

Debreceni Egyetem
Műszaki Kar
Környezet- és Vegyészmérnöki Tanszék



Anionok meghatározása ionkromatográfián és a módszer alkalmazási lehetőségei a vízminősítésben

Készítette: **SZABOLCSIK ANDREA**
II. éves környezetmérnök hallgató (MSc)

Belső konzulens: **Dr. Bodnár Ildikó**
főiskolai tanár

Tanszékvezető: **Dr. Bodnár Ildikó**

Debrecen
2012.

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék	2
1. Bevezetés	3
2. Szakirodalmi áttekintés	4
2.1. Kromatográfia	4
2.2. Folyadékkromatográfia	7
2.3. Ionkromatográfia	9
2.3.1 Az ionkromatográfia előnyei	11
2.3.2. Az ionkromatográfia alkalmazása a környezeti analízisben	11
4.Mérések és a kapott eredmények kiértékelése	14
3.1. DIONEX ICS-3000 készülék bemutatása.....	14
3.2. A minták előkészítése és a standard mérési módszer jellemzése	16
3.2.1. Mérés előtti előkészületek, műszer elindításának lépései és az alkalmazott anionos standard mérési módszer ismertetése	19
3.3. Eluens ultrahangos fürdőben való kezelése	24
3.4. A kolonna hőmérséklet változtatásának hatása az elválasztásra	29
3.5. DIONEX ICS-1500 és az DIONEX IC-3000 ionkromatográfiás műszerekkel történt összehasonlító mérések eredménye	39
4.Összefoglalás.....	42
5. Irodalomjegyzék.....	44
6. Melléklet	45

1. Bevezetés

Már évek óta foglalkozom különböző vízminták elemzésével ezen belül is nagyobb hangsúlyt fektettem a felszíni vizek vizsgálatára/minősítésére. A vizek minősítése alkalmával ismertem meg a vizek ionos komponenseinek meghatározására szolgáló ionkromatográfiás mérési módszert. A számos ionkromatográfiás mérés során felmerült bennem az a kérdés, hogy hogyan is tudnánk pontosabb, gyorsabb elemzést végezni? Ebben a tanulmányban ezen felvetésre próbálok meg választ adni.

A kromatográfiás elválasztási módszereket széles körben alkalmazzák különböző környezeti minták elemzésére és ezen belül is az ionkromatográfiás méréseket a környezetvédelemben, gyógyszeriparban, biotechnológiában, élelmiszeriparban és elektronikai iparban használják. Számos applikáció található az ionkromatográfiában például anionok, kationok, szénhidrogének, szerves savak, fenolok meghatározására.

A kutatómunkában egy DIONEX ICS-3000 típusú készüléket használtam, amely jellegzetessége, hogy párhuzamosan anionokat és kationokat is képes az adott ágon meghatározni.

A munkám központi témája ionkromatográfiás mérési paraméterek optimalizálása, illetve módszerfejlesztés a fenti típusú ionkromatográfiás rendszerre különböző típusú vízminták vizsgálata során. A célom az, hogy ionkromatográfiás mérések során olyan módszereket dolgozzak ki, amellyel növelhető a különböző típusú vízminták anionos komponenseinek elemzési pontossága és teljesítménye.

Jelen tanulmányban foglalom össze kutatómunkám kezdeti tapasztalatait, melyek egyenkénti fázisaiban kapott eredményeket használok fel a későbbi módszerfejlesztési irányvonal kidolgozására.

Vizsgáltam, azt, hogy a mérés előtt az eluens (mozgó fázis) külső ultrahangos fürdőben történő kezelése (15, 30 majd 60 percig) milyen hatást gyakorol az ionok elválasztásra és a mérési pontosságra. Továbbá elemeztem azt, hogy ha a kolonna tér hőmérsékletét változtatom, az milyen hatást fejt ki az anionok elválasztására. Összehasonlító méréseket is végeztem a Hajdú-Bihari Önkormányzatok Vízmű Zrt. tulajdonában lévő DIONEX ICS-1500 és a Debreceni Egyetem Műszaki Kar, Környezet és Vegyészmérnöki Tanszék laboratóriumában található DIONEX ICS-3000 típusú ionkromatográfiás mérőműszerekkel. Mind a három méréssorozat során különböző vízmintákat vizsgáltam. Ebben a tanulmányban ismertetem a mérések során kapott eredményeimet.

2. Szakirodalmi áttekintés

Ebben a fejezetben ismertetem a kromatográfiás mérési módszereket ezen belül is részletesebben kitérek az ionkromatográfiás¹ (IC) mérési módszerek bemutatására és az IC alkalmazási lehetőségeire a környezetvédelemben.

2.1. Kromatográfia [1 – 6, 12]

A kromatográfia elnevezést M. Cvet (1906) a módszer felfedezője alkotta meg a chromos (szín) és a graphos (írás) görög szavak összetételeként. Eredetileg csak színes, szabad szemmel is látható vegyületek elkülönítésére volt alkalmas. Később azonban az elkülönített alkotók indikálására, a vizuális megfigyelés mellett egyéb, főként fizikai tulajdonságok mérésen alapuló megoldások (detektorok) is születtek. Ezek lehetővé tették azt, hogy a színes vegyületek elválasztásával azonos módon nem színes anyagok elválasztására is alkalmas lett a kromatográfia. Így a szó jelentése módosult, s ma általában összetett elegyek, keverékek elválasztására alkalmas speciális módszerek összefoglaló elnevezésére szolgál.

A kromatográfia egy speciális elválasztási elvet és az ilyen elvet használó módszerek összefoglaló nevét is jelenti, ezért nehéz egy egységes definíciót találni. A kromatográfia olyan elválasztási módszer, amelynél a vizsgálandó minta alkotóinak elválasztása egy helyhez kötött álló fázis és az ezzel érintkező, mozgó fluid fázis közötti anyagátmeneten, valamint az egyes alkotóknak az állófázis (és a mozgófázissal) való eltérő kölcsönhatásán alapszik. A fázisok közötti anyagátmenet hajtóerejét a két fázis közötti kémiai potenciáljának különbsége biztosítja. A kémiai potenciál különbsége mindig megújul a mozgófázis áramlása következtében. Az elválasztandó minta egyes molekulái, atomjai, ionjai az állófázissal és a mozgófázissal különböző típusú és mértékű kölcsönhatásokat alakítanak ki, így az állófázisban eltérő ideig tartózkodnak (retenció). Ennek következtében előrehaladásuk átlagos sebessége különböző lesz, és így az állófázist időben elkülönülve hagyják el. Az elkülönített alkotókat valamilyen kémiai vagy fizikai tulajdonságuk mérése alapján tudjuk detektálni. Az álló- és a mozgófázisok között létrejövő specifikus kölcsönhatásokat három fő csoportba lehet sorolni, melyek a következők:

¹ ionkromatográfia: angolul: ion chromatography, rövidítése: IC

1. Fizikai kölcsönhatások: szorpciós kölcsönhatások (adszorpció, abszorpció)
2. Kémiai kölcsönhatások: sav-bázis kölcsönhatások, komplexképzés és H-hidas kölcsönhatások.
3. Biokémiai kölcsönhatások. enzim-szubsztrátum kapcsolat.

Az állófázis lehet szilárd vagy folyékony halmazállapotú, de mindenképpen a helyhez kötöttség és a kölcsönhatások létrejöttének lehetősége jellemzi. A mozgófázis lehet gáz, szuperkritikus fluidum, vagy folyadék halmazállapotú.

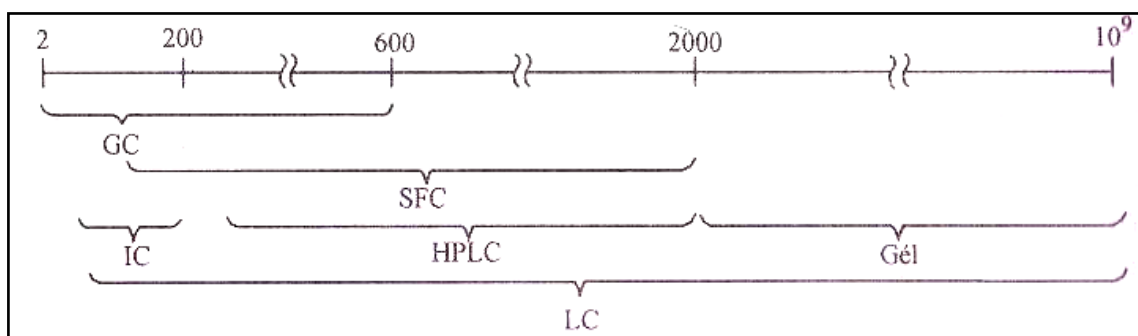
A leggyakrabban a kromatográfiás módszereit az elválasztási folyamatban résztvevő fázisok szerint csoportosítják. Egy ilyen csoportosítást mutat be a 1. táblázat.

1. táblázat: A kromatográfiás módszerek csoportosítása

Módszercsoport a mozgófázis alapján	Állófázis	Módszer
Gázkromatográfia (GC) mozgófázis: gáz	szilárd szilárd fázison kötött folyadék	gáz-szilárd kromatográfia (GSC) gáz-folyadék kromatográfia (GLC)
Szuperkritikus fluid kromatográfia (SFC) mozgófázis: szuperkritikus fluidum	szilárd	Szuperkritikus fluid kromatográfia (SFC)
Folyadék-kromatográfia (LC) mozgófázis: folyadék	folyadék szilárdfázison kötött folyadék	folyadék-szilárd kromatográfia (LSC) vékonyréteg kromatográfia (TLC) ionkromatográfia (IC) gélkromatográfia (SEC, GPC) kapilláris elektroforézis (CE) gél elektroforézis (GE) folyadék-folyadék kromatográfia (LLC) papírkromatográfia (PC)

A kromatográfiás módszerek együttesen a kromatográfia alkalmazási lehetőségét olyan mértékben megnövelték, hogy a kromatográfia az analitikai kémia nélkülözhetetlen területe lett, s ma az összes elemzések mintegy 70%-át kromatográfiás módszerekkel oldják meg. Ebből kb. 20-30% a gázkromatográfia és 40-50% a folyadék kromatográfia részesedése. A legfontosabb kromatográfiás módszerek alkalmazási területeinek kapcsolódását egy számegyenesen lehet feltüntetni, aszerint hogy milyen

molekula- (ion-, atom-) tömegű vegyületek vizsgálatára alkalmasak. Az 1. ábrán látható számegyenes a 2-es móltömegű hidrogénmolekulával kezdődik és a 10^9 -es móltömegű influenza vírussal végződik.

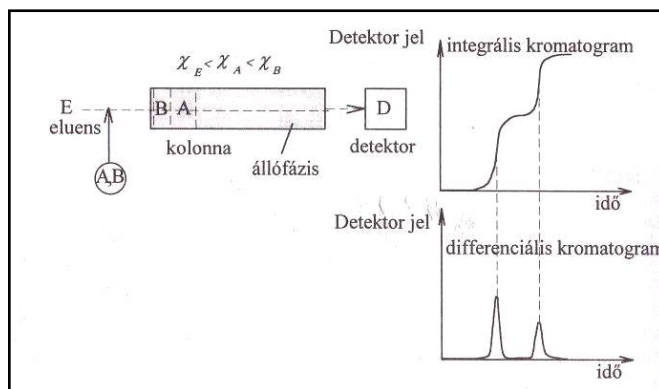


1. ábra: A kromatográfiai módszerek alkalmazási területeinek kapcsolódás

A kromatográfiai elválasztás három különböző módon valósulhat meg:

- frontális,
- kiszorításos,
- elúciós elválasztás.

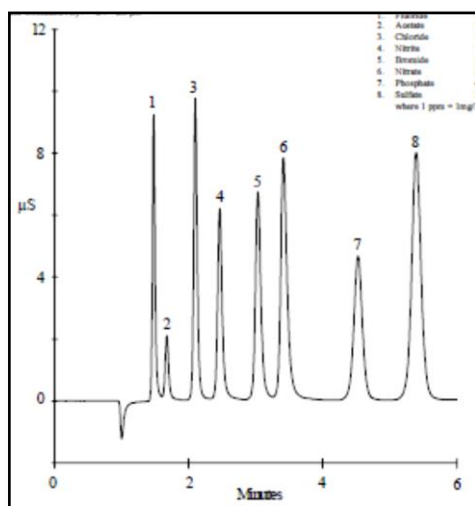
A kromatográfiai elválasztásnál az elúciós technika a leggyakrabban alkalmazott megoldás. Az elvét a 2. ábra szemlélteti.



2. ábra: Az elúciós elválasztás elve

Az állófázison az elválasztás szempontjából lehetőleg közömbös, nem vagy gyengén szorbeálódó fluid fázist, ún. eluentet áramoltatunk át folyamatosan, lehetőleg állandó áramlási sebességgel. Az eluenttól megkívánjuk azt, hogy fajlagos szorpciója elhanyagolható legyen a vizsgált alkotórészekhez képest, nagy mennyiségben és kellő tisztaságban álljon rendelkezésünkre és lehetőleg olcsó is legyen. Az eluens áramba pillanatszerűen (impulzusszerűen) juttatjuk be a minta igen kis részletét. A lamináris eluens áram így a minta dugószerűen a kolonnára viszi, ahol a dinamikus szorpció-deszorpció folyamatok és az eltérő fajlagos szorpciók következtében a minta alkotói

elválnak, s időben külön-külön távoznak. Ha a kolonnáról távozó komponenseket összegző detektálási megoldással érzékeljük, akkor integrális kromatogramot kapunk. A detektálási megoldások túlnyomó többségében azonban a detektorba jutó anyag pillanatnyi mennyiségével arányos jelet szolgáltat, és így differenciális kromatogramhoz jutunk (3. ábra).



3. ábra: Differenciális kromatogram

A differenciális kromatogramokon az egyes alkotókat reprezentáló ún. elúciós csúcsok az elválasztás során kialakult eloszlásfüggvényeknek megfelelően mutatják a koncentrációk (anyagmennyiségek) időbeli alakulását és az állófázissal való kölcsönhatások okozta eltérő retenciós idejeit. Így a kromatogram mind a mennyiségi, mind pedig a minőségi információk hordozója. Az elúciós haranggörbék, csúcsok időbeli integrálása, azaz a csúcs alatti terület arányos az alkotó mennyiségével, az időbeli megjelenés (retenciós idő²) pedig az anyagi minőségre utal.

