

2021. szeptember
www.gen-lab.hu

KROMATOGRÁFUS

kromatográfiai folyóirat

KROMATOGRÁFUS

VII. évfolyam 1. szám

NYOMDAI ELŐKÉSZÍTÉS:

Bánfi Lilla

lilla.banfi@gen-lab.hu

NYOMDAI MUNKA:

Real Press Stúdió Kft.

SZERKESZTETTE:

Imrik Péter

Kormány Róbert

Bálint Balázs

Szász Vadász Tas

Szabó Géza

KIADJA:

Gen-Lab Kft.

ISSN 2415-9042

A SZERKESZTŐSÉG ELÉRHETŐSÉGEI:

Cím: H-1119 Budapest,
Hadak útja 41.

Tel.: (36-1) 206-2455

Fax: (36-1) 206-2451

Email: info@gen-lab.hu

Web: www.gen-lab.hu

:genlab

TARTALOMJEGYZÉK

- 2** **Benzol, xilol és sztiren metabolitjainak meghatározása egyszerűsített folyadék extrakcióval és folyadékkromatográfias tandem tömegspektrometriai módszerrel**
Tölgyesi Ádám, Korozs Gerda, Bálint Mária
- 9** **Etanolkoncentráció borban és desztillált szeszes italokban**
Kárpáti Péter
- 10** **Kozmaolaj borban és desztillált szeszes italokban**
Kárpáti Péter
- 11** **Regdó gyűjtés biztonságosan**
Szász Vadász Tas
- 13** **Vial szűkítők**
Szabó Géza
- 15** **Hogyan válasszunk membránszűrőt?**
Bálint Balázs
- 19** **Shimadzu Analytical Intelligence és más hasznos funkciók a folyadékkromatográfiában**
Kvellár Béla
- 26** **Metilezés egyszerűen és gyorsan a KL-GenLab metilező készülékkel**
Kadenczki Lajos, Imrik Péter
- 28** **Epimer diterpének elválasztása félüzemi léptékű centrifugális megoszlásos kromatográfiával**
Gazda Kristóf, Könczöl Árpád

Benzol, xilol és sztirén metabolitjainak meghatározása egyszerűsített folyadék extrakcióval és folyadékkromatográfiás tandem tömegspektrometriai módszerrel

Tölgyesi Ádám, Korozs Gerda, Bálint Mária

Bálint Analitika Kft., 1116 Budapest, Fehérvári út 144

ÖSSZEFOGLALÁS

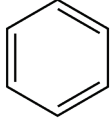
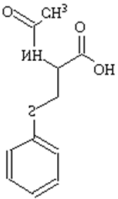
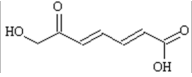
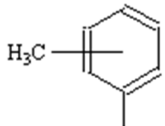
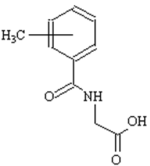
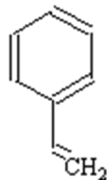
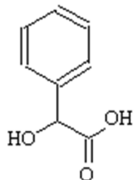
Jelen közleményben hat szerves metabolit (S-fenil-merkaptursav, 2-metil-hippursav, 3-metil-hippursav, 4-metil-hippursav, mandulasav és mukonsav) vizsgálatát mutatjuk be, mely komponensek benzol, xilol vagy sztirén expozíció után jelennek meg a humán szervezetben, meghatározásuk vizeletből történik. A metabolitok lipofil jellege lehetővé teszi a folyadék – folyadék extrakció alkalmazását a mintából való kinyerésükre. Munkánk során olyan extrakciós eljárást próbáltunk ki, mely nem a hagyományos értelemben vett folyadék – folyadék extrakción alapul, hanem az úgynevezett egyszerűsített folyadék extrakción. Ezzel az eljárással kevesebb lépésből és kevesebb szerves oldószer felhasználásával lehet azonos eredményt elérni, mint a klasszikus folyadék – folyadék extrakcióval. A célkomponensek meghatározását folyadékkromatográfiás tandem tömegspektrometriai módszerrel végeztük C-18-as HPLC oszlopon 0,1% (v/v) hangyasavat tartalmazó víz és metanol mozgófázisokkal. A mennyiségi értékelés során három izotópjelölt belső stan-

dardot, az S-fenil-merkaptursav-d5-öt, a 2-metil-hippursav-d2-öt és a mandulasav-13C8-at alkalmaztuk. A módszer visszanyerése 83% és 111% között volt, a precizitás (n = 4) nem haladta meg a 13,5%-ot. Az S-fenil-merkaptursav, 2-metil-hippursav és a mandulasav esetén, melyeket izotóphígítással értékeltünk az RSD 1,4% és 4,12% között adódott.

BEVEZETÉS

A benzol a humán szervezetben benzoloxiddá alakul, melyből az S-fenil-merkaptursav, illetve a mukonsav is származtatható, mint végső metabolitok. A xilol metil-hippursavvá alakul az emberi szervezetben; attól függően, hogy orto-, meta- vagy para-xilolból alakul ki 2-metil-hippursav, 3-metil-hippursav vagy 4-metil-hippursav jelenik meg a vizeletben. A sztirén egyik végső metabolitja a mandulasav (1. táblázat).

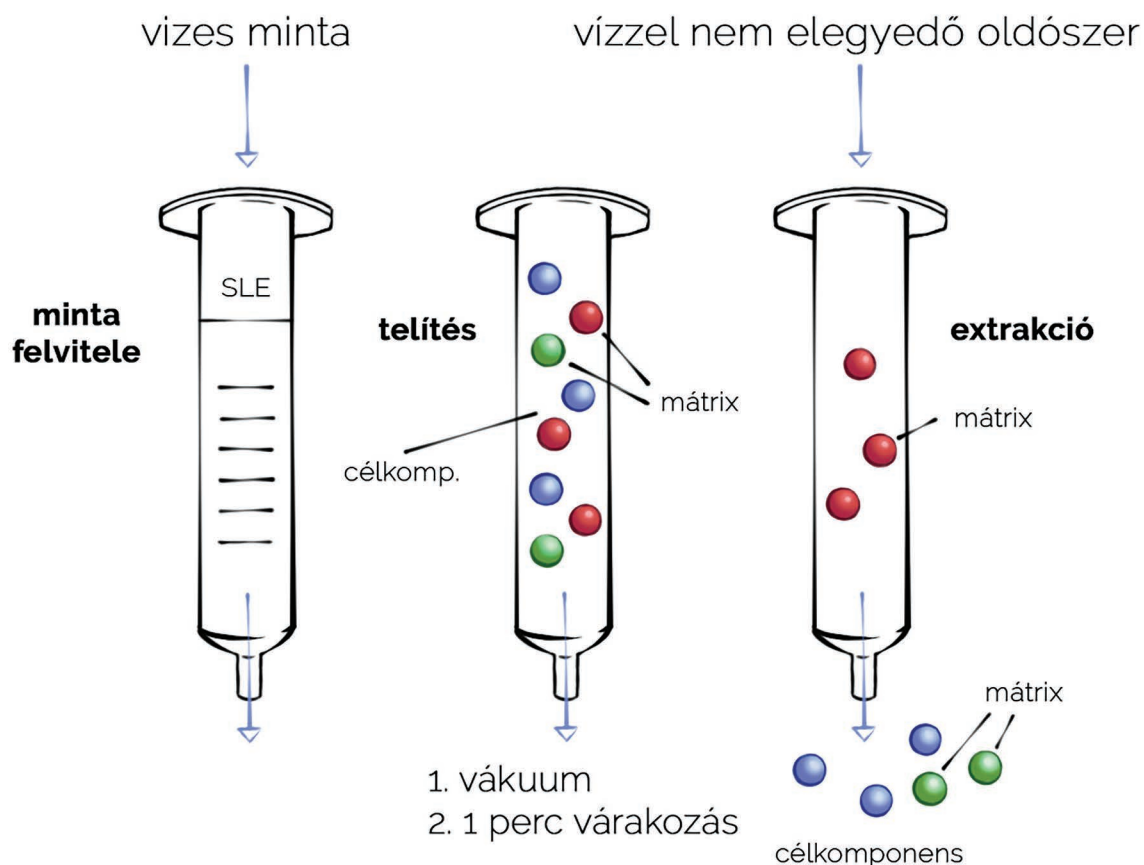
1. táblázat: A vizsgált metabolitok szerkezete és fizikai-kémiai tulajdonságuk.

Komponens		Metabolit		Metabolitok LogP és pKa értékei	
Benzol		S-fenil-merkaptursav		0,7	3,3
		Mukonsav		0,0	3,2
Xilol		Metil-hipursav		1,1	3,6
Sztirén		Mandulasav		0,7	3,4

A metabolitok közepesen poláros (LogP = 0,0 – 1,1) jellegű és savas karakterű (pKa = 3,2 – 3,6) vegyületek (1. táblázat). Kromatográfias szempontból jól vizsgálhatók fordított fázisú nagyhatékonyságú folyadék-kromatográfiával (RP-HPLC), illetve tandem tömegspektrometriai detektálással (LC-MS/MS). A minta-előkészítés során folyadék – folyadék extrakcióval (LLE) nyerhetők ki vizeletről vagy szilárd fázisú extrakcióval (SPE). A NIOSH 8301:2003 szabvány szerint savas pH-n (pH < 2) kisózás mellett etil-acetáttal kell a mintából kivonni a célkomponenseket, ezt követi az etil-acetátos fázis elpárlása és a minta visszaoldása eluens összetételű oldószerkeletben [1].

Jelen dolgozatban egy olyan LLE eljárást próbáltunk ki, melyben egy szilárd fázis bevonásával történik meg a LLE, ez az ún. egyszerűsített folyadék extrakció (SLE) [2]. Az SLE során (1.ábra), az SPE patronokhoz hasonló, műanyag csövekbe töltött szilárd töltetre viszik fel a mintát. Lényeges különbség az SPE-

hez képest, hogy csak vizes mintát önthetünk az oszlopra. Az oszlop töltete szintetikus polimer, amely adszorbeálja a vizet és nem engedi átfolyni. A polimer töltet előnye a diatomaföld alapú töltetekhez képest az, hogy reprodukálhatóbban lehet előállítani. A töltetet nem kell előzetesen kondicionálni: elég a vizes mintát feljuttatni, gyenge vákuum segítségével az adszorbenst a mintával telíteni, majd pedig 1 perc várakozás szükséges. A lipofil célkomponenseket vízzel nem elegendő szerves oldószerrel (etil-acetát, dietil-éter, klórozott szénhidrogén) vagy ezek elegyével lehet extrahálni. A töltetre feljuttatott szerves oldószer átfolyik az adszorbenzen és átfolyás közben a szilárd felülethez kötött vizes mintából kiextrahálja a nem poláris komponenseket. Az olyan hidrofíli mátrixalkotók, mint például a fehérjék és a sók könnyen elválaszthatók a célvegyületektől, míg a lipofil mátrix komponensek együtt extrahálódnak a célkomponensekkel. Ezeket a megmaradó mátrix vegyületeket az LC-MS/MS módszerrel kell elválasztani a célkomponensektől [2].



1. ábra: Az egyszerűsített folyadék extrakció menete.

Az SLE alkalmazásával az extrakció szerves oldószer igénye pár milliliter mintánként és nincs szükség a minta többszöri centrifugálására, illetve az oldószer leszívására, így jelentősen egyszerűsödik az előkészítés. Az illékony szerves oldószerek használata következtében a minta bepárlása is gyors. Az SLE során pár száz mikroliter (100 – 300 μL) vizes mintát

viszünk fel az oszlopokra, így nem feltétlenül minta koncentrálásra, hanem csak a poláris mátrixalkotók eltávolítására használjuk az extrakciót. Nem célszerű a mintát dúsítani SLE-vel, mert a célkomponensekkel azonos polaritású mátrix vegyületek együtt extrahálódnak és koncentrálnak, és koelúció esetén az MS detektálást befolyásolhatják.

SLE-LC-MS/MS MÓDSZER METABOLITOKRA

A minta-előkészítés során a teljes vizelet mintát homogenizáljuk, majd 1 mL-t lecentrifugálunk műanyag centrifugacsőben 1 percig, 10 000 rpm-en és szobahőmérsékleten. Enzimes hidrolízis Helix Pomatia-val nem szükséges, a metabolitok nem jelennek meg konjugált formában a mintában. 100 μL mintát hígítunk 100 μL 0,1%-os (v/v) hangyasav oldattal és így visszük fel az SLE (1 cm³) oszlopokra, melyet előzetesen az SPE során használatos vákuumkádra illesztettünk. Hagyjuk, hogy a mintát a töltet adszorbeálja,

majd gyenge vákuummal eltelítjük a töltetet a mintával. 1 perc várakozás után etil-acetáttal extraháljuk ki a célkomponenseket az adszorbeált mintából. 600 μL etil-acetátot viszünk fel a töltetre és az azon átfolyt oldószert üvegbepárlócsőben gyűjtjük. Összesen 3 x 600 μL szerves oldószerral extraháljuk a mintát. Az extraktumot 45 °C-on nitrogén áramban szárazra pároljuk és a minta maradékot 0,5 mL 0,1%-os (v/v) hangyasav oldatban visszaoldjuk. A minta hígulása így 5x.

