

# **Ionkromatográfia**

*egyetemi jegyzet*

Összeállította: Szabó Mária

## **Tartalomjegyzék**

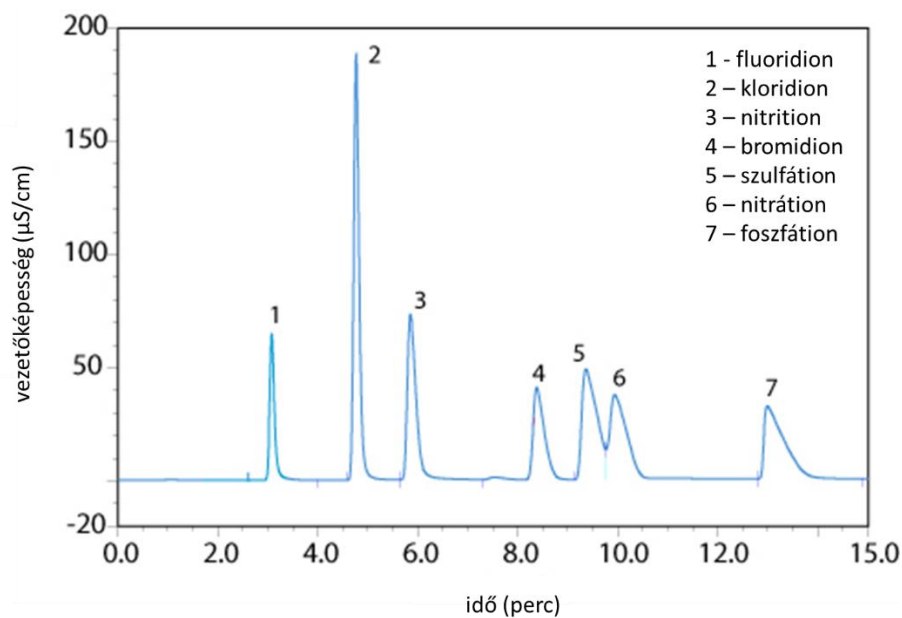
1.	Bevezető.....	1
2.	Az ionkromatográf felépítése és működése .....	3
3.	Az ionkromatográfia típusai .....	4
3.1	Ioncsere kromatográfia ( <i>ion-exchange chromatography</i> ).....	4
3.2	Ionkizárásos kromatográfia ( <i>ion-exclusion chromatography</i> ).....	5
3.3	Ionpár kromatográfia ( <i>ion-pair chromatography</i> ).....	5
4.	Ionelnyomás vezetőképességi detektálás esetében .....	6
4.1	Ionelnyomásos (szuppresszált/„kétkolonnás”) ionkromatográfia.....	6
4.2	Nem ionelnyomásos („egykolonnás”) ionkromatográfia.....	7
4.3	Elektrokémiailag regenerált ionelnyomó („háromkolonnás”) ionkromatográfia (Electrically Regenerated Ion-Suppressor, ERIS) .....	7
5.	Állófázisok.....	7
6.	Mozgó fázisok.....	11
7.	Detektálás.....	14
8.	Felhasznált irodalom.....	15
9.	Gyakorlat .....	16

*A gyakorlaton bemutatott és használt Dionex ICS-5000+ típusú kétcsatornás ionkromatográfia GINOP-2.3.2-15-2016-00008 projekt támogatásával került beszerzésre.*

# 1. Bevezető

Az ionkromatográfia 1975-től tartozik a folyadékkromatográfiai módszerek családjába, mivel mind elvét, mind technikai megvalósítását tekintve hasonló analitikai módszer. A korábban ismert folyadékkromatográfiai módszerek nem tették lehetővé kis koncentrációjú ionos komponensek kvantitatív analizését. Az ionkromatográfia olyan nagyhatékonyságú analitikai módszer, ami az álló- és mozgófázis közötti ioncsere-egyensúly alapján választja el az ionokat. Azt, hogy mennyire fontos nagy pontossággal meghatározni anionokat/kationokat, egy példával szemléltetem: a fluoridion többek között fogkrémekben, ásványvizekben is előfordul, vagyis az élő szervezetbe kerülhet viszonylag könnyen. A fluoridion 0,7 – 1,5 mg/l koncentrációtartományban csont és fogzománc erősítő hatású, azonban 1,5 mg/l feletti koncentrációban csont és fogzománc problémát okoz.

Egy tipikus kromatogramot mutat az 1. ábra, amin vezetőképesség az idő függvényében van ábrázolva.