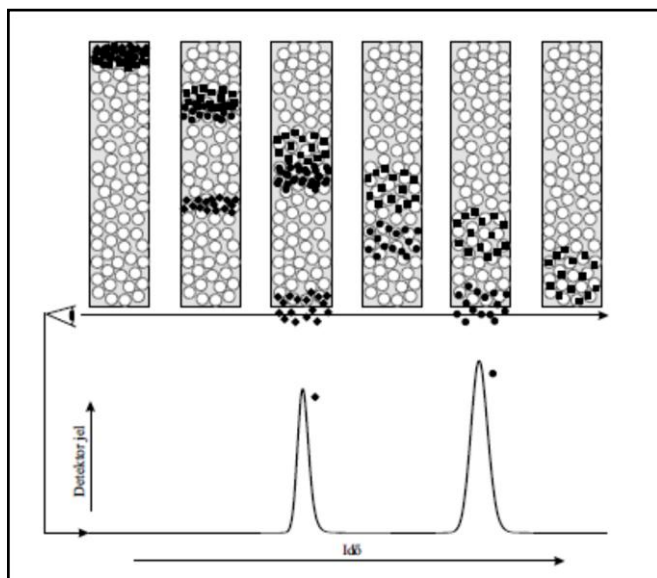
A következő fejezetekben bővebben ismertetem a folyadékkromatográfiás mérési módszereket és ezen belül is az ionkromatográfiás eljárást.

2.2. Folyadékkromatográfia [5,6]

Ahogy az előző fejezetben ismertettem azt, hogy a kromatográfia különböző kémiai tulajdonságú komponensek fizikai elválasztásának olyan módszere, melynek során az elválasztandó komponensek megoszlanak két fázis között. Az egyik fázist, mely egyhelyben áll, álló fázisnak, míg a másik fázist, mely egy jól definiált irányban mozog,

² Retenciós idő az az idő, amely a minta adagolásától az adott alkotónak a detektorban maximális koncentrációban való megjelenéséig eltelik.

mozgófázisnak nevezzük. Ha a mozgófázis folyadék, folyadékkromatográfiáról (LC) beszélünk. A folyadékkromatográfiás elválasztások is a különböző típusú mintakomponensek és a kromatográfiás állófázis között fellépő kölcsönhatás eltérő erején alapulnak. Két különböző kémiai tulajdonságú komponens elválasztása a következőképpen történik: tegyük fel, hogy az egyik komponens (A) hasonló módon kötődik meg az állófázison, mint az eluens, míg a másik komponens (B) jóval erősebben. Ha a két komponenst tartalmazó elegy kis mennyiségét az oszlopra injektáljuk, akkor az A típusú molekulák, mivel az eluenshez hasonló mértékű visszatartást szenvednek, ugyanakkora sebességgel haladnak előre az oszlopban, mint az eluens molekulák. A B molekulák ellenben, köszönhetően az állófázissal szemben mutatott erősebb kölcsönhatásuknak, több időt töltenek az állófázison, azaz az eluens és az A molekuláknál kisebb sebességgel mozognak előre. Ha megfelelően nagy a két komponens megkötődésének erőssége közti különbség, akkor a két komponens eltérő időben hagyja el az oszlopot, így módunkban áll két különböző komponensként detektálni őket. (4. ábra)



4. ábra: Az elválasztás mechanizmusa a folyadékkromatográfiában

Elválasztás során általában meglehetősen keskeny sávokat injektálunk (5–25 μl), azonban a folyamat lezajlása során a komponensek sávjai kiszélesednek, köszönhetően a lassú adszorpciós kinetikának, a longitudinális- és örvénydiffúzióknak, valamint egyéb tényezőknek. Ezek a folyamatok együttesen okozzák a kromatográfiás csúcs sávszélesedését. Általánosságban elmondható, hogy minél nagyobb egy komponens visszatartása az oszlopban, annál szélesebb zónában hagyja el az oszlopot.

A folyadékkromatográfiában az elválasztásnak is vannak feltételei, melyek a következők:

- oldani tudjuk a mozgófázisban a vegyületet vagy vegyületeket,
- az oldás közben ne történjen kémiai átalakulás,
- az oldhatóság mértéke megfeleljen a detektálás megszabta követelményeinek.

A felsorolt feltételek teljesülése nem jelenti a vegyületek sikeres elválasztását, de teljesülniük kell ahhoz, hogy a vegyületeket folyadékkromatográfiásan meg tudjuk határozni.

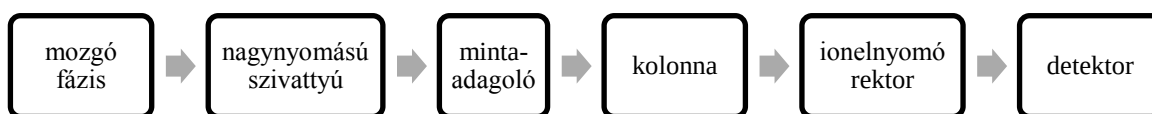
2.3. Ionkromatográfia [6 - 9]

Az ionkromatográfiát 1975-ben vezették be a folyadékkromatográfiás módszerek közé Small és munkatársai. Az ionkromatográfia az ionok kromatográfiás elválasztására vonatkozó modern módszer. Általában az ilyen elválasztást szilárd ioncserés anyaggal töltött oszlopon végezzük. Az ionkromatográfia nélkülözhetetlen eszköz egy modern laboratóriumban. Az ionkromatográfia lényege, hogy komplex anion vagy kation keverékeket lehessen szétválasztani és mennyiségüket meghatározni rövid idő alatt. A nagy ion koncentrációt tartalmazó minta megkövetelheti az egyes minták hígítását a mérés előtt.

Az ionkromatográfia magában foglalja az össze ionos vagy ionizálható komponensek analizésére szolgáló folyadékkromatográfiás módszert. Az ionkromatográfiát a többi kromatográfiás technikától nem a retenció mechanizmusa különbözteti meg, hanem az elválasztott komponensek minősége. Az ionkromatográfiában a különböző komponenseket határozzuk meg:

1. szervetlen anionok: halogenidek (F^- , Cl^- stb.), oxoanionok (SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , PO_4^{3-} stb.)
2. szerves anionok: kis molekulatömegű (vízoldható) mono-, di- és trikarbonsavak (formiát, acetát, oxalát, fumarát, citrát, EDTA stb.), szulfonsavak, beleértve a detergenset is
3. szervetlen kationok: alkáli- és alkáliföldfémek (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} stb.)
4. szerves kationok: kis molekulatömegű (vízoldható) aminok (metil-, etil-, propilamin stb.)
5. aminosavak (glicin, alanin stb.)
6. szénhidrátok (glükóz, fruktóz, szacharóz stb.)

Az ionkromatográfias rendszer általános felépítését láthatjuk az 5. ábrán.



5. ábra: Az ionelnyomósos (suppressed ion chromatography) folyadékkromatográfias rendszer felépítése

Nézzük meg ezeket a fő alkatrészeket kicsit bővebben:

1. Mozgó fázis (eluens): általában szerves oldószert tartalmazó puffert használnak. A megfelelő mozgófázis kiválasztásához a következők paramétereit kell figyelembe venni: kompatibilisnek kell lenni-e a detektálási móddal, figyelembe kell venni az eluens pH értékét, puffer kapacitását, az eluenserősséget, a komplex képzésre való affinitást, a mozgófázis szerves komponenseinek minőségét és koncentrációját, az ellenion minőségét és koncentrációját.
2. Nagynyomású szivattyú: más néven pumpa. Az eluens szállítására szolgál a kolonna felé.
3. Mintaadagoló: Injektor. A minta bejutatása az eluens áramba, majd a töltött oszlopra, ahol is az elválasztás megtörténik.
4. Kolonna (állófázis, oszlop): Állófázisként ioncserélőket használnak. Ezeket az ioncserélőket a töltésük alapján két csoportba soroljuk: anioncserélők (az álló fázis felületén rögzített pozitív töltésű csoportok vannak az elválasztás körülményei között; ellenion: anion), kationcserélők (az álló fázis felületén rögzített negatív töltésű csoportok vannak az elválasztás körülményei között; ellenion: kation). De az álló fázisokat az alap állófázis minősége alapján is csoportosíthatjuk (2. táblázat).

2. táblázat: Az álló fázisok csoportosítása az alap állófázis minősége alapján

Ioncserélő álló fázis		
<i>Szilikagél alapúak</i>	<i>Szerves alapúak</i>	<i>Egyéb szerves alapúak</i>
Szerves polimerrel fedettek	Szerves polimer (SZT-DVB)	Alumínium-oxid
Módosított szilikagélek	cellulóz alapúak	Alumínium-szilikátok
	Dextrán alapúak	Heteropolisavak
		Agyagalapúak

5. Ionelnyomó rektor (suppressor): A szupresszor csökkenti a háttér vezető képességet és megváltoztatja az ellenionokat a mintában. Kationok esetén anioncserélőt használunk (minden anion helyébe OH^- kerül). Anionok esetében pedig kation cserélőt használunk (minden kation helyébe H^+ kerül).
6. Detektor: az ionkromatográfiában a fő detektálási módszer a mozgófázis vezetőképességének mérése vezetőképesség mérő detektorral (conductivity detector), de használhatunk például UV/VIS detektort, RI detektort is.

2.3.1 Az ionkromatográfia előnyei

Ionos komponensek meghatározása vizes oldatokban gyakori analitikai probléma, melynek megoldására sokféle módszer és technika jöhet szóba. Miközben a kation analízis területén egyaránt gyors és érzékeny módszerek állnak rendelkezésre (atomabszorpciós-, atomemissziós spektrometria, indukált csatolású plazma, polarográfia stb.), anionok meghatározására kevés megfelelő, nagy érzékenységgű módszer létezik. A hagyományos nedves analitikai eljárások, a titrálás, fotometria, gravimetria, turbidimetria és kolorimetria, mind eszköz és időigényes módszerek. Ezzel szemben az ionkromatográfia az alábbi mérési jellemzőkben kínál jelentős előnyöket:

1. gyors analízis,
2. nagy érzékenység,
3. kiváló szelektivitás,
4. szimultán detektálás,
5. stabil kromatográfiás oszlop,
6. kis mintamennyiség.

2.3.2. Az ionkromatográfia alkalmazása a környezeti analízisben

A kromatográfiás elválasztási módszereket széles körben alkalmazzák különböző környezeti minták elemzése során. Az ionkromatográfia egyaránt alkalmazható ivóvizek és szennyvizek összetételének meghatározására, talajok, iszapok, csurgalék vizek, szilárd hulladékok analitikai vizsgálatára is. Az ionkromatográfiás elemzéseket elsősorban anionok meghatározásában alkalmazzák. Az ivóvízminősítés területén az ionkromatográfia igen elterjedt, ugyanis lehetőséget nyújt az ivóvízben található

szervetlen ionok többségének nagy hatékonyságú elválasztására. A szennyvíztisztítás során alkalmazott fertőtlenítés anionos melléktermékeinek kimutatására is alkalmas az ionkromatográfia. Ilyen vegyületek például a bromát-, klorit- és a klorát-ionok. A bromát-ion az ózonos fertőtlenítés során képződik a nyersvíz természetes bromid tartalmából, míg a klorit- és klorát-ion a klór-dioxidos fertőtlenítés mellékterméke. Ezek az ionok igen súlyos egészségügyi kockázatot hordoznak.

Hatékony ionkromatográfias módszerek állnak rendelkezésre az erősen toxikus cianid kimutatására is, amelynek az ipar számos területe, a bányászat, a kohászat, és műanyagipar is potenciális forrása.

Az ivóvíz-szennyező fémek többsége az átmeneti fémek csoportjába tartozik, amelyek kimutatására leggyakrabban spektroszkópiás módszereket alkalmaznak. Léteznek azonban szabványosított ionkromatográfias módszerek kationok, pl. ammónium-, nátrium-, kálium-, kalcium- és magnézium-ion szimultán elválasztására csapadék és esővizekből, felszíni és felszín alatti vizekből, ivóvízből, vagy kevert kommunális és ipari szennyvizekből.

Gyakran használják az ionkromatográfiát szennyvizek analitikai vizsgálatai során is, bár az ilyen minták esetében a minta előkészítésnek jelentős szerepe van. Az előkészítés általában hígítást jelent, annak érdekében, hogy a mérőműszer mérési tartományán tudjunk dolgozni.

Az ionkromatográfias analitikai módszereket az ivóvizek és különböző szennyvizek vizsgálata mellett széles körben alkalmazzák természetes eredetű vízminták, úgymint ásványvizek, mélységi talajvizek, termálvizek, fürőlukák vízmintái, a talaj pórusainak vize, a felszíni vizek (álló- és folyóvizek), az esővíz, savas eső, hó, vagy jégeső és jégtakarók elemzésére is. Az esővizek, és elsősorban a savas esők ionos összetevőinek meghatározása kiemelt fontosságú a savasodás a természetes és művi környezetre való hatásainak előrejelzésében. Léteznek eljárások a csapadékvízből, illetve atmoszférikus aeroszolokból kationok és anionok egyidejű elválasztására is gyengén savas kationcserélőn.

Az ionkromatográfia területén napjainkban került előtérbe az igen toxikus perklorát-ion felszíni és felszín alatti vizekből történő meghatározása. A perklorát-ion a szilárd rakéta hajtóanyagok kulcsösszetevője, ezért elsősorban olyan területeken szennyezheti a felszíni és talajvizeket, ahol ilyen anyagokat, lőszereket, tűzijátékokat gyártanak, tesztelnek.

A felszíni vizek fémvegyületeinek meghatározásában is egyre nagyobb teret hódít az ionkromatográfia. Nagy előnye, hogy mérhetővé teszi a különböző oxidációs állapotok - pl. a Fe(II) és Fe(III) - mennyiségét, a stabil fémkomplexeket – fém-cianidok –, vagy mind a szerves, mind a szervetlen arzén vegyületeket. Így lehetővé válik a fémvegyületek sorsának, transzportjának, toxicitásának előrejelzése.

A talajminták vizsgálata volt az ionkromatográfia egyik első környezetanalitikai alkalmazási területe. Hasonlóan a természetes vizekhez, a talajminták esetén is az a nagy előnye érvényesül, hogy a talaj extraktumokból a fémek különböző oxidációfokú megjelenési formái és a stabil fémkomplexek meghatározhatók ugyanúgy, ahogy a nitrogén, foszfor, kén mennyisége, valamint a hozzájuk tartozó oxoanionok, mint a nitrit-, nitrát-, foszfát-, vagy szulfát-ionok, amely komponensek igen fontosak a talaj minősége, termőképessége szempontjából.

Mivel környezeti minták analízisekor sok különböző minta fordulhat elő, számtalan elválasztási módszer jöhet szóba attól függően, hogy milyen összetételű a minta, illetve melyek a meghatározni kívánt komponensek. Ezért az elválasztási módszert az adott problémához kell optimalizálni.

4.Mérések és a kapott eredmények kiértékelése

Ebben a fejezetben részletesen bemutatom a mérések során használt DIONEX ICS-3000 típusú ionkromatográfot és a mérések során kapott eredményeket és azok értékeléseit.