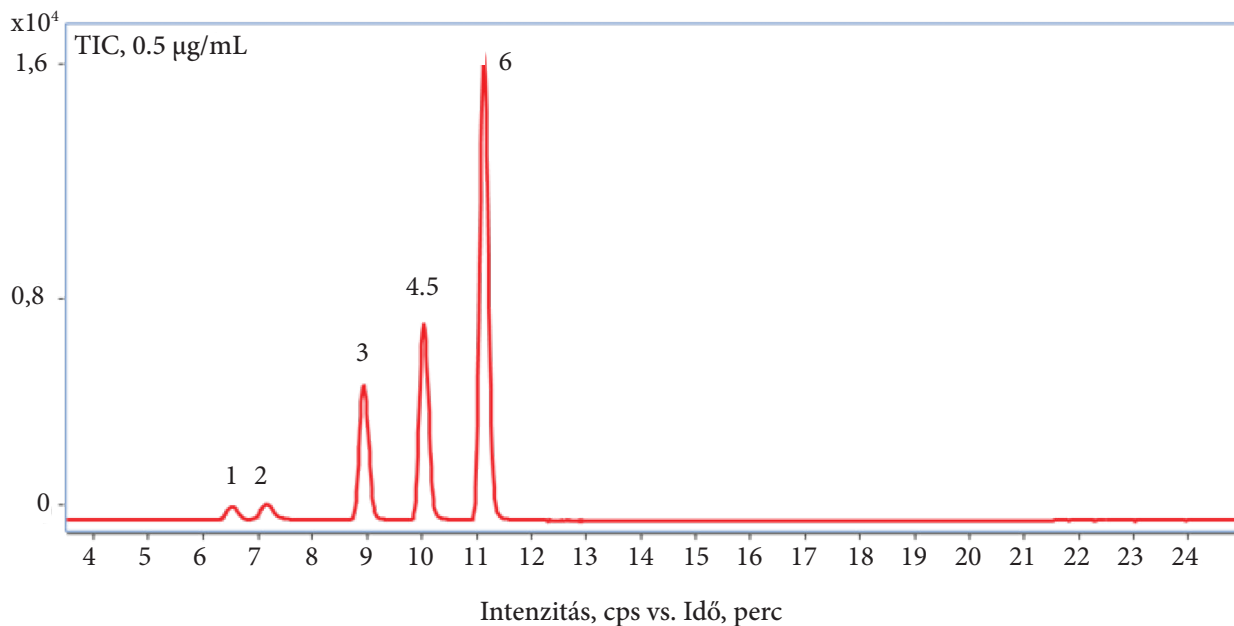
2. táblázat: A metabolitok ionátmenetei.

Komponens	Anyaiion (m/z)	Leányion (m/z)	Fragmentor feszültség (V)	Ütközési energia (V)
S-fenil-merkaptursav	238	109	90	8
S-fenil-merkaptursav-d5	243	114	90	8
Mukonsav	141	97	60	5
Metil-hippursav	192	91	90	10
		146		10
2-metil-hippursav-d2	194	91	90	10
Mandulasav	151	107	60	0
		77		0
Mandulasav- ¹³ C8	159	114	60	0

A mennyiségi értékeléshez használt ionátmenet félkövérrel van kiemelve.

Az így előkészített mintát LC-MS/MS módszerrel vizsgáljuk lineáris gradiens elúcióval RP-C-18-as (100 x 3 mm, 2,7 µm) fázison. Az „A” eluens 0,1%-os (v/v) hangyasav vízben, míg a „B” metanol. A gradiens elúció során 0 percnél a B eluens 10%, 10 percnél a B eluens 95%, 14 percnél a B eluens 95%, 14,1 percnél a B eluens 10%. Az analízis idő 25 perc, az injektált

térfogat 5 µL, a kolonna termosztát 25 °C-os. Az MS/MS beállításokat a 2. Táblázat tartalmazza. Az így felvett teljes ion kromatogramot (TIC) a 2. ábra mutatja, melyből az látható, hogy a 3-metil-hippursav és 4-metil-hippursav kromatográfiásan C-18-as oszlopon nem bontható fel, teljesen ko-eluálódnak.



2. ábra: A metabolitok teljes ion kromatogramja (TIC) 500 ng/mL-es koncentrációban. A komponensek: mandulasav (1), mukonsav (2), 2-metil-hippursav (3), 3-metil-hippursav/4-metil-hippursav (4,5), S-fenil-merkaptursav (6)

A mennyiségi értékeléshez három belső standardot használunk, az S-fenil-merkaptursav-d5-öt, a 2-metil-hippursav-d2-öt és a mandulasav-¹³C8-at melyeket 500 ng/mL koncentrációban adalékolunk a mintához az előkészítés elején. Az S-fenil-merkaptursav, a

2-metil-hippursav és a mandulasav értékelése tehát izotóphígításon alapul, a többi komponensé pedig mátrixhoz illesztett kalibráción, mely során vak mintát adalékolunk megfelelő koncentrációs szintekre standard oldattal [2].

EREDMÉNYEK

Vak vizeletmintát adalékolunk 1,0 µg/mL-es szintre és négy párhuzamos mintánál vizsgáltuk SLE-LC-MS/MS módszerrel a visszanyert koncentrációkat. Egy mintát adalékolás nélkül elemeztünk a szelektivitás ellenőrzésére és

a mért koncentrációk korrigálására. Az adalékolat minták vizsgálata után kapott koncentrációkat és azok átlagát és szórását a 3. táblázat mutatja.

3. táblázat: Adalékolat (n = 4) vizeletmintákból való visszanyerés 1 µg/mL-es szinten.

	S-Fenil-merkaptursav	Mukonsav	2-Metil-hippursav	3-Metil-hippursav és 4-metil-hippursav összege	Mandulasav
SLE1	0,996	0,973	1,080	1,010	1,070
SLE2	0,976	0,712	1,060	1,080	1,13
SLE3	1,010	0,843	1,055	1,007	1,053
SLE4	0,940	0,778	1,079	1,056	1,033
Átlag (µg/mL)	0,980	0,827	1,069	1,039	1,107
Visszanyerés%	98%	83%	107%	104%	111%
S (µg/mL)	0,030	0,112	0,015	0,034	0,108
RSD%	3,1	13,5	1,4	3,3	4,2

HIVATKOZÁSOK

[1] NIOSH 8301:2003 <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/8301.pdf>

[2] Tölgyesi Ádám, Gyakorlati példák a folyadékkromatográfiával kapcsolt hármas kvadrupol rendszerű tandem tömegspektrometria élelmiszer-, bio- és textilanalitikai alkalmazására. 2021. Kromatográfus.

BÁLINT ANALITIKA KFT.

Mézőkúti Kutató és Szolgáltató Laboratórium
NAH-1-1666/2019 számon akkreditált vizsgáló laboratórium

TAKARMÁNY, ÉLELMISZER, VÍZ, LEVEGŐ, TALAJ, HULLADÉK, SZENNYVÍZ ÉS KÖRNYEZETI VIZSGÁLATOK, ÜZEMEK FERTŐTLENÍTÉSE, SZENNYVÍZ-, FELSZÍNALATTI VÍZ-, TALAJTISZTÍTÁS

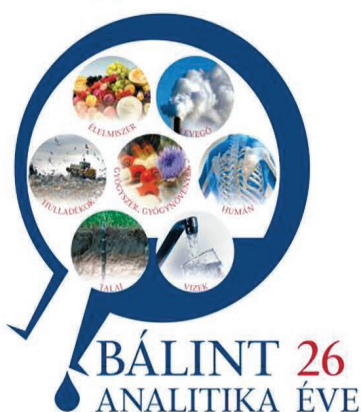
A BÁLINT ANALITIKA 100 %-ban magyar tulajdonban levő laboratórium, amely immár **26 éve** áll a hazai és külföldi, mezőgazdasági, élelmiszer- és takarmánytermelő, forgalmazó vállalkozások, ipari üzemek, állami és önkormányzati létesítmények szolgálatában.

Laboratóriumunk az MSZ EN ISO/IEC 17025:2018 szabvány szerinti akkreditációval, valamint az elemzésekhez szükséges fejlett műszerparkkal és szakemberekkel rendelkezik. További tanúsítványaink: MSZ EN ISO 9001:2015, MSZ EN ISO 14001:2015, MSZ ISO 45001:2018.

A BÁLINT ANALITIKA a hazai vizsgáló laboratóriumok között egyedülként rendelkezik „Minősített NATO beszállításra alkalmas” státusszal az AQAP 2110:2016 tanúsítás szerint.



Élelmiszeripari tanácsadás, termékek és gyártástechnológiák fejlesztése



Az Önök szolgálatában

Elérhetőségünk:

1116 Budapest, Fehérvári út 144.

Telefon: 06 1 206-0732, Fax: 06 1 382-6137

elelmiszer@balintanalitika.hu, titkarsag@balintanalitika.hu

www.laboratorium.balintanalitika.hu

Vizsgálati területek:

- ivóvíz, ásvány- és gyógyvíz, felszíni és felszín alatti vizek,
- élelmiszerek, alap- és adalék anyagok,
- étrend kiegészítők, méz,
- gabona és gabona készítmények, takarmányok
- kül- és beltéri levegő, emisszió mérés,
- talajok, talajjavítók, tápközegek,
- tüzelőanyagok, települési- és veszélyes hulladékok,
- szennyvíz, szennyvíziszap.

Akkreditált analitikai vizsgálatok

- tápérték meghatározása a 1169/2011 EU rendelet szerint,
- növényvédő szer (peszticid) és gyógyszer maradványok,
- szerves és szervesetlen mikroszennyezők, mint pl. mikotoxinok, PAH-ok, dioxinok, PCB-k, akrilamid,
- allergének, vitaminok, nehézfémek, elemek,
- GMO meghatározása,
- mikrobiológiai és higiéniai vizsgálatok,
- akkreditált mintavétel,
- megbízói kérésre vizsgálati módszerek fejlesztése, validálása,
- és sok más egyéb vizsgálat.

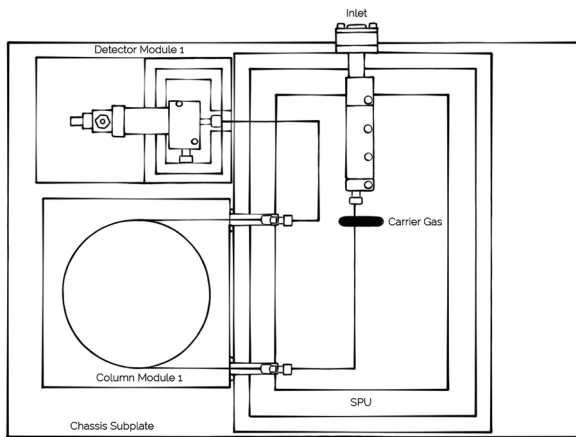


Etanolkoncentráció borban és desztillált szeszes italokban

Dr. Kárpáti Péter
Lab-Ex Kft., 1119 Budapest, Hadak útja 41.

CALIDUS™ 101 ULTRAFast GC - ALKALMAZÁSI ÁTTEKINTÉS

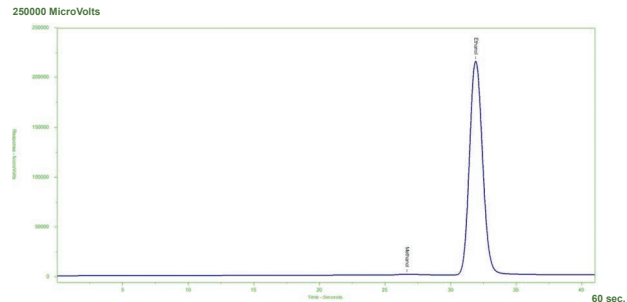
Az etanol koncentrációjának GC elemzése a laboratóriumban kevesebb, mint 60 másodperc alatt



1. ábra: CALIDUS 101 Functional Diagram

A mintafeldolgozó modul standard split / splitless injekciós porttal rendelkezik, amely vagy fecskendővel történő bedagolást igényel szeptumon keresztül, vagy az Auto Sampler adagolja a mintát egy programozott hőmérséklet oszlop modulhoz (PTCM). A beömlőnyílás szeptum-öblítést tartalmaz, hogy megakadályozza a nem kívánt komponensek rendszerbe jutását.

