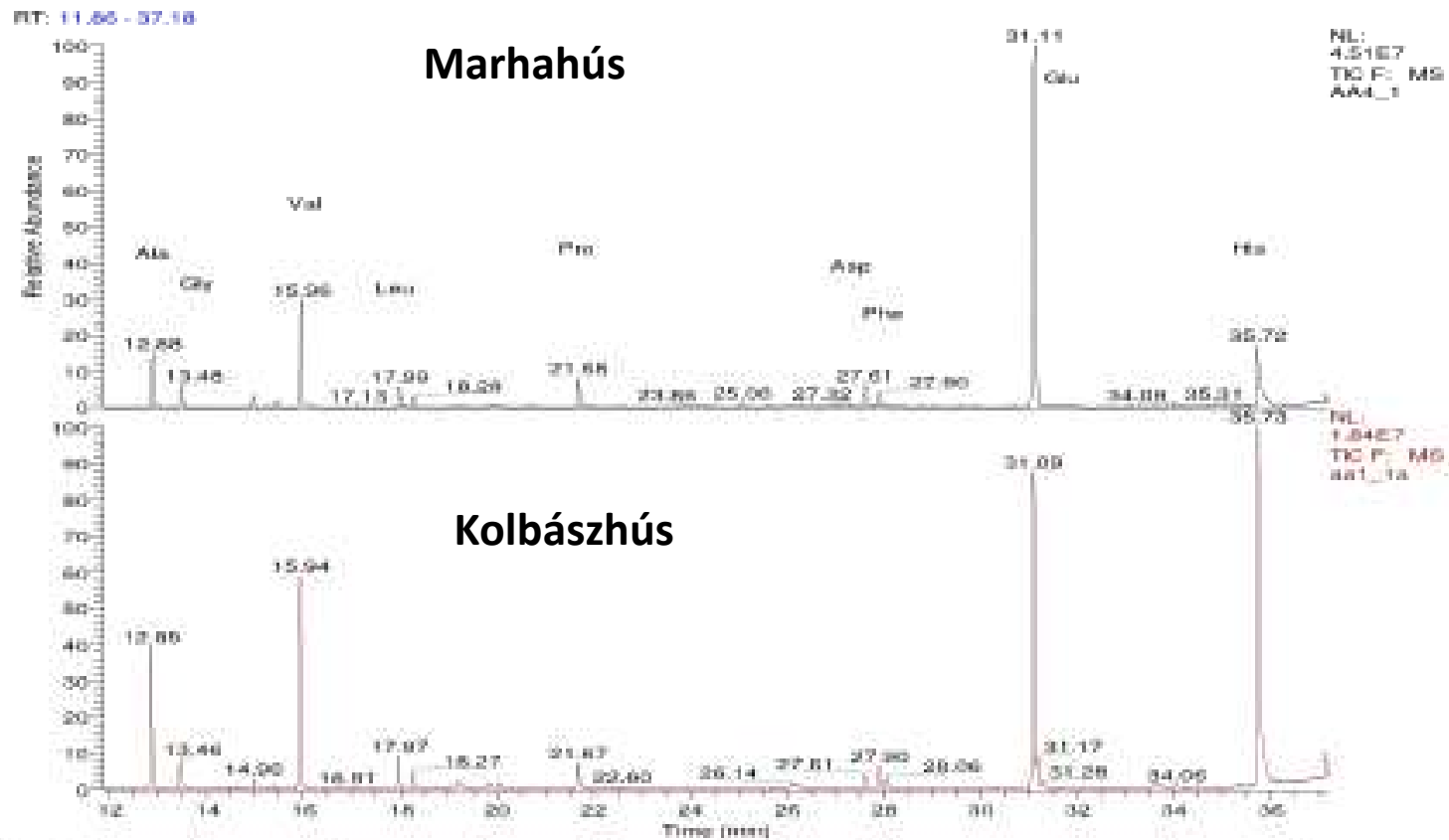


A marhahús és a kolbász keverék (marhahús, sertéshús és zsiradék) aminosav összetételének összehasonlítása

Az aminosavak elúciós sorrendje:

Ala, Gly, Thr, Ser, Val, Leu, Ile, Pro, Hy-Pro, Met, Asp, Phe, Orn, Glu, Lys, Tyr, His.

Hőmérséklet program: 50 °C egy percig, 6 °C/perc 100 °C-ig, 4 °C/perc 200 °C-ig, 20 °C/perc 300 °C-ig.



Csomagoló anyagokból származó szennyezések élelmiszerekben

A GC analízis körülményei:

Oszlop: Rtx5MS, 30m x 0,25 mm x 1 µm.

Injektor: 250 °C, 20:1 Split.

Vívógáz: hélium, 1 ml/perc, állandó áramlási sebesség.

Termosztát: 50 °C - 92 °C-ig 3 °C/perc, 220 °C -ig 20 °C/perc.

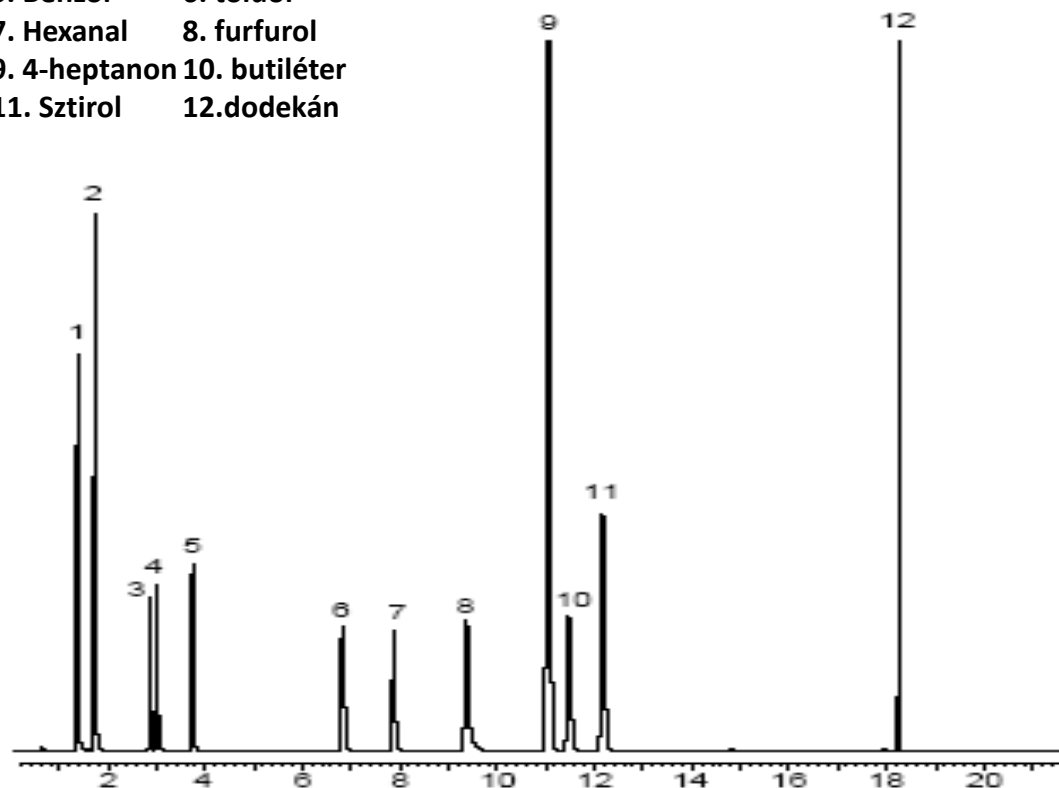
Tömegspektrométer körülményei:

Hőmérséklet: 280 °C,

Mérési tartomány: 35-260 Da.

Ionizáció: 70eV.

1. Izopropanol
2. metilén-klorid
3. 2-metil-1-propanol
4. tetrahydrofuran
5. Benzol
6. toluol
7. Hexanal
8. furfurool
9. 4-heptanon
10. butiléter
11. Sztírol
12. dodekán



Vízminták teljes ionkromatogramma különböző előkészítés után

A mért komponensek: 1. Hexanal, 2. Limonén, 3. Etil-hexanoát, 4. Hexanol, 5. 3-Hexanol, 6. Nonenal, 7. Etil-oktanoát, 8. Linalool, 9. Citronellol, 10. Fenil-etil-acetát, 11. β -Damaszcenon, 12. Geraniol, 13. p-Cymen-8-ol, 14. Guajakol, 15. Fenil-etil-alkohol, 16. γ -Nonalaktol.

Készülék: TD-GC-MS, TDU (Thermal Desorption Unit), MPS 2 autosampler, PTV programozott hőmérsékletű párologtató, nitrogén-foszfor szelektív detektor.

GC analízis: Injektálás: split, arány 1:15. Oszlop: DB-Wax , 30 m x 0,25 mm kapilláris 0,25 μ m filvastagság. Hőmérséklet: 40 °C két percig, majd 10 °C/perc 240 °C-ig, majd 10 percig 240 °C.

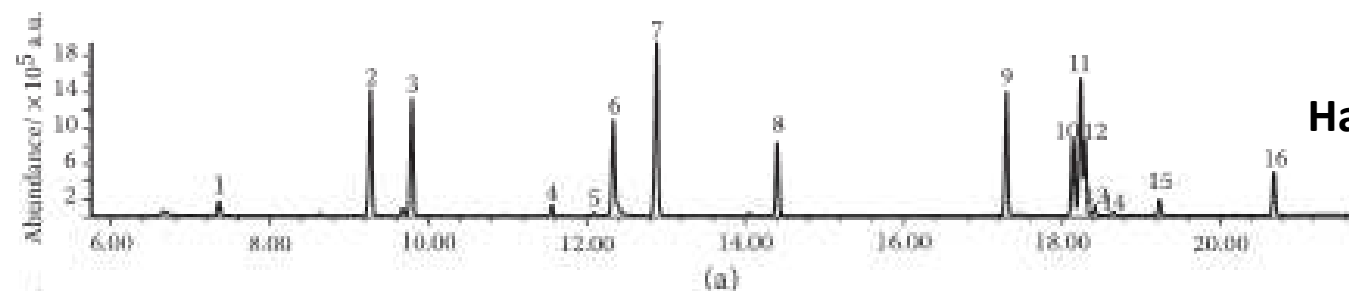
MS analízis: El: 70 eV, scannelés 29-300 m/z között, 2,68 skennelés/sec. Párhuzamosan NPD és MS detektorok (split mindkét detektornál 1:1 arányú).



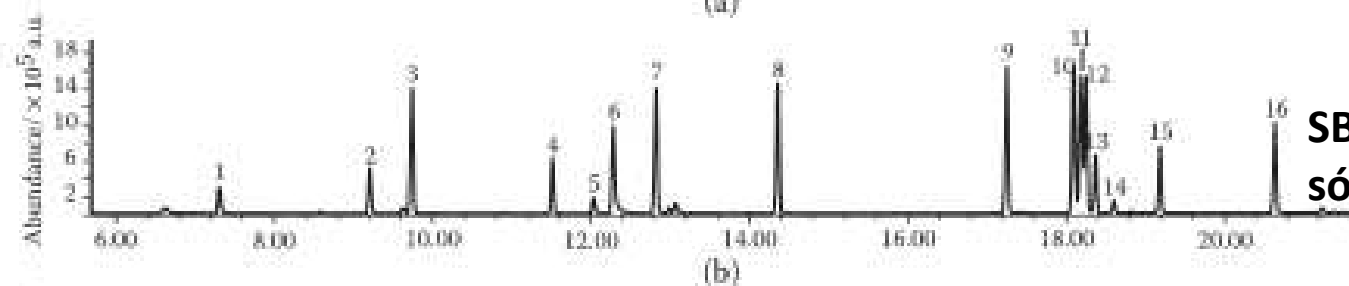
GC-MS ÉS HPLC-MS ALKALMAZÁSA ÉLELMISZER-SZENNYEZŐK MEGHATÁROZÁSÁRA

Vízminták teljes ionkromatogramja különböző előkészítés után

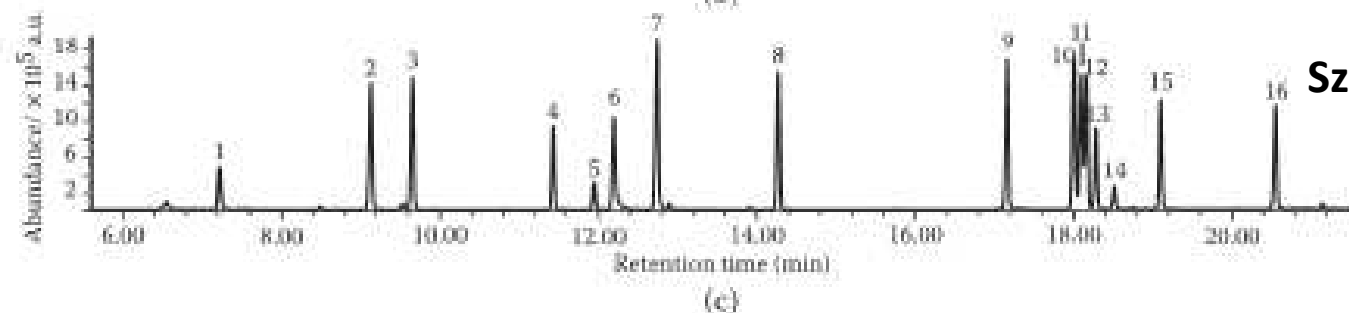
1. Hexanal, 2. Limonén, 3. Etil-hexanoát, 4. Hexanol, 5. 3-Hexanol, 6. Nonenal, 7. Etil-oktanoát, 8. Linalool, 9. Citronellol, 10. Fenil-etil-acetát, 11. β -Damaszcenon, 12. Geraniol, 13. p-Cymen-8-ol, 14. Guajakol, 15. Fenil-etil-alkohol, 16. γ -Nonalakton.