3.1. DIONEX ICS-3000 készülék bemutatása [11]

A DIONEX ICS-3000 (1. kép) ionkromatográfias rendszer alkalmas erős és gyenge savak anionjainak meghatározására ionelnyomással, valamint egy- és kétértékű kationok meghatározására. Az anionok és a kationok meghatározása párhuzamosan vagy felváltva egymás mellett egyszerre futhat attól függően, hogy a felhasználó egyazon vagy különböző mintákból kíván-e anionokat/kationokat mérni. Az eluens és mintaáramlási útvonal is egyaránt teljesen fémmentes. A vezérlő CHROMELEON Chromatography Management szoftver rendkívül sokoldalú, a készülék rendelkezik a megfelelő PC-illesztéssel. A hardver komponenseket a vezérlő és adatgyűjtő/feldolgozó szoftver monitorozza.

A rendszer alapelemei:

- pumpa: (2 db, izokratikus) Kétdugattyús kromatográfias pumpa, kémiaiilag inert, fémmentes pumpafejjel. Áramlási sebesség tartomány 0-10 ml/perc, beállítható 0,001 ml/perc lépésekben, max nyomás: 35 MPa. (2. kép)
- gázmentesítő (degasser)
- 50 db minta befogadására képes automata mintabeviteli egység ill. mintaváltó: (3. kép) Teljesen fémmentes mintaáramlási útvonal. Képes elvégezni a minták szűrését legalább 0,2 μm -es szűrőn keresztül. A minták mérése között a mintavevő tűt automatikusan öblíti.
- kolonna termosztáttal: Alkalmas(ak) 1 vagy 2 db 25 cm hosszúságú analitikai oszlop befogadására az előtét oszlopokkal együtt úgy, hogy a rendszerben egyidejűleg használt anion és kation oszlopok egyaránt termosztálva legyenek. Az oszlop termosztát(ok) +40 Celsius fokig tud(nak) fűteni. A hőmérséklet stabilitása(uk) +/- 0,2 fok (4. kép).
- elektrolitikus ionelnyomó reaktor: (szupresszor) ionelnyomó egység (5. kép).
- vezetőképességmérő detektor: Mikroprocesszor vezérelt digitális jelfeldolgozó. Mérési tartomány 0-15000 $\mu\text{S/cm}$, Felbontás: 0,00238 nS/cm, Termosztát

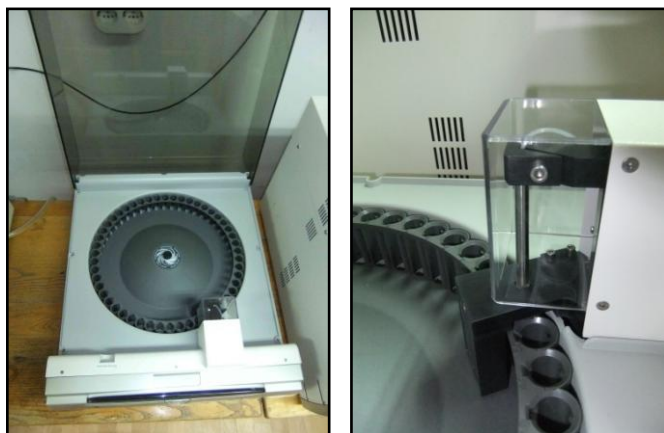
vezetőképességi cella, aminek a hő stabilitása $<0,001\text{ }^{\circ}\text{C}$. A komplett, működő rendszer (eluenssel, oszloppal, anion szupresszorral) zaja $<0,2\text{ nS/cm}$. (5. kép)



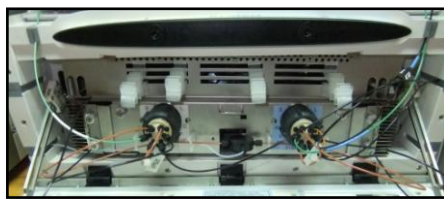
1. kép: DIONEX ICS-3000 típusú ionkromatográfiás rendszer



2. kép: Anionág és a kationág pumpái



3. kép: Autosampler és injektor



4. kép: Kolonna rész termosztáttal és a minta elosztóegység



5. kép: Szuppresszor (fehér színű egység) és a vezetőképesség detektor (fekete színű egység)

3.2. A minták előkészítése és a standard mérési módszer jellemzése

Az ionkromatográfias méréseknél szükség van egy minimális minta előkészítésre, amely, egyben jelenti a minták szűrését és az esetleges hígítást is. A mintákat $0,45\mu\text{m}$ membránszűrőn (6. kép) szűrtem át 20 ml-es fecskendő segítségével. A szűrésre azért van szükség, mert az ionkromatográfias mérések során az egyes mintákban található oldhatatlan részek/ anyagok a műszer kapillárisait eltömíthetik, illetve a kolonnát roncsolhatják.



6. kép: Fecskendő és $0,45\mu\text{m}$ -es membránszűrő

A kutató munkám során, mint már a bevezetésben említettem különböző típusú vízmintákat vizsgáltam, a 3. táblázatban összefoglaltam, azt, hogy milyen vízminta típusokról van szó, mi a minták fontos jellemzője és, hogy milyen hígítást végeztem a mintákon. A hígításokat azért alkalmaztam, mert vannak olyan minták, mint például a szennyvíz és a termálvíz, melynek feltételezésem szerint magas az egyes ion

komponens tartalma (ez a mérések során be is igazolódott). Továbbá a hígítással nem csak az ionos komponensek mennyiségét akartam csökkenteni a jobb kimutatás miatt, hanem a szerves anyag tartalmát is. A ionkromatográfiás mérések során - több szakirodalom áttanulmányozása alkalmával - azt a megállapítást tehetem, hogy a magas szerves anyag tartalom befolyásolja a pontos meghatározást illetve a műszer alkatrészeinek az élettartamát is rövidíti.

3. táblázat: A különböző vízminta típusok ismertetése

	<i>Minta típusa</i>	<i>A minták rövid bemutatása</i>	<i>Hígítás</i>
1.	<i>csapvíz</i>	Debreceni csapvizet vizsgáltam. A szabvány előírásainak megfelelően 5 perc folyatás után vettem a mintát, majd leszűrtem és hűtőben 4 °C-on tartósítottam a párhuzamos mérések miatt.	nincs
2.	<i>felszíni víz</i>	A Nyíraczádon található Acsádi-ér ÁCS 314 csatorna időszakos vízfolyásból származnak a mintáim.	5x
3.	<i>tisztított szennyvíz</i>	Létavértesen található szennyvíztisztító telepen megtisztított szennyvizet elemeztem. A szennyvízre jellemző, hogy magas a szerves anyag és esetleges a klorid-ion tartalma is.	50x
4.	<i>artézi víz</i>	Békési artézi kút vizét vizsgáltam. Az artézi víz a rétegvizek egyik speciális formája. Az artézi kutakra az jellemző, hogy mélységi rétegben fúrt kút, amelynél a magas nyomás következtében a víz magától tör a felszínre.	nincs
5.	<i>termálvíz</i>	Kaba területén található termálvizet vizsgáltam.	50x
6.	<i>forrásvíz</i>	A forrás a felszín alatt található vizek általában természetes felszínre törése, lehet időszakos vagy állandó jellegű.	nincs
7.	<i>standard ionoldat</i>	A Komplex standard ionoldat a következő ionokat tartalmazza: fluorid, klorid, nitrit, bromid, nitrát, foszfát és szulfát. A kiértékeléshez szükséges, mert a kiértékelés során a kiértékelő szoftver a kalibrációs mennyiségi kiértékelés módszerét ³ alkalmazza.	5x 10x 50x

³ Kalibráció: A jelképzés során a minta valamilyen fizikai és/vagy kémiai folyamatban, kölcsönhatásban vesz részt, és ennek eredménye a jel. A jelből a kémiai (összetételi) információt a jelértelmezés állítja el. A válaszből, hogy a mérési eredményt megkapjuk, meg kell ismernünk az adott rendszer, mérő berendezés és kísérleti körülmények esetén fennálló válaszből-koncentráció/mennyiség összefüggését. Ha ezt a mérendő komponenst ismert koncentrációban/mennyiségben tartalmazó mintaoldat segítségével érjük el, kalibrációról beszélünk. [14]

Majd a megfelelően előkészített mintákat a 7. kép látható fiolába átöntöttem (5 ml), ebből is látható, hogy az ionkromatográfiás mérések egyik nagy előnye az, hogy az elemzéshez nagyon kevés minta is elegendő. Ezután a fiolát egy szűrővel ellátott kupakkal zártam le, majd az automata mintatartóba helyeztem.



7. kép: Mintatartó fiola és a szűrővel ellátott kupak

A kutatómunkámban párhuzamos méréseket végeztem és előfordult az is, hogy nem sikerült egy nap alatt elvégezni a mérés sorozatot, hanem csak másnap tudtam befejezni az elemzést. Ebben az esetben az előre leszűrt mintákat 4°C-on hűtőszekrényben tároltam. Peter E. Jackson vizsgálta az egyes anionok mintatartósítási eljárásait és eltarthatósági idejét. Az ő által meghatározott eredményeket a 4. táblázatban foglaltam össze.

4. táblázat: Ionkromatográfiás mérések esetében a különböző anionok tartósítási eljárásai és eltarthatósági idejei [8]

Anionok	Mintatartósítás	Eltarthatósági idő (nap)
Fluorid-ion	nem szükséges	28
Klorid-ion	nem szükséges	28
Nitrit-ion	4 °C-on tartás	2
Bromid-ion	nem szükséges	28
Nitrát-ion	4 °C-on tartás	2
Foszfát-ion	4 °C-on tartás	2
Szulfát-ion	nem szükséges	28

Az ionkromatográfiás mérés során, az eluens készítésnél és a minták hígításánál is ultra tiszta vizet használtam. Az ultra tiszta víz előállítására alkalmas Millopore Milli-Q

I. 3 víztisztító készülék (8. kép) csapvízből állítja elő a 18,2 M Ω cm ellenállású ultra tiszta vizet.



8. kép: Millipore Milli-Q I. 3 víztisztító készülék

A következő fejezetben ismertettem az alpmérési módszert, a mérés előtti előkészületeket és műszer indításának lépéseit.

3.2.1. Mérés előtti előkészületek, műszer elindításának lépései és az alkalmazott anionos standard mérési módszer ismertetése

Az anionágon *nátrium-karbonát*, *nátriumhidrogénkarbonát* tartalmú eluenssel dolgozunk. A mérési paramétereket DIONEX applikációk és ide vonatkozó magyar szabványok alapján állítottuk össze:

Az eluens készítésének a menete:

1. Analitikai mérlegen kimértem (9. kép) a szárított, vízmentes 5,30 g Na₂CO₃-ot és 4,20 g NaHCO₃-ot, 0,001g pontossággal.
2. Ezeket az anyagokat külön-külön 100 ml-es mérőlombikban feloldottam.
3. Így kaptam egy 0,5 M Na₂CO₃ oldatot és egy 0,5 M NaHCO₃ oldatot. Na₂CO₃ oldatból 16 ml-t, még a NaHCO₃ oldatból 2 ml-t pipettáztam ugyanazon 1000 cm³-es mérőlombikba.
4. Az így elkészített 8 mmol/l Na₂CO₃ és 1 mmol/l NaHCO₃ oldatot az elunst tartó tartályba tettem. (10.kép)



9. kép: Na_2CO_3 és NaHCO_3 bemérése analitikai mérlegen



10. kép: Na_2CO_3 oldatot és NaHCO_3 oldatot pipettázása



11. kép: Eluenst tartó tartály

A kolonna beszerelése előtt a pumpa részt átöblítettem az elunessel (ezt purge-nek nevezik), az átöblítés közben szereltem be a kolonnát (11. kép).



12. kép: Kolonna beszerelése

A mérések során Dionex IonPac AS14A (4 x 250 mm) főkolonnát és AG 14A (4 x 50 mm) előtét kolonnát használtam. A 13. képen látható az aionág fő és előtét kolonnája és az 5. táblázatban összefoglaltam az alkalmazott kolonnák adatait.



13. kép: AS14A fő kolonna és AG14A előtét kolonna

5. táblázat: A Dionex IonPac AS14A főkolonnát és előtét kolonna: AG 14A mérési adatai

Paraméterek	AS14A (4 x 250 mm)	AG 14A (4 x 50 mm)
részecse átmérő (μm)	7,0	7,0
szubsztrát (térhálósító) (%)	55	55
kolonna kapacitása (ueq/column)	120	24
funkciós csoport	alkil-kvaterner-ammónium	alkil-kvaterner-ammónium
hidrofób	közepesen	közepesen

Az eluens áramlási sebességét 0,1 ml/min áramlási sebességről fokozatosan emeltem addig még 1 ml/min áramlási sebességet el nem értem, ez alatt a szupresszor, és a termosztátok is be voltak kapcsolva. A mérés elindítás a előtt meg kell írunk a szekcenviát (mintatáblát), mely alapján be tudjuk azonosítani, hogy az egyes minta helyeken milyen típusú minta található. A 6. ábrán látható, hogy hogyan is néz ki egy szekvenia táblázat, és hogy milyen információt tartalmaz.

No.	Name	Type	Pos	Inj. Vol.	Program	Method	Status	Inj. Date/Time	Weight	Dil. Facto	ISTD Am	Sample ID	Replicate ID	Comments
1	ultratiszta víz	Blank	1	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.17. 18:59:3	1,0000	1,0000	1,0000		01	
2	ultratiszta víz	Blank	21	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.17. 19:22:3	1,0000	1,0000	1,0000		01	
3	ultratiszta víz	Blank	22	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.17. 19:46:1	1,0000	1,0000	1,0000		01	
4	Anion standard	Standard	2	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.17. 20:10:0	1,0000	10,0000	1,0000		01	
5	Kation standard	Standard	3	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.17. 20:33:5	1,0000	50,0000	1,0000		01	
6	Csapvíz_10_16	Unknown	4	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.17. 20:57:5	1,0000	1,0000	1,0000	SZA1	01	
7	Felszíni víz	Unknown	5	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.17. 21:22:0	1,0000	5,0000	1,0000	SZA2	01	
8	termálvíz	Unknown	6	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.17. 21:46:2	1,0000	50,0000	1,0000	SZA3	01	
9	kút_víz	Unknown	7	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.17. 22:10:5	1,0000	50,0000	1,0000	SZA4	01	
10	Kút_+_réteg_víz	Unknown	8	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.17. 22:35:3	1,0000	50,0000	1,0000	SZA5	01	
11	kondenzvíz	Unknown	9	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.17. 23:00:1	1,0000	50,0000	1,0000	KD1	01	
12	békési_ártézi_09_3	Unknown	10	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.17. 23:23:4	1,0000	50,0000	1,0000	FS1	01	
13	Tócsó	Unknown	11	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.17. 23:47:1	1,0000	5,0000	1,0000	FCS1	01	
14	Csere_ér	Unknown	12	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.18. 0:11:03	1,0000	1,0000	1,0000	FCS2	01	
15	Sáránd	Unknown	13	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.18. 0:34:58	1,0000	5,0000	1,0000	FCS3	01	
16	Hajdúszovát	Unknown	14	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.18. 0:59:04	1,0000	5,0000	1,0000	FCS4	01	
17	Hajdúszoboszló_el	Unknown	15	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.18. 1:23:20	1,0000	5,0000	1,0000	FCS5	01	
18	Hajdúszoboszló_ut	Unknown	16	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.18. 1:47:45	1,0000	5,0000	1,0000	FCS6	01	
19	Nádudvar	Unknown	17	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.18. 2:12:21	1,0000	5,0000	1,0000	FCS7	01	
20	Anion standard	Standard	18	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.18. 2:37:08	1,0000	10,0000	1,0000		01	
21	Kation standard	Standard	19	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.18. 3:02:05	1,0000	50,0000	1,0000		01	
22	ultratiszta víz	Blank	20	25,0	Dual	Anion	Finished	2012.10.18. 3:25:38	1,0000	1,0000	1,0000		01	

6. ábra: Szekvencia tábla

Majd az ellenőrzés lefuttatása során, ha mindent rendben talál a program akkor elindíthatjuk a mérést. A mérések végezetével egy „standby” programot használunk (leállító program), mely arra szolgál, hogy a mérések végén a műszer az eluens áramlási sebességét átállítja 0,1 ml/min-re. Ez addig így fut, amíg ténylegesen le nem állítjuk a műszert.