A PTCM-et a mérési módszer vezérli. 5% Carbowax 20M 80/120 Carboblack B ellenállás fűtésű rozsdamentes acél kapillárisoszlopot tartalmaz, és hőmérséklet-programozott üzemmódban működik. Az oszlop biztosítja a szénhidrogének elválasztását a folyékony extraktumban. (Lásd a 2. ábrát).



2. ábra: Chromatogram Ethanol in Wine

KÖVETKEZTETÉSEK

Az etanolkoncentráció meghatározása az egyik fontos elemzés, amelyet egy modern borászatban vagy szesziparban végeznek. Gyors, és pontos eredményekre van szükség a termék minőségének ellenőrzéséhez a gyártás minden szakaszában. Továbbá a jövedéki adó is az etanol koncentráció pontos mérésétől függ.

FŐBB ELEMZÉSI ELŐNYÖK

Az ipar leggyorsabb elemzési ideje az etanol-koncentráció szempontjából, kiváló teljesítménnyel és megbízhatósággal.

A szabadalmaztatott ellenállás fűtésű rozsdamentes acél kapilláris oszlop modul és annak hőkezelő rendszerét tartalmazza, **paradigma-váltást eredményez a GC elemzésben.**

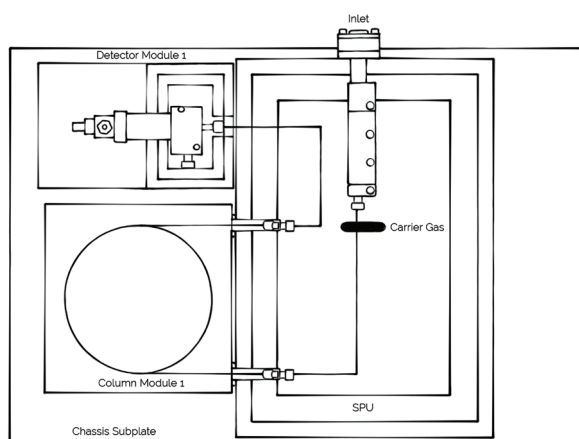
A legnagyobb teljesítőképességű, tartós, kompakt és könnyű analitikai megoldás az ultragyors etanol-analízishez (méretek: 43 cm x 21,5 cm x 27,9 cm, 9,07 kg).

Kozmaolaj borban és desztillált szeszes italokban

Dr. Kárpáti Péter
Lab-Ex Kft., 1119 Budapest, Hadak útja 41.

CALIDUS™ 101 ULTRAFast GC - ALKALMAZÁSI ÁTTEKINTÉS

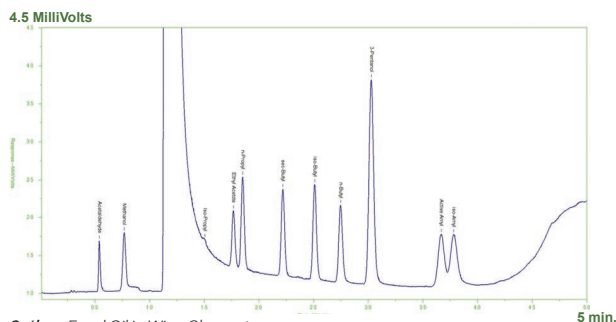
GC elemzés kozmaolajra a laboratóriumban kevesebb, mint 5 perc alatt



1. ábra: CALIDUS 101 Functional Diagram

A mintafeldolgozó modul standard split / splitless injekciós porttal rendelkezik, amely vagy fecskendővel történő beadagolást igényel septumon keresztül, vagy az Auto Sampler adagolja a mintát egy programozott hőmérséklet oszlop modulhoz (PTCM). A beömlőnyílás septum-öblítést tartalmaz, hogy megakadályozza a nem kívánt komponensek rendszerbe jutását.

A PTCM-et a mérési módszer vezérli. 5% Carbowax 20M 80/120 Carboblack B ellenállás fűtésű rozsdamentes acél kapillárisoszlopot tartalmaz, és hőmérséklet-programozott üzemmódban működik. Az oszlop biztosítja a szénhidrogének elválasztását a folyékony extraktumban. (Lásd a 2. ábrát).



2. ábra: Fusel Oil in Wine Chromatogram

KÖVETKEZTETÉSEK

A kozmaalkoholok magasabb rendű alkoholok, és jellemzően forró, fűszeres, oldószer-szerű ízhez és alkohol „égéshez” járulnak hozzá. Ezeknek az összetevőknek a kis mennyisége kívánatos lehet egyes borokban és szeszes italokban, de nemkívánatos is lehet. Az ízhez való hozzájárulásuk mellett a kozmaolajok alacsony szénsavtartalmat és rossz habminőséget okozhatnak a sörökben.

FŐBB ELEMZÉSI ELŐNYÖK

Az iparág leggyorsabb elemzési ideje kiváló teljesítmény és megbízhatóság mellett a kozmaolajok számára.

Magában foglalja a szabadalmaztatott, ellenállóan fűtött rozsdamentes acél kapilláris oszlop modult és annak hőkezelő rendszerét, ami **paradigmaváltást eredményez a GC elemzésben.**

A legnagyobb teljesítőképességű, legtartósabb, kompakt és könnyű analitikai megoldás az ultragyors kozmaolaj-elemzéshez (méretek: 43 cm x 21,5 cm x 27,9 cm, 9,07 kg).

Regdó gyűjtés biztonságosan

Szász Vadász Tas,
Gen-Lab Kft. 1119 Budapest, Hadak útja 41.

AVAGY BEMUTATKOZIK A VISION FEDELES BIZTONSÁGI TÖLCSÉR

A kémiai laborokban kihívást jelenthet a hulladékoldószeres megfelelő, biztonságos gyűjtése és tárolása. Gondot jelent, hogy sok esetben az állandóan nyitott kannába, üveg, vagy műanyag tölcséren keresztül öntjük az oldószert, így azok párolgása során egészségre káros anyagok kerülhetnek a labor légtérébe. Az üveg tölcsérek törékenyek, gyakran keskeny szájnylásúak, így fizikailag sérülékenyek és áteresztőképességük kicsi. A tölcsérbe öntött oldószer gyakran „visszaköp”, mert a kannából távozó levegő áramlása nem biztosított. Az oldószergyűjtő kannák emellett értékes helyet foglalnak el az elszívőfülkében (1. ábra).



1. ábra: A hulladékoldószer nem biztonságos gyűjtése

A kapható biztonsági tölcsérek, melyek a káros oldószergőzök párolgást megakadályozhatnak gyakran elérhetetlenül drágák, ha gondolkodunk is beszerzésükön, a gazdasági döntéshozók hamar letörrik lelkesedésünket.

Mіндеzen problémákra nyújthat megoldást az általunk forgalmazott, magyar gyártó terméke (2. ábra)! A fedeles biztonsági tölcsérek nagy áteresztőképességgel rendelkeznek, a speciális légzőnyílásnak köszönhetően fröccsenésmentesen tölthetünk a kannába nagyobb mennyiségű oldószert is. A tölcsér anyaga - a használt kannákhoz hasonlóan - jó kémiai kompatibilitású polipropilén.



2. ábra: Vision fedeles biztonsági tölcsérek

A tölcsér tartalmaz továbbá egy teflon szűrőt (3. ábra), ami arra hivatott, hogy a lombikban levő keverőbabát ne dobjuk ki az oldószerrel együtt. A szűrő cserélhető kivitelű, de szemben az általános tölcsérekkel, anyaga kiváló kémiai kompatibilitású, így nem kell tartani a degradációtól.



3. ábra: Cserélhető teflon szűrő

A termék elérhető több színben, így az eltérő tulajdonságú hulladékoldószereket (pl. szerves-, vizes-, halogén tartalmú, stb.) könnyen megkülönböztethetjük. Mivel az elérhető gyűjtőedények (kannák) szájnyílása igen széleskörű, biztonsági tölcserünk is több méretben érhetőek el (pl: DIN45, DIN51, 53B, DIN60/61), a megfelelő méret kiválasztásához szívesen nyújtunk segítséget. A tölcser egy teflon betéten keresztül csatlakozik a kannához, mely teljesen körbeforgatható, így a fedél nyitása a környezeti helyzetnek megfelelően alakítható (4. ábra). A jól záró fedélnek köszönhetően az oldószerek párolgása minimális, így a kannákat nem feltétlenül kell fülke alatt tárolni.

Biztonsági tölcserünk elérhető vezetőképes (ESD) kivitelben is (5. ábra), amennyiben ezt a biztonságtechnika megköveteli. Az ESD kannák színezettek, így a folyadékszint nem látható, az edény könnyen túltölthető. Erre kínál megoldást a kannába szerelt szint-

jelző: egy betekintő ablakban láthatjuk a kanna telítettségét.

A termék tehát lehetővé teszi a hulladék oldószerek biztonságos gyűjtését és tárolását, a mai követelményeknek megfelelő, kényelmes és megfizethető. Mindezt hazai gyártótól!



5. ábra: ESD kanna szintjelzővel és fedeles biztonsági kupakkal

4. ábra: Fedeles biztonsági tölcser néhány pozitív tulajdonsága



A tölcser 360°-ban körbeforgatható

A fedél megakadályozza a káros oldószergőzők kipárolgását

Vial szűkítők

Szabó Géza,
Gen-Lab Kft. 1119 Budapest, Hadak útja 41.

Gyakran mintavételi nehézségeket okozhat, ha kevés mintamennyiséggel rendelkezünk az egyes méréseink elvégzéséhez. Ahhoz, hogy ideálisabb körülményeket teremtsünk, különböző szűkítőket alkalmazhatunk, melyek segítségével kis folyadékmennyiségek-ből is tudunk injektálni. Elkerülhetjük továbbá, hogy a tű elérje a mintatartó üveg alját, amellyel az esetlegesen sérülést szenvedhet. Többféle típusú és méretű kivitel is elérhető, érdemes végiggondolni, hogy ezek közül melyik lehet a leoptimálisabb céljaink eléréséhez. Mindegyikük alkalmazható csavaros, krimpes és pattintós üvegekhez is egyaránt. A kúpos aljú szűkítők lehetővé teszik, hogy elérjük a maximális injektálható térfogatot, valamint csökkenti a mintatartó felületi felszínét. Az inzertek anyagukban is eltérőek lehetnek, üvegből és polipropilénből is készülhetnek, utóbbi inkább a pH érzékeny, biológiai mintákhoz lehetnek alkalmasak, szem előtt kell azonban tartani természetesen az oldószer kompatibilitást is. Léteznek olyan kivitelű mintatartó üvegek is, melyek már gyárilag tartalmazzák a szűkítőt, ezek használata kényelmesebb és ezzel együtt időt is spórolhatunk. A szűkítők mellett még használhatunk kúpos aljú (CD) mintatartókat is, melyek szintén megkönnyítik a mintavételt, különösen, ha nagyon kevés mintával rendelkezünk.

I300



A lapos aljú inzert egy költséghatékony megoldás lehet számunkra. 100 µL feletti minak injektálásához kiválóan megfelel. A behelyezésre kerülő szűkítő üvegcsé miatt a mintatartónk alja magasabb

lesz, így tűmélység korrekciót kell végeznünk. Az inzerteket egyesével kell az üvegekbe tennünk, így megnövekedett mintaelőkészítési idővel kell számolnunk.

IV250



Ebben az esetben is egyenként kell behelyeznünk az inzerteket, azonban a kúpos aljú szűkítők már 100 µL-nél kisebb minták esetében is garantálják a problémamentes injektálást.

IP250

Léteznek úgynevezett rugós aljú szűkítők is, amelyek picit magasabb árkategóriába tartoznak (~ 50 Ft/db), de számos előnnyel rendelkeznek. A rugó felfelé nyomja az inzertet, így a kupak felhelyezésével egy nagyon stabil helyzetet vesz fel, jobban tömít és ezzel együtt az eltávolítása is sokkalta könnyebb.



VL913



A gyárilag szűkítővel ellátott intartartó üveg már egy gyorsabb és kényelmesebb használatot tesz lehetővé, ugyanis nem kell egyesével behelyezgetnünk az inzerteket. A szűkítők egészen biztosan nem mozdulnak el a helyükről, jól reprodukálható injektálásokat tesz lehetővé.

VP91

A polipropilénből készült szűkített üvegek szintén nagyon költséghatékonyak (~ 30 Ft/db), azonban nem minden oldószer estében kompatibilisek. A beépített szűkítőnek köszönhetően használatuk kényelmes. Kiválóan alkalmas biológiai minták méréséhez.