Hagyományos SBSE módszer



SBSE módszer 30%-os sóoldattal

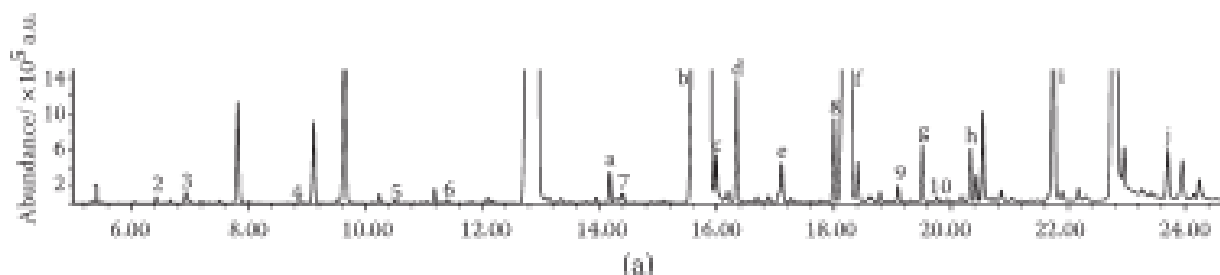


Szekvenciális SBSE

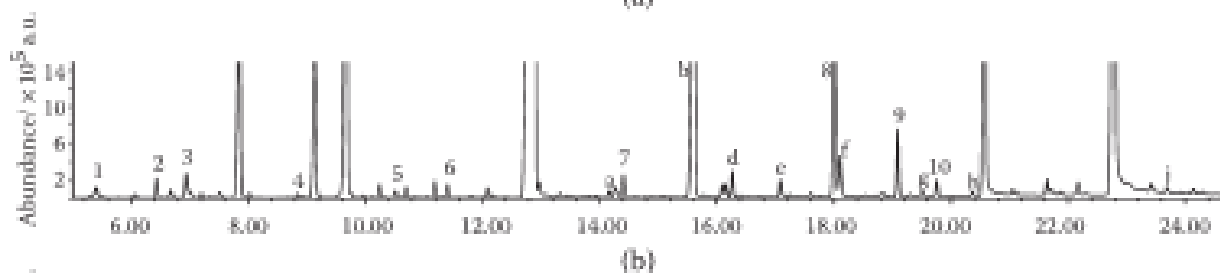
Mondello: Comprehensive Chromatography in Combination with Mass Spectrometry. John Wiley and Sons LtdD. 2007.

Egy 12 éves whiskey teljes ionkromatogramma különböző előkészítés után

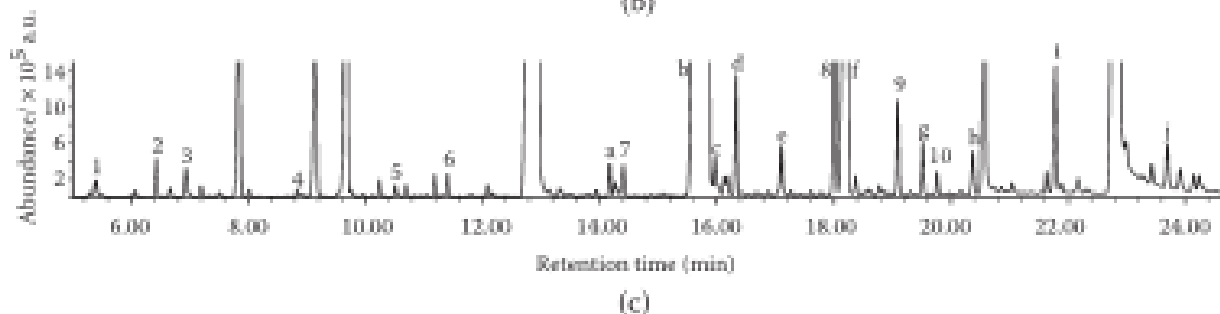
1. Etil-izobutirát, 2. Etil-butirát, 3. Etil-izovalerát, 4. 2-Heptanon, 5. Furfuril-formát, 6. Hexanol, 7. Oktanol, 8. Fenil-etil-acetát, 9. Fenil-etil-alkohol, 10. γ -Nonalakton, a. Etil-nonalakton, b. Etil-dekanoát, c. Izoamil-oktanoát, d. Etil-9-decenoát, e. Dekanol, f. Etil-dodekanoát, g. Dodekanol, h. Nerolidol, i. Tetradekanol, j. Farnezol.



Hagyományos SBSE módszer



SBSE módszer 30%-os sóoldattal

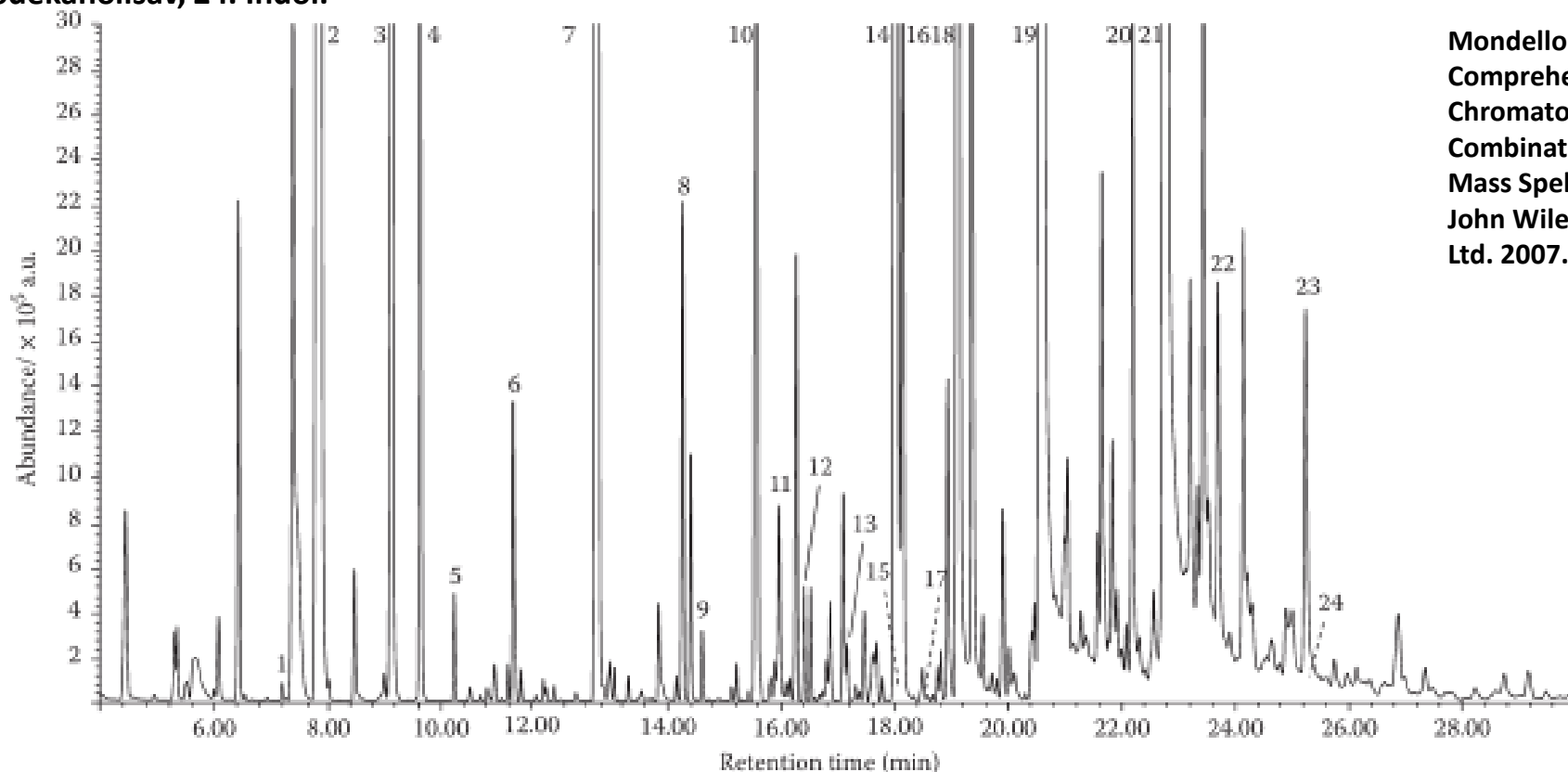


Szekvenciális SBSE

HMOP-4.1.1.C-12/1/KONV-2012-0014
zserbiztonság és gasztronómia vonatkozású
emi együttműködés, DE-SZTE-EKF-NYME

A sörben lévő íz és aromaanyagok vizsgálata GC-MS-sel Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) technika alkalmazásával

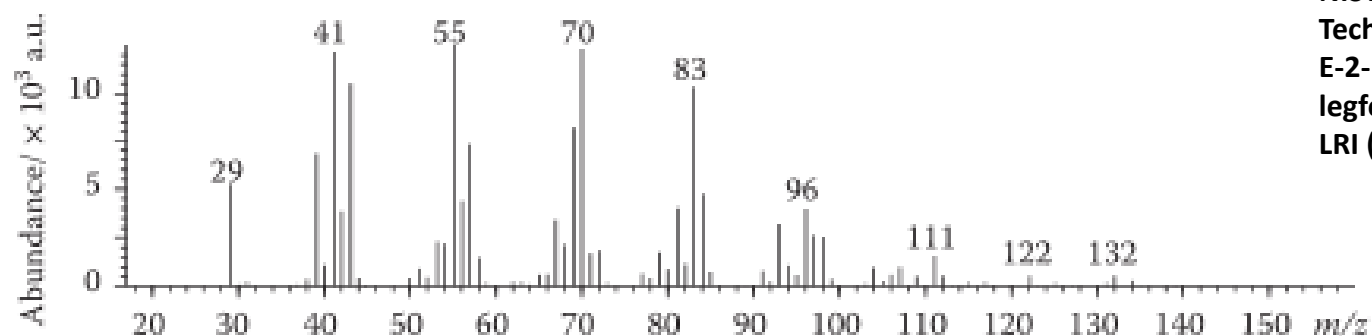
1. Hexanal, 2. Izoamil-acetát, 3. Izoamil-alkohol, 4. Etil-hexanoát, 5. Hexil-acetát, 6. Hexanol, 7. Etil-oktanoát, 8. Linalool, 9. Izobutánsav, 10. Etil-dekanoát, 11. Valeriánsav, 12. α -Terpineol, 13. Cironellol, 14. Fenil-etil-acetát, 15. β -Damaszcenon, 16. Hexanoilsav, 17. Guajakol, 18. Fenil-etil-alkohol, 19. Oktanoilsav, 20. Vinil-gujajakol, 21. Dekanoilsav, 22. Farnesol, 23. Dodekanoilsav, 24. Indol.



Mondello:
Comprehensive
Chromatography in
Combination with
Mass Spectrometry.
John Wiley and Sons
Ltd. 2007.

A sör E-2-nonenal illatanyagának beazonosítása és mennyiségének meghatározása az NIST adatbázis segítségével

Egy zöld levél kivonat tömegspektruma



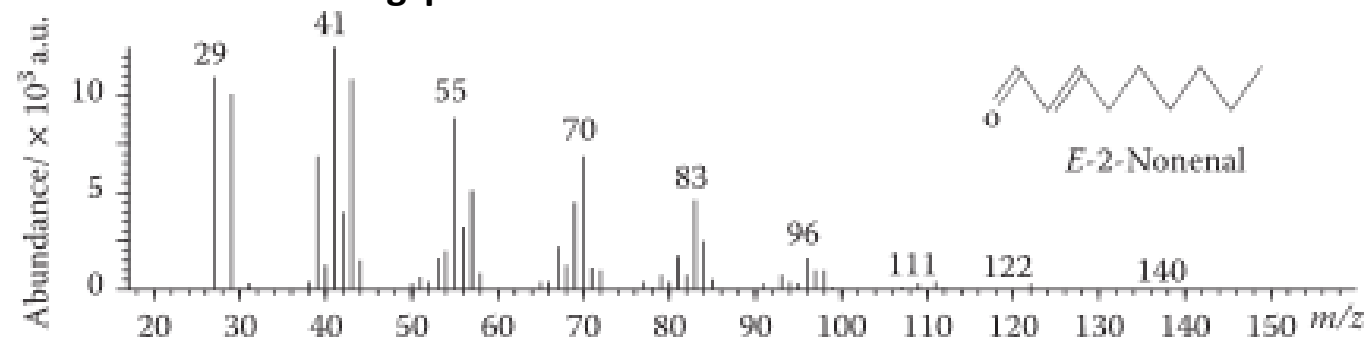
NIST (National Institute of Standards and Technology).

E-2-nonenal az „öreg” sör egyik legfontosabb illatanyaga.

LRI (Legal Response Initiative).