6. táblázat: Az anionos standard mérési módszer alap adatait összefoglaló táblázat

	Alapbeállítási adatok
kolonna	DIONEX AS14A, AG14A
eluens	8 mmol/Na ₂ CO ₃ és 1 mmol/l NaHCO ₃ oldatot
áramlási sebesség	1,0 ml/min, izokratikus elválasztás ⁴
injektált térfogat	25 µl
hőmérséklet	30 °C (+/- 0,2 °C)
detektor	vezetőképesség
szupresszor	ASRS 300, 4 mm visszaforgatott eluens üzemmód, 25 °C, 43 mA
futási idő	20 perc
nyomás: 1ml/min áramlási sebességnél	110 bar
hátér vezetőképesség	22-24 µS
anion standard oldat	fluorid, klorid, bromid, nitrit, nitrát, foszfát, szulfát

⁴ izokratikus elválasztás: az mérés során az eluens (mozgófázis) összetétele állandó.

A mérések után a kapott eredményeket CHROMELEON Chromatography Management szoftver segítségével értékeltem ki (14. kép).



14. kép: Adatok kiértékelése CHROMELEON szoftverrel

Minden mérés alkalmával standard oldatot használtam és a kapott eredményeket a standard oldatban található ion koncentrációhoz viszonyítottam. A 7. táblázatban feltüntettem a standard oldatban található anionok névleges és a gyártó⁵ által mért koncentrációját. A későbbiekben egyenkénti standardok használatával tervezem méréseim kiértékelését (kalibráció), mert a mérés sorozatok alkalmával tapasztaltuk azt, hogy különböző vízminták esetében, ha az egyes ionos komponensek nagyon magas koncentrációban (500 mg/l ionkoncentráció felett) találhatók a mintában akkor a kiértékelés feltehetőleg nem lineáris.

7. táblázat: DIONEX ICS-3000 típusú ionkromatográfiás rendszerrel történő mérés
standarjai

Anion standard		
Komponens	Koncentráció mg/l	Mért koncentráció mg/l
Fluorid-ion	20	20,1
Klorid-ion	30	30,4
Nitrit-ion	99,5	101
Bromid-ion	100	101
Nitrát-ion	100	99,1
Foszfát-ion	150	150
Szulfát-ion	151	150

Kutatómunkámban a következőket vizsgáltam:

- az eluensen a mérések előtt 15, 30, 60 perces ultrahangfürdős kezelést hajtok végre, vizsgálom ennek hatását az elemzésre.

⁵ Gyártó: DIONEX volt most már Thermo néven forgalmazza a termékeit.

- elemzem a kolonna tér hőmérsékletének hatását az elválasztásra: mérés sorozatokat végeztem, 25, 30 és 35 °C-on.
- összemérést végzek, a Hajdú-Bihari Önkormányzatok ZRt-nél található DIONEX IC-1500 ionkromatográfiás készülékkel.

A következő fejezetekben a mérések során kapott eredményeket ismertetem.

3.3. Eluens ultrahangos fürdőben való kezelése

A 3.2.1. fejezetben leírtak szerint elkészítettem az eluenst, majd 15, 30, 60 percig ultrahangfürdőbe (15. kép) tettem. Az ultrahangfürdős kezelés hatására az eluensben lévő oldott gázok távoznak. Ezzel a méréssel azt szerettem volna megvizsgálni, hogy ez a külső kezelési eljárás, a beépített gázmentesítőn túl milyen hatást gyakorol az elválasztásra.



15. kép: Ultrahangfürdő

A következő fejezetekben a különböző vízminta típusokban (*csapvíz, termálvíz, felszíni víz, artézi kút vize, forrásvíz*) meghatározott anionok közül kiemelem a fluorid-, klorid- és a szulfát-ion mérési eredményeit.

3.3.1. Nyomásszint változás

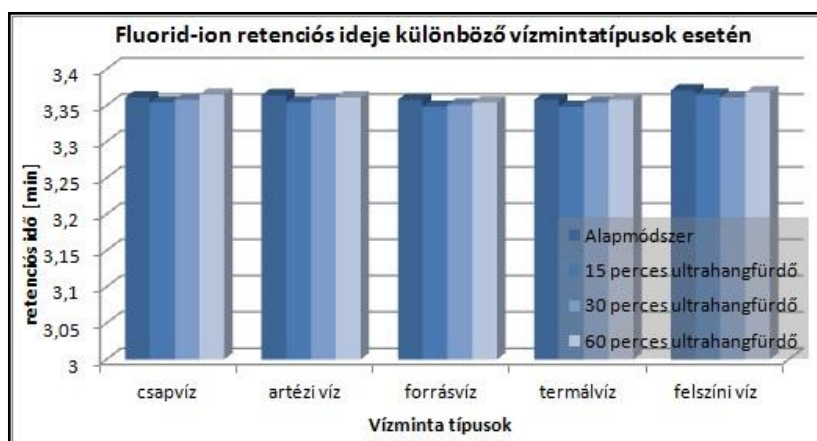
Az ionkromatográfiás méréseim során a rendszerben lévő nyomás értékek figyelése is fontos. Így a mérések során minden esetben feljegyeztem a nyomás értékeket, ezáltal megfigyelhettem azt, hogy az eluens ultrahangos kezelése gyakorol-e változást a nyomás értékekre. Megállapíthattam azt, hogy a nyomás értékek nem változtak (1 ml/min-nél 110 bar) a mérések során. Így ezen paraméter nem befolyásolta a vízminták elemzését.

3.3.2. Fluorid-ion

De miért is fontos a fluorid-ion vizsgálata? Kutatók kimutatták, hogy a fluorid-ion 0,7-1,5 mg/l között fogzománc erősítő hatású, még 1,5 mg/l-es koncentráció felett csont

és fogzománc problémákat okozhat, azaz az emberi egészsége ártalmas. Ezért az emberi fogyasztásra alkalmas vizek fontos ezen ion vizsgálata. Általában minden típusú vízben megtalálható 0,05-1,5 mg/l-es koncentrációban. [13]

A 7. ábrán ábrázoltam ez egyes vízminta típusoknál és a 15, 30, 60 perces külső ultrahangos kezelés után a fluorid-ion retenciós idejét, melyet összehasonlítok az alap mérési módszer során kapott eredménnyel. A 8. táblázatban pedig összefoglaltam a mérések során meghatározott koncentráció értékeket.



7. ábra: Fluorid-ion retenciós ideje különböző vízminta típusok esetén (körülmények: kolonna: AS14A, eluens: 8 mmol/l Na_2CO_3 és 1mmol/l NaHCO_3 , áramlási sebesség: 1ml/min., detektor hőmérséklete 25 °C, kolonna hőmérséklete 30 °C, ASRS szupresszor; injektált minta: 25 μ l)

A 7. ábrán látható eredményekből azt a következtetést vonhatom le, hogy az eluens ultrahangos fürdőben való kezelése elhanyagolható változást gyakorol a retenciós időre. Majd ezen kapott eredményeket összehasonlítottam a 8. táblázatban található fluorid-ion koncentráció értékekkel.

8. táblázat: A fluorid-ion koncentráció értékek a különböző vízminta típusokban

	Koncentráció értékek (mg/l)				
	csapvíz	artézi víz	forrásvíz	termálvíz	felszíni víz
Alapmódszer	0,094	0,055	1,101	1,420	0,098
15 perces ultrahangfürdő's kezelés	0,111	0,059	0,731	1,302	0,061
30 perces ultrahangfürdő's kezelés	0,133	0,085	0,841	1,289	0,068
60 perces ultrahangfürdő's	0,116	0,113	0,731	1,457	0,106

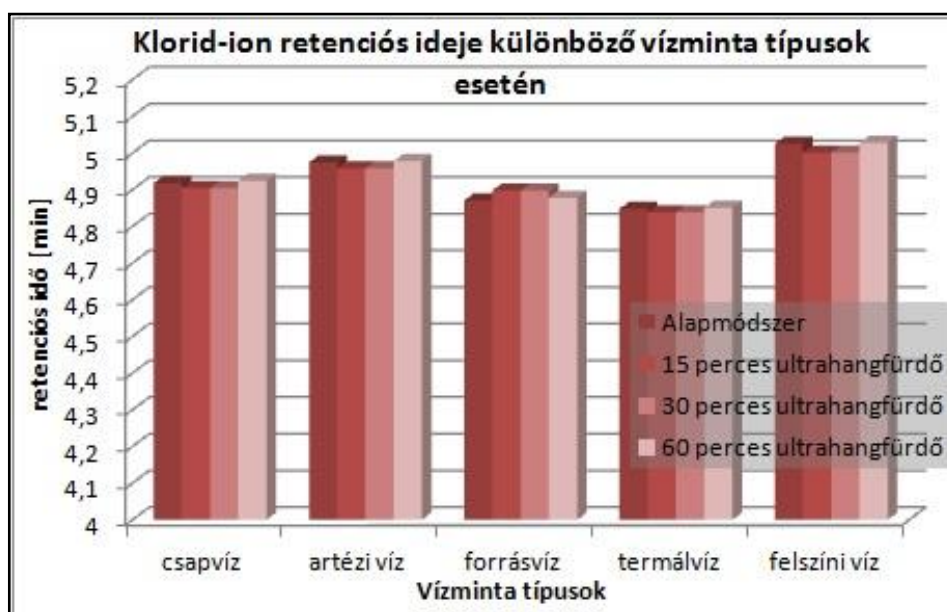
kezelés					
---------	--	--	--	--	--

A 8. táblázatban látható, hogy a koncentráció értékek elhanyagolható mértékben különböznek egymástól. A meghatározott eredmények tükrében elmondhatom azt, hogy az ultrahangos kezelés a fluorid-ion retenciós idejében és a mennyiségi kiértékelésben nem okoz számottevő változást, azaz nem észleltem eltéréseket.

3.3.2 Klorid-ion

A klorid-ion is minden víztípusban jelen van és a koncentrációja igen tág határok között mozog. A klorid-ion bizonyos koncentrációig nem ártalmas az emberi szervezetre, de 250 mg/l koncentráció felett a víz sós ízt kap, ami az ivóvíz használhatóságát korlátozhatja [13].

A 8. ábrán ábrázoltam ez egyes vízminta típusokhoz tartozó és a 15, 30, 60 perces külső ultrahangos kezelés után a klorid-ion retenciós idejét, melyet összehasonlítottam a alap mérési módszer során kapott eredménnyel. A 9. táblázatban összefoglaltam a mérések során kapott koncentráció értékeket.



8. ábra: Klorid-ion retenciós ideje különböző vízminta típusok esetén (körülmények: kolonna: AS14A, eluens: 8 mmol/l Na_2CO_3 és 1mmol/l NaHCO_3 , áramlási sebesség: 1ml/min., detektor hőmérséklete: 25 °C, kolonna hőmérséklete 30 °C, ASRS szupresszor; injektált minta: 25 μ l)

A 8. ábrán jól látható, hogy a klorid-ion esetében is ugyanazt figyelhetem meg, mint a fluorid-ion esetében, azaz a klorid-ion retenciós idejében is kismértékű változás tapasztalható a kezelések hatására, amely szintén elhanyagolható. Összehasonlítottam a

mérések során kapott koncentráció eredményeket is, mely értékeket a 9. táblázatban foglaltam össze.

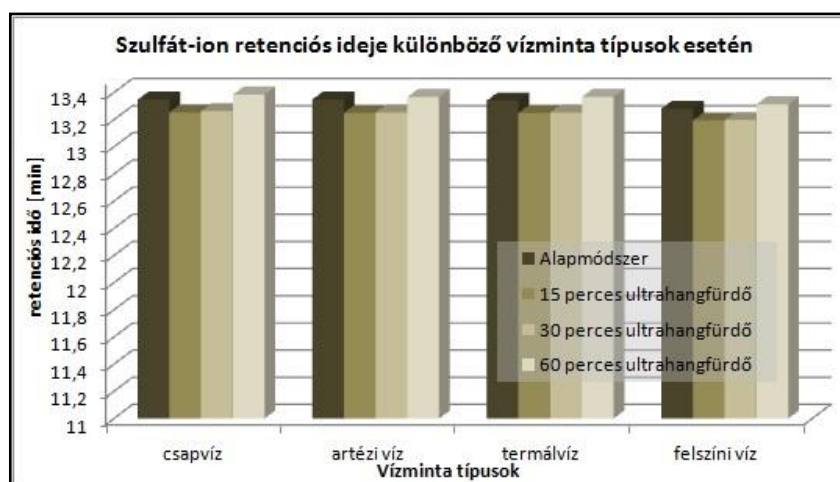
9. táblázat: Klorid-ion koncentráció értékei különböző vízminta típusok esetén

	Koncentráció értékek (mg/l)				
	<i>csapvíz</i>	<i>artézi</i>	<i>forrásvíz</i>	<i>termálvíz</i>	<i>felszíni víz</i>
<i>Alapmódszer</i>	4,500	53,5	1722	22,77	143
<i>15 perces ultrahangfürdős kezelés</i>	5,481	67,4	2028	24,95	170
<i>30 perces ultrahangfürdős kezelés</i>	4,904	61,4	1932	23,27	163
<i>60 perces ultrahangfürdős kezelés</i>	5,289	62,0	1946	23,89	164

Az összehasonlítás során is ugyanazt a megállapítást tehettem, mint a fluorid-ion tekintetében. A 9. táblázatban található klorid-ion koncentráció eredmények és a retenciós idők összehasonlítása után, megállapítottam, hogy az ultrahangfürdős kezelés nem gyakorol jelentős hatást az elválasztásra.