1. ábra: Egy tipikus anionkromatográfiai kromatogram

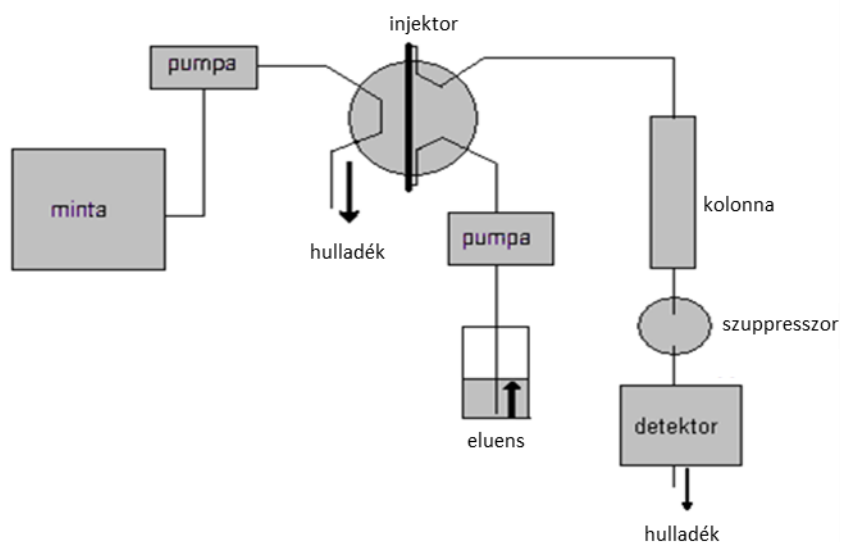
A jegyzet keretein belül nem térünk ki külön a kromatográfiai alapismeretekre, mivel azok számos előző kurzuson részletekbe menően előkerülnek. Ajánlom ezen ismeretek felfrissítésére

Lázár István Nagynyomású folyadékkromatográfia jegyzetét

(<http://inorg.unideb.hu/download/kurzusok/public/7/hplc%20gyakorlat.pdf> ) és Krusper László *A folyadékkromatográfia alapjai, gyógyszeripari alkalmazások* című kurzusának látogatását.

## 2. Az ionkromatográf felépítése és működése

Az ionkromatográf felépítése alapjaiban megegyezik a HPLC készülékével (2. ábra). Lényeges különbség főként az elválasztás mechanizmusában, az állófázis tulajdonságaiban és a detektálás módjában van.



2. ábra: Az ionkromatográf általános felépítése

A mintákat egy automata mintaadagolóba helyezzük, ahonnan egy pulzálás mentesítővel ellátott pumpa kis mennyiségű (10-100  $\mu$ l) mintaoldatot juttat a mintahurokba. Injektáláskor a bemérőcsap elfordul és a mintadugó az eluens-áramba kerül. A minta az eluensben áramlik, így a kolonnára jut, ahol a minta ionos komponensei különböző erősségű kölcsönhatást alakítanak ki az álló fázis funkció csoportjaival. Vannak olyan ionok, amik viszonylag gyengén kötődnek az oszlophoz, vagyis ezek az ionok hamar eluálódnak, hamarabb jutnak a detektorba, azaz a

kromatogramon kis retenciós időnél jelenik meg a mért jel. Vannak azonban olyan ionok is, amik erős kölcsönhatást alakítanak ki a kolonnával, így hosszabb idő elteltével eluálódnak és a kromatogramon nagyobb retenciós idővel jelentkeznek a rájuk jellemző csúcs. Az elválasztott ionok ezt követően a detektorba jutnak, ami leggyakrabban vezetőképességi detektor.

### 3. Az ionkromatográfia típusai

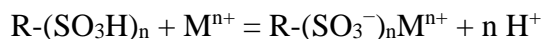
Ionkromatográfia alatt azon módszerek összességét értjük, amelyekkel anionokat, kationokat, hidrofil savakat és bázisokat választunk el.

A *retenció mechanizmusa alapján* három különböző ionkromatográfias módszerről beszélhetünk, amelyek a következők:

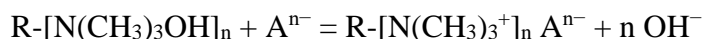
#### 3.1 Ioncsere kromatográfia (*ion-exchange chromatography*)

Az ioncsere kromatográfia az egyik legrégebben ismert elválasztási mechanizmuson alapul. Az álló fázis ioncserélő csoportokkal módosított sztirol-divinil-benzol kopolimer vagy szilikagél, ami anionok elválasztására kvaterner ammónium csoportokat, míg kationok elválasztására szulfons csoportokat tartalmaz. Ez a módszer erős savak, bázisok, illetve szerves ionok, vagyis állandó töltéssel rendelkező vegyületek elválasztására alkalmas. Az elválasztás alapja az, hogy az egyes ionok és az állófázison elhelyezkedő ellentétes töltésű funkcionális csoportok között kölcsönhatás alakul ki, például kationcserélő oszlop esetében az állófázis felületén lévő funkcionális csoportok ( $\text{R-SO}_3^-$ ) elektrosztatikus kölcsönhatás révén megkötik a minta ellentétes töltésű kationjait, majd az elúció során a mozgófázis protonjai leszorítják az állófázisról a megkötött kationokat. Az elválasztás befolyásolható az ioncserélő anyagi minőségének illetve az eluens pH-jának a változtatásával.