(a)

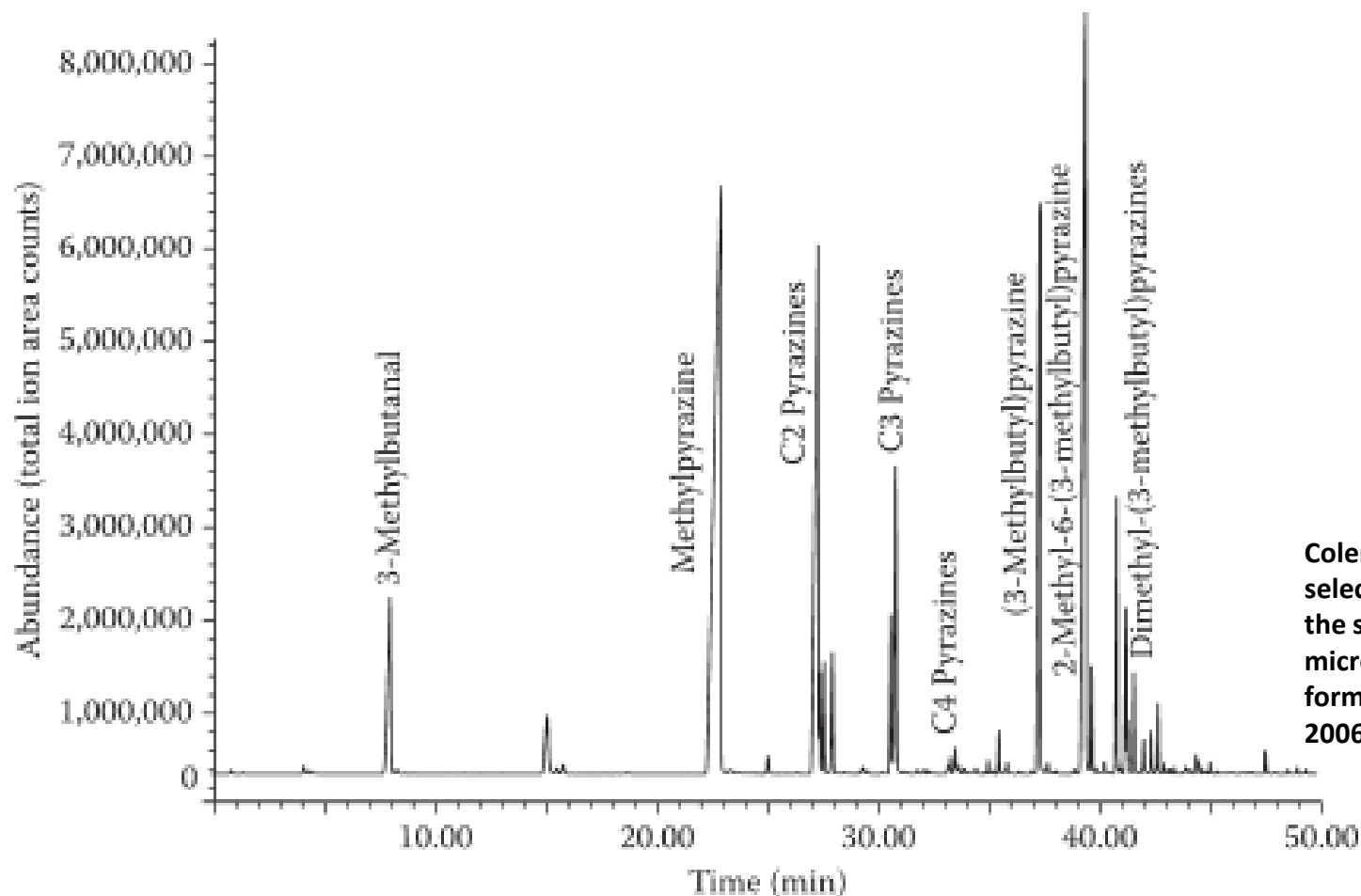
Az E-2-nonenal tömegspektruma NIST adatbázisból



(b)

Mondello:
Comprehensive
Chromatography in
Combination with
Mass Spectrometry.
John Wiley and Sons
Ltd. 2007.

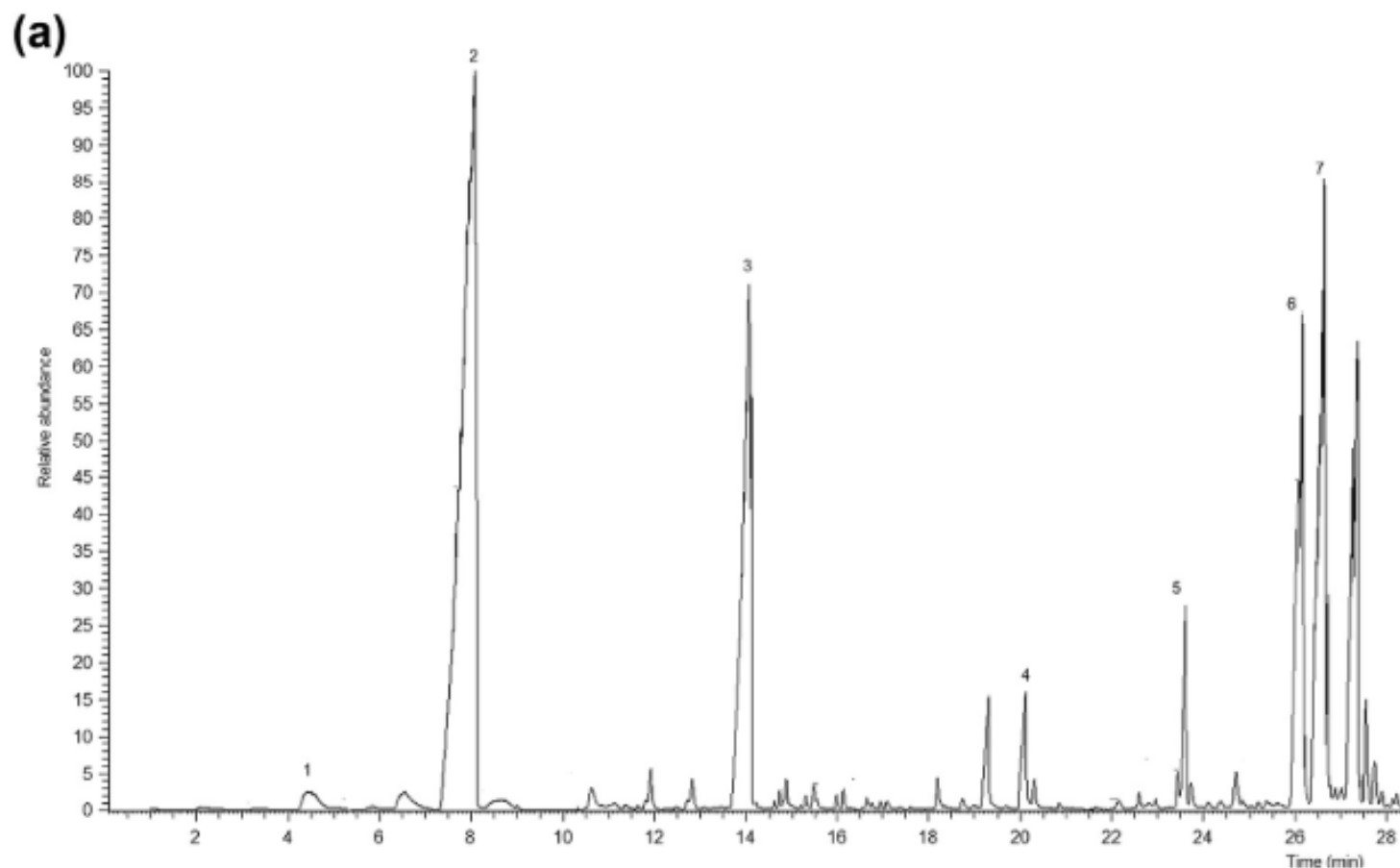
Néhány hőkezelt élelmiszer GC headspace analízisének teljes ionkromatogrammja



Coleman and Steichen: Sugar and selected amino acids influences of the structure of pyrazines in microwave heat-treated formulations. *J. Sci. Food and Agric.*, 2006. 86. 380-391.

Az egres extraktum aromaanyagainak vizsgálata GS-MS technikával

1. Kapronsav-etilészter, 2. 4-Metil-1,3-oxazinán-2-tion, 3. Butándionsav-dipentilészter, 4. Cisz-mirtanol, 5. β -Damaszcenon, 6. α -Izometiljonon, 7. β -Jonon.



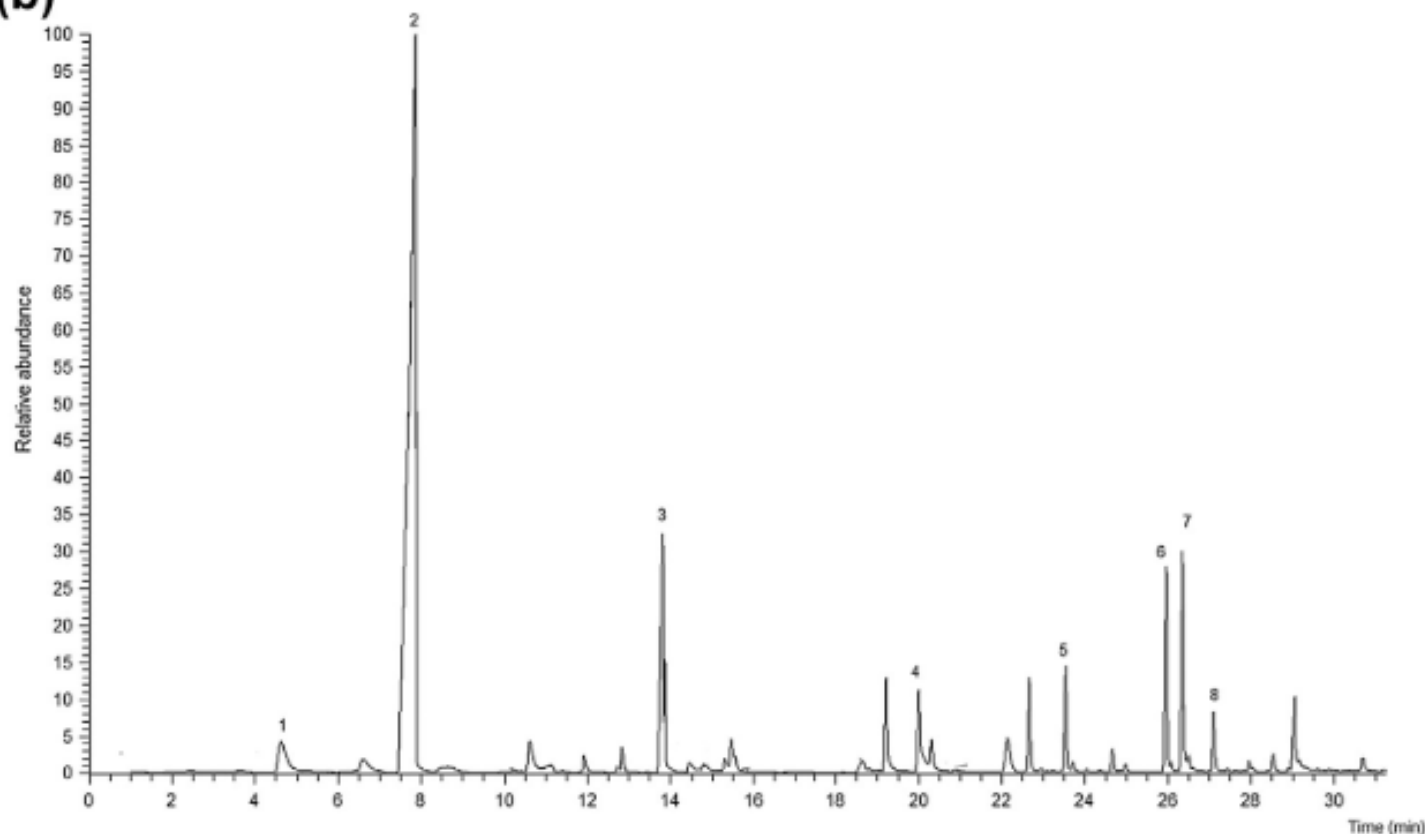
Preedy: Processing and Impact on Antioxidants in Beverages. Elsevier. 2014.

KONV-2012-0014
tronómia vonatkozású
, DE-SZTE-EKF-NYME

Az egres extraktumból vízzel történő hígítással kapott anyag aromaanyagainak vizsgálata GS-MS technikával

1. Kapronsav-etilészter, 2. 4-Metil-1,3-oxazinán-2-tion, 3. Butándionsav-dipentilészter, 4. Cisz-mirtanol, 5. β -Damaszcenon, 6. α -Izometil-jonon, 7. β -Jonon, 8. ?