3.3.3 Szulfát-ion

A vizek szulfát-ion tartalmát befolyásolja az a közet, amellyel érintkezik, mert a szulfát-ion a kőzetekből oldódhat ki (ásványi erózió). A különböző vízminta típusokhoz tartozó és a 15, 30, 60 perces külső ultrahangos kezelés után ábrázoltam a szulfát-ion retenciós idejét, melyet a 9. ábrán láthatunk. A 10. táblázatban a mérések során kapott koncentráció értékeket tartalmazza.



9. ábra: Szulfát-ion retenciós ideje különböző vízminta típusok esetén

(körülmények: kolonna: AS14A, eluens: 8 mmol/l Na_2CO_3 és 1 mmol/l NaHCO_3 , áramlási

sebesség: 1ml/min., detektor hőmérséklete: 25 °C, kolonna hőmérséklete 30 °C, ASRS szupresszor; injektált minta: 25µl)

A szulfát-ion meghatározása során is azt tapasztaltam, hogy a retenciós idők csak kismértékben térnek el az alapmódszer során mért retenciós időtől. A koncentráció értékekkel (10. táblázat) való összehasonlítás alkalmával, megállítható az, hogy a különböző típusú vízminták esetében az ultrahangfürdős kezelés nem okoz változást a szulfát-ion tartalom meghatározásában.

10. táblázat: Szulfát-ion koncentráció értékei különböző vízminta típusok esetén

	Koncentráció értékek (mg/l)			
	csepvíz	artézi	termálvíz	felszíni víz
<i>Alapmódszer</i>	1,7531	0,330	61,16	104
<i>15 perces ultrahangfürdős kezelés</i>	2,010	2,190*	68,68	120
<i>30 perces ultrahangfürdős kezelés</i>	2,160	0,357	68,37	120
<i>60 perces ultrahangfürdős kezelés</i>	1,985	0,341	69,13	120

(* mérési hiba)

Megjegyezném, hogy mind a három anion, azaz a fluorid-, klorid-, szulfát-ion esetében a megállapításaimat az alapján végeztem el, hogy a retenciós időket, a kapott koncentráció értékeket és az elemzés során kapott elúciós csúcsokat hasonlítottam össze. Azért kell az elúciós csúcs alakját is figyelembe venni az összehasonlítás során, mert a kezelések hatására megváltozhat az alakjuk (fronting, tailing), mely befolyásolja az egyes anionok koncentráció értékeit. Megállapítható, hogy minden mérés során az elúciós csúcsok alakja megfelelő volt, ezt bizonyítják az 1. mellékletben található kromatogramok is. A méréseim közül kiemeltem a debreceni csapvíz elemzése során kapott kromatogramokat (alapmérés, 15, 30 és 60 perces ultrahangfürdős kezelés kromatogramjai), ahol a csapvíz esetében mind a hét aniont (fluorid, klorid, bromid, nitrit, nitrát, foszfát, szulfát) ki tudtam mutatni.

Végző általános összefoglalásként a következőket mondhatom el:

- Az általam alkalmazott gázmentesítő eljárás, nem ionfüggő, azaz különböző anionok elemzésének pontosságában nem okoz változást.

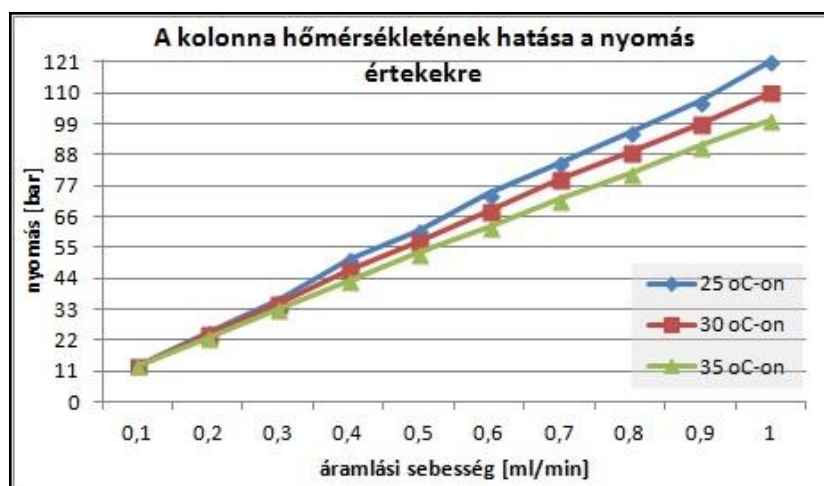
- Az ionkromatográfiás rendszerünkbe beépített degasser megfelelően működik, és nem kell rásegítenünk az eluens ultrahangfürdős kezelésével ahhoz, hogy pontosabb elemzést végezhessünk.
- A mérések során felmerült bennem, hogy azt is meg kellene vizsgálni a jövőben, hogy ha a mintákat ultrahangfürdős kezelésnek vesszük alá, akkor az milyen változást eredményez az elválasztás során.

3.4. A kolonna hőmérséklet változtatásának hatása az elválasztásra

Kutató munkámban vizsgáltam azt, hogy milyen hatása lehet az anionok meghatározása során a kolonna hőmérsékletének változtatása. Párhuzamos méréseket végeztem: 25 °C-on, 30 °C-on és 35°C-on, a mérések egy napon történtek, így a minta tartósítása nem befolyásolhatta a kapott eredményeket. Ebben a fejezetben a vizsgálatok során kapott mérési eredményimet ismertetem.

3.4.1. Nyomásszint változás

Az ionkromatográfiás méréseim során, a kolonna hőmérséklet változtatásával a rendszerben uralkodó nyomás értékek is megváltoznak. A 10. ábrán a 3 különböző hőmérsékletem feljegyzett nyomás értékeket ábrázoltam, 0,1 ml/min áramlási sebességtől 1 ml/min áramlási sebességig.



10. ábra: A kolonna hőmérsékletének hatása a nyomás értékekre

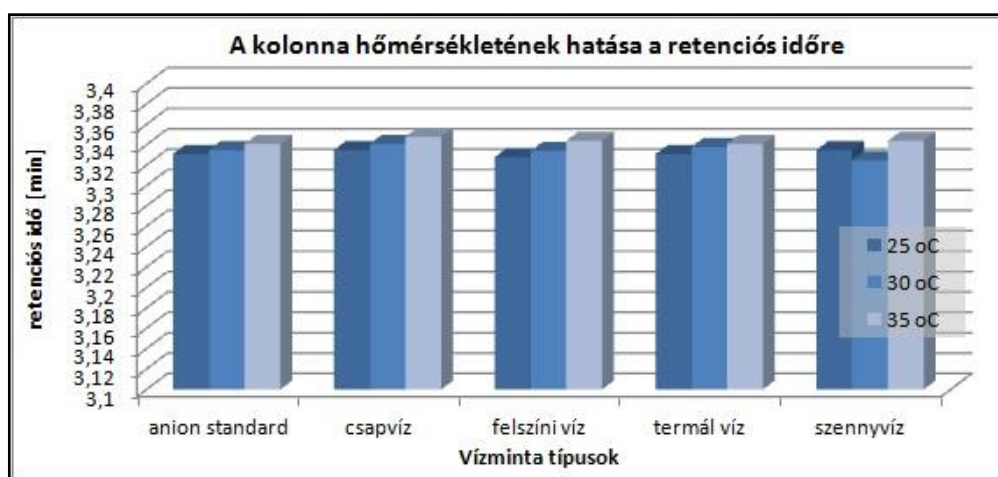
(körülmények: kolonna: ASI4A; eluens: 8 mmol/l Na₂CO₃ és 1mmol/l NaHCO₃; áramlási sebesség: 1ml/min; detektor hőmérséklete: 25 °C, kolonna hőmérséklete 25 °C, 30 °C és 35 °C; ASRS szupresszor; injektált minta: 25μl)

A 10. ábrán jól látható, hogy a hőmérséklet változtatása és a nyomás értékek között fordított arányosság van, azaz 25 °C az 1ml/min áramlási sebességhez tartozó nyomás érték 121 bar, még 35 °C-os hőmérsékletre 99 bar tartozik. Ezen változás oka az, hogy a hőmérséklet emelésével az eluens viszkozitása csökken, így a nyomás is csökken és fordítva. Ez alapján magasabb nyomáson/alacsonyabb hőmérsékleten az ionok elválasztási ideje csökkenhet, ha pedig a nyomás csökken/hőmérséklet nő, akkor az elválasztás hosszabb időt vehet igénybe.

A következő fejezetekben a fluorid-, klorid-, nitrát-, bromid-, és szulfát-ionok meghatározása során kapott tapasztalataimat ismertetem.

3.4.2. Fluorid-ion

Vizsgáltam azt, hogy a kolonna hőmérsékletének változtatása milyen hatást gyakorol a fluorid-ion analízisére. A kolonna hőmérsékletét változtatásának a függvényében ábrázoltam a fluorid-ion retenciós idejének a változását a 11. ábrán.



11. ábra: A kolonna hőmérsékletének hatása a fluorid-ion retenciós idejére

(körülmények: kolonna: ASI4A; eluens: 8 mmol/l Na_2CO_3 és 1 mmol/l NaHCO_3 ; áramlási sebesség: 1 ml/min; detektor hőmérséklete: 25 °C, kolonna hőmérséklete 25 °C, 30 °C és 35 °C; ASRS szupresszor; injektált minta: 25 μl)

A 11. ábrán látható, hogy a fluorid-ion retenciós idejében minimális változás következik be a hőmérséklet emelésével, még pedig egyenes arányosság figyelhető meg. Azaz 25 °C-ról 30 °C-ra, majd 35 °C-ra való kolonna hőmérsékletnek emelésével a retenció idő is minimálisan növekszik (~3,331 min; ~3,335 min; ~3,341 min), de ez olyan kismértékű változás, amely elhanyagolható. A retenciós időket összehasonlítottam a 10. táblázatban található koncentráció értékekkel, mely esetében

számítottam, hogy az egyes mérési eredmények között milyen mértékű eltérés figyelhető meg. Bázis adatként az alapsóval meghatározott koncentráció értékeit vettem figyelembe, ezért ezen eredményt, mert arra voltam kíváncsi, hogy az alapsóval képest (kolonna hőmérséklete: 30 °C) a hőmérséklet emelésével vagy csökkentésével milyen változást indukálhatunk. Az ionkromatográfiás mérések során még az elfogadható hiba százalék 5-10%. A kapott eltérések százalékos eredményeit a 12. táblázatban tüntettem fel.

11. táblázat: Fluorid-ion koncentráció értékei különböző vízminta típusok esetén

	Koncentráció értékek (mg/l)				
	<i>standard oldat</i>	<i>csapvíz</i>	<i>felszíni víz</i>	<i>termásvíz</i>	<i>szennyvíz</i>
25 °C	19,94	0,119	0,245	1,178	0,270
30 °C	19,55	0,119	0,267	1,054	0,208
35 °C	19,84	0,133	0,280	1,184	0,305

12. táblázat: Fluorid-ion koncentráció értékei között meghatározott százalékos különbségek

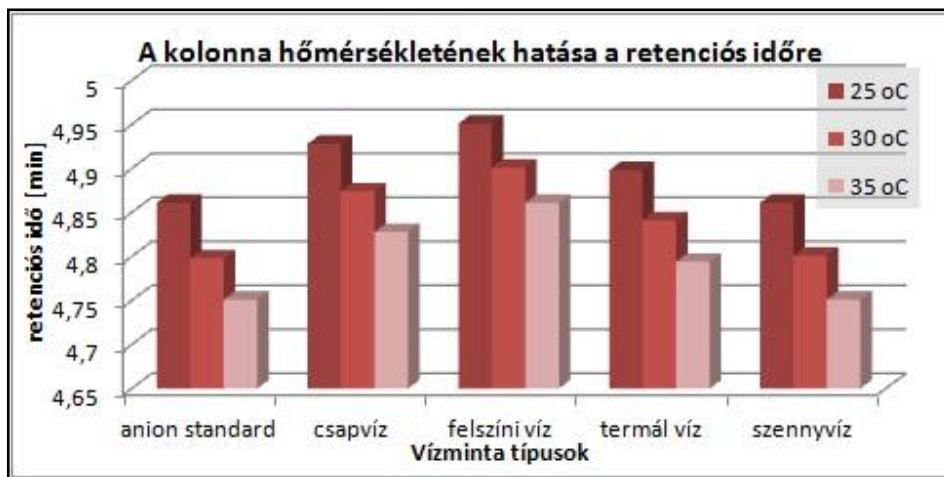
	30 °C-on mért fluorid-ion koncentráció értékekhez viszonyított eltérések (%)				
	<i>standard oldat</i>	<i>csapvíz</i>	<i>felszíni víz</i>	<i>termásvíz</i>	<i>szennyvíz</i>
25 °C	1,00	0,08	4,34	5,23	11,51
35 °C	0,75	5,45	2,05	5,48	15,90

Az összehasonlítás során megállapítottam a következőket:

- A fluorid-ionra általánosan jellemző a rövid retenciós idő (~3,3 min).
- A hőmérséklet változtatása sem a fluorid-ion retenciós idejét, sem az ion tartalmat nem befolyásolta.
- Az összehasonlítás során az egyes mérések alkalmával kapott elúciós csúcsokat is összehasonlítottam, és megállapítottam azt, hogy az elúciós csúcsok alakja jó (az elúciós csúcsok a mennyiségi kiértékelést befolyásolják). A hőmérsékletváltoztatás nem befolyásolta a kiértékelés minőségét.
- Összességében elmondható, hogy különböző vízminta típusok esetében a fluorid-ion tartalom meghatározásához mind a 3 hőmérséklet alkalmazható.

3.4.3. Klorid-ion

A klorid-ionnál is vizsgáltam azt, hogy a kolonna hőmérsékletének változtatása milyen hatással van az elemzésre. A klorid-ion retenciós idejének a függvényében ábrázoltam a kolonna hőmérsékletének a változtatást, mely a 12. ábrán látható.



12. ábra: A kolonna hőmérsékletének hatása a klorid-ion retenciós idejére

(körülmények: kolonna: ASI4A; eluens: 8 mmol/l Na_2CO_3 és 1 mmol/l NaHCO_3 ; áramlási sebesség: 1 ml/min; detektor hőmérséklete: 25 °C, kolonna hőmérséklete 25 °C, 30 °C és 35 °C; ASRS szupresszor; injektált minta: 25 μl)

A klorid-ion retenciós idejében csökkenés figyelhető meg a hőmérséklet emelésével, illetve látható a 12. ábrán, hogy ezen ion tekintetében fontos az, hogy milyen típusú mintát vizsgálunk. A vízminták típusainak a változásával a klorid-ion megjelenésének az ideje is változik. Annak a meghatározása, hogy ez a jelenség minek köszönhető további vizsgálatokat igényel.