V913CD

Az úgynevezett CD vial-ok szintén intergált szűkítővel rendelkeznek. Stabil, reprodukálható mérések nagyon kis mintamennyiségek esetében is. Használata kényelmes, gyors és univerzális, többszöri injektálás során is azonos feltételeket, maximális visszanyerést biztosít.

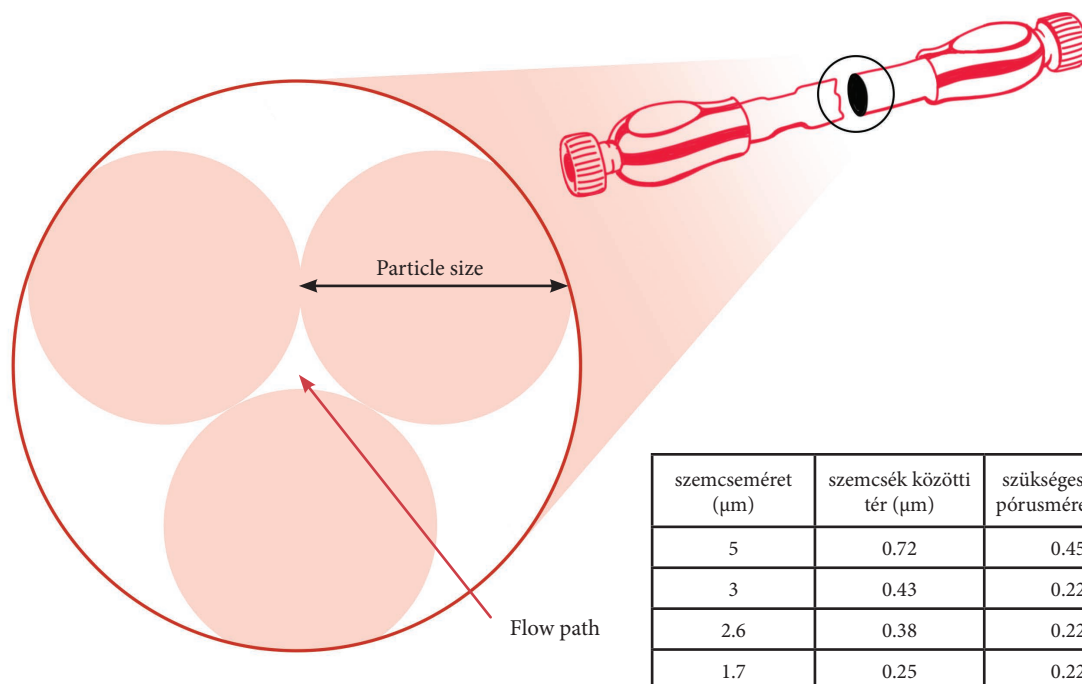


Hogyan válasszunk membránszűrőt?

Bálint Balázs,
Gen-Lab Kft. 1119 Budapest, Hadak útja 41.

Kromatográfias mérések során sokszor szembesülünk a problémával, miszerint az oszlopon mért nyomásesés megemelkedik, illetve a kromatogram csúcsai behasadnak, kettőződnek. A jelenség háttérében legtöbbször az oszlop bemeneti frittjének eltömődése áll, de a nyomásesés növekedése mögött a rendszer egyéb részeinek eltömődése is állhat. Ez a probléma a használt kromatográfias oszloptöltet szemcseméretének csökkentésével párhuzamosan nő, különösen akkor, ha az elválasztáshoz szilárd sók felhasználásával készült puffert használunk. Ezen puffer oldatok esetén szinte elkerülhetetlen a szabad szemmel nem látható kolloid részecskeméret tartományba eső, fel nem oldódott lebegő szilárd részecskék jelenléte. Rendkívül fontos, hogy tisztában

legyünk azzal, hogy kromatográfias rendszerünk rendelkezik egy igen nagy hatékonyságú alkatrészsel a kolloid részecskék kiszűréséhez. Mindennapi használat mellett sokszor bele sem gondolunk, hogy ez az általunk használt kromatográfias oszlop. A kromatográfias állófázis gömbszerűnek feltételezett részecskéi között, a használt szemcseméret függvényében különböző nagyságú terek állnak rendelkezésre, amik megfelelnek egy szűrő pórusméretének. Ezek alapján egyértelművé válik, hogy ha nem szeretnénk súlyos összegekért vásárolt kolonnánkat mint egyszerű szűrőt használni, akkor eluens szűréshez az állófázis szemcséi közötti térnél kisebb pórusméretű szűrőt kell használnunk.



Amint eluens szűrésről kezdünk beszélni, rögtön szembesülnünk kell egy problémával. Bár a fent vázolt elmélet szép és jó, de a szűrés idővel és fáradtsággal jár. Mindennapi munkánk során sokszor szembesülünk a kérdéssel, milyen pórusméretű és milyen anyagú membránt

használjunk? Az első kérdés, mint arra korábban utaltam, viszonylag egyszerű. **Tartsuk be az ökölszabályt, 3 µm és az alatti szemcseméret esetén használjunk 0,22 µm pórusméretű szűrőt.**

A kérdés második fele, mely a membrán anyagára vonatkozik már sokkal nehezebb és összetettebb. Első körben vonalvezetőként tudjuk használni a különböző gyártók által kiadott oldószer és puffer kompatibilitási táblázatokat. Ezen táblázatok általános problémája, hiányosak és a bennük szereplő adatok nem konzekvensek, a különböző táblázatok egyes esetekben egymással ellentétes információkat

tartalmaznak. Hogy a kuszaságban találjunk valami kézzelfoghatót, az alábbi táblázatban megkísértem egyesíteni a leggyakrabban használt membrántípusok esetén azokat a különböző forrásból származó információkat, melyek viszonylagos egyezést mutattak. A táblázatban a teljesség igénye nélkül, csak a leggyakrabban használt oldószerek és pufferek szerepelnek.

	MCE	NYLON	CA	RC	PTFE	PES
metanol	✗	✓	✓	✓	✓	✓
etanol	✗	✓	✓	✓	✓	✓
izopropanol	✗	✓	✓	✓	✓	✓
n-hexán	✓	✓	✓	✓	✓	✗
diklórometán	✗	✓	✗	✓	✓	✗
kloroform	✓	✓	✗	✓	✓	✗
aceton	✗	✓	✗	✓	✓	✗
THF	✗	✓	✗	✓	✓	✗
DMSO	✗	✓	✗	✓	✓	✗
acetonitril	✗	✓	✗	✓	✓	✗
n-heptán	✓	✓	✗	✓	✓	✗
25% foszforsav (aq)	✗	✗	✓	✗	✓	✗
25% ecetsav (aq)	✗	✗	✗	✗	✓	✓
etil-acetát	✗	✓	✗	✓	✓	✗
25% hangyasav (aq)	✓	✗	✗	✓	✓	✓
1N sósav (aq)	✓	✗	✗	✗	✓	✓
25% ammónium-hidroxid	✗	✓	✓	✗	✓	✓
3N NaOH (aq)	✗	✗	✗	✗	✓	✓
DMF	✗	✗	✗	✗	✓	✗

A táblázat alapján viszonylag egyszerűen megtalálhatjuk azt a néhány membrántípust, amely alkalmas lehet eluensünk szűréséhez.

De mi alapján válasszunk az eluens rendszerünkkel kompatibilis membránok között? Ezzel kapcsolatban többféle megfontolást is használhatunk. Választhatjuk az eddig is jól működő és jól megszokott membránt, vagy választhatunk a várható költségek, a ráfordított idő alapján. Ha az objektívebb megközelítést alkalmazzuk, a várható költségek viszonylag egyszerűen kalkulálhatók. A ráfordított idővel kapcsolatban, mely esetén a változó tényező az egyes membrántípusok esetén a szűrés valós ideje, a rendelkezésre álló irodalom áttekintése után sem találtunk használható információt. Ez volt az ok, ami miatt egy egyszerű kísérletet összeállítva, megkíséreltünk választ kapni erre a kérdésre. Mindenek előtt kiemelném, hogy az általunk kapott eredmények pontossága

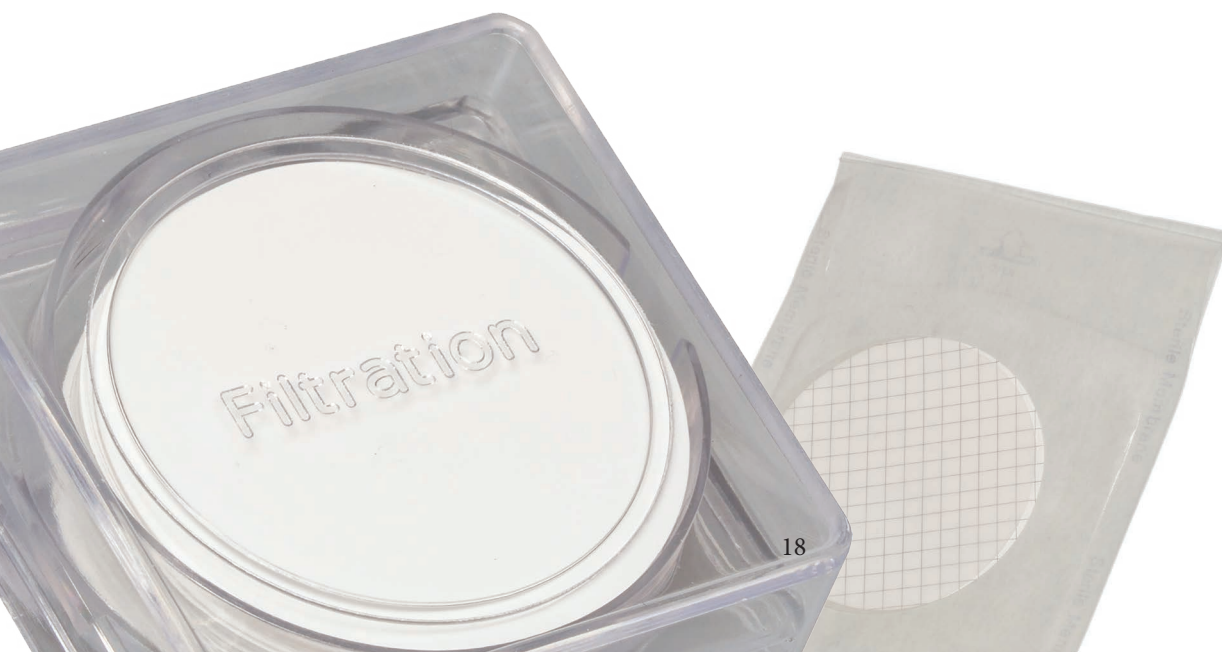
nem üti meg a tudományos publikációk esetén elvárhatót, de célunk nem is ez volt. Próbáltuk kísérletünkben a való életet modellezni és segítséget nyújtani abban, hogy a felhasználó egy eldöntendő kérdéssel kapcsolatban némi segítő információt kapjon. Kísérleti összeállításunk egy Rocker 410 típusú vákuumpumpából, egy Phenomenex FilterSys szűrőegységből és különböző anyagú 47mm-es FilterBio szűrőmembránokból állt. A kísérlet kivitelezése során a szűrőegység tölcserébe 300 ml, előzetesen 0.22 µm pórusméretű membránon szűrt ioncserélt vizet öntöttünk, majd ezt követően a szűrőegységet vákuum alá helyeztük és mértük a teljes mennyiség membránon történő áthaladásának idejét.