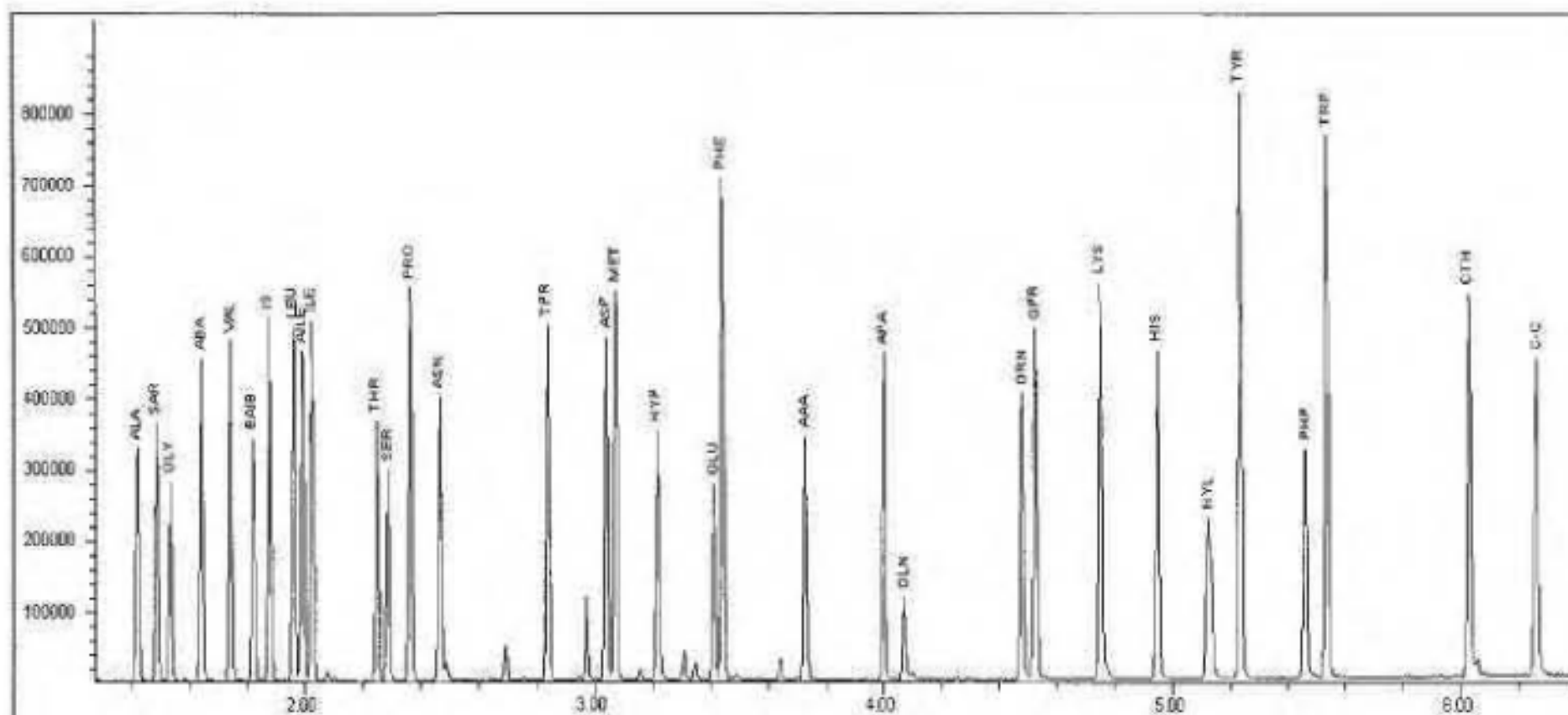
(b)



Preedy: Processing and Impact on Antioxidants in Beverages. Elsevier. 2014.

L/KONV-2012-0014
sztronómia vonatkozású
és, DE-SZTE-EKF-NYME

Aminosav standard teljes ionkromatogrammja az EZ Faast Kit-tel történő származékképzés után GC-MS technikával, 10 m x 0,25 mm kapilláris oszlopon analizálva



GC-MS ÉS HPLC-MS ALKALMAZÁSA ÉLELMISZER-SZENNYEZŐK MEGHATÁROZÁSÁRA

Az aminosav megnevezése	Három, ill. egybetűs rövidítése	Monoizotópos tömeg (Da)
Glicin	Gly (G)	57,021
Alanin	Ala (A)	71,037
Szerin	Ser (S)	87,032
Prolin	Pro (P)	97,053
Valin	Val (V)	99,068
Treonin	Thr (T)	101,048
Cisztein	Cys (C)	13,009
Izoleucin	Ile (I)	113,084
Leucin	Leu (L)	113,084
Aszparagin	Asn (N)	114,043
Aszparaginsav	Asp (D)	115,027
Glutamin	Glu (Q)	128,059
Lizin	Lys (K)	128,096
Glutaminsav	Glu (E)	129,043
Metionin	Met (M)	131,040
Hisztidin	His (H)	137,059
Fenilalanin	Phe (F)	147,068
Arginin	Arg (R)	156,101
Titozin	Tyr (Y)	163,063
Triptofán	Trp (W)	186,079

A fehérjeépítő aminosavak neve, három, ill. egybetűs rövidítése és monoizotópos tömege (Da)



GC-MS ÉS HPLC-MS ALKALMAZÁSA ÉLELMISZER-SZENNYEZŐK MEGHATÁROZÁSÁRA

Aminosavak	m/z			
Ala	190	191	235	
Asp	189	234	235	262
GABA	176	204	232	249
Glu	202	230	248	276
Gly	176	177		
Ile	203	221	232	
Leu	190	232	233	
Lys	176	230		
Met	203	221	263	
Nle	176	190	232	
Phe	91	148	190	266
Pro	216			
Ser	188	189		
Thr	202	203		
Tyr	253	266		
Val	203	218	219	

Az aminosavak PFP/2-Prp (pentafluorpropanol-2-propilészter) származékainak fragmens ionjai (m/z) GC-SIM-MS meghatározás során



GC-MS ÉS HPLC-MS ALKALMAZÁSA ÉLELMISZER-SZENNYEZŐK MEGHATÁROZÁSÁRA

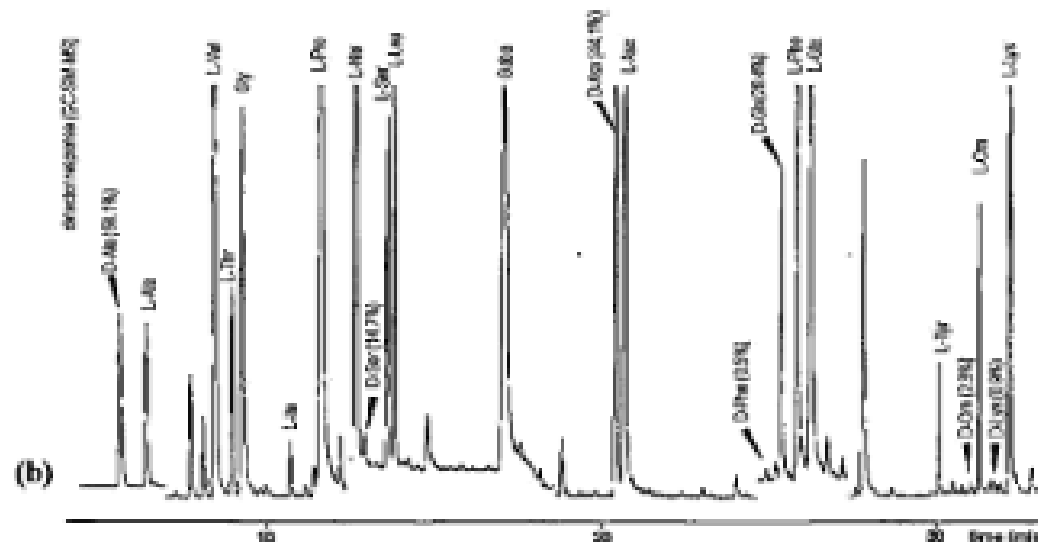
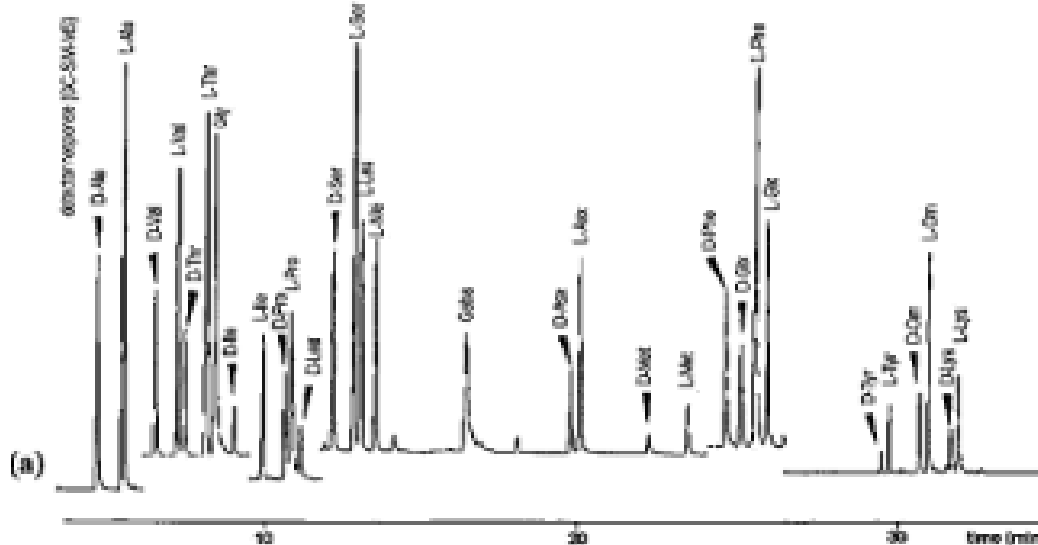
D- és L-standard aminosavak szétválasztása GC-SIM-MS technikával

PFT-2-Prp százmazékként,
Chirasil L-Val (Varian, Garmstadt)
állófázison,
GC 17A és QP5000 készülékekkel,
hélium mozgófázissal.

Az injektor és az interfész hőmérséklete
250 °C.

**a. Standard aminosavak
kromatogramja. D:L arány: 1:2.**

b. A Fino Sherry wine szabadaminosavai.



GC-MS ÉS HPLC-MS ALKALMAZÁSA ÉLELMISZER-SZENNYEZŐK MEGHATÁROZÁSÁRA

Szintetikus dipeptid sztereoizomerek standard keverékének szétválasztása GC-SIM-MS technikával TFA/OME észterek formájában Chirasil-L-Val (Varian) állófázison.

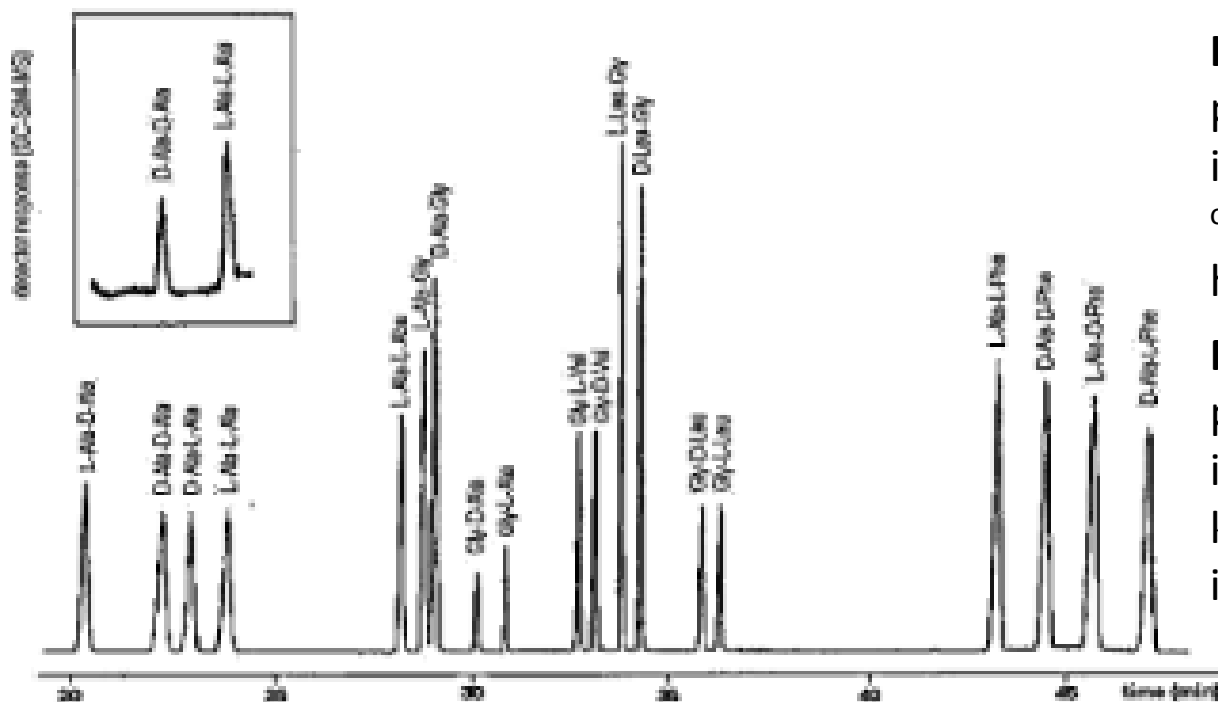
Készülék: GC 17A és QP5000

Mozgófázis: hélium.

Az injektor és az interfész hőmérséklete 250 °C.

Hőmérséklet: 140 °C 10 percre, majd 5 °C/perc 150 °C-ig, 15 perc hőtartás, majd 3 °C/perc 195 °C-ig, 13 perc hőtartás.

