



Samenvatting*

Dit proefschrift beschrijft het ontwikkelen, optimaliseren en automatiseren van diverse monstervoorbewerkingstechnieken voor gaschromatografie (GC).

Deel I opent met **Hoofdstuk 1**, dat een korte introductie, een samenvatting van het proefschrift en te verwachten ontwikkelingen beschrijft. **Hoofdstuk 2** geeft een uitgebreid overzicht van de belangrijkste technieken voor monstervoorbewerking die vandaag de dag worden toegepast voor GC analyse. Voor iedere techniek worden in het kort de principes, de instrumentele opzet en de analytische toepasbaarheid beschreven; waar mogelijk, worden de technieken met elkaar vergeleken. Steeds wordt in tabelvorm informatie verschaft over recente toepassingen voor de voedingsmiddelen-, milieu- en biologische analyse. Enkele voorbeelden worden verder uitgewerkt om de mogelijkheden van iedere techniek te demonstreren.

In **Deel II** ligt de nadruk op het ontwikkelen van nieuwe instrumentatie en technieken voor monsterintroductie in de GC, en op het vereenvoudigen en/of automatiseren van bestaande methoden voor monstervoorbewerking. **Hoofdstuk 3** beschrijft de ontwikkeling en het gebruik van een geautomatiseerd systeem voor SPE–PTV–GC–MS. Monsters rivierwater worden automatisch geconcentreerd op een met een copolymeer gevuld SPE kolommetje en vervolgens gedesorbeerd en getransporteerd naar het GC–MS systeem. Voor de groot-volume injectie wordt een PTV injector gebruikt vanwege zijn bewezen betrouwbaarheid op het gebied van groot-volume injecties en zijn robuustheid wanneer reële (dwz. verontreinigde) monsters geanalyseerd moeten worden. De opbrengsten van de analieten waren 70–100% met LODs van 15–50 ng/l en 0.7–10 ng/l bij een scan over het volledige massa-bereik respectievelijk geselecteerde-ionen MS detectie. **Hoofdstuk 4** beschrijft de ontwikkeling van een geautomatiseerde procedure voor FAME analyse. Voor de bepaling van de vetzuursamenstelling van oliën en vetten en hun *cis/trans* verdeling is een relatief eenvoudige, maar handmatige en tijdrovende, monstervoorbewerkingsmethode beschikbaar. De nieuw ontwikkelde procedure is veel sneller (minder dan 15 min tov. 1 uur) en het handmatige karakter is grotendeels verdwenen. De ontwikkeling van een geautomatiseerd systeem voor *liner*-uitwisseling tbv. DTD–GC–MS wordt beschreven in **Hoofdstuk 5**. De te analyseren monsters bevinden zich in een nieuw type liners die worden afgedicht met een standaard krimp-dop. De liners worden in een monsterrek geplaatst in afwachting van transport naar een apparaat voor thermische desorptie. Transport en uitwisselen van de liner (dat desgewenst na iedere analyse kan worden uitgevoerd) vinden automatisch plaats. De nieuwe methode is met succes gebruikt voor de bepaling van vetzuur-profielen van plantaardige oliën, de chemische analyse van sporen en pollen, en de analyse van conserveringsmiddelen in hout, uitlaatgassen van auto's en nicotine in tabak. Het nieuw ontwikkelde apparaat is ook gebruikt voor de bepaling van sporen pesticiden in voedingsmiddelen, wat wordt beschreven in **Hoofdstuk 6**. Na vloeistof-extractie van een monster was er nauwelijks of geen verdere opzuivering nodig:

het extract kan direct in een micro-flesje worden geïnjecteerd, dat zich in een liner bevindt. Nadat de liner in de injector is geplaatst, wordt de inhoud van het micro-flesje thermisch gedesorbeerd en direct naar de GC kolom overgebracht. Na analyse mbv. GC–ToF MS worden de gegevens automatisch verwerkt mbv. een algoritme voor piek-deconvolutie. Voor de onderzochte pesticiden liggen de LODs in het bereik van 2–40 ng/g, wat het voor babyvoeding gewenste niveau van 10 ng/g bevredigend afdekt. **Hoofdstuk 7** beschrijft een nieuwe techniek voor groot-volume injectie, de AT-column techniek. Deze techniek is gebaseerd op oplosmiddelverdamping in een lege liner waarbij de oplosmiddeldamp wordt afgevoerd via de split-uitgang van een PTV injector. Optimaliseren is nauwelijks of in het geheel niet nodig. De enige relevante parameter is de temperatuur van de injector, die eenvoudig kan worden geoptimaliseerd mbv. de vergelijking van Antoine. AT-column combineert de inertheid van *cold-on-column* injectie met de flexibiliteit en robuustheid van de PTV groot-volume techniek.