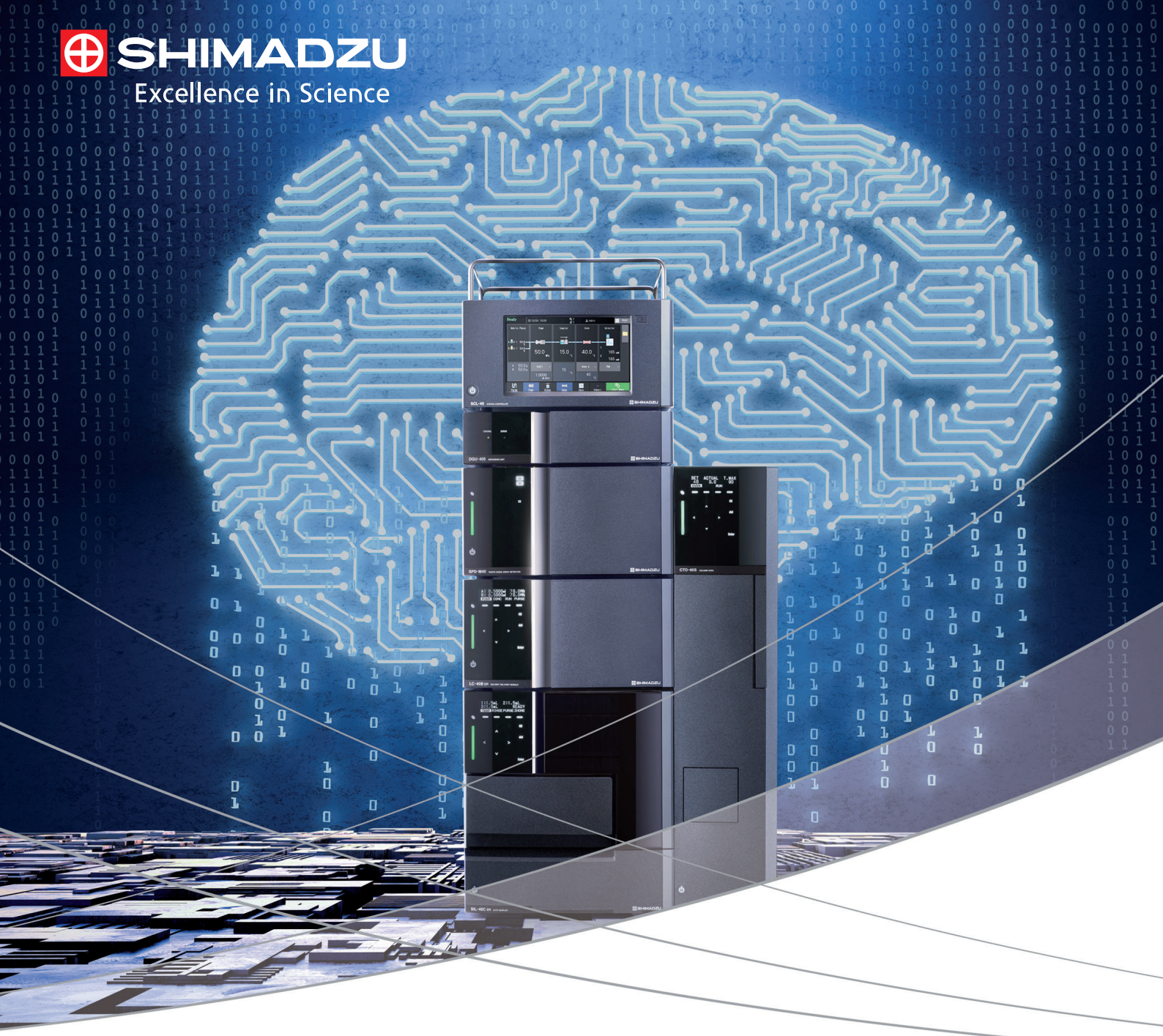
Az egyes membrántípusok esetén legalább három párhuzamos mérést végeztünk, és a mérések átlagát tüntettük fel táblázatunkban.

	MCE	NYLON	CA	RC	PTFE-L	PES
0.22 µm	~ 50 mp	~ 200 mp	~ 52 mp	~ 82 mp	~ 185 mp	NA
0.45 µm	~ 22 mp	~ 67 mp	~ 37 mp	~ 40 mp	NA	~ 28 mp

A kapott adatok birtokában, immáron a kompatibilitás és költség mellett, a szűrésre fordított idővel is kalkulálhatunk membránunk kiválasztásakor. Láthatjuk, hogy a költség szempontjából kedvező nylon membrán esetén az idő ráfordítás magasabb, drágább RC membrán használatával ehhez képest jelentős

időt takaríthatunk meg. Ha univerzális, mindenhez használható membránt kellene ajánlatom, az én választásom a PTFE membránra esne. Ez esetben arra az egyre figyeljünk, hogy vizes oldatok szűrésekor mindenképpen hidrofil PTFE membránt válasszunk.





Az új etalon

A Nexera UHPLC-sorozat – úttörő technológia az intelligencia, hatékonyság és tervezés szempontjából. A fejlett mesterséges intelligencia képességével és laboratóriumi menedzsmenttel a dolgok internete (IoT) elvét felhasználva ellenőrzi a teljesítményt és az erőforrások elosztását, melyek segítségével az új Nexera rendszerek élenjáró és felhasználóbarát megoldásokat kínálnak a sokoldalú iparágak számára, új etalont teremtve az UHPLC-k világában.

Intelligens automatikus diagnosztika és önhelyreállítási funkciók

pl. valós idejű mozgófázis (folyadék)szint ellenőrzés, automatikus buborékmentesítés, fogyóeszközök kezelése

Hatékony folyamatautomatizálás, valamint gyors, megbízható teljesítmény

az indítástól a leállításig, biztosítva az automatikus munkafolyamatot, a maximális teljesítményt és a drasztikusan megnövekedett elemzési kapacitást

Kompakt kialakítás

könnyű kezelhetőséget kínál csökkentett ökológiai lábnyom mellett



Nexera
series

Shimadzu Analytical Intelligence és más hasznos funkciók a folyadékkromatográfiában

Kmellár Béla,
Simkon Kft. 1163 Budapest, Szinjátszó u. 30.



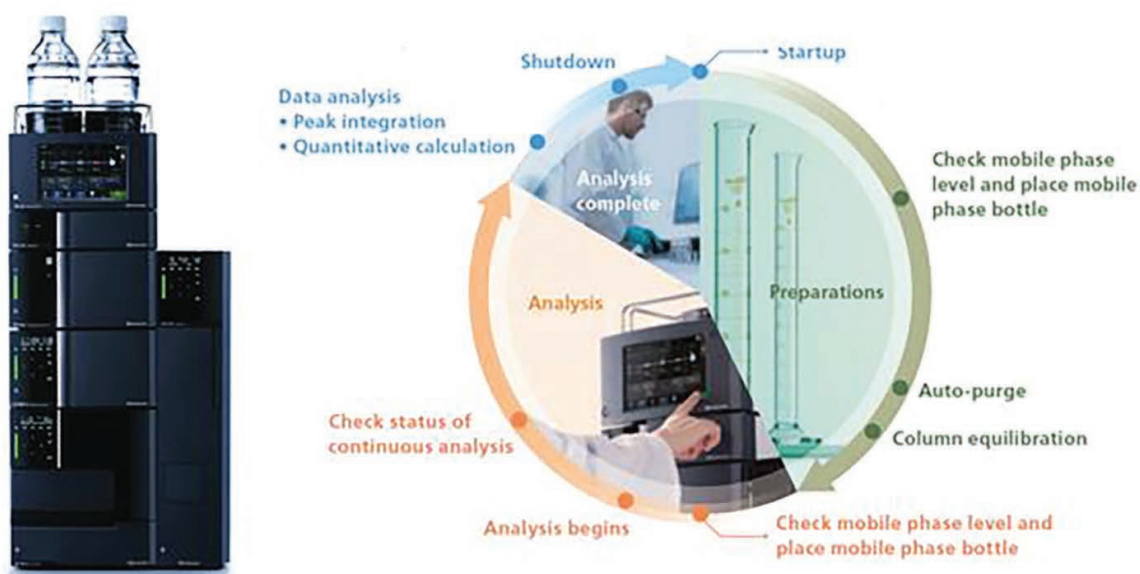
ANALYTICAL
INTELLIGENCE

Folyadékkromatográfiás mérések végzésekor számos tényezőre és paraméterre kell figyelni a helyes használathoz. Hosszú szekvenciák mérésekor nem szerencsés, ha a szekvencia közepén esetleges buborék bekerülése miatt leáll a készülék vagy a fél szekvencia nem megfelelően fut le. Megtörténhet az is, hogy az eluens mennyiségére nem figyelünk, és a mérés közben kiürül az eluens üveg tartalma. A kolonnát is óvni kell a hirtelen nyomásemelkedéstől. Több kolonna felváltott használatakor nyomon kell követni a kolonnák élettörténetét. A detektortól jelstabilitást és széles lineáris tartományt várunk, a kiértékeléstől azt, hogy automatikus legyen, és hogy a kritikus csúcsokat is megfe-

lelően és konzekvensen integrálja. Ez csak néhány azok közül, amikkel a kromatográfusok találkoznak a napi munka során vagy amiket elvárnak a műszertől és a szoftvertől.

Az Analytical Intelligence a Shimadzu új koncepciója a mérési és előkészítési folyamatok automatizálására. Ezzel a készülék aktuális állapotát figyelembe véve automatikusan be tud avatkozni, helyesbíti azt. Ezzel nő az adatbiztonság és csökken a felhasználók eltérő készülékkezelése miatt fennálló különbség.

A Shimadzu új Nexera készülékeivel máshogy indul a nap.

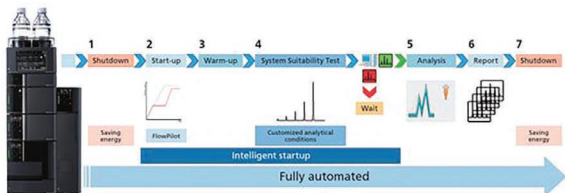


1. ábra: A Shimadzu Nexera LC-40 rendszer és az LC analízis folyamata

BEMUATJUK AZ ANALYTICAL INTELLIGENCE FUNKCIÓKAT

1. A teljes munkafolyamat automatizálása

Az új Nexera készülékekkel az összes rutin művelet automatikussá tehető. Az intelligens startup (ennek egy része a FlowPilot funkció) a felhasználó elvárásainak megfelelő lépéseket és ellenőrzéseket tartalmaz mint az automatikus rendszer alkalmassági teszt és a programozott leállítás. Ezek teljes kombinálásával (Shutdown -> Start-up -> SST (rendszer alkalmassági teszt) -> Mérés -> Riportálás -> Shutdown) az egész folyamat automatikus.



2. ábra: A teljes munkafolyamat automatizálása

2. Kezddjen egyből optimális kondíciókkal: FlowPilot

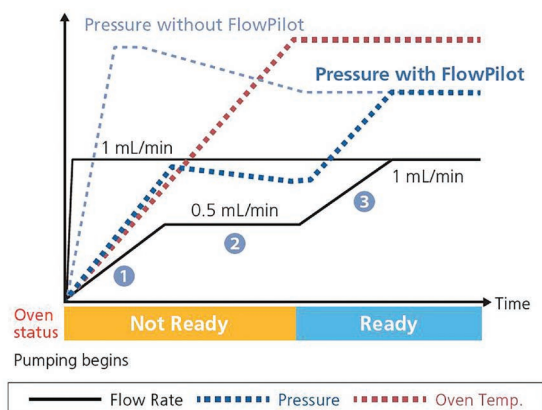
A készülék mérésre való felkészítése hagyományos módon, sok manuális beállítással érhető el: kolonna kondicionálása lépcsőzetesen növekvő áramlással és hőmérséklettel, stabilizálás, jel (alapvonal) ellenőrzése. Ez mind automatikussá tehető a FlowPilot funkcióval.

Jól ismert az, hogy ha hirtelen nyomásemelkedés éri az oszloptöltetet, az hatással van az oszlop teljesítményére és csökkenti annak élettartamát. Ennek elkerülésére az áramlási sebességet lassan kell emelni, majd várni a stabilizálódásra, majd újból emelni, míg el nem érjük az üzemi áramlási sebességet és hőmérsékletet.

A FlowPilot funkció szinkronizálja az áramlási sebesség és a hőmérséklet emelését:

1. Az áramlási sebességet a módszer szerinti áramlási sebesség 50%-ára állítja, és bekapcsolja az oszloptermosztátot.

2. Az áramlási sebesség az oszlop üzemi hőmérsékletének eléréséig állandó marad.
3. Ezután emeli az áramlást az üzemi áramlásra.



3. ábra: Áramlási- és nyomásviszonyok a FlowPilot funkció használata során

3. Eluens szintek ellenőrzése

A Mobile Phase Monitor lehetőség használatával megelőzhetjük az eluensek teljes kiürülését és a kalkulálást (hogy meddig elég az eluensünk) is megspóroljuk.

Az MPM-40 egység beépített mérlegeket tartalmaz, amivel valós időben tudja monitorozni az eluensek mennyiségét, és továbbítja az aktuális értéket a PC-re vagy okos eszközre.



4. ábra: Az MPM-40 szoftveres felülete

Az erre a célra dedikált MPM Checker program grafikusán ki is rajzolja az üvegekben lévő szinteket. Ha előre beállított szint alá csökken a folyadék mennyisége, akkor figyelmeztető (narancssárga) vagy hibaüzenetet (piros) ad a felhasználónak és ilyenkor le is állítja a készüléket. Továbbá, a LabSolutions program a szekvencia indítása előtt kalkulálja, hogy a szekvencia végéig mennyi eluens fogy és megakadályozza az indítást, ha nincs elegendő. Ez megelőzi azt is, hogy a rendszerbe levegő jusson.