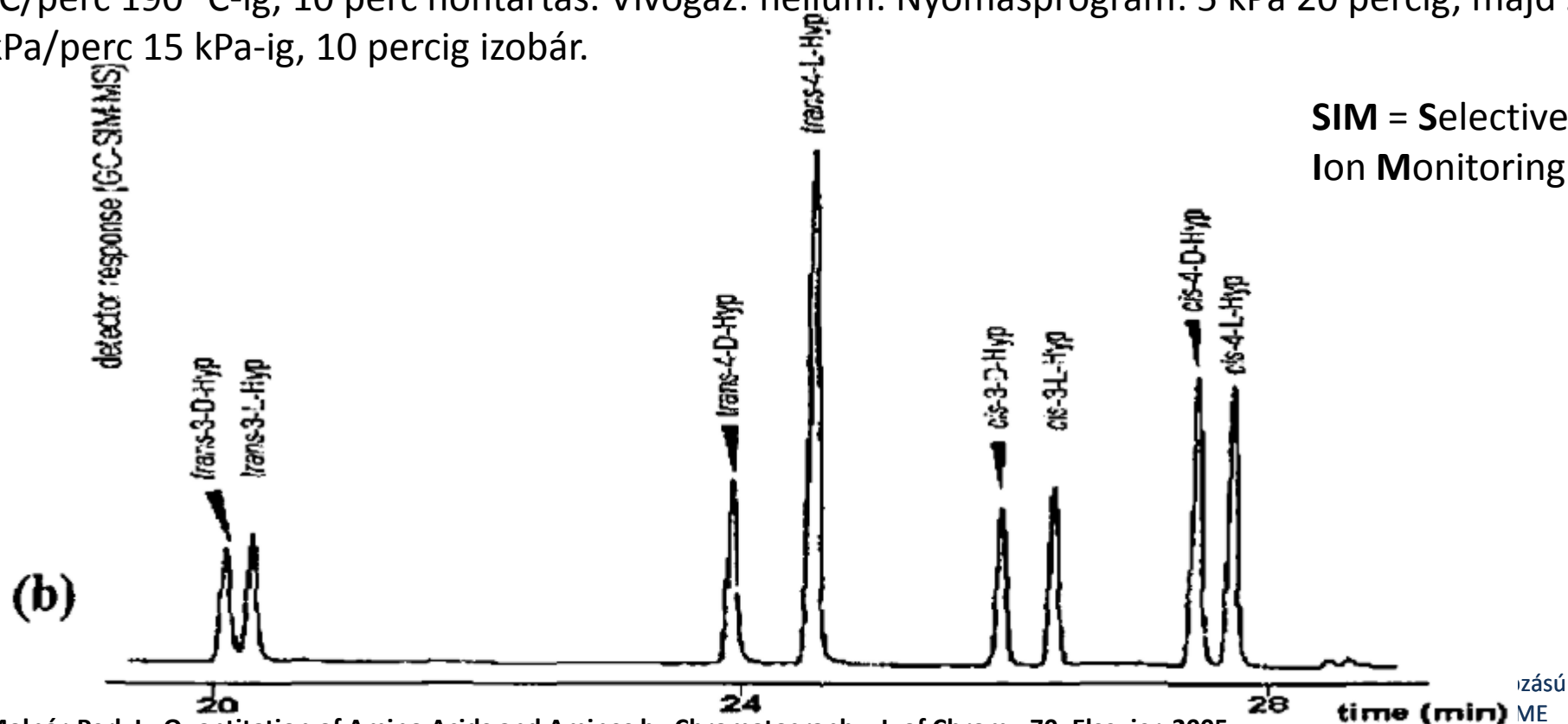
Nyomásprogram: 5 kPa 10 percre, majd 1 kPa/perc 7 kPa-ig, 15 perc izobár, majd 0,5 kPa/perc 15 kPa-ig, 12 perc izobár.



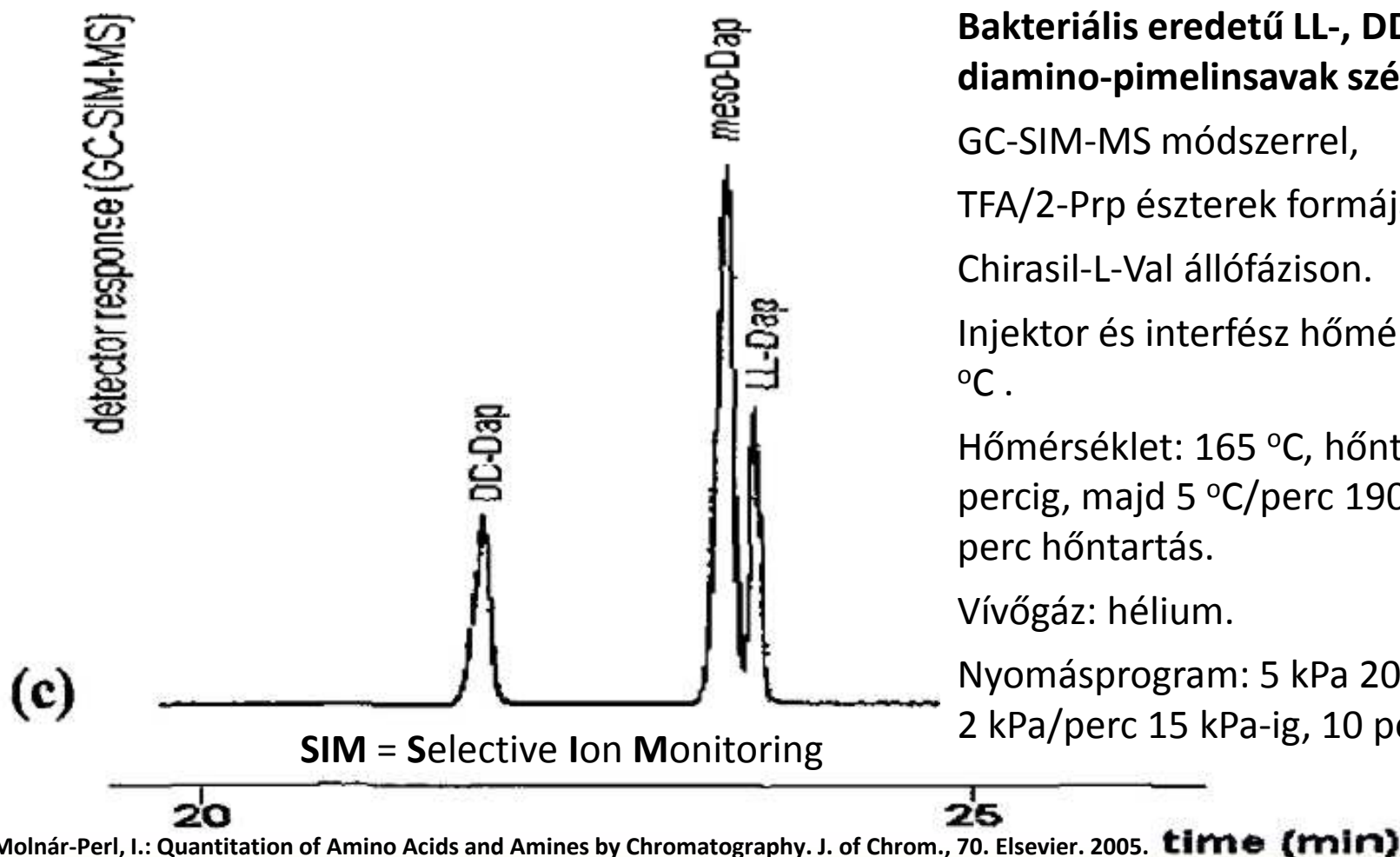
ÁMOP-4.1.1.C-12/1/KONV-2012-0014
szerebiztonság és gasztronómia vonatkozású
interdiszciplináris együttműködés, DE-SZTE-EKF-NYME

Nem fehérjeépítő aminosavak enantiomereinek szétválasztása

A kollagén eredetű cis és transz 4-hidroxi-DL-prolin és cisz és transz 3-hidroxi-DL-prolin szétválasztása GC-SIM-MS módszerrel, TFA/2-Prp észterek formájában, Chirasil-L-Val állófázison. Injektor és interfész hőmérséklete: 250 °C . Hőmérséklet: 165 °C, hőntartás 20 percig, majd 5 °C/perc 190 °C-ig, 10 perc hőntartás. Vívógáz: hélium. Nyomásprogram: 5 kPa 20 percig, majd 2 kPa/perc 15 kPa-ig, 10 percig izobár.



Nem fehérjeépítő aminosavak enantiomereinek szétválasztása Bakteriális eredetű LL-, DD- és mezo diamino-pimelinsavak szétválasztása



Bakteriális eredetű LL-, DD- és mezo diamino-pimelinsavak szétválasztása

GC-SIM-MS módszerrel,

TFA/2-Prp észterek formájában,

Chirasil-L-Val állófázison.

Injektor és interfész hőmérséklete: 250 °C.

Hőmérséklet: 165 °C, hőntartás 20 percig, majd 5 °C/perc 190 °C-ig, 10 perc hőntartás.

Vívőgáz: hélium.

Nyomásprogram: 5 kPa 20 percig, majd 2 kPa/perc 15 kPa-ig, 10 percig izobár.

Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia – tömegspektrometria kapcsolt technika (HPLC-MS)

A HPLC-MS technika alkalmazásával **hőérzékeny vegyületek** vizsgálata is elvégezhető, hisz a folyadékkromatográf maximális működési hőmérséklete 50 °C körül van.

A HPLC-MS technika alkalmazásánál **megoldandó problémák:**

A folyadékkromatográf viszonylag alacsony hőmérsékletét és légköri nyomását össze kell hangolni az MS magas ionforrás-hőmérsékletével és a rendszer alacsony nyomásával.

Míg a folyadékkromatográfiánál a vizsgált minta illékonyságának nincs szerepe, **az MS-nél az illékonyság alapvető fontosságú.**

A folyadékkromatográfia során nagy molekula tömegű anyagok is analizálhatók, míg **az MS-nél a detektálható tömeg függ az analizátor típusától.**

A folyadékkromatográfiánál gyakran **alkalmazott puffereket az MS illesztőegység és az MS ionforrás nem tudja kezelni**, ezért ezeket a kapcsolt technikáknál kerülni kell.



GC-MS ÉS HPLC-MS ALKALMAZÁSA ÉLELMISZER-SZENNYEZŐK MEGHATÁROZÁSÁRA

Manapság a HPLC-MS kapcsolás nem kívánja meg a bonyolult illesztőegységeket, és az atmoszférikus nyomáson működő technikáknál (ESI, APCI, APPI) a **folyadékkromatográf eluensét közvetlenül be lehet vezetni az MS-be.**

Minden HPLC-MS alkalmazás esetén **meg kell találni az optimális illesztési paramétereket**, az analizátor – ionforrás kombinációt.

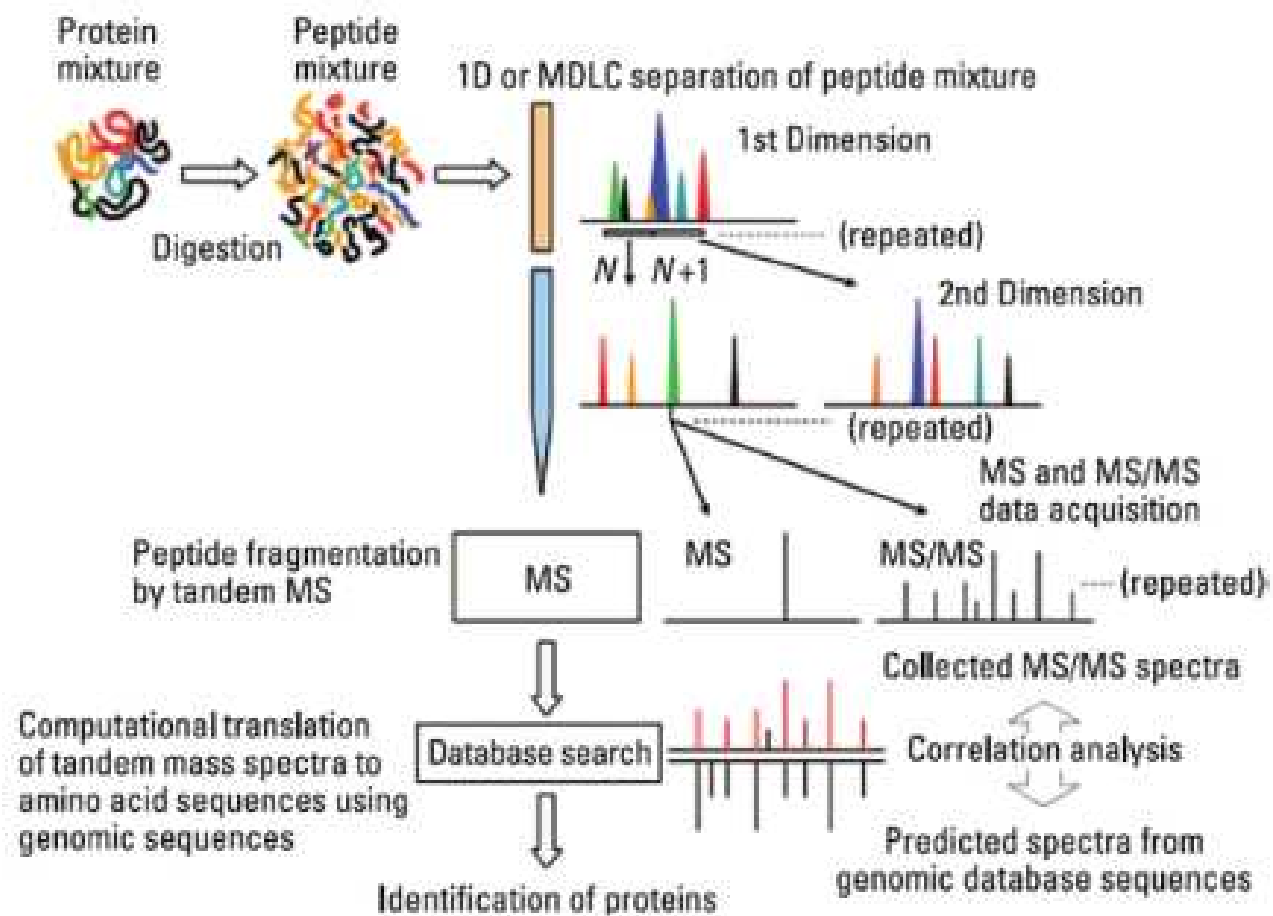
Poláros mintáknál előnyös az ESI, míg kevésbé poláros vegyületeknél APCI ionizáció.