Megjegyezném, hogy a mintákat olyan sorrendben elemeztem, ahogy az ábrán feltüntettem, ez azért fontos, mert azt tapasztaltam egymás után sok minta elemzésekor, hogy az egyes anionok leválasztódásának az ideje eltolódik, azaz pár tized másodperccel később jelennek meg.

Ezen anion esetében is a koncentráció értékeket is figyelembe vettem (13. táblázat) és az eltéréseket is számítottam (14. táblázta).

13. táblázat: Klorid-ion koncentráció értékei különböző vízminta típusok esetén

	Koncentráció értékek (mg/l)				
	<i>standard oldat</i>	<i>csapvíz</i>	<i>felszíni víz</i>	<i>termálvíz</i>	<i>szennyvíz</i>
25 °C	30,33	5,734	54,69	6983	92,84
30 °C	30,01	5,939	55,60	7166	96,28
35 °C	29,86	5,193	50,68	6483	89,26

14. táblázat: Klorid-ion koncentráció értékei között meghatározott százalékos különbségek

	30 °C-on mért klorid-ion koncentráció értékekhez viszonyított eltérések (%)				
	<i>standard oldat</i>	<i>csapvíz</i>	<i>felszíni víz</i>	<i>termálvíz</i>	<i>szennyvíz</i>
25 °C	0,38	1,78	0,38	1,31	1,85
35 °C	0,40	7,18	4,86	5,27	3,93

Az összehasonlítás során ebben az esetben a következőket mondhatom el:

- A klorid-ion esetében nagyobb mértékű változás tapasztalható a retenciós időkben, még pedig az, hogy a hőmérséklet emelésével a klorid-ion hamarabb jelenik meg.
- A retenciós idő és a kapott koncentráció értékek összehasonlítása az elúciós csúcsok alakjának (minden esetben jó volt a morfológiája) figyelembe vételével történt és a mérések során megállapítottam azt, hogy a klorid-ion elemzésénél a hőmérsékletváltozása nem befolyásolja a mennyiségi kiértékelést (az eltérések 8% alatt találhatók, amely elfogadható).

3.4.3. Bromid-ion

A vizsgálódásom következő anionja a bromid-ion. Az előző fejezetekben leírtak szerint készítettem el a 13. ábrán látható diagramot, illetve végeztem el az összehasonlítást a 15. táblázatban szereplő koncentráció értékekkel.



13. ábra: A kolonna hőmérsékletének hatása a bromid-ion retenció idejére
(körülmények: kolonna: ASI4A; eluens: 8 mmol/l Na_2CO_3 és 1 mmol/l NaHCO_3 ; áramlási sebesség: 1 ml/min; detektor hőmérséklete: 25 °C, kolonna hőmérséklete 25 °C, 30 °C és 35 °C; ASRS szupresszor; injektált minta: 25 μl)

15. táblázat: Bromid-ion koncentráció értékei különböző vízmintatípusok esetén

	Koncentráció értékek (mg/l)			
	standard oldat	csapvíz	felszíni víz	termálvíz
25 °C	100,5	0,054	0,185	25,65
30 °C	99,4	n.a. *	0,151	24,35
35 °C	100,9	0,067	0,160	24,95

(* kimutatási határ alatti bromid-ion mennyiség: a kromatogramon látható, hogy hol van a bromid-ion retenció ideje, de az elúciós csúcs nagyon kicsi, így nem lehetett kiértékelni)

16. táblázat: Bromid-ion koncentráció értékei között meghatározott százalékos különbségek

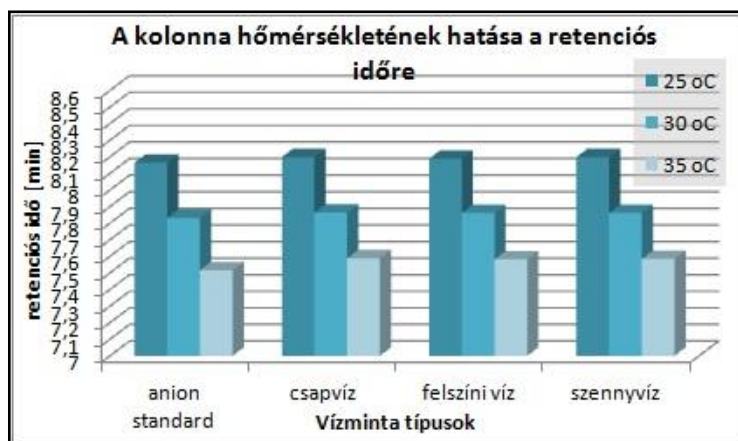
	30 °C-on mért bromid-ion koncentráció értékekhez viszonyított eltérések (%)			
	standard oldat	csapvíz	felszíni víz	szennyvíz
25 °C	0,58	-	9,15	2,54
35 °C	0,74	-	2,78	1,21

A bromid-ion esetében a következőket tapasztaltam:

- A retenciók idők nagyobb mértékben változtak, mint a klorid- és a fluorid-ion esetében. A különböző vízminta típusoknál közel azonos retenciók időket kaptam (25 °C-on: ~ 7,3 min, 30 °C-on: ~7,0 min míg 35 °C-on: ~ 6,8 min).
- A hőmérséklet emelésével a bromid-ionok hamarabb jelentek meg, ez a hamarabbi megjelenés nem módosította az elúciós csúcsok alakját, és koncentráció értékeit sem (eltérések 10% alá estek).

3.4.4. Nitrát-ion

A nitrát-ion nélkülözhetetlen a növényi fejlődéshez, de környezetvédelmi szempontból gondokat is okoz, ezért fontos ezen ion vizsgálata.



14. ábra: A kolonna hőmérsékletének hatása a nitrát-ion retenciók idejére

(körülmények: kolonna: ASI44; eluens: 8 mmol/l Na_2CO_3 és 1 mmol/l NaHCO_3 ; áramlási sebesség: 1 ml/min; detektor hőmérséklete: 25 °C, kolonna hőmérséklete 25 °C, 30 °C és 35 °C; ASRS szupresszor; injektált minta: 25 μl)

A 14. ábrán látható, hogy az egyes vízminta típusok esetében a nitrát-ion retenciók ideje korrelálnak egymással, 25 °C-on kb. 8,2 min, 30 °C-on 7,9 min, még 35-°C-on 7,6 min körül jelennek meg a nitrát-ion csúcsok. Így elmondható, hogy nitrát-ion rövidebb idő elteltével mutatható ki az egyes vízmintákban, és a koncentráció értékek (13. táblázat) illetve az koncentráció értékek között számított eltérések (14. táblázat) összehasonlításával megállapítottam azt, hogy a nitrát-ion esetében a kisebb retenciók idő nem járt együtt mennyiségi változással.

17. táblázat: Nitrát-ion koncentráció értékei különböző vízminta típusok esetén

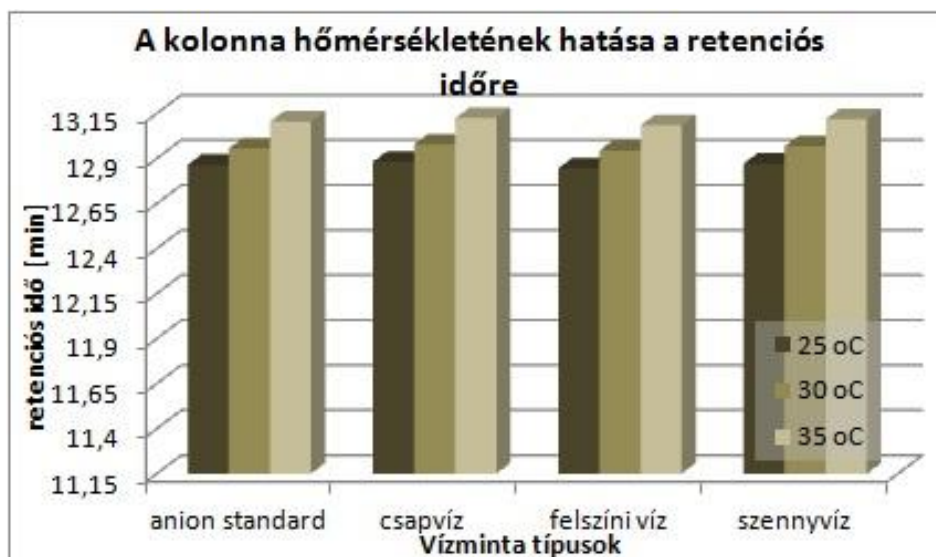
	Koncentráció értékek (mg/l)			
	standard oldat	csapvíz	felszíni víz	szennyvíz
25 °C	98,83	3,787	4,782	39,20
30 °C	97,48	3,652	4,570	38,85
35 °C	98,92	3,678	4,673	38,25

18. táblázat: Nitrát-ion koncentráció értékei között meghatározott százalékos különbségek

	30 °C-on mért nitrát-ion koncentráció értékekhez viszonyított eltérések (%)			
	standard oldat	csapvíz	felszíni víz	szennyvíz
25 °C	0,68	1,79	1,94	0,45
35 °C	0,73	0,36	0,82	0,79

3.4.5. Szulfát-ion

A szulfát-ion tekintetében is több vízminta típusnál vizsgáltam azt, hogy a kolonna hőmérsékletének változása milyen hatást gyakorol a kimutathatóság minőségére.



15. ábra: A kolonna hőmérsékletének hatása a szulfát-ion retenció idejére

(körülmények: kolonna: ASI4A; eluens: 8 mmol/l Na_2CO_3 és 1mmol/l NaHCO_3 ; áramlási sebesség: 1ml/min; detektor hőmérséklete: 25 °C, kolonna hőmérséklete 25 °C, 30 °C és 35 °C; ASRS szupresszor; injektált minta: 25 μl)

19. táblázat: Szulfát-ion koncentráció értékei különböző vízminta típusok esetén

	Koncentráció értékek (mg/l)			
	<i>standard oldat</i>	<i>csapvíz</i>	<i>felszíni víz</i>	<i>szennyvíz</i>
25 °C	149	2,151	68,81	45,30
30 °C	148	2,107	67,48	44,73
35 °C	150	2,250	68,58	44,90

20. táblázat: Szulfát-ion koncentráció értékei között meghatározott százalékos különbségek

	30 °C-on mért szulfát-ion koncentráció értékekhez viszonyított eltérések (%)			
	<i>standard oldat</i>	<i>csapvíz</i>	<i>felszíni víz</i>	<i>szennyvíz</i>
25 °C	0,22	1,04	0,96	0,63
35 °C	0,47	3,17	0,80	0,19

A 16. ábra látható, hogy a szulfát-ion esetében a retenciós idők nagyobb mértékben nőttek a hőmérséklet emelésével, mint a fluorid-ionnál, azaz a szulfát-ion később jelent meg az elválasztás során. A koncentráció eredmények (19. táblázat és 20. táblázat) tükrében a következőket mondhatjuk el:

- A szulfát-ionra általánosan jellemző a hosszabb retenciós idő (~13 min).
- A hőmérséklet változtatása befolyásolta a szulfát-ion retenciós idejét, még pedig a hőmérséklet emelésével a szulfát-ionok később jelentek meg.
- Az összehasonlítás során az egyes mérések alkalmával kapott elúciós csúcsokat is összehasonlítottam, és megállapítottam azt, hogy az elúciós csúcsok alakja jó. Megállapítottam, hogy a hőmérsékletváltoztatás nem befolyásolta a kiértékelés minőségét.

Méréseim során igazoltam, hogy a kolonna hőmérsékletének változtatása hatással van az anionok elemezhetőségére. Az általam alkalmazott 3 különböző hőmérsékleten végzett vizsgálat eredményeinek az összehasonlításával elmondható, hogy a különböző típusú vízminták elemzése során az egyes anionok retenciós ideje változik. A változás a mérési időt befolyásolja, de az anionok mennyiségre nem fejt ki hatást.

A 2. melléklet található kromatogramok a kolonna hőmérsékletének változtatása során kapott kromatogramokat mutatja be. A méréseim közül kiemeltem az anion standard oldat elemzése során kapott kromatogramokat, ugyanis a standard oldat esetében mind a hét aniont (fluorid, klorid, bromid, nitrit, nitrát, foszfát, szulfát) ki tudtam mutatni. A három kromatogram összehasonlításával, észre vehető, hogy az egyes anionok elúciós csúcsai 25, 30 és 35 °C-on is adekvátak.

Mivel az oszlop termosztátok 40 °C-ig használhatók, így célszerű lenne a maximális 40 °C-on is méréseket végezni.

Ezen mérés sorozat elvégzése során, az a kérdés merült fel bennem, hogy a kolonna tér hőmérsékletének változtatásával párhuzamosan változtatnám a detektor tér hőmérsékletét akkor az, hogyan befolyásolná a különböző vízminták elemezhetőségét. A további kutatásaimban ezt a kérdést is meg szeretném megvizsgálni.

3.5. DIONEX ICS-1500 és az DIONEX IC-3000 ionkromatográfiás műszerekkel történt összehasonlító mérések eredménye

A kutató munkám során lehetőségem nyílt összemérést végezni a Hajdú-Bihar Önkormányzatok Vízmű Zrt. akkreditált laboratóriumával. Csapvizet, kútvizet, felszíni vizet és termálvizet elemeztem. Ezzel a méréssel az volt a célom, hogy megvizsgáljam azt, hogy az általam használt mérési metódus jellemzőit, alkalmazhatóságát. A 21. táblázatban összefoglaltam az általam használt DIONEX ICS-3000 és az akkreditált laboratóriumban alkalmazott DIONEX ICS 1500-as típusú ionkromatográfiás készülékek paramétereit.