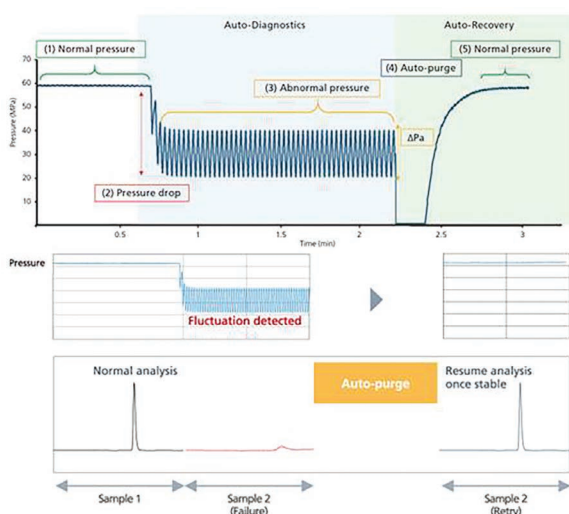
A LabSolutions programnak alapvetően is van eluens szint figyelő lehetősége, amiben a felhasználó adja meg (általában feltöltéskor) az eluens aktuális mennyiségét. Az MPM-40 ugyanezt az ellenőrzési funkciót látja el, de ez valós időben monitoroz.

4. Abnormális működés észlelése és visszaállítása megfelelő működésre

AUTO-DIAGNOSTICS & AUTO-RECOVERY FUNKCIÓ

A gáztalanító egység és az eluensszállító pumpa fejlesztésével az utóbbi években csökkent a buborék HPLC/UHPLC csövekbe jutásának valószínűsége. A bejutó buborék oldószerszállítási problémákat okoz. Emiatt csúszkál a retenció idő, nagyobb lesz a csúcsterületek szórása, instabillá válik az alapvonal, a csúcsalak nem lesz megfelelő és más jelenségekkel is jár, amik együttesen rontják az eredmények megbízhatóságát. Ha buborék kerül a rendszerbe, azt a felhasználónak észlelnie kell, le kell állítania a mérést, és ellenőrizni kell azt, hogy a probléma mikor lépett fel. A buborékot ki kell űzni a rendszerből, és a nem megfelelően lemért (buborék megjelenése után felvett) mintákat újra kell mérni.

Az új Nexera pumpákban az auto-diagnostics & auto-recovery funkció ezen lépéseket



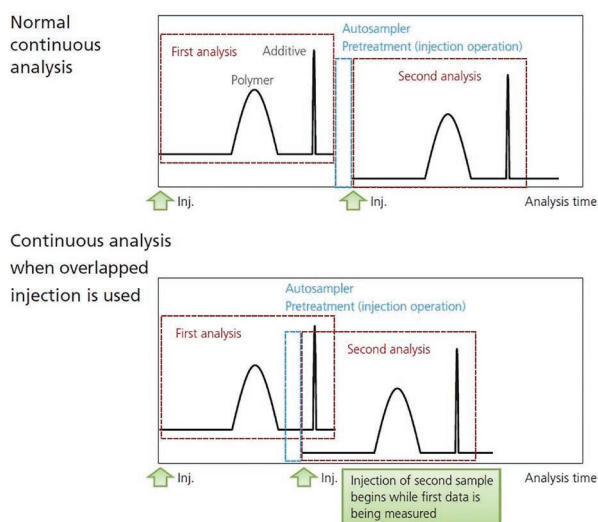
4. ábra: Az Auto-Diagnostics & Auto-Recovery funkció működése

automatizálja: figyel és észleli az abnormális nyomásingadozást (pulzációt), amit a buborék okoz, leállítja a mérést, kipurge-öli a pumpaágakat és normál működési módba állítja vissza a rendszert, mér egy vagy opcionálisan két vakmintát, majd újraindítja a szekvenciát attól a mintától, ahol a buborékosodás jelentkezett. Ezzel megelőzhetőek az esetlegesen, buborék miatt bekövetkező mérési hibák.

Ezt a funkciót ki is lehet kapcsolni.

5. Spóroljon időt, lapolja át az injektálást

Izokratikus elválasztásnál gyakran megesik, hogy a célkomponensen kívül a mintában lévő más anyagok miatt hosszabb futtatási időt kell alkalmaznunk, hogy ezek is eluálódjanak az oszlopról. Ez kiesett idő, mert bár meg kell várni ezeket, de analitikai információval már nem szolgál. A SIL-40 mintaadagoló nagyon gyors (<7 másodperces injektáls ciklus), és emellett beállítható az is, hogy a jelenleg futó minta mérése közben adott időpontban már injektálja a következő mintát. Ezzel jelentős időt spórolhatunk és növelhetjük a rendszerünk hatékonyságát, áteresztőképességét az adott mérésnél.



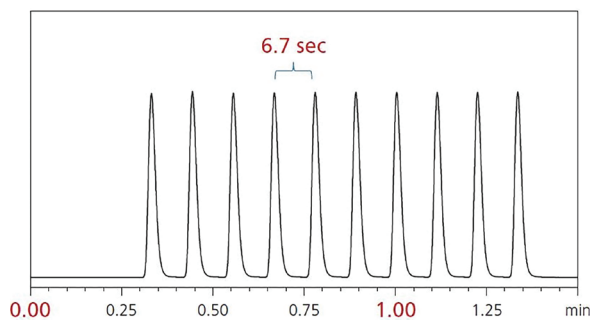
5. ábra: Példa átlapoló injektálásra méretkizárásos kromatográfiánál

6. Ultragyors injektálás

Ha a módszerünk nagyon gyors elválasztást tesz lehetővé és a mintaszám is jelentős, akkor a rendszer áteresztő képességét a kromatográfia és az injektálási ciklus gyorsasága együttesen határozzák meg. Ilyen gyors módszereknél ezért az injektálás sebességének nagy jelentősége van.

A SIL-40 mintaadagoló rendkívül alacsony injektálási ciklusidővel rendelkezik, amit a 6. ábra szemléltet.

Nagy áteresztőképességű módszerek fejlesztéséhez ezért a SIL-40 mintaadagoló az injektálás gyorsasága miatt is tökéletes választás.



6. ábra: Koffein egymásutáni injektálása oszlop nélkül

7. Oszlopok nyomon követése

A mindig megbízható mennyiségi mérés alapfeltétele az oszlop megfelelő működése. Retenciósúszás és csúcsalakromlás következhet be a hosszú használat során a mintamátrix egyes komponenseinek megkötődése miatt. Az opcionális Column Management Device (CMD) segítségével minden használatban lévő oszlopot regisztrálni tudunk, így nyomon lehet követni az oszlopok életútját (installálás dátuma, injektálások száma, oszlopot ért nyomásterhelés), valamint a Column Data Browser segítségével vizualizálni is lehet az oszlop változását kromatogramok egymásra vetítésével.



7. ábra: A Column Data Browser felülete

8. Intelligens csúcsfelismerés: i-PeakFinder

A módszerek egyre gyorsabbak és az adatfळे-ok száma egyre nagyobb, az értékelés, integrálás időszükséglete pedig még mindig sok. Az integrálás algoritmus alapján, kritériumok beállításával történik A Shimadzu LabSolutions szoftver ezen hagyományos integrálási algoritmuson kívül rendelkezik egy új, i-PeakFinder funkcióval is, amivel az integrálás megbízható, az adatok ellenőrzésére fordított idő csökkenthető.

Az i-PeakFinder beállítása egyszerűbb, mint a hagyományos integrálásé, és az alábbi előnyökkel jár:

- A vállban megjelenő csúcsok integrálása pontosabb.
- Az alapvonal-kezelés egyszerűen változtatható.
- A pontos csúcsazonosítás és integrálás javítja a reprodukálhatóságot.
- Az alapvonal ingadozásának ellenére is megfelelő a csúcsintegrálás.

Egy gombnyomással lehet váltani a hagyományos és az i-PeakFinder között.

Három paramétert kell definiálni: (1) az alapvonal kezelést a minta típusának megfelelően kell beállítani; (2) az integrálási tartományt azért, ha van olyan szakasza a kromatogramnak, amit nem akarunk értékelni és (3) Detection Threshold érték a csúcsok integrálási küszöbértéke.

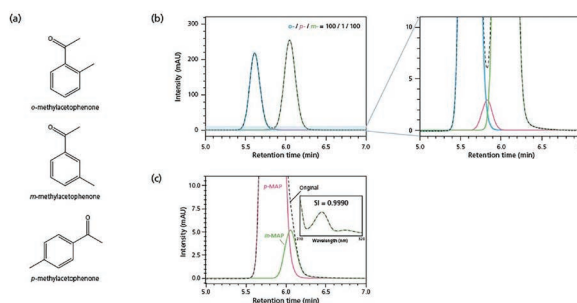


8. ábra: Az i-PeakFinder beállítási szoftveres felülete

Az i-PeakFinder funkció minden olyan alkalmazásnál hasznos lehet, ahol az alapvonal a mintamátrix miatt hullámos, plusz csúcsok vannak, és emiatt a kiértékelés a hagyományos módon nagy odafigyelést igényel. A funkció csökkenti a kiértékelésre fordított időt, és mivel szoftveres funkció, így bármilyen LC detektorral használható.

9. A koeluálódó csúcsok elválasztása szoftveresen, PDA detektálással

Koeluálódó csúcsok megkülönböztetése nem egyszerű feladat egy nem (elég-)szelektív detektorral. Ilyenkor lehet próbálni az elválasztáson változtatni, de az sok esetben nem hozza meg a várt eredményt. Az i-PDeA II (Intelligent Peak Deconvolution Analysis II) funkció arra képes, hogy a ko eluálódó csúcsból extrahálja az adott komponens csúcsát, diódasoros detektorjelből, többváltozós görbefelbontás – váltakozó legkisebb négyzetek módszere (MCR-ALS) – alapján.



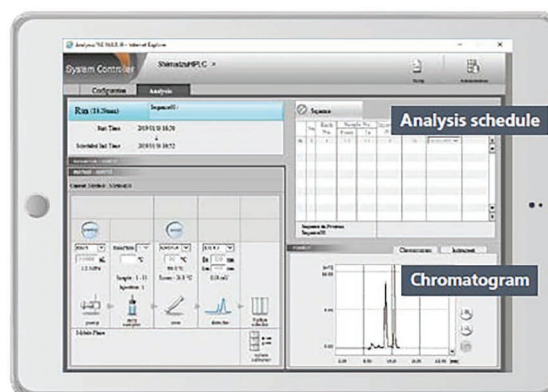
9. ábra: Az i-PDeA funkcióval szoftveresen elválaszthatóak a koeluálódó csúcsok

Megjegyzés: Ez a funkció a LabSolutions programmal és SPD-M20A/M30A/M40 detektorokkal érhető el.

10. A készülék/mérés aktuális állapotának ellenőrzése

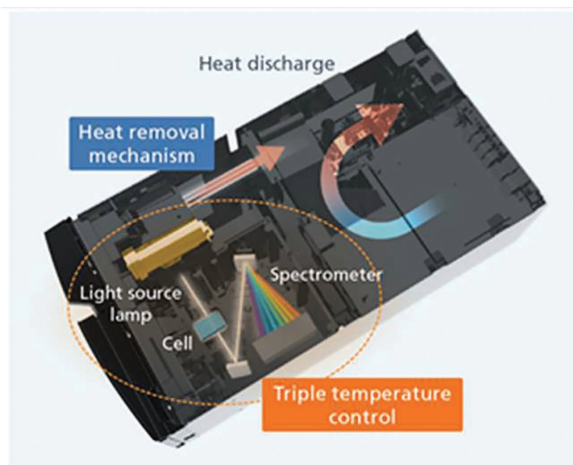
Nem kell bemenni a laborba, lehetőség van az aktuális mérés megtekintésére okos eszközről is, web browser segítségével. A SHIMADZU LabTotal™ Smart Service Net (opcionális) segítségével felhő alapú szerverre menti a készülékkel kapcsolatos eseményeket (hiba és figyelmeztető üzeneteket), és emailben is el tudja küldeni azokat.