Ioncsere kationcserélő esetében:



Ioncsere anioncserélő esetében:



### 3.2 Ionkizárásos kromatográfia (*ion-exclusion chromatography*)

A módszer alkalmazásához az állófázis sztirol-divinil-benzol alapú, nagykapacitású, erős anion- vagy kationcserélő. Az ioncsere kromatográfiával ellentétben ezen módszer esetében az anionok elválasztására kation-, míg a kationok szeparálására anioncserélő töltetet alkalmaznak. Az állófázis töltésével azonos töltésű komponensek az elektrosztatikus taszítás miatt nem tudnak kölcsönhatást kialakítani, visszatartás nélkül haladnak át a rendszeren. Például anionok elválasztása esetén az erős savak retenciót nem szenvednek, a holtidővel eluálódnak az oszlopról, vagyis a kromatogramon az erős savakat alkotó ionok nem jelennek meg. Gyenge szerves és szerves savak elválasztása és meghatározására alkalmas ez a módszer. Használható továbbá kisebb méretű molekulák, mint például kis szénatomszámú karbonsavak, gyenge bázisok vagy hidrofil vegyületek kvantitatív meghatározására. A megfelelő pH beállításával elérhető, hogy az elválasztandó komponensek semleges állapotba kerüljenek és így az állófázis pórusaiba bejutnak. Apolárisabb minták esetében az ioncserélő gyanta anyagával hidrofób-hidrofób vagy akár van der Waals kölcsönhatás is ki tud alakulni.

### 3.3 Ionpár kromatográfia (*ion-pair chromatography*)

Az elválasztás során lipofil kationos (pl.: kvaterner aminok) vagy anionos (pl.: alkánszulfonsavak) módosító komponenst adnak az eluenshez. Az adalékkal ellentétes töltésű ionok elválasztása a fordított fázisú (apoláros, hidrofób) állófázison történik meg. Az elválasztás mechanizmusa pontosan nem tisztázott, korábban lényegében két határesetnek tekinthető modellt javasoltak a kísérleti tapasztalatok értelmezésére.

Az egyik feltételezés szerint az elválasztandó ionos komponensek semleges ionpárt képeznek a lipofil módosítóval. A semleges ionpárok ezt követően kötődnek az állófázison és az elválasztást lényegében két tényező, a képződő ionpárok stabilitása és az állófázison történő megkötődés erőssége határozza meg. A másik modell azt feltételezi, hogy a lipofil ionos vegyület először megkötődik az állófázison. Ezzel lényegében az állófázison egy ioncsere alkalmas felület alakul ki és az elválasztás hasonló módon értelmezhető, mint az ioncsere kromatográfia esetében. Lényeges különbség azonban, hogy az ioncserélő csoportok nincsenek kovalens módon rögzítve az állófázison, azaz onnan visszakerülhetnek a mozgófázisba.

Az elválasztás értelmezéséhez egy bonyolult egyensúlyi rendszerből kell kiindulni, ami figyelembe veszi az összes kölcsönhatást az elválasztandó komponensek, a lipofil módosító és az állófázis között. A teljes retenciós modellből mindkét határeset levezethető és valójában az adott rendszer sajátosságai határozzák meg, hogy ténylegesen miként történik az elválasztás.

## **4. Ionelnyomás vezetőképességi detektálás esetében**

### **4.1 Ionelnyomós (szuppresszált/„kétkolonnás”) ionkromatográfia**

Vezetőképességi detektálás esetén az eluens vezetőképessége nagyon nagy lenne, ha közvetlenül a detektorba vezetnénk, így a mintát alkotó ionokat nem tudnánk detektálni azok eluenshez viszonyított kis koncentrációja, azaz vezetőképessége miatt. Ennek a problémának a kiküszöbölésére az eluent és az elválasztott ionokat az analitikai oszlopon történő áthaladás után egy nagy ioncsere kapacitású oszlopra juttatják. Ezt a nagy ioncsere kapacitású oszlopot ionelnyomó kolonnának vagy szuppresszornak nevezzük, ami kationkromatográfia esetén anion-, anionkromatográfia esetén kationcserélő oszlop. A szuppresszor az eluens kationjait protonokra vagy anionjait hidroxidionokra cseréli le (attól függően, hogy anion vagy kationkromatográfiáról van szó), így egy gyengén disszociáló sav képződik, melynek a háttérvezetése már jelentős mértékben lecsökken az eredeti eluenséhez képest. Az analizálandó anionok ellenionjai szintén protonra vagy hidroxidionokra cserélődnek, így az eredeti mintához képest jóval nagyobb vezetőképességű oldat jön létre, vagyis növeljük a detektálás érzékenységét is. Például ha NaOH-t használunk eluensnek anionkromatográfiában, a mintánk pedig NaCl-t és Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-et tartalmaz, akkor a szuppresszoron történő áthaladást követően a mozgó fázisban lévő eluensből H<sub>2</sub>O lesz a Na<sup>+</sup> ionok H<sup>+</sup> ionokra történő cseréjével, a minta komponenseiből pedig HCl és H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lesz.