Deel III richt zich op *comprehensive* multidimensionele technieken als GC×GC, LC×GC and LC×GC×GC, waarbij de eerste dimensie van het analytische systeem fungeert als monstervoorbewerkingsstap voor de volgende dimensie. In dit proefschrift worden deze technieken gebruikt voor het bepalen van de samenstelling van (dikwijls) zeer complexe monsters als minerale en eetbare oliën. GC×GC systemen zijn al enkele jaren commercieel verkrijgbaar, maar dit is niet het geval voor de *comprehensive* koppeling van LC met GC. **Hoofdstuk 8** behandelt de ontwikkeling van een geautomatiseerd in-lijn LC×GC systeem, en het gebruik ervan bij de analyse van eetbare oliën en vetten. Er zijn twee interfaces ontwikkeld om de overdracht van grote aantallen LC-fracties naar het GC-deel van het systeem mogelijk te maken. Eén is gebaseerd op een zes-poort schakelkraan – de andere maakt gebruik van een injectiespuit met twee zij-ingangen. De uiteindelijke overdracht van de LC-fracties naar de GC geschiedt via een standaard split-injector om de analieten en het LC-eluens te verdampen. De betrouwbaarheid van het systeem is gedemonstreerd aan de hand van de bepaling van zowel triglyceriden als vetzuren in grote series eetbare oliën en vetten – er traden hierbij geen technische problemen op. De informatiedichtheid van de chromatogrammen kon verder worden opgevoerd door het systeem in-lijn te koppelen met een ToF MS, wat identificatie van zowel individuele componenten als groepen componenten mogelijk maakt. Het zelfde systeem is gebruikt voor het groepsgericht karakteriseren van minerale oliën. Dit wordt beschreven in **Hoofdstuk 9**. Hierbij is vastgesteld dat LC×GC–ToF MS een zeer interessante techniek is om de samenstelling van complexe monsters vast te stellen. Dieselolie werd hierbij als modelmonster gebruikt. In **Hoofdstuk 10** wordt de koppeling van meerstaps-DTD met GC×GC–ToF MS gebruikt voor het karakteriseren van vluchtige verbindingen in olijfolie. Monsters kunnen zonder enige vorm van voorbewerking worden geïnjecteerd en vervolgens verwarmd tot temperaturen van 70 tot 600°C. De bij deze behandeling vrijkomende vluchtige verbindingen worden direct naar het GC×GC–ToF MS systeem geleid voor instrumentele analyse. De verkregen gegevens werden uitgewerkt mbv. moderne software-methoden als automatische piekherkenning, massaspectrale deconvolutie



en *scripts*. Tot slot wordt in **Hoofdstuk 11** de samenstelling van triacylglyceriden (TAGs) in eetbare oliën bestudeerd met behulp van diverse één- en meer-dimensionele technieken, zoals LC op een Ag(I)-beladen kolom (AgLC), GC, AgLC×GC, GC×GC en AgLC×GC×GC. Hierbij bleek dat de meeste informatie over de samenstelling van de TAGs wordt verkregen met AgLC_{TAG}×GC_{FAME}×GC_{FAME}, met een in-lijn TAG-naar-FAME methylering tussen de eerste en de tweede dimensie. Anderzijds bleek ook dat het toepassen van een, relatief eenvoudig, GC_{FAME}×GC_{FAME} systeem al een veel veel betere scheiding geeft dan in de literatuur beschreven. Deze benadering biedt een eenvoudige classificatie voor wat betreft de totale concentratie van verzadigde, enkelvoudig- en meervoudig-onverzadigde, en *trans*-vetzuren. Dit betekent dat alle informatie die in de dagelijkse praktijk wordt gevraagd voor het labellen van voedingsmiddelen, binnen slechts enkele uren kan worden verkregen.

* **Verklaring der afkortingen**

DTD, directe thermische desorptie; FAME, methyl esters van vetzuren (*fatty acids*); LC, vloeistof (*liquid*) chromatografie; LOD, detectiegrens (*limit of detection*); MS, massaspectrometrie; PTV, *programmed temperature vaporizer*; SPE, vaste-fase (*solid-phase*) extractie; ToF MS, vluchttijd (*time-of-flight*) massaspectrometrie.