11. Környezeti hőmérséklet



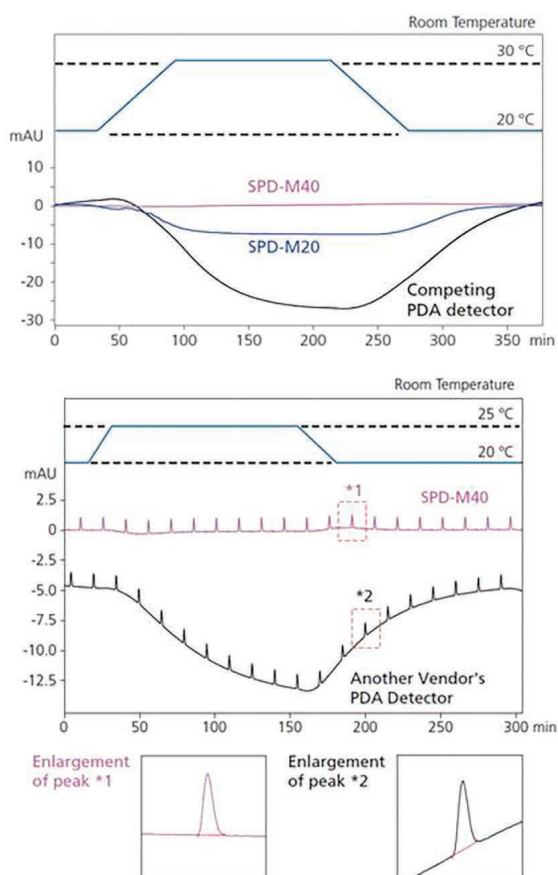
10. ábra: SHIMADZU LabTotal™ Smart Service Net web browser felülete

A diódasoros detektor érzékeny a környezeti hőmérséklet változására. A Shimadzu új SPD-M40 diódasoros detektora hármas hőmérséklet-szabályozással van ellátva, ami függetlenül kontrollálja a cellát, lámpaházat és az optikát. Ezzel a jel robosztusabb a külső hőmérséklet változására.



Hőmérséklet szabályozás	Előny
1. lámpa	Stabilizálja a lámpaintenzitást.
2. cella	Gátolja az abszorpciós spektrum változását a hőmérséklettel.
3. spektrométer	Megátolja a spektrumcsúszás miatt bekövetkező abszorbancia változást.

11. ábra: Az SPD-M40 detektor hőmérséklet-szabályozási zónái és jelentősége



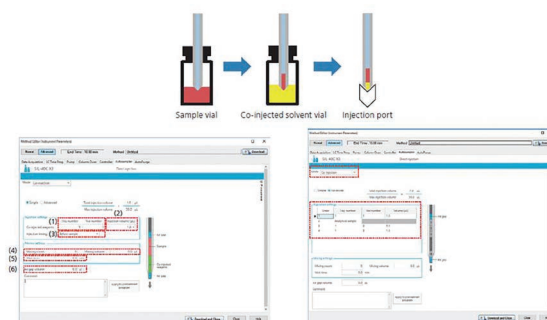
12. ábra: Külső hőmérséklet-változás hatása az SPD-M40 detektor jelére és a csúcsintegrálásra

12. Készülék altatása és ébresztése

A készüléket a szoftverből gombnyomásra altathatjuk azonnal vagy adott, későbbi időpontban. Az újraindítás is automatikus. Az altatás/ébresztés mintasorozat indításakor is beállítható. Ha a hosszú mérési sorozat akkor ér véget, mikor nem tartózkodunk a laboratóriumban (például éjszaka), de reggel azonnal mérni szeretnénk, akkor az altatás/ébresztés funkció a készülék kímélése és takarékoság (eluens, lámpa üzemórája stb.) miatt is előnyös.

13. Automatikus hígítás: Co-injection

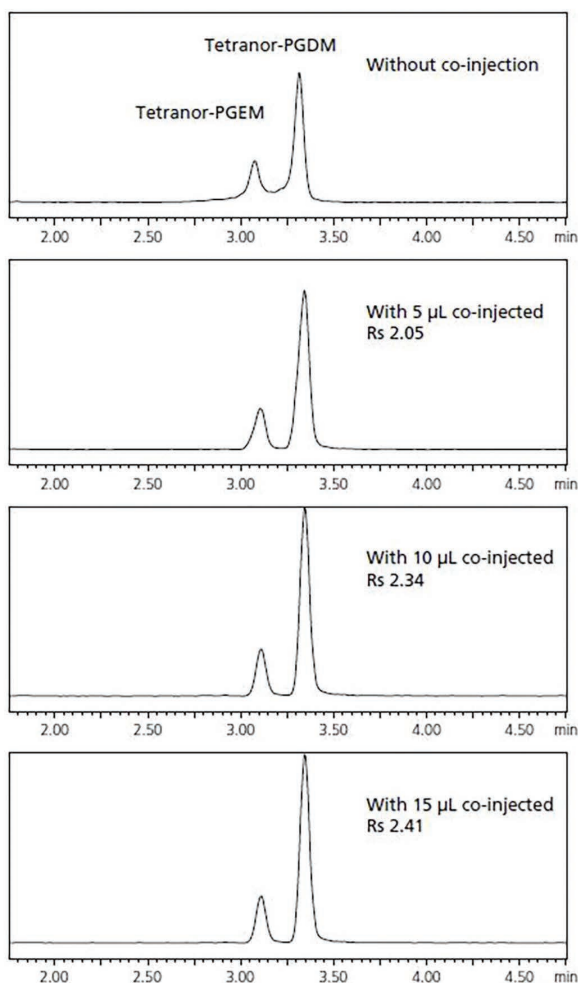
Fordított fázisú elválasztásnál ismert jelenség a csúcsok szélesedése a minta oldószerének és a kezdeti eluens-összetétel erősségének a különbsége miatt. A szebb csúcsalak elérése miatt megoldás a minta oldószerének gyengítése olyan vagy ahhoz közeli összetételre, mint amilyen a gradiens kezdeti eluens-összetétele. Számos olyan minta-előkészítési technika van (SPE, QuEChERS, stb.), aminek eredményeképpen 100% szerves (acetonitril, metanol) fázisban van a minta. Az oldószerhatás elkerülésére a mintát vagy elpárolják és visszaoldják a kezdeti eluens-összetételben, vagy hígítják vizes fázissal. Ez utóbbi lehetőség a SIL-40 mintaadagolókkal automatikussá tehető (Co-injection funkció), amivel az offline hígítás kiváltható.



13. ábra: Az automatikus hígítási funkció és szoftveres felülete

- (1) Oldószer helye
- (2) Oldószer mennyisége (μL)
- (3) Az oldószer felszívása a minta előtt és/vagy után történjen
- (4) Tüben történő keverési ciklusok száma
- (5) A keverés után ennyi időt vár
- (6) Levegő felszívás (Air gap) lehetősége: minta előtt és után

Emellett az is lehetséges ezzel a funkcióval, hogy több mintát is felszívjunk a tübe egyszerre.



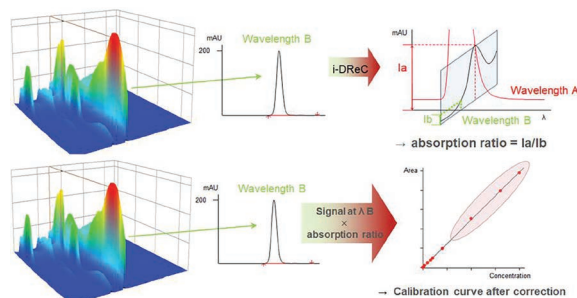
14. ábra: Példa Co-injection technikára

(mintaoldószer: metanol; Co-injection oldószer: víz; 5-10-15 μL Co-injection és Co-injection nélkül mért minta)

14. Szélesítse a lineáris tartományt: i-DReC

Diódasoros detektorral történő mérés során az adott komponenst általában az abszorbancia maximumán értékeljük a megfelelő érzékenység és kimutatási határ elérése érdekében. A

koncentráció növekedésével az abszorbancia lineárisan nő egy szintig, utána pedig túltelítés miatt már nem lesz lineáris a koncentráció-jel összefüggés. A LabSolutions szoftver rendelkezik az i-DReC funkcióval, ami képes kiterjeszteni a lineáris tartományt. Mivel a diódasoros detektor minden ciklusban pásztáz, így kevésbé érzékenyebb hullámhosszakon mért abszorbancia is kinyerhető az adott csúcsból. Az i-DReC funkció azon alapul, hogy egy



15. ábra: Az i-DReC funkció

komponensnek a legérzékenyebb (A) és egy kevésbé érzékeny (B) hullámhosszán mért abszorbancia aránya a lineáris tartományon belül állandó. Ezzel az aránnyal lehet korrigálni a túltelítésbe ment érzékeny hullámhossz abszorbancia értékét, amivel ezáltal a lineáris tartomány jelentősen kiterjeszthető.

Ez kizárólag szoftveres beállítási lehetőség, tehát a rendszeren vagy a módszeren nem kell semmit állítani a felhasználónak. Előnyös olyan alkalmazásokhoz, ahol a várható koncentrációtartomány diverz vagy ahol főkomponensként és szennyezőként is jelen lehet a mérendő vegyület.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az Analytical Intelligence és más hasznos funkciók biztosítják azt, hogy a HPLC/UHPLC rendszerrel egyszerűbb, megbízhatóbb és gyorsabb legyen a munkafolyamat megtervezése, kivitelezése és kezelése. Az emberi hiba jelentősen csökkenthető mint adatfelvételi, mint kiértékelés szempontból. A funkciók segítségével még egy nem gyakorlott felhasználó is könnyen kezeli a készüléket. Ajánljuk mindenkinek, aki magas színvonalú, megbízható analitikai műszert szeretne, amit a számos, felhasználókat támogató funkciójának köszönhetően könnyen kezelhető.

Metilezés egyszerűen és gyorsan a KL-GenLab metilező készülékkel

Kadenczki Lajos, Imrik Péter
Green-Park 2000 Kft , 3527 Miskolc, József Attila út 59.
GenLab Kft, 1402 Budapest, Hadak útja 41.

BEVEZETÉS

Az élelmiszer- és környezet analitikában sok olyan vegyület csoport van, melyek akkor válnak jól kromatografálhatóvá, ha valamilyen származék képzéssel stabilizáljuk a molekulákat.

Teljesen tisztában vagyunk azzal, hogy ezeket a vegyületcsoportokat ma már LC/MS/MS módszerekkel minden féle származékképzés nélkül meg lehet határozni, de meg vagyunk győződve arról, hogy a GC/MS/MS készülékek sokkal stabilabb műszerek és olcsóbban üzemeltethetők mint az LC/MS/MS-ek. Ezért még jó ideig érdemes az egyszerű előkészítésre koncentrálni. Tekintettel a metilezés során felhasznált anyagokra, az eljárás a megfelelő odafigyelést és a biztonsági szabályok maximális betartását követeli meg tőlünk. Az alábbi metilező készülék használatával sikerült a lehető legkényelmesebb és a felesleges anyagmozgatást elkerülendő a lehető legegyszerűbb módon elvégezni ezt a folyamatot.

Az alábbi rövid készülék ismertetésében a fenoxiecetsav típusú herbicidek, illetve a bentazon maradékainak meghatározását szeretném bemutatni ivóvíz mintákból.

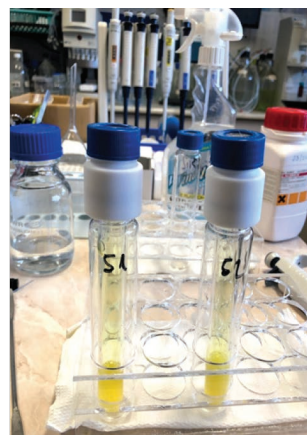
ANYAG ÉS MÓDSZER

A minták feldolgozása során az EPA 3535-ös SPE módszerek fenoxiecetsavakra vonatkozó fejezete alapján extraháljuk a vízmintákat. Az 1l vízminta felvitele után az SDB-XC (Sztiréndivinilbenzol) 47 mm-es SPE diszken, 20 perces további vákuum leszivattással eltávolítjuk

a maradék vizet is az elúció előtt. A szárítás után a vákuumot elengedve behelyezzük az extraktorba a 60 ml-es barna EPA üvegedényt az elúciós oldószer felfogására, majd 10ml acetonnal az extrakciós edény oldalát leöblítve eluáljuk a fenoxiecetsavakat az SPE fázisról. A mérési sorozat 1 vak mintából, három standard pontból és 6 db ivóvíz mintából áll. A három standard pont 1 ppb, 5 ppb, 10 ppm koncentrációjú oldatokból áll.



Amikor mind a 10 db minta extrakciójával végeztünk, a 60 ml-es EPA mintatartóüvegeket csatlakoztatjuk Multivapor készülékhez és elindítjuk a bepárlást 45 °C-on.



A szárazra párolt vialokat lecsavarjuk a bepárlóról és 2 ml MBTE-ben vesszük fel a maradékot.

SZÁRMAZÉKKÉPZÉS

Mind a 10 db 2 ml MBTE-t tartalmazó EPA üveget csatlakoztatjuk a KL-GenLab metilező készülékhez.