A mozgófázis összetétele és mennyisége **megszabja az ionizáció hatékonyságát**, mert nano folyadékkromatográfia esetében (10-1000 nl/perc áramlási sebesség) nano ESI ionforrást kell alkalmazni, míg a hagyományos folyadékkromatográfiánál (0,5-2,0 ml/perc áramlási sebesség) **folyadékosztót is be kell illeszteni** az ionforrás elé.

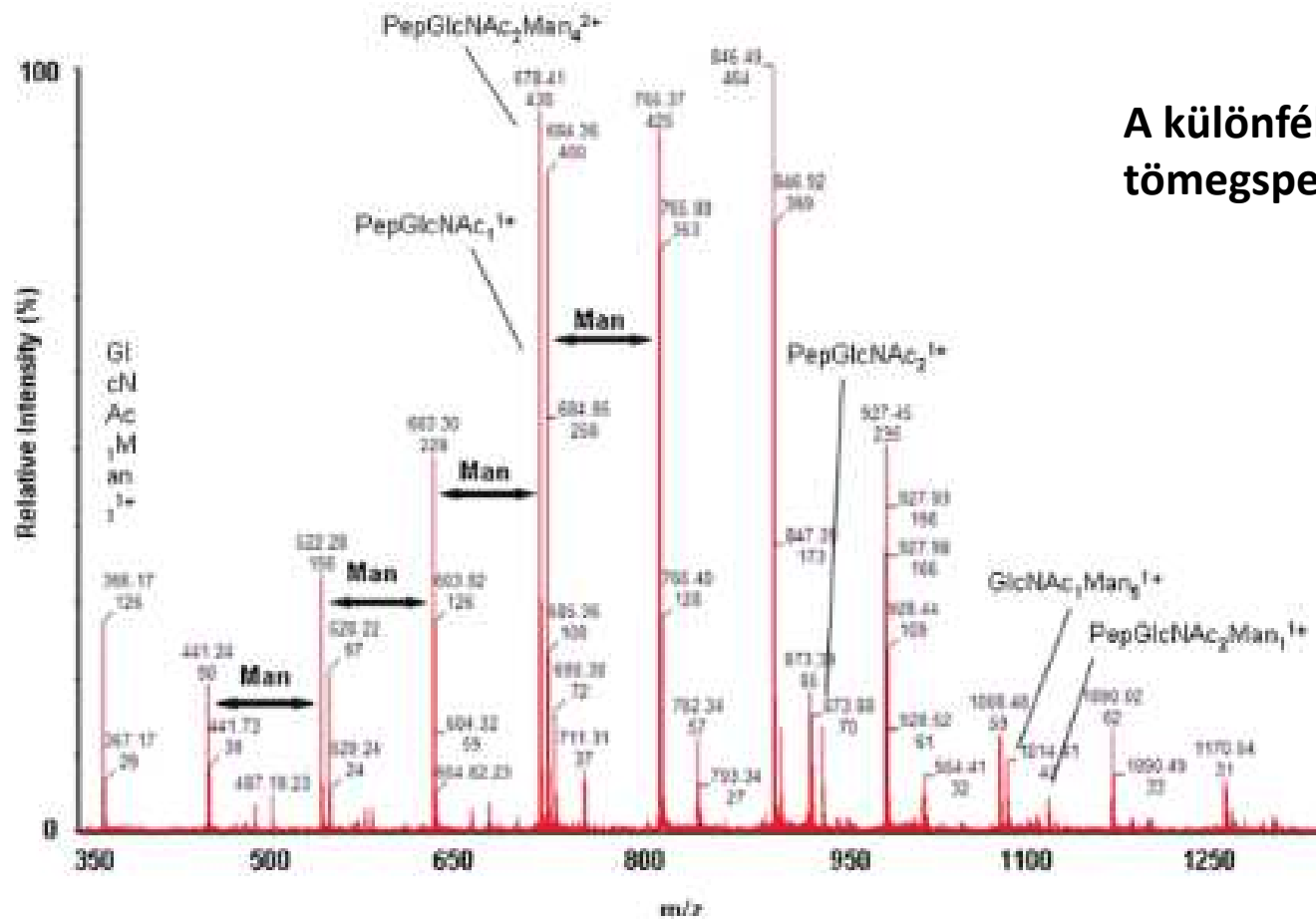
A nehézségek ellenére a HPLC-MS egyre elterjedtebb olyan élelmiszer alkotók analízisében mint **a vitaminok, íz- és zamatanyagok, természetes és mesterséges antioxidánsok, szénhidrátok, aminosavak, peptidek és nukleinsavak.**



Egy fehérje szerkezetének felderítése LC-MS-MS technikával



Az Rnáz A és az Rnáz B tripszines emésztése során kapott fragmensek analízise 2D LC technikával



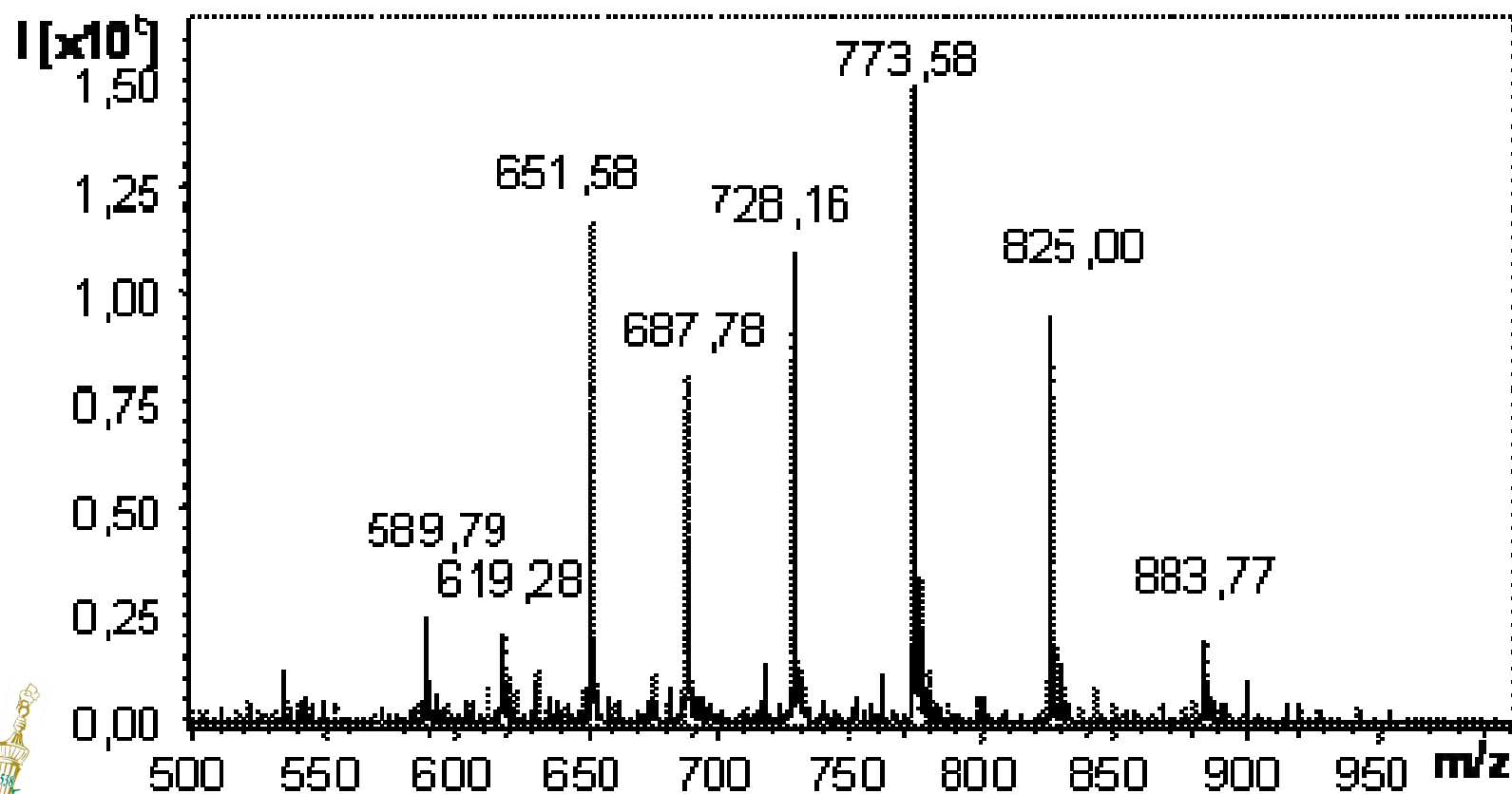
A különféle glikopeptidek tömegspektruma (ESI-TOF-MS).

Mondello: Comprehensive Chromatography in Combination with Mass Spectrometry. John Wiley and Sons Ltd. 2007.

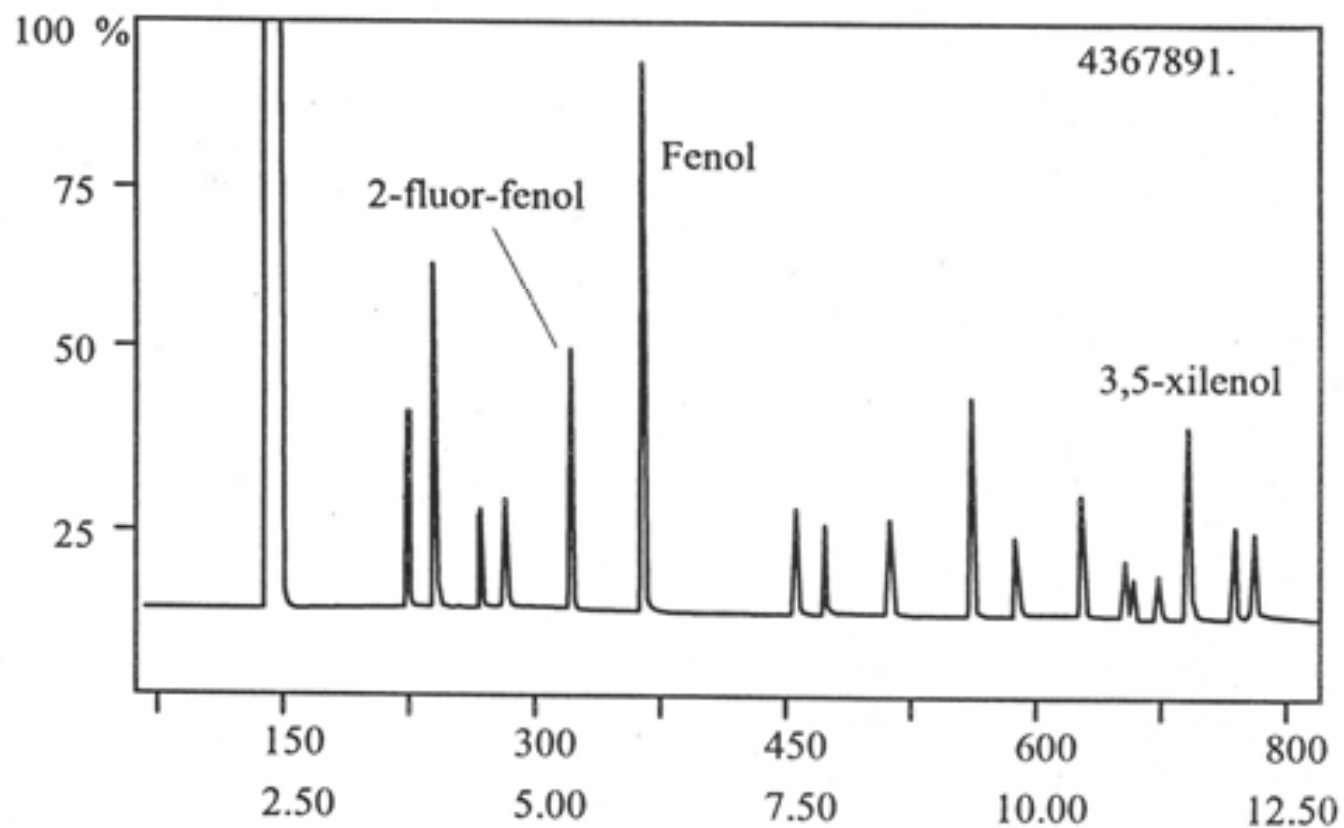
P-4.1.1.C-12/1/KONV-2012-0014
 ztársaság és gasztronómia vonatkozású
 együttműködés, DE-SZTE-EKF-NYME