A szuppresszor oszlop felületét folyamatosan regenerálni kell, mivel az ioncserekapacitása ugyan nagy, de nem végtelen. A lecserélt anionok és kationok a szuppresszor oszlopon maradnak az ioncsere után, ezeket onnan anionkromatográfiában kénsavval, kationkromatográfiában tetrametilammónium-hidroxiddal tudjuk leszorítani, ami biztosítja a reakcióhoz szükséges protonokat, illetve hidroxidionokat és így egy vízzel történő mosatási fázist követően újra alkalmassá válik a szuppresszor a kémiai ionelnyomásra.

## 4.2 Nem ionelnyomós („egykolonnás”) ionkromatográfia

Időben később fejlesztették ki a nem ionelnyomós módszert, hiszen meg kellett oldani a mozgó fázis nagy háttérvezetésének problémáját. Ebben az esetben nem használnak szuppresszorokat, az elválasztott ionok az állófázisról közvetlenül a detektorba jutnak. Ehhez az kell, hogy az állófázis kis ioncserélő kapacitású legyen és a mozgófázis is lehetőleg minél kisebb vezetőképeségű legyen.

## 4.3 Elektrokémiailag regenerált ionelnyomó („háromkolonnás”) ionkromatográfia (Electrically Regenerated Ion-Suppressor, ERIS)

1997-ben publikálták az ERIS módszert, aminek az alapja az, hogy két szuppresszor oszlopot helyeznek az analitikai oszlop után, amik mintánként váltakozva végzik a kémiai ionelnyomást. Míg az egyik dolgozik, addig a másikat elektrolízissel előállított hidrogénionokkal regenerálják, így mindig frissen regenerált ionelnyomó oszlopot használhatunk az elválasztás után.

## 5. Állófázisok

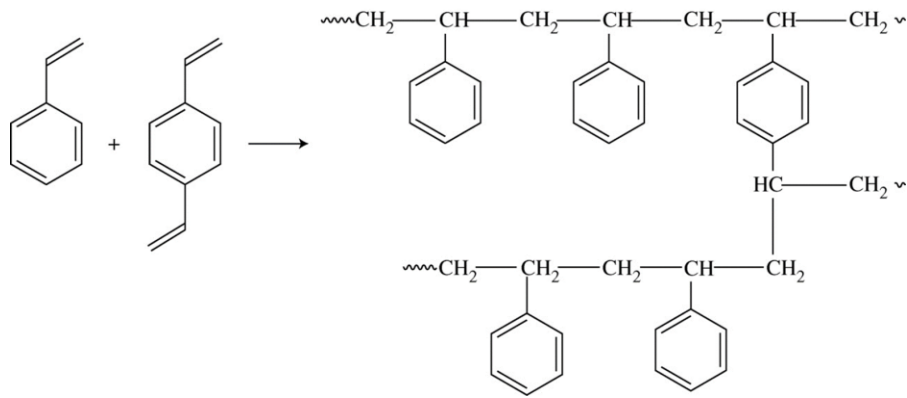
Az ionkromatográfiában ioncserélő kolonnákat használunk állófázisként. Ezek csoportosítása:

- Töltet szerint
  - anioncserélő: pozitív töltésű funkciós csoportokat tartalmaznak (kvaterner amin, protonált aminocsoport)
  - kationcserélő: negatív töltésű funkciós csoportjuk van (deprotonált szulfonsav, karboxilcsoport)
- pH-függés szerint
  - erős ioncserélő: ioncsere kapacitása nem függ a pH-tól (kvaterner amin, szulfonsav)
  - gyenge ioncserélő: ioncsere kapacitása pH függő (karboxilcsoport)