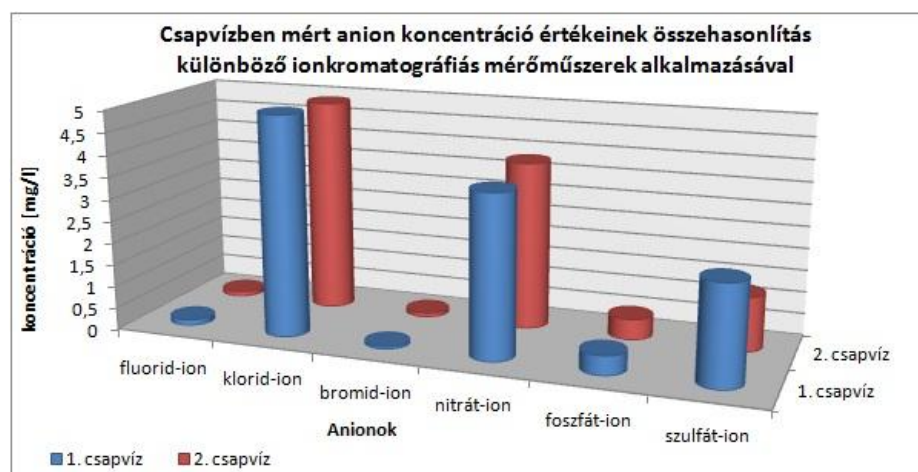
21. táblázat: Ionkromatográfiás készülékek anion ágainak összehasonlítása

	DIONEX ICS-3000	DIONEX ICS-1500 + DIONEX K3H generátor
típus	duál készülék (anionok és kationok)	csak anionok meghatározása
kolona	AS14A	AS19,
eluens	8 mmol/l Na_2CO_3 és 1mmol/l NaHCO_3 oldatot	10 mmol/l NaOH oldat és kb 20 perc után az K3H generátor kb. 5 perc alatt 45 mmol/l NaOH oldatra emeli
áramlási sebesség	1,0 ml/min, izokratikus elválasztás ⁶	1,0 ml/min, gradiens elúció ⁷
injektált térfogat	25µl	25µl
hőmérséklet	30 °C	30 °C
detektor	vezetőképességi	vezetőképességi
futási idő	20 perc	38 perc
nyomás 1ml/min áramlási sebességnél	110 bar	~2000 psi (kb. 138 bar)
anion standar oldat	fluorid, klorid, bromid, nitrit, nitrát, foszfát, szulfát	fluorid, klorid, bromid, nitrit, nitrát, foszfát, szulfát, klorát, bromát

⁶ izokratikus elválasztás: izokratikus elválasztás estén az eluens összetétele állandó az elválasztás ideje alatt.

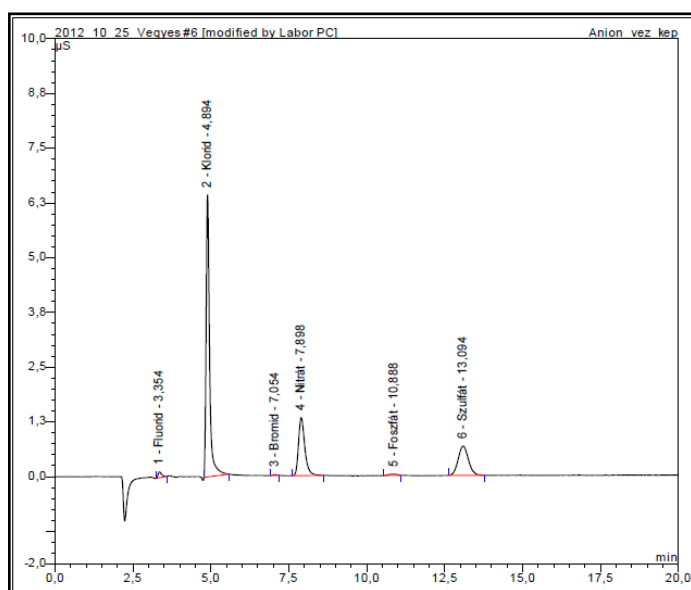
⁷ gradiens elúció: a gradiens elúciós elválasztásnál a mozgófázis összetétele idővel változik.

Az elemzett minták közül a csapvízben meghatározott eredményeket mutatom be és hasonlítom össze. Ebben a mintában tudtuk a nitrit-ionon kívül a többi aniont is kimutatni, illetve a laboratóriumban található IC készülék ezen típusú minták vizsgálatára van beállítva. A 17. ábra szemlélteti a csapvíz mintában meghatározott anionok koncentráció értékeit.

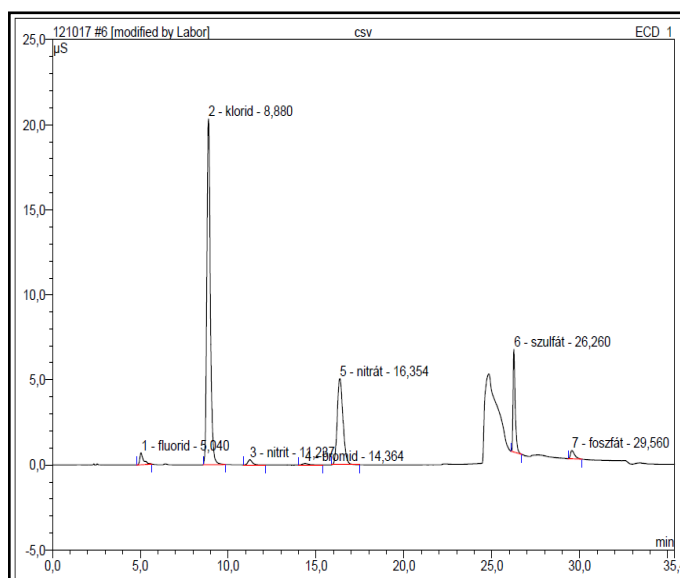


16. ábra: A csapvíz mintában meghatározott anionok koncentráció eredményeinek az összehasonlítása (1. csapvíz: DIONEX ICS-3000 típusú ionkromatográffal elemzett minta; 2. csapvíz: DIONEX ICS-1500 típusú ionkromatográffal elemzett minta)

A 17. ábrán jól megfigyelhető, hogy a mérési eredmények egybevágóak. A szulfát-ion esetében figyelhető meg némi különbség, de ez a műszerek közötti különbségből adódhat. A 18. és 19. ábrán a mérések során kapott kromatogramokat tüntettem fel.



17. ábra: DIONEX ICS-3000 típusú ionkromatográfiás készülékkel meghatározott kromatogram



19. ábra: DIONEX ICS-1500 típusú ionkromatográfiás készülékkel meghatározott kromatogram

A 18. és a 19. ábrán látható, hogy a fluorid-, klorid-, bromid-, nitrát-ionok elúciós csúcsai hasonlóak. A 19. ábrán egyértelműen észrevehető, hogy a nitrát-ion (~20 percnél) elúciója után az eluens összetétele a gradiens elválasztás miatt megváltozik (5 perc alatt 10 mmol/l NaOH-ról, 45 mmol/l NaOH-ra). A 19. ábrán a szulfát-ion elúciós csúcsánál látható egy másik csúcs, ez a karbonát-ion elúciós csúcsa. A karbonát-ion a szulfát-ion meghatározása során zavar, így a szulfát-ion pontos koncentrációját nem lehet meghatározni.

A 17. ábrán látható eredmények értékelése alkalmával azt feltételeztem, hogy a szulfát-ion tartalmak közötti különbségek a műszerek közötti eltérésekből adódtak, az csak részben volt igaz, mert az általam használt AS14A típusú kolonna (karbonátos eluens miatt) nem határozza meg a karbonát-ion tartalmat, míg ezzel szemben az akkreditált labor által használt AS19 típusú kolonna igen. Ez az álló fázisbeli eltérés, de az, hogy a karbonát-ion elúciós csúcsa elcsúszott és zavarta a szulfát-ion csúcsát, az a vízmintában található magas karbonát-ion koncentrációnak köszönhető.

Az összemérés eredményeinek értékelése után megállapítottam, hogy az általam használt alapmérési módszer pontossága megfelelő.

4.Összefoglalás

A környezetvédelemben egyre nagyobb teret hódít az ivóvíz, felszíni és felszínalatti vizek, talajminták stb. ionos komponensek meghatározásánál az ionkromatográfiás mérési módszerek alkalmazása.

A dolgozatom központi témája ionkromatográfiás mérési paraméterek optimalása, illetve különböző típusú vízminták vizsgálata során hatékony módszerfejlesztés a DIONEX ICS-3000 típusú ionkromatográfiás rendszerre. A célom az volt, hogy ionkromatográfiás mérések során olyan módszereket dolgozzak ki, amellyel növelhető a különböző típusú vízminták anionos komponenseinek elemzési pontossága és teljesítménye.

Vizsgáltam azt, hogy a mérés előtt az eluens (mozgó fázis) külső ultrahangos fürdőben történő kezelése (15, 30 majd 60 percre) milyen hatást gyakorol az ionok elválasztásra és a mérési pontosságra.

Továbbá elemeztem azt, hogy ha a kolonna tér hőmérsékletét változtatom, az milyen hatást fejt ki az elválasztásra. Összehasonlító méréseket is végeztem a Hajdú-Bihari Önkormányzatok Vízmű Zrt. tulajdonában lévő DIONEX ICS-1500 és a Debreceni Egyetem Műszaki Kar, Környezet és Vegyészmérnöki Tanszék laboratóriumában található DIONEX ICS-3000 típusú ionkromatográfiás mérőműszerekkel. A kapott eredmények tükrében megállapíthattam azt, hogy az alapmérési módszerhez képest az eluens ultrahangfürdős kezelése nem okoz eltérést a különböző vízminta típusok anionos komponenseinek pontosabban meghatározhatóságában.

Rávilágítottam arra, hogy a kolonna hőmérsékletének változtatása hatást gyakorolhat az ionos komponensek elválasztására. A 25, 30, 35 °C-on végzett párhuzamos mérések során kapott eredményeimet összehasonlítva, megállapítottam, hogy az általunk alkalmazott alapmérési módszer (30 °C) megfelelően alkalmazható a különböző vízminták esetén.

A Hajdú-Bihari Önkormányzatok Vízmű Zrt. akkreditált laborjával történt összeméréssel igazoltam azt, hogy az általam, használt kari mérési eljárás megfelelő.

Ezen mérésekkel alátámaszthattam azt, hogy az alkalmazott alapbeállítások (lásd: 6. táblázat, 22. oldal) az eddig elvégzett méréseim tükrében megfelelően alkalmazhatók a különböző vízminták esetében, de továbbra is fontosnak tartom a kutatás folytatását, más aspektusok figyelembe vételével.

További célkitűzésem a dolgozatomban leírt vizsgálatok elvégzése (pl.: a minták ultrahangfürdős kezelés hatásának vizsgálata és a kolonna tér hőmérsékletének változása mellett a detektortér hőmérsékletének változtatása), valamint egyedi hígítások alkalmazásával a vízminta típusok pontosabb koncentrációnak és a műszer kimutatási határának meghatározása. A különböző vízminták anionos komponenseinek a vizsgálatával párhuzamosan tervezem a szerves anyag tartalom meghatározását is, illetve vizsgálni fogom a nagy szerves anyag tartalmú minták (pl. szennyvíz, csurgalékvíz, stb.) szerves anyag tartalmát csökkentő eljárások hatásait az anionos komponensek elemzésére. Továbbá tervezem azt, hogy a minták nem ultratiszta vízzel hígítom, hanem az eluenssel és megvizsgálom azt, hogy ennek az eljárásnak milyen hatása lehet az elválasztásra.

Köszönetünket fejezzük ki a TÁMOP-4.2.2/08/1-2008-0017 projektnek (Integrated modelling of sustainability of geothermal systems) a DIONEX ICS-3000 készülék beszerzésért.

5. Irodalomjegyzék

- [1] Pokol György Sztatisz Janisz: Analitikai kémia I., Műegyetem Kiadó, Budapest, 2006. p.: 15-1 – 17-21
- [2] Dr. Kőmíves József: Környezeti analitika, Műegyetemi kiadó, Budapest, 2000. p.: 120-278. oldal
- [3] Pungor Ernő: Analitikai kémia, Tankönyvkiadó, Bp.1998.
- [4] Burger Kálmán: Az analitikai kémia alapjai, Semmelweis kiadó, Bp. 1999.
- [5] Horváth Krisztián: Kémiai egyensúly és kinetikai kölcsönhatások leírása, alkalmazása az ioncsere-kromatográfiában, Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Analitikai Kémiai Intézeti Tanszék, 2007, Doktori (PhD) értekezés, p.: 3-35. oldal
- [6] Dr. Fekete Jenő: Folyadékkromatográfia elmélete és gyakorlata, Edison Huse Kft., Magyar Hivatalos Közlönykiadó, Budapest, 2006
- [7] James S. Fritz and Douglas T. Gjerde: Ionchromatography, (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009)
- [8] Peter E. Jackson: Ion Chromatography in Environmental Analysis, Encyclopedia of Analytical Chemistry , pp. 27779-2801 (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000)
- [9] Helwig Schäfer. Markus Läubli – Roland Dörig: Ion Chromatography (Metrohm Monograph 50134, 8.732.2003)
- [10] Thermo Scientific: Product Manual: ION PAC AG14A GUARD COLUMN and IONPAC AS14A ANALYTICAL COLUMN
- [11] DIONEX ICS-3000 Ion Chromatography System Operator's Manual (Document No 065031 Revision 04, 2008)
- [12] David Harvey: Modern Analytical Chemistry (DePauw University)
- [13] Szabolcsik Andrea: A Hernád-folyó magyarországi vízgyűjtőterületének vízminőség vizsgálata (TDK, Debreceni Egyetem, Műszaki Kar, 2011)
- [14] Dr. Bodnár Ildikó: Környezeti analízis I. (Debreceni, Egyetem, Műszaki Kar, előadásanyag, 2009)