A KL-GenLab metilező készülék négy elemből áll:

1. 60 ml-es csavar menetes barna EPA vial.
2. 15 ml-es csavaros kémcső a menet alatt egy 5 mm-es oldalsó furattal.
3. Megmunkált PTFE idom (CNC eszterga) 50 mm magas és 40 mm átmérőjű, alsó részén 2 anya menettel a használandó kémcső és az EPA üveg rögzítéséhez, a felső részén egy EPA kupakhoz tartozó menettel. Az üvegek megfelelő tömítéséről Viton o-gyűrű gonsokodik.
4. EPA PTFE/szilikon szeptumos kupak



Az üvegedények csatlakoztatása után a lezáró EPA kupakokat lecsavarjuk és előkészülünk a metilezési folyamathoz.

A belső kémcsövekbe 1,5 ml celloszolvt +0,5 g Diazaldot, végül pedig 1 ml 40% -os kálium-hidroxid oldatot adagolunk, majd azonnal lezárjuk az edényeket a szilikon/PTFE szep-

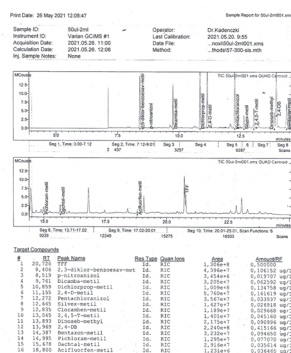
tummal szerelt EPA kupakkal.

A lezárt edényeket jól szellőző elszívó fülkébe, vagy megfelelő elszívás alá helyezjük az esetlegesen szivárgó diazometán biztonságos eltávolítása céljából.

Figyelem a DIAZOMETÁN nagyon mérgező, csak megfelelő szellőzéssel ellátott, biztonságos fülke alatt szabad vele dolgozni.

A felszabaduló diazometán az 5 mm-es lyukon keresztül kijut a 60 ml-es EPA üvegbe és érintkezésbe lép az MBTE oldószerben lévő metilezendő molekulákkal. A metilezés ideális ideje 60 perc. A metilezés befejezése után elszívás alatt a 60ml-es EPA üvegeket kicsavarjuk a metilező felteből és újból csatlakoztatjuk Multivapor bepárlóhoz. Az MTBE oldószert óvatos 30 C°-on történő bepárlással eltávolítjuk. A már metilezett bepárlási maradékot 1ml 500 ng/ml trifenil-foszfátot tartalmazó etilacetát: aceton (1:1) elegyében vesszük fel. Ebből az oldatból már közvetlenül végezzük el a GC/MS SIS vizsgálatokat.

ÖSSZEFOGLALÁS



A fenti példából jól látszik, hogy egy egyszerű és átgondolt fejlesztéssel jelentősen leegyszerűsíthetjük a mintaelőkészítési folyamatot, - ráadásul a biztonságot még inkább előtérbe helyezük - ezáltal

megkímélhetjük magunkat további költséges beruházásoktól és nagy mértékben optimalizálhatjuk a legtöbb-szor eléggé időigényes származékképzési folyamatokat a környezetvédelmi analitikai méréseknél.



Epimer diterpének elválasztása félüzemi léptékű centrifugális megoszlásos kromatográfiával

Gazda Kristóf, Könczöl Árpád

RotaChrom Technológiai Zrt., 6000 Kecskemét, Trafó utca 1.

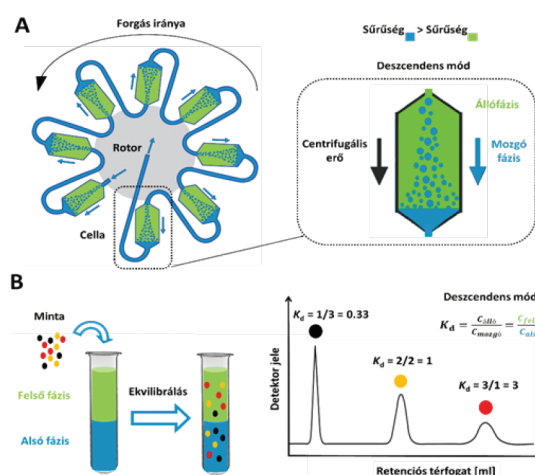
BEVEZETÉS

A szilárd töltetes preparatív kromatográfias módszerek felbontóképessége elsősorban a töltetek hatékonyságán (magas elméleti tényérszámon) alapszik, azonban ezen rendszerekben az álló- és mozgó fázisok „kémiai kombinációjával” elérhető szelektivitási tér korláatosnak tekinthető. Ezzel szemben a folyadék-folyadék kromatográfias technikák által nyújtott szabadság, azaz, hogy az alkalmazott kétfázisú oldószerrendszer összetevői lényegében tetszőlegesen variálhatóak, egy sokkal tágabb kísérletes teret biztosít a módszerfejlesztésre. Jelen közleményben e megállapítást illusztráljuk egy, illatszertipari ügyfelünknek készített megvalósíthatósági tanulmányunk rövid ismertetésével.

CENTRIFUGÁLIS MEGOSZLÁSOS KROMATOGRÁFIA

A preparatív folyadék-folyadék kromatográfias elválasztástechnikák egyik módzata az úgynevezett hidrosztatikus módszer család, amely megvalósításakor centrifugális erőtér segítségével történik a kétfázisú oldószerrendszer egyik fázisának (állófázis) immobilizálása jellemzően egy rotorra szerelt cella-kaszkádban (centrifugal partition chromatography, CPC) [1]. A mintát is tartalmazó mozgó fázis rotoron történő átpumpálása (perkolálása) során a mintakomponensek megoszlának az álló- és mozgó fázisok között, retenciójukat és a közöttük elérhető szelek-

tivitást megoszlási hányadosaikk (K_d) fogják egyértelműen meghatározni, amelyet előzetesen rázótolcséres módszerrel könnyedén kimérhetünk (1. ábra).



1. ábra: Centrifugális megoszlásos kromatográfia (CPC) megvalósítása. (A) Descendens módban funkcionáló CPC rotor és egy cella sematikus ábrázolása: a nagyobb sűrűségű (kék) folyadékfázis a cellákban „leszálló” irányban áramlik át a kisebb sűrűségű (zöld) állófázison. (B) CPC-s módszerfejlesztés alapja: megoszlási hányados és rázótolcséres mérés, illetve összefüggés a megoszlási hányados és a CPC-s retenciók között egy háromkomponensű minta esetén.

A CPC-s módszerfejlesztés fókuszában tehát a szisztematikus oldószerrendszer keresés áll, amelynek alapvető célja, hogy (I) a felbontás és hatékonyság érdekében a célkomponens(ek) megoszlási hányadosa megfelelő tartományba essen (ököl szabály szerint $0,4 < K_d < 2,5$); (II) a szennyezőkre számított szelektivitás maximális értéket érjen el ($\alpha > 1,3$); (III) a terhelhetőség kiaknázása céljából a minta oldhatósága az oldószerrendszerben magas legyen; (IV) emellett figyelembe kell venni, hogy az oldószerrendszer a rotoron is stabil legyen, azaz a fázisok gyorsan elegyedjenek szét; (V) végül

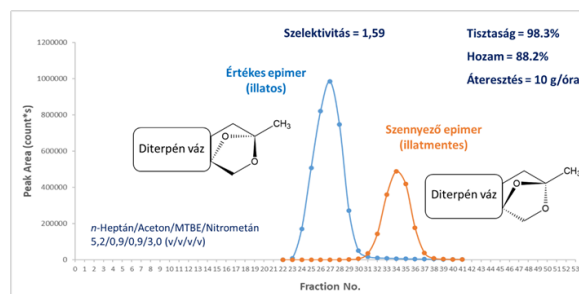
gazdaságossági szempontok miatt kiemelendő, hogy az oldószerek energiahatékonyan visszaforgathatók legyenek [2]. A következő esettanulmányban ezen paraméterek optimalizálását mutatjuk be dióhéjban.

ESETTANULMÁNY

Társaságunk kutató-laboratóriumának alapvető szolgáltatása, hogy ipari ügyfelek elválasztástechnikai problémáira keres megvalósíthatósági tanulmány keretében méret-növelhető CPC alapú megoldást. Egy ilyen megbízásos munka keretében egy illatszeriparban érdekelt partnerünknél szintetikusan előállított parfüm alapanyag kétál típusú diterpén célkomponens mellől kellett az illattalan, így szennyezőnek minősülő epimer analógot eltávolítani (lásd majd 2. ábra). A kiindulási keverékben az epimerek aránya 7:3 volt. Fontos kiemelni, hogy az elválasztási feladatot sem oszlopkromatográfiával, sem frakcionált desztillációval nem sikerült korábban költséghatékonyan megoldani.

Figyelembe véve a célkomponens magas zsírolékonyságát ($\log P=4,59$) és a szerkezeti izoméria jellegét az oldószerszisztéma keresését a következő típusú terner bifázisokkal kezdtük meg: alkán – alkohol/észter/éter/keton/nitril – víz. A kezdeti megoszlási eredmények alapján egyértelművé vált, hogy a vizet csak kis térfogatszázalékban (5-10%) tartalmazó rendszerekben a célkomponens és szennyezője is kvantitatív módon a felső, szerves fázisban dúsul ($K_d > 10$). Fontos megfigyelés volt továbbá, hogy három oldószerszisztéma keverékeivel nem sikerült 1,3-1,4-es szelektivitás értéket meghaladni az epimerekre. Így tehát vízmentes, 4 komponensű oldószerszisztémákat vizsgáltunk tovább és igyekeztünk minél diverzebb funkcionális oldószereket is bevonni a tesztelésbe (pl.: α, α, α -trifluortoluol). Végeredményben a kromatográfiás gyakorlatban kevésbé ismert nitrometánt azonosítottuk, mint szelektor oldószert és az n-heptán/acetone/metil terc-butil éter/nitrometán 5,2/0,9/0,9/3,0 (v/v/v/v)

oldószerszisztémát vittük először laboratóriumi (250 ml rotortérfogatra), majd félüzemi (2100 ml rotortérfogatra) CPC-re (2. ábra).



2. ábra: Epimer diterpének elválasztása CPC-s módszerrel (fraktogram) és a módszer jellemző paraméterei.

Iparjogvédelmi szempontok miatt a fejlesztett CPC módszer részletes megadásától eltekintünk, de szeretnénk e helyen is kiemelni, hogy az azonosított oldószerszisztémában elért 1,59-es szelektivitás érték kismolekulájú epimerek kromatográfiás elválasztása esetén példátlanul magas és ipari környezetben is használható felbontású módszert eredményezett ügyfél oldalon. Érdekes megjegyezni, hogy konvencionális oszlopkromatográfia esetén ilyen magas szelektivitás elérése jellemzően királis állófázis használatát igényli, amely jelentősen árnyalja az elválasztás költséghatékonyaságát.

ÖSSZEFOGLALÁS

Úgy gondoljuk, hogy a röviden bemutatott esettanulmányunk jól példázza a preparatív folyadék-folyadék kromatográfiában rejülő potenciált: ellentétben a szilárd töltetes kolonnákat használó módszerekkel, CPC esetén adott a lehetőség, hogy szisztematikus oldószerszisztéma kereséssel és teszteléssel tökéletesen a célfeladatra szabott kromatográfiás oszloppal (rotorral) dolgozhassunk. Mondhatni a gombhoz varrjuk a kabátot. Végezetül szeretnénk felhívni az olvasó figyelmét, hogy a gazdaságossági és fenntarthatósági igényeknek megfelelő, ipari léptékű, hatékony oldószerszisztéma visszaforgató rendszerünk leírása egy tavalyi közleményünkben jelent meg [3].

IPARI LÉPTÉKŰ CENTRIFUGÁLIS MEGOSZLÁSOS KROMATOGRÁFIA



<i>Rotor össztérfogata:</i>	23 l
<i>Terhelhetőség:</i>	1,5 kg-ig
<i>Jellemző futásidő:</i>	18-35 perc
<i>Névleges térfogatáram:</i>	2-3 l/perc
<i>Feldolgozható anyagmennyiség:</i>	1-3 kg/óra

**Költséghatékonyan megoldjuk
elválasztástechnikai problémáját!**



RotaChrom
Purified Solutions

Email: sales@rotachrom.com

Telefon: +36 70 885 6922

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Berthod, A., Countercurrent Chromatography: The Support-Free Liquid Stationary Phase, *Compr. Anal. Chem.*, 38, 1-397 (2002).
- [2] Ito, Y., Golden rules and pitfalls in selecting optimum conditions for high-speed counter-current chromatography. *J. Chromatogr. A*, 1065, 145-168 (2005).
- [3] Lorántfy et al., Continuous Industrial-Scale Centrifugal Partition Chromatography with Automatic Solvent System Handling: Concept and Instrumentation. *Org. Process Res. Dev.*, 24, 2676-2688, (2020).