- Anyagi minőség szerint

➤ **Szerves polimer alapú ioncserélők**

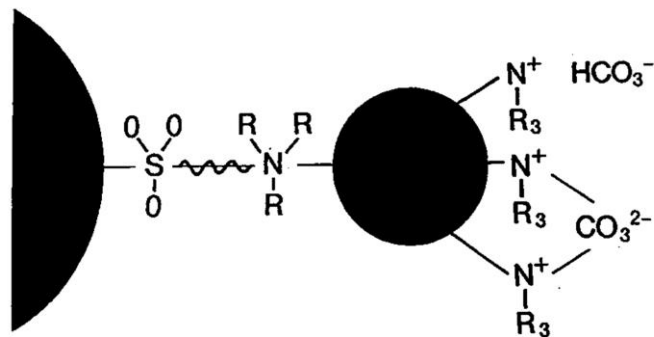
Sztirol-divinil-benzol, polimetakrilát és polivinil alapú ioncserélők a legfontosabb szerves polimer alapú állófázisok az ionkromatográfiában. Ezek közül is a sztirol-divinil-benzol alapúak a legelterjedtebbek, mivel pH = 0 – 14 tartományban stabilak. A sztirol kopolimerizációja divinil-benzollal szükséges a gyanta megfelelő mechanikai stabilitásának biztosításához. A divinil-benzol két funkciós csoportjának köszönhetően, összeköt két polisztiirén láncot, így az állófázist térhálóssá teszi (3. ábra). Az ioncserélők térhálósságát az előállításukhoz felhasznált divinil-benzol százalékos mennyisége határozza meg. A térhálósság befolyással van többek között a gyanta porozitására, szelektivitására, mechanikai stabilitására, ioncsere-kapacitására is. Az ioncserekapacitás az egységnyi tömegű vagy térfogatú gyantán található aktív funkciós csoportok számát jelzi.



3. ábra: A sztirol és a divinil-benzol kopolimerizációja

A *latex agglomerált* állófázisok a szerves polimer alapú anioncserélők egy speciális csoportját alkotják. A latex alapú anioncserélők szulfonált sztirol-divinil-benzol kopolimerből és az erre felvitt, elektrosztatikusan kötött, teljesen aminált pórusos anioncserélő gyöngyökből állnak (4. ábra). Az utóbbi ún. latex részecskék átmérője kb. 0,1 nm. Ezek alapján a latex alapú állófázisok három részre bonthatók: egy inert és mechanikailag ellenálló hordozóra, egy vékony szulfonsav borításra a hordozó felületén, valamint egy külső aminált latex rétegre, ami az anioncserélő csoportokat hordozza.





4. ábra: A latex agglomerált állófázis szerkezete

Habár a latex réteg önmagában véve nagy ioncsere kapacitással rendelkezik, a kisméretű gyöngyök mégis kis ioncsere kapacitású állófázist eredményeznek. A gyantaszemcséken található szulfoncsoport réteg megakadályozza az anionok gyanta belsejébe jutását, valamint a latex részecskék kis mérete miatt a mintakomponenseknek csak kis távolságot kell megtenni diffúzióval az elúció során. Így számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek a latex típusú ioncserélők:

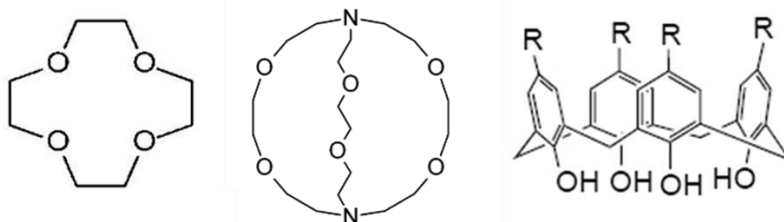
- jó mechanikai stabilitás
- nagy hatékonysága
- kémiailag nagyon stabilak. Még 4 mol/l koncentrációjú NaOH sem képes megbontani a szulfonált felület és a latex részecske közti kötést.

#### ➤ Szilikagél alapú anioncserélők

A klasszikus szerves polimerekkel szemben a szilikagél alapú fázisok mechanikai stabilitása és hatékonysága lényegesen jobb. A szilikagél alapú ioncserélők esetén nem kell számolni az állófázis duzzadásával illetve zsugorodásával eluensváltás és szerves módosító használata esetén sem. Legnagyobb hátránya ezeknek az álló fázisoknak, hogy csak pH = 2 – 8 tartományban használhatók. Ennek a hátrálynak köszönhetően használatuk nem terjedt el széles körben az ionkromatográfia területén, annak ellenére sem, hogy akár 15 – 20 ezres elméleti tényérszám érték is elérhető szilikagél alapú álló fázisok használatával.

### ➤ Makrociklikus állófázisok

Szerves és szervetlen anionok elválasztása nem kizárólag szerves polimerre, vagy szilikagél állófázisra kötött erősen bázikus jellegű funkciós csoportok segítségével lehetséges. A töltéssel nem rendelkező makrociklikus vegyületek is alkalmasak anionok elválasztására. A makrociklikus vegyületek, úgymint a koronaéterek, kriptandok, kalixarének (5. ábra) jellemző tulajdonsága, hogy képesek fémionokat szelektíven megkötni. Ionkromatográfiás állófázisként ezért kationok ligandum cserés elválasztására használhatók, ahol az eltérő átmérőjű fémek eltérő mértékben szenvednek visszatartást az oszlopon. Alkáli-hidroxid (LiOH, NaOH, KOH) eluent használva anionok is elválaszthatók egymástól makrociklikus állófázison ioncserés mechanizmussal, ugyanis miközben a mozgófázis fémionja komplexet képez a makrociklikus vegyülettel, pozitív töltésű anioncserélő funkciós csoportok alakulnak ki az oszlopon, amin megtörténik a minta anionjainak elválasztása.