A citokróm C ESI-IT MS spektruma

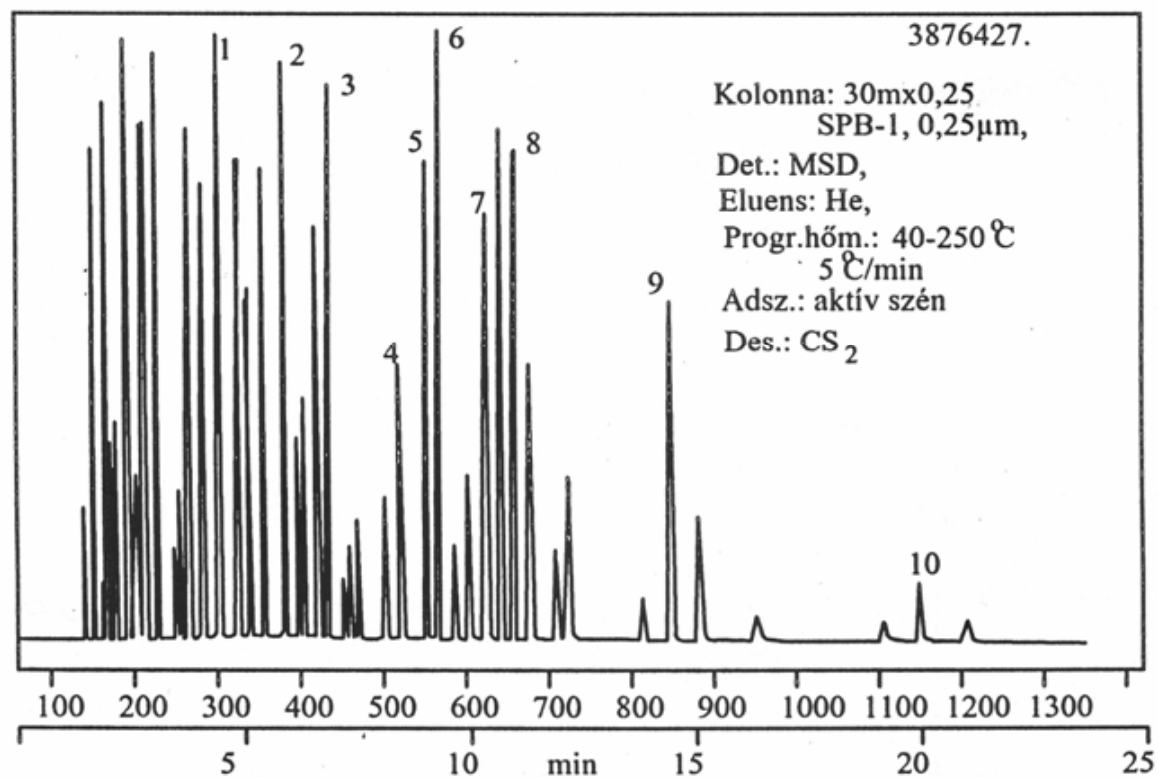
A citokróm C ESI-IT MS spektrumának jellegzetes ionsorozata elektropray ionizációs technikával készült, ahol a csúcsok a fehérje különböző protonáltsági állapotát mutatják.



Fenol meghatározása ipari szennyvízben (GC-MS)



Városi levegő jellemző aromás szennyezői



1. benzol, 2. n-heptán, 3. toluol, 4. n-oktán, 5. etilbenzol, 6. p+m-xilol, 7. o-xilol, 8. n-nonán, 9. n-dekán, 10. naftalin

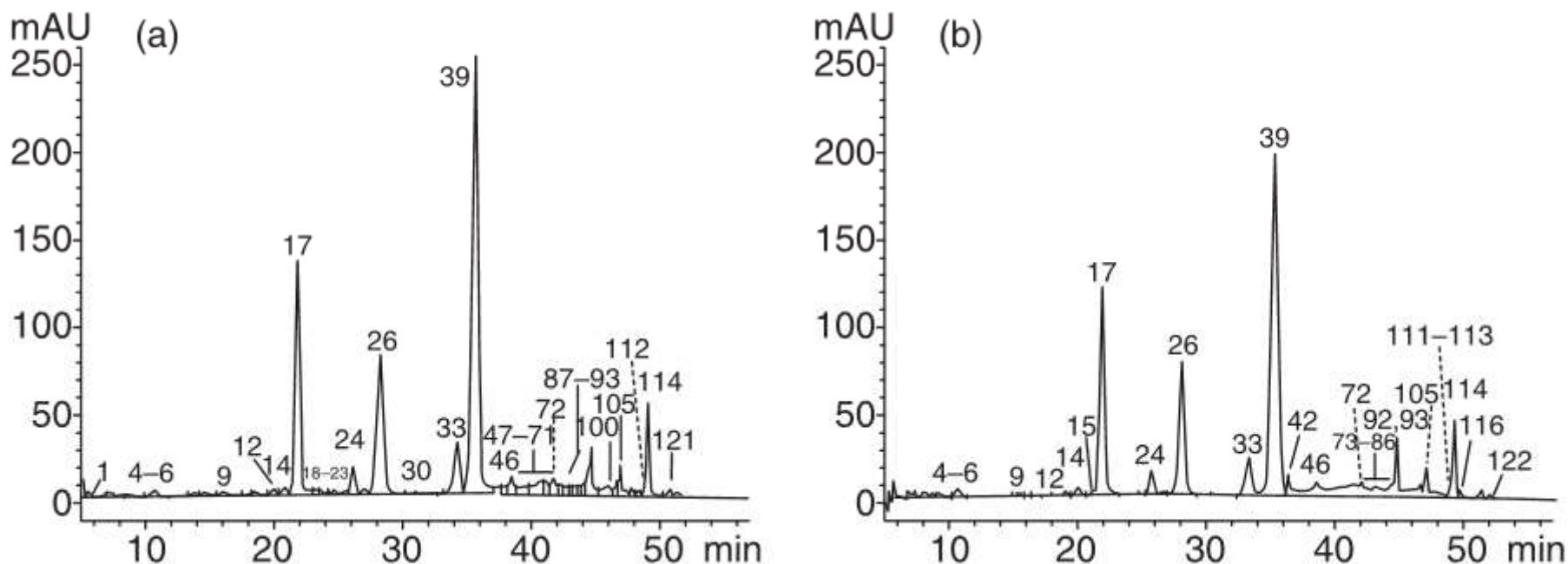


HPLC/MS alkalmazása borok antocián tartalmának vizsgálatára a tárolási idő függvényében, valamint

GC/MS alkalmazása a tölgyfahordóból kioldódott szerves komponensek analízisére



Egy négy és egy nyolchónapos bormintában lévő antocianinok és azok származékai

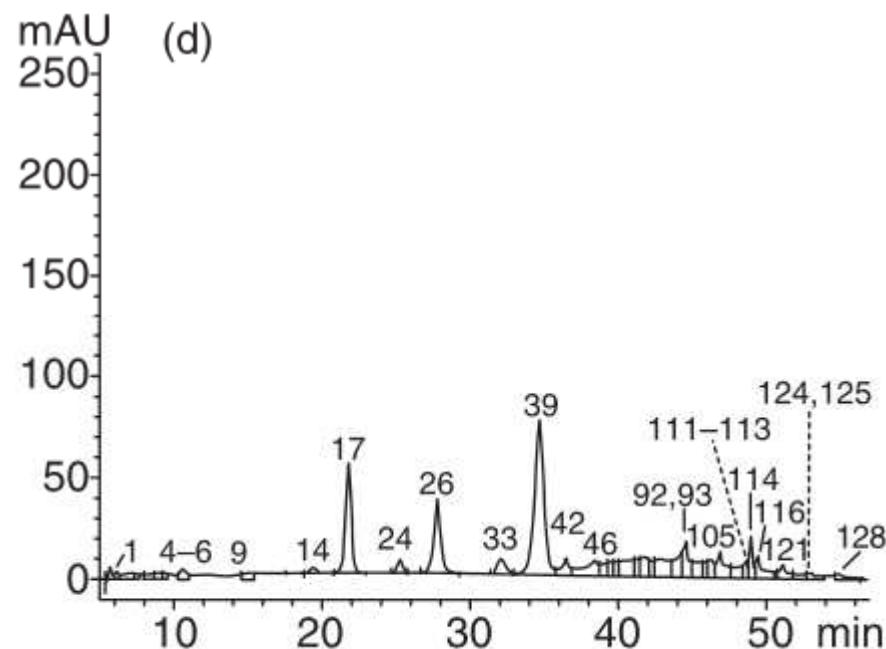
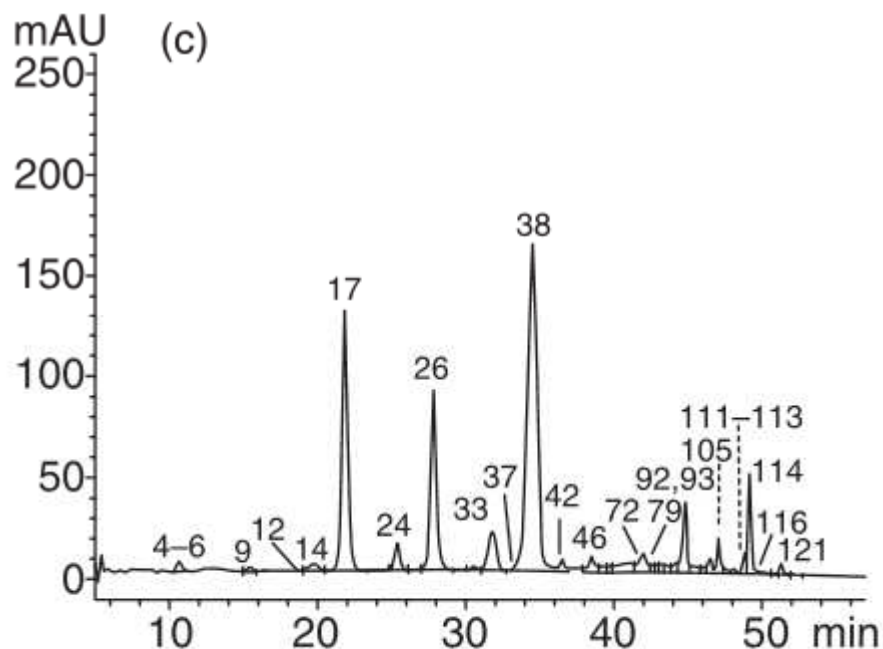


HPLC körülmények: Oszlop: C18 (150 x 4.6 mm, 5 μ m) 35 °C-on; kétkomponensű gradiens: trifluor ecetsav 0,1%-os vizes oldata (A) és acetonitril (B), gradiens program: 10% B izokratikus 5 percig, majd 10→15% B 15 percig, 15% B izokratikus 5 percig, majd 15→18% B 5 percig, majd 18→35% B 20 percig, áramlási sebesség 0,5 ml/perc.

TÁMOP-4.1.1.C-12/1/KONV-2012-0014

Élelmiszerbiztonság és gasztronómia vonatkozású

Egy 13 és egy 16 hónapos bormintában lévő antocianinok és azok származékai

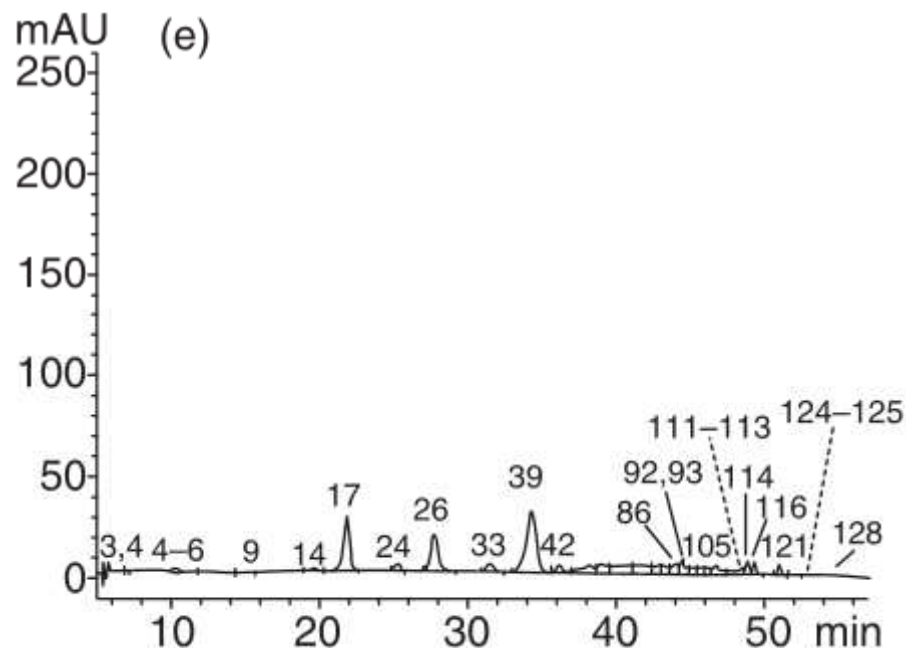


HPLC körülmények: Oszlop: C18 (150 x 4.6 mm, 5 μ m) 35 °C-on; kétkomponensű gradiens: trifluor ecetsav 0,1%-os vizes oldata (A) és acetonitril (B), gradiens program: 10% B izokratikus 5 percig, majd 10 \rightarrow 15% B 15 percig, 15% B izokratikus 5 percig, majd 15 \rightarrow 18% B 5 percig, majd 18 \rightarrow 35% B 20 percig, áramlási sebesség 0,5 ml/perc.

TÁMOP-4.1.1.C-12/1/KONV-2012-0014

Élelmiszerbiztonság és gasztronómia vonatkozású

Egy 23 hónapos bormintában lévő antocianinok és azok származékai



HPLC körülmények: Oszlop: C18 (150 x 4.6 mm, 5 μ m) 35 °C-on; kétkomponensű gradiens: trifluor ecetsav 0,1%-os vizes oldata (A) és acetonitril (B), gradiens program: 10% B izokratikus 5 percig, majd 10 \rightarrow 15% B 15 percig, 15% B izokratikus 5 percig, majd 15 \rightarrow 18% B 5 percig, majd 18 \rightarrow 35% B 20 percig, áramlási sebesség 0,5 ml/perc.