5. ábra: Makrociklusos vegyületek: koronaéter, kriptand, kalixarén

### ➤ Alumínium-oxid alapú anioncserélők

A szilikagél mellett az alumínium-oxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) az egyik legelterjedtebb adszorbens a folyadékkromatográfiában. A szilikagél fázisokhoz hasonlóan az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -fázisok is mechanikailag és termikusan meglehetősen stabilak, nem duzzadnak, nem zsugorodnak. Alkalmazásuk azonban kevésbé elterjedt, mivel ioncserélő kapacitásuk kicsi és csak szűk pH tartományban használhatók.

## 6. Mozgó fázisok

Az ionkromatográfiában használt mozgó fázisok általában szerves oldószert tartalmazó pufferek. Több szempontot is figyelembe kell venni a megfelelő eluens kiválasztásakor, mint például a mozgó fázis pH értékét, a pufferkapacitást, az eluenserősséget, a komplexképzésre való affinitást, az ellenion minőségét és koncentrációját, valamint fontos, hogy a mozgó fázis kompatibilis legyen a detektálási móddal.

Anionok meghatározásakor többértékű gyenge savakat, kationok elválasztásakor többértékű gyenge bázisokat teszünk a mozgó fázisba. A mozgó fázis pH értékének növelésével nő a negatív töltések száma a deprotonálódás miatt. Ez egyben a mozgó fázisba tett puffer anion egyre erősödő kölcsönhatását is jelenti az álló fázis felületén, és így az elválasztandó ionok kiszorulnak az ioncserélő helyről.

Kationok meghatározásakor többértékű gyenge bázisokat teszünk a mozgó fázisba. Minél több hidrogéniont vesz fel a többértékű bázis, annál nagyobb mértékű a kötődése a kationcserélő felületén. A növekvő protonálódás, növekvő mértékű eluenserősséget jelent. A mozgó fázis pufferkapacitása a puffert alkotó gyenge sav (bázis)  $pK_a$  értéke körül a legnagyobb. Ha ettől eltérő pH értéken dolgozunk, akkor a mozgó fázis pufferkapacitása kicsi. A minták pH értéke általában nem egyezik meg a mozgó fáziséval. Lehetőleg tehát a puffer összetevőit úgy válasszuk meg, hogy a mérés körülményei között legnagyobb legyen a pufferkapacitása. Ha növeljük a puffer koncentrációját, ez csökkenti a mintaösszetevő megkötődési lehetőséget, így a visszatartását. Emellett a mozgó fázis komplexképző sajátossága különösen fontos, ha többértékű fémionok elválasztását akarjuk megoldani. A többértékű fémionok erősen kötődnek a kation-cserélő felületén és ez nagy visszatartást eredményezne. Ezt csökkentjük az eluenshez adott komplexképzővel. A visszatartás és a szelektivitás befolyásolására metanolt, etanolt, butanolt, glicerint és acetonitrilt adnak a pufferhez. Ezek a szerves oldószerek adszorbeálódnak az álló fázis felületén. Mindazon ionok visszatartása és szelektivitása változni fog, amelyeknél a retenciót az álló fázis hidrofób részével történő kölcsönhatás befolyásolja. Például vízben oldódó szerves anionokét, ilyenek a formiát, acetát, propionát stb. Mivel az ioncsere egyensúlyi folyamat, amelyben a meghatározandó összetevő verseng a mozgó fázisban található ellenionnal ennek a folyamatnak az eredménye megszabja a visszatartást és a szelektivitást.

Az anionkromatográfiában használt eluensek típusát főként a használt detektálási módszer határozza meg. Mivel a leggyakrabban használt detektálási forma szerves és szervesetlen ionok meghatározásában a vezetőképességi detektálás, a felhasználható mozgófázisokat két nagy csoportra oszthatjuk:

- kémiai szupresszállás mellett használható mozgófázisok,
- elektromos háttérvezetés kompenzállás esetén használható eluensek.

A mozgó fázisok fenti módon történő csoportosításának természetesen csak vezetőképességi detektálás esetén van jelentősége. A megfelelő eluens kiválasztása spektrofotometriás, vagy amperometriás detektálás esetén lényegesen egyszerűbb. Előbbi esetben főként foszforsav alkáli sói, kénsav és perklórsav alkalmazható sikeresen, ami nagymértékű fényáteresztő képességüknek köszönhető az UV tartományban. Amperometriás detektálás esetén alkáli fémek klorid, klorát és perklorát sói, valamint alkáli-hidroxidok és karbonátok jöhetnek szóba.

### **Kémiai szupresszállás mellett használható mozgófázisok**

Ebbe a csoportba a gyenge szervesetlen savak sói, és az erős alkáli-hidroxidok tartoznak, melyek a szupresszorán keresztül haladva kis vezetőképességű oldattá alakulnak. Változó összetételű nátrium-karbonát és nátrium-bikarbonát oldatok széleskörűen alkalmazott mozgófázisok szupresszállt vezetőképességi detektálás esetén, mivel ezen eluensek szelektivitása könnyen befolyásolható a mozgófázis pH-jával és koncentrállójával. A szupresszállás melléktermékeként kevésbé disszociált szénsav oldat keletkezik, melynek kis vezetése érzékeny detektálást tesz lehetővé. A karbonát/bikarbonát rendszerek alternatívájaként szóba jöhetnek olyan aminosav eluensek is, melyek izoelektromos pontja (pI) semleges pH-n található. Bázikus pH-n az aminosavak főként ionos formában vannak jelen, így anion-kromatográfiás mozgófázisként használhatóak, a szupresszállás után pedig, ikerionos formájuknak köszönhetően, kisebb vezetéssel rendelkeznek, mint a karbonát/bikarbonát eluensek. Hasonlóan kis háttérvezetés érhető el N-szubsztituált amino-alkilszulfonsavak használatával is. A nátrium-hidroxid eluensként való felhasználása esetén érhető el a legkisebb háttérvezetés, így a legnagyobb érzékenység, mivel a szupresszállás eredményeként tiszta víz keletkezik. Viszonylag gyenge hajtóereje miatt meglehetősen nagy koncentrállóban kell alkalmazni (10–100 mM), ezért nem tudta teljes

mértékben kiszorítani a többi eluens használatát, bár kétségtelen, hogy a karbonát/bikarbonát eluensek mellett a legelterjedtebben használt eluens.

A nátrium-tetraborátot, a tetraborát anionok állófázishoz való kis affinitása miatt elsősorban fluorid ionok és kis szénláncú karbonsavak analízise esetén használják. Mivel a szuppresszálas során keletkező bórsav semleges pH-n csak kismértékben disszociál, a nátrium-tetraborát mozgófázis szintén használható gradiens elúcióra.

Az 1. táblázat összefoglalóan mutatja a kémiai szuppresszálas mellett leggyakrabban használt mozgófázisokat.

1. táblázat: Kémiai szuppresszálas mellett leggyakrabban használt mozgófázisok

Eluens	Eluens ion	Szupresszor termék	Elúciós erő
Na <sub>2</sub> BO <sub>4</sub>	BO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	nagyon gyenge
NaOH	OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	gyenge
NaHCO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	gyenge
NaHCO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	közepesen erős
H <sub>2</sub> NCH(R)COOH/NaOH	H <sub>2</sub> NCH(R)COO <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH(R)COO <sup>-</sup>	közepesen erős
RNHCH(R')SO <sub>3</sub> H/NaOH	RNHCH(R')SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	RN <sup>+</sup> H <sub>2</sub> CH(R')SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	közepesen erős
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	erős

### Elektrokémiaailag regenerált ionelnyomás esetén használható eluensek

Az ebbe a csoportba tartozó mozgófázisok eleve kis vezetéssel kell, hogy rendelkezzenek az érzékeny detektálás biztosítása miatt. Benzoát, ftalát, és o-szulfobenzoát a leggyakrabban használt komponensek, mivel megfelelően erős affinitásuk van az állófázis funkciós csoportjai felé, ugyanakkor a vezetőképességük viszonylag kicsi. Használatuk esetén az eluens pH-ját 4–7 értékre célszerű beállítani, ugyanis ezen a pH-n a savak disszociált formában vannak jelen. A felsorolt mozgófázisok háttérvezetése lényegesen nagyobb, mint a hasonló elúciós erővel rendelkező karbonát/bikarbonát mozgófázisé. Ennek megfelelően elektromos háttérvezetés kompenzálas esetén a kimutatási határok és a detektor lineáris tartománya lényegesen kisebb, mint szuppresszált

vezetőképességi detektálás alkalmazásakor. Semleges pH-jú eluens használatával ugyanakkor a mozgófázis hidrogénion koncentrációja által okozott háttérvezetés növekedés is kiküszöbölhető.

## 7. Detektálás

Az ionkromatográfias gyakorlatban leggyakrabban **vezetőképességi detektorokat** alkalmaznak. Az oldatok vezetőképessége additív tulajdonság, függ az ionok minőségétől (mozgékonyaság) és az ionok számától (koncentráció). Elvben a vezetőképességi detektor néhány nemvizes eluens esetén is alkalmazható. Ezeknek a detektoroknak az érzékenysége a hőmérséklettől függ; az elválasztás és detektálás során tehát a hőmérsékletet szigorúan állandó értéken kell tartani. Szuppresszált rendszer esetében a zajszintnek 4 nS/cm alatt kell lennie, a hőmérséklettartomány pedig általában 25 – 55 °C.