TÁMOP-4.1.1.C-12/1/KONV-2012-0014

Élelmiszerbiztonság és gasztronómia vonatkozású

Egy négy, nyolc, 13, 16 és 23 hónapos bor antocianin tartalma és annak származékai

HPLC körülmények: Oszlop: C18 (150 x 4.6 mm, 5 μ m) 35 °C-on; kétkomponensű gradiens: trifluor ecetsav 0,1%-os vizes oldata (A) és acetonitril (B), gradiens program: 10% B izokratikus 5 percig, majd 10→15% B 15 percig, 15% B izokratikus 5 percig, majd 15→18% B 5 percig, majd 18 →35% B 20 percig, áramlási sebesség 0,5 ml/perc.

MS mérés körülményei: pozitív ion mód, gázelegy nitrogén és hidrogén, nitrogén áramlási sebesség: 1,2 L/perc, hidrogén: 6 L/perc, kapilláris feszültség: 4 V, kapilláris hőmérséklet: 195 °C, normalizált ütközési energia: 45%.

Rövidítések: Dp = delfinidin, Cy = cianidin, Pt = petunidin, Mv = malvidin, glc = glükóz, p-coumglc = p-coumaroylglucoside, cafglc = caffeoylglucoside, acetylglc = acetylglucoside, C = catechin, GC = galocatechin, EC = epicatechin, ECG = epigallocatechin.



GC-MS ÉS HPLC-MS ALKALMAZÁSA ÉLELMISZER-SZENNYEZŐK MEGHATÁROZÁSÁRA

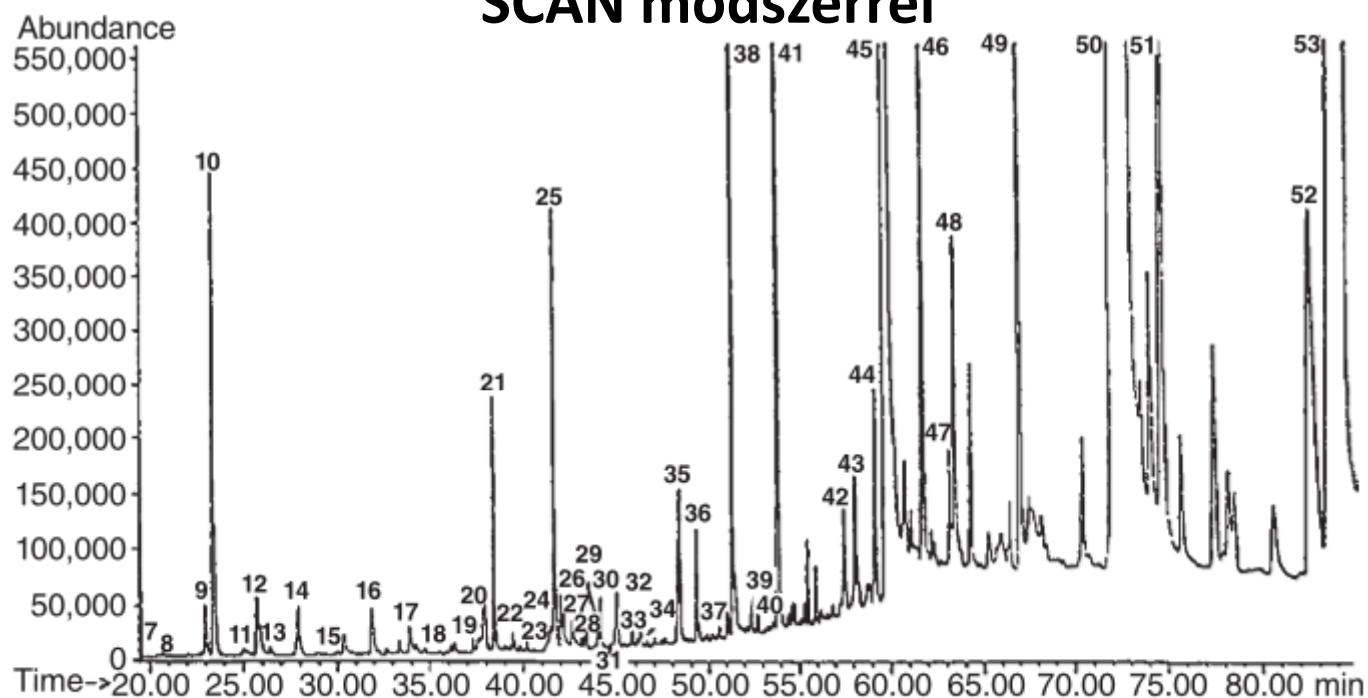
Reteciós idő (perc)	Komponens	Fragment ionok (m/z)			λ_{\max} (nm)			A bor kora (hónap)					
		[M] ⁺	MS ²	MS ³				4	8	13	16	23	
21,7	Dp-3-glc	465	303	303	277	342	524	x	x	x	x	x	
26,1	Cy-3-glc	449	287	287	279	516		x	x	x	x	x	
28,1	Pt-3-glc	479	317	317	277	347	525	x	x	x	x	x	
34,1	Pn-3-glc	463	301	301	280	517		x	x	x	x	x	
35,5	Mv-3-glc	493	331	331	277	348	527	x	x	x	x	x	
38,3	Dp-3-acetylgc	507	303	303	276	346	527	x	x	x	x	x	
41,0	Cy-3-acetylgc	491	287	287	280	523		x	x	x	x	x	
53,2	MV-3-p-coumglc 4-vinylcatechol adduct	771	463	463	312		511		x	x	x	x	x
52,0	MV-3-glc 4-vinylguajacol adduct	639	477	477	511				x	x	x	x	x
54,0	Mv-3-acetylglc 4-vinylguajacol adduct	681	477	477	514				nd	x	x	x	x
55,7	Mv-3-p-coumglc 4-vinylguajacol adduct	785	477	477	514				nd	x	x	x	x
59,0	Mv-3-glc 4-vinylepi-catechin adduct	805							x	x	x	x	x

Egy négy, nyolc, 13, 16 és 23 hónapos bor antocianin tartalma és annak származékai

Rövidítések: Dp = delfinidin, Cy = cianidin, Pt = petunidin, Mv = malvidin, glc = glükóz, p-coumglc = p-coumaroylglucoside, caglc = caffeoylglucoside, acetylgc = acetylglucoside, C = catechin, GC = gallocatechin, EC = epicatechin, ECG = epigallocatechin.



Kiégetett tölgyfahordóból kioldódott illó származékok analízise GC/MS SCAN módszerrel



A GC-MS analízis körülményei:

A minta: 1 g száraz faőrlemény szobahőmérsékleten 30 percig extrahálva.

Deszorpciós hőmérséklet 250 °C, 5 percig.

GC oszlop: Polietilén-glikol (PEG) szilícium-dioxid álló fázison (50 m x 0.25 mm, 0.25 µm filmvastagság).

Injection: Spitless.

Hőmérséklet program: 40 °C 5 percig izoterm, 3 °C/perc 230 °C-ig, izoterm 25 percig.

TÁMOP-4.1.1.C-12/1/KONV-2012-0014
Élelmiszerbiztonság és gasztronómia vonatkozású
egyetemi együttműködés, DE-SZTE-EKF-NYME

Chattonet és mtsai.: Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1997. 47. 4311.

Kiégetett tölgyfahordóból kioldódott illó származékok analízise GC/MS SCAN módszerrel

(A kromatogrammon lévő számoknak megfelelő vegyületek)

7 = 2,5-dimethylpirazine, 8 = 2,6-dimethylpirazine, 9 = acetic acid, 10 = furfural, 11 = furanyl-1-ethanone, 12 = benzaldehyde, 13 = propionic acid, 14 = 5-methylfurfural, 15 = butyrolactone, 16 = hydroxybenzaldehyde, 17 = 3,4-dimethylfuranone-2(5H), 18 = 2(3H)-furanone, 19 = cycloten, 20 = hexanoic acid, 21 = guaiacol, 22 = t-methyloctalactone, 23 = 2-phenylethanol, 24 = benzothiazole, 25 = c-methyloctalactone-4-methylguaiacol, 26 = maltol, 27 = 2,5-diformylfuran, 28 = o-cresol, 29 = phenol, 30 = 4-ethylguaiacol, 31 = 1H-pyrolcarboxaldehyde, 32 = octanoic acid, 33 = p-cresol, 34 = m-cresol, 35 = eugenol, 36 = isomaltol, 37 = 4-vinylguaiacol, 38 = syringol, 39 = decanoic acid, 40 = isoeugenol, 41 = 4-methylsyringol, 42 = dodecanoic acid, 43 = 5-hydroxymethylfurfural, 44 = allilsyringol, 45 = vanillin, 46 = acetovanillon, 47 = tetradecanoic acid, 48 = propiovanillon, 49 = butyrovanillon, 50 = syringaldehyde, 51 = acetosyringon, 52 = propiosyringon, 53 = coniferaldehyde.

Rövidítések

AC, affinitás folyadékkromatográfia (Affinity Chromatography)

AMQ, 6-aminoquinolin

AQC, 6-aminoquilonin-N-hidroxi-szukcinimidil karbamát

APCI, atmoszférikus nyomású kémiai ionizáció (Atmospheric Pressure Chemical Ionization)

API, légköri nyomáson működő, atmoszférikus ionizáció (Atmospheric Pressure Ionization)

APPI, atmoszférikus nyomású fotoionizáció (Atmospheric Pressure Photoionization)

BSA, N,O-bis(trimetilszilil)acetamid

BSTFA, N,O-bis(trimetilszilil)trifluoroacetamid

CC, királis folyadékkromatográfia (Chiral Chromatography)

CD, vezetőképesség detektor (Conductivity Detector)

CI, kémiai ionizáció (Chemical Ionization)

ECD, elektrokémiai detektor (Electro-Chemical Detector)

EG, etilén-glikol



GC-MS ÉS HPLC-MS ALKALMAZÁSA ÉLELMISZER-SZENNYEZŐK MEGHATÁROZÁSÁRA

EI, elektronütköztetési ionizáció (Electron Impact)

ELSD, elpárologtatással egybekötött fényszórásos detektor (Evaporative Light Scattering Detector)

ESI, elektropray ionizáció (Electrospray Ionization)

FLD, fluoreszcenciás detektor (Fluorescent Detector)

GC-MS, gázkromatográf tömegspektrométerrel (GC Mass Spectrometry)

GC-NDP, GC nitrogén foszfor detektorral (GC Nitrogen Phosphorus Detector)

GLC, gáz-folyadék kromatográfia (Gas-Liquid Chromatography)

GSC, gáz-szilárd kromatográfia (Gas-Solid Chromatography)

HPLC-MS, HPLC tömegspektrométerrel (HPLC Mass Spectrometry)

IEC, ioncserés folyadékkromatográfia (Ion-Exchange Chromatography)

IT, ioncsapda tömeganalizátor (Ion Trap)

LLC, folyadék-folyadék kromatográfia (Liquid-Liquid Chromatography)

LLOQ, mérési alsóhatár (Lower Limit Of Quantitation)

LOD, kimutatási határ (Limit Of Detection)

LSC, folyadék-szilárd kromatográfia (Liquid-Solid Chromatography)



GC-MS ÉS HPLC-MS ALKALMAZÁSA ÉLELMISZER-SZENNYEZŐK MEGHATÁROZÁSÁRA

MALDI, mátrix segített lézer deszorpció és ionizáció (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization)

MSD, tömegspektrometriás detektor (Mass Spectrometry Detector)

NP-HPLC, normál fázisú nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (Normal-Phase High Performance Liquid Chromatography)

NSD, nitrogén-kén detektor (Nitrogen-Sulphur Detector)

PDMS, poli-dimetil-sziloxán

PFP, pentafluor-propanol

PLOT, porózus felületű nyitott cső (Porous Layer Open Tube)

Q, kvadrupol tömeganalizátor (Quadrupol Mass Analyser)

RD, radiokémiai detektor (Radiochemical Detector)

RID, törésmutató detektor (Refractive Index Detector)

RP-HPLC, fordított fázisú nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (Reverse-Phase HPLC)

RP-IP-HPLC, fordított fázisú ionpár kromatográfia (Reverse-Phase Ionpair HPLC)

SBSE, keverőrudas szorpciós extrakció (Stir Bar Sorptive Extraction)

SCOT, burkolt felületű nyitott cső (Support Coated Open Tube)

SEC, méretkizárásos folyadékkromatográfia (Size Exclusion Chromatography)



GC-MS ÉS HPLC-MS ALKALMAZÁSA ÉLELMISZER-SZENNYEZŐK MEGHATÁROZÁSÁRA

SIM, egy kiválasztott iont detektáló üzemmód (Single (Selected) Ion Monitoring)

TFE, trifluor-etanol

TFECF, 2,2,2-trifluoetil-kloroformát

TMS, trimetil-szilil

TMSM, trimetilszilil-metanol

TOF, repülési idő analizátor (Time Of Flying)

ULOQ, mérési felsőhatár (Upper Limit Of Quantitation)

UV-VIS, ultraibolya-látható abszorbancia detektor (Ultraviolet-Visible Absorbance Detector)

WCOT, wall coated open tube





DEBRECENI EGYETEM

KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!

TÁMOP-4.1.1.C-12/1/KONV-2012-0014
Élelmiszerbiztonság és gasztronómia vonatkozású
egyetemi együttműködés, DE-SZTE-EKF-NYME

SZÉCHENYI 2020



MAGYARORSZÁG
KORMÁNYA

Európai Unió
Európai Szociális
Alap



BEFEKTETÉS A JÖVŐBE