Ezen kívül gyakran használnak detektálásra **UV-látható spektrofotometriás** elven működő **detektorokat** is. Ez azokban az esetekben használatos, ha az adott komponens elnyel az UV-látható tartományban. Ilyenek például a jodid-, nitrit-, nitrát-, jodát- vagy kromát ionok. Itt a detektor fotodióda, a cella pedig kvarc küvetta. Fényforrásként deutérium-, illetve wolfram lámpákat használnak. Emellett alkalmazható diódasoros detektor is, ha a célunk különböző hullámhosszúságon mért fényabszorpció egyidejű detektálása. Ebben az esetben spektrumokat tudunk felvenni egy polikromátor segítségével.

A fluoreszkáló anyagok detektálása **fluoreszcencia mérésen alapuló detektorok** segítségével történhet. A detektálás elve, hogy adott hullámhosszúságú fénnel gerjesztik a minta komponenseit, amik ennek hatására fényt emittálnak, és ezt a fényt tudjuk detektálni. Biológiai minták esetében gyakori ez a fajta detektálási módszer.

Elektrokémiai detektálásra is számos esetben szükség lehet. Vannak olyan ionok, amik elektrokémiaileg oxidálhatók, mint például az arzenid, azid, bromát, bromid, klorid, klorát, cianid, jodát, jodid, nitrit, nitrát, szulfid, szulfid, tetrionát, tiocianát vagy tioszulfát ionok. Az **elektrokémiai detektoroknak** két típusa van: az amperometriás (állandó feszültség alkalmazása mellett mérik a cellán áthaladó áramerősséget) és a voltometriás detektorok (időközönként változó feszültség alkalmazása mellett mérik a cellán áthaladó áramerősséget). Ez a detektálási mód abban az esetben lehet releváns, amikor a mintakomponensek elektródreakcióba vihetők. Az alkalmazott

típustól függetlenül általában minden esetben háromelektrodos (munkaelektrod, segédelektrod és referenciaelektrod) átfolyó cellát használnak.

Egyéb detektorok:

- atomabszorpció (AAS)
- induktívan csatolt plazma atomemissziós spektrométer (ICP)
- tömegspektrometria (MS)

## **8. Felhasznált irodalom**

- Joachim Weiss: IonChromatography, 2nd Edition, 2008.
- Fekete Jenő, Hete Gabriella, Ritz Ferenc: Ionok meghatározásának korszerű eszközei, Műszerügyi és Méréstechnikai Közlemények, 67, 2001.
- Galbács Gábor: Ionkromatográfia, Illusztrált segédanyag a modern műszeres analitikai kémia oktatásához, Digitális Tankönyvtár, 2013.
- Horváth Krisztián: Ionkromatográfia, Oktatási segédanyag, Veszprém, 2013.

## 9. Gyakorlat

A gyakorlat első feladatákként multipontos kalibrációt végzünk. 0 – 15 ppm koncentráció-tartományban kalibráló oldatokat mérünk fluorid-, klorid-, klorát-, nitrit-, nitrát- és szulfátionokra nézve. Ezt követően mindenki kap egy saját ismeretlen mintát, ami tartalmazza a felsorolt ionok valamelyikét, vagy akár több iont is. A gyakorlat célja ezen ismeretlen minták kvalitatív és kvantitatív meghatározása.

A jegyzőkönyv egy maximum fél oldalas bevezetővel indul, amiben saját szavainkkal megfogalmazzuk mi az ionkromatográfia, miért használjuk és mik a legfontosabb ismeretek egy ionkromatográfiás mérés kapcsán. Ennek már készen kell lennie a gyakorlat kezdetére.

A jegyzőkönyv többi részét a gyakorlaton írjuk. A jegyzőkönyvet még a gyakorlat napján, legkésőbb délután 17:00-ig le kell adni a D524-es laboratóriumban a gyakorlatvezetőnek.

A gyakorlaton egy Dionex ICS-5000+ típusú kétcsatornás ionkromatográfot (6. ábra) fogunk használni, ami a következő részekből épül fel:

- kétcsatornás pumpa
- kolonnatér
- automata mintaadagoló egység
- vezetőképességi detektor
- UV-látható detektor
- elektrokémiai detektor



6. ábra: Dionex ICS-5000+ típusú ionkromatográf



Ellenőrző kérdések:

1. Mit nevezünk ionkromatográfiának?
2. Milyen részei vannak egy ionkromatográfnak?
3. Mi az általános működési elve az ionkromatográfnak?
4. Milyen módszereket ismer a retenció mechanizmusát tekintve?
5. Mit az elve az ioncsere kromatográfiának?
6. Mit nevezünk szuppresszált ionkromatográfiának? Milyen előnye van a módszernek?
7. Sorolja fel, milyen anyagú állófázisokat ismer? Az egyiket jellemezze néhány mondattal!
8. Milyen szempontokat kell figyelembe venni a mozgófázis kiválasztását illetően?
9. Mi a leginkább előnyös mozgó fázis szuppresszált anionkromatográfiában és miért?
10. Milyen detektálási módokat ismer? Jellemezze 1-2 mondattal ezeket!