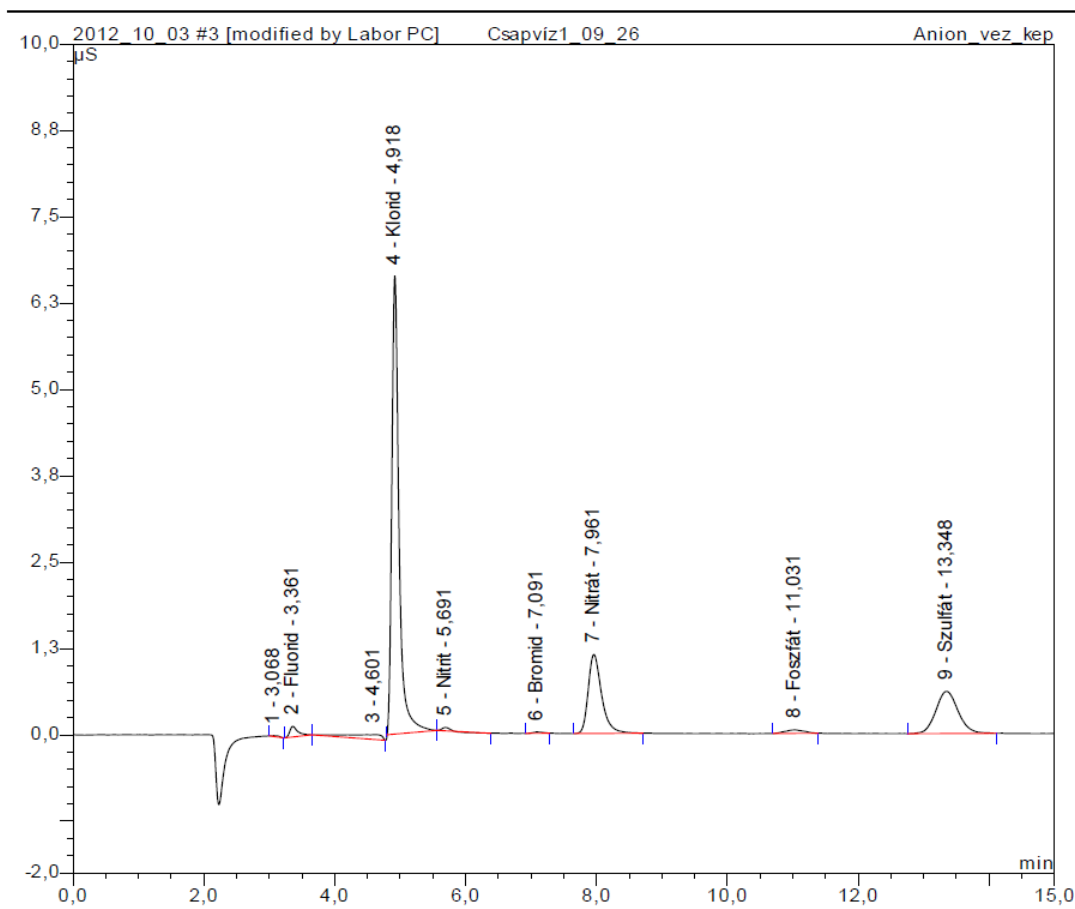
6. Melléklet

1. melléklet: Az eluens ultrahangos kezelés során a csapvíz mintára kapott kromatogramok

1. Az alpmódszer meghatározott csapvíz minta kromatogramja

Sample Name:	Csapvíz1_09_26	Inj. Vol.:	25,0
Sample Type:	unknown	Dilution Factor:	1,0000
Program:	Anion_1666_2	Operator:	n.a.
Inj. Date/Time:	03.10.12 13:26	Run Time:	15,00

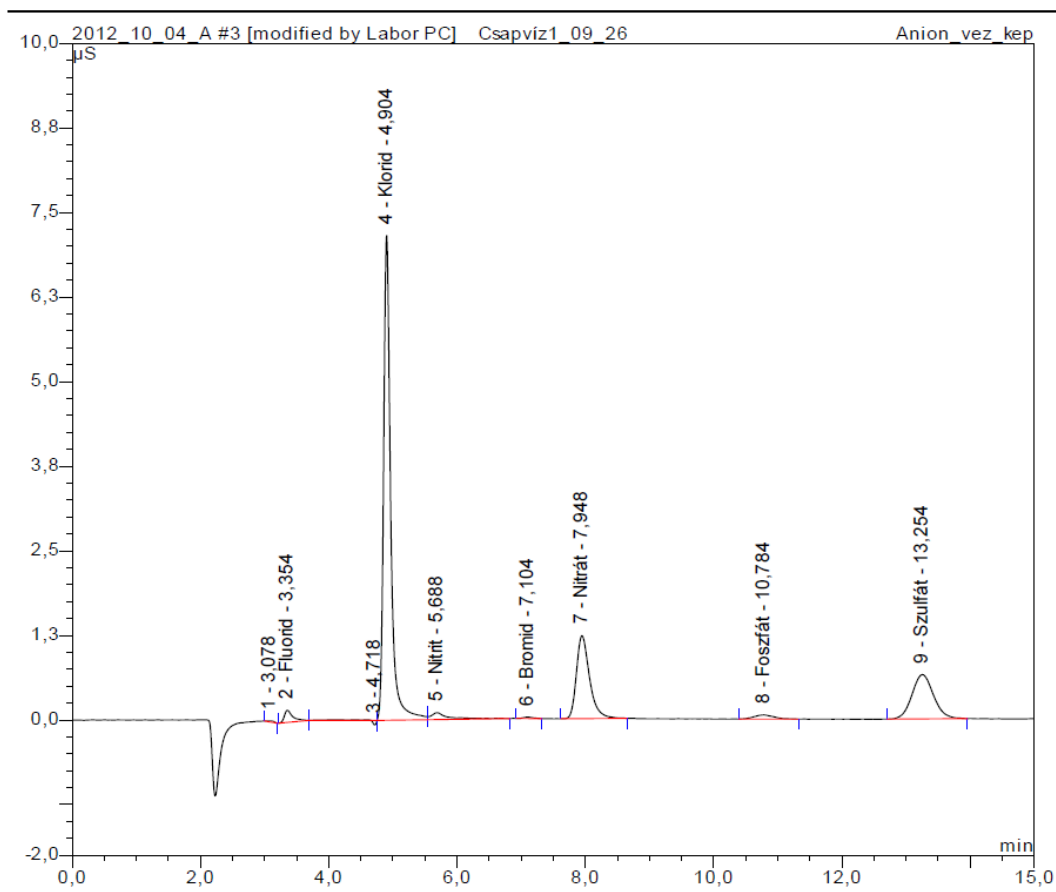
No.	Time min	Peak Name	Type	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Height μS	Amount mg/l
2	3,36	Fluorid	BMB	0,022	0,154	0,0942
4	4,92	Klorid	Mb*	0,845	6,632	4,5001
5	5,69	Nitrit	bMB*	0,004	0,048	0,0353
6	7,09	Bromid	BMB	0,003	0,019	0,0461
7	7,96	Nitrát	BMB	0,273	1,144	3,1382
8	11,03	Foszfát	BMB	0,017	0,050	0,4024
9	13,35	Szulfát	BMB	0,241	0,611	1,7531
TOTAL:				1,40	8,66	9,97



2. Az eluens 15 perces ultrahangos kezelése során a csapvíz mintára kapott kromatogram

Sample Name:	Csapvíz1_09_26	Inj. Vol.:	25,0
Sample Type:	unknown	Dilution Factor:	1,0000
Program:	Anion_1666_2	Operator:	n.a.
Inj. Date/Time:	04.10.12 10:57	Run Time:	15,00

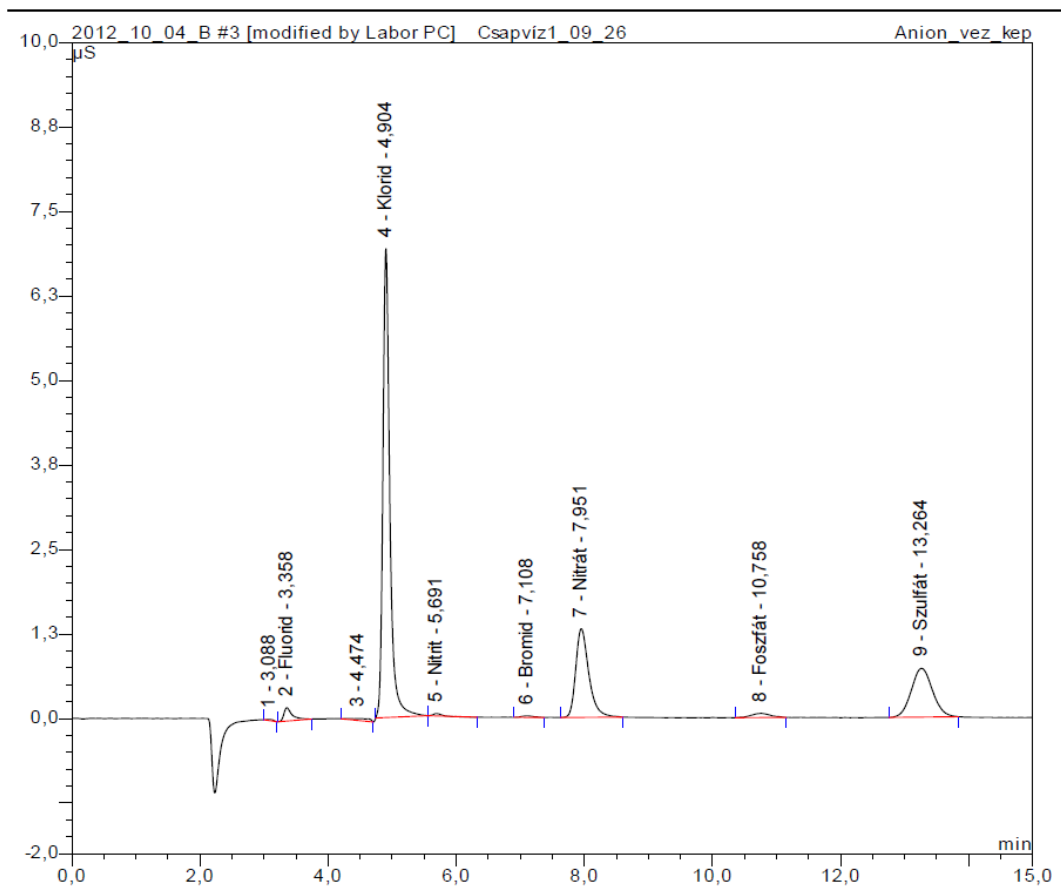
No.	Time min	Peak Name	Type	Area $\mu\text{S}\cdot\text{min}$	Height μS	Amount mg/l
2	3,35	Fluorid	BMB	0,027	0,178	0,1107
4	4,90	Klorid	M *	0,919	7,162	5,4810
5	5,69	Nitrit	MB*	0,033	0,102	0,2848
6	7,10	Bromid	BMB	0,004	0,022	0,0502
7	7,95	Nitrát	BMB	0,290	1,224	3,0355
8	10,78	Foszfát	BMB	0,022	0,062	0,4777
9	13,25	Szulfát	BMB	0,254	0,654	2,0103
TOTAL:				1,55	9,40	11,45



3. Az eluens 30 perces ultrahangos kezelése során a csapvíz mintára kapott kromatogram

Sample Name:	Csapvíz1_09_26	Inj. Vol.:	25,0
Sample Type:	unknown	Dilution Factor:	1,0000
Program:	Anion_1666_2	Operator:	n.a.
Inj. Date/Time:	04.10.12 15:56	Run Time:	15,00

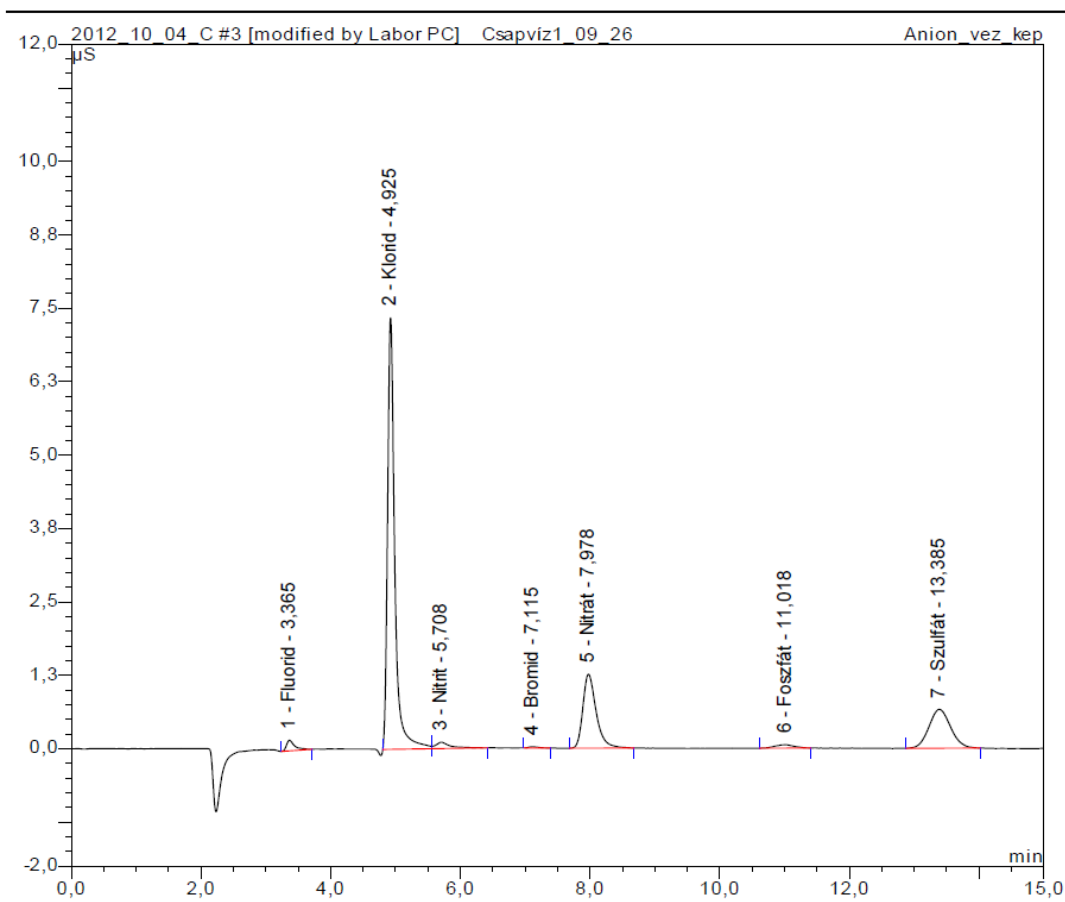
No.	Time min	Peak Name	Type	Area $\mu\text{S}\cdot\text{min}$	Height μS	Amount mg/l
2	3,36	Fluorid	BMB	0,030	0,197	0,1333
4	4,90	Klorid	BMB*	0,872	6,936	4,9040
5	5,69	Nitrit	bMB*	0,004	0,036	0,0370
6	7,11	Bromid	BMB	0,005	0,023	0,0675
7	7,95	Nitrát	BMB	0,311	1,312	3,2459
8	10,76	Foszfát	BMB	0,022	0,062	0,4556
9	13,26	Szulfát	BMB	0,277	0,722	2,1596
TOTAL:				1,52	9,29	11,00



4. Az eluens 60 perces ultrahangos kezelése során a csapvíz mintára kapott kromatogram

Sample Name:	Csapvíz1_09_26	Inj. Vol.:	25,0
Sample Type:	unknown	Dilution Factor:	1,0000
Program:	Anion_1666_2	Operator:	n.a.
Inj. Date/Time:	04.10.12 19:28	Run Time:	15,00

No.	Time min	Peak Name	Type	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Height μS	Amount mg/l
1	3,36	Fluorid	BMB	0,027	0,181	0,1156
2	4,92	Klorid	BM *	0,944	7,351	5,2885
3	5,71	Nitrit	MB*	0,029	0,108	0,2478
4	7,11	Bromid	BMB	0,004	0,022	0,0503
5	7,98	Nitrát	BMB	0,299	1,258	3,0419
6	11,02	Foszfát	BMB	0,020	0,058	0,4085
7	13,38	Szulfát	BMB	0,257	0,663	1,9847
TOTAL:				1,58	9,64	11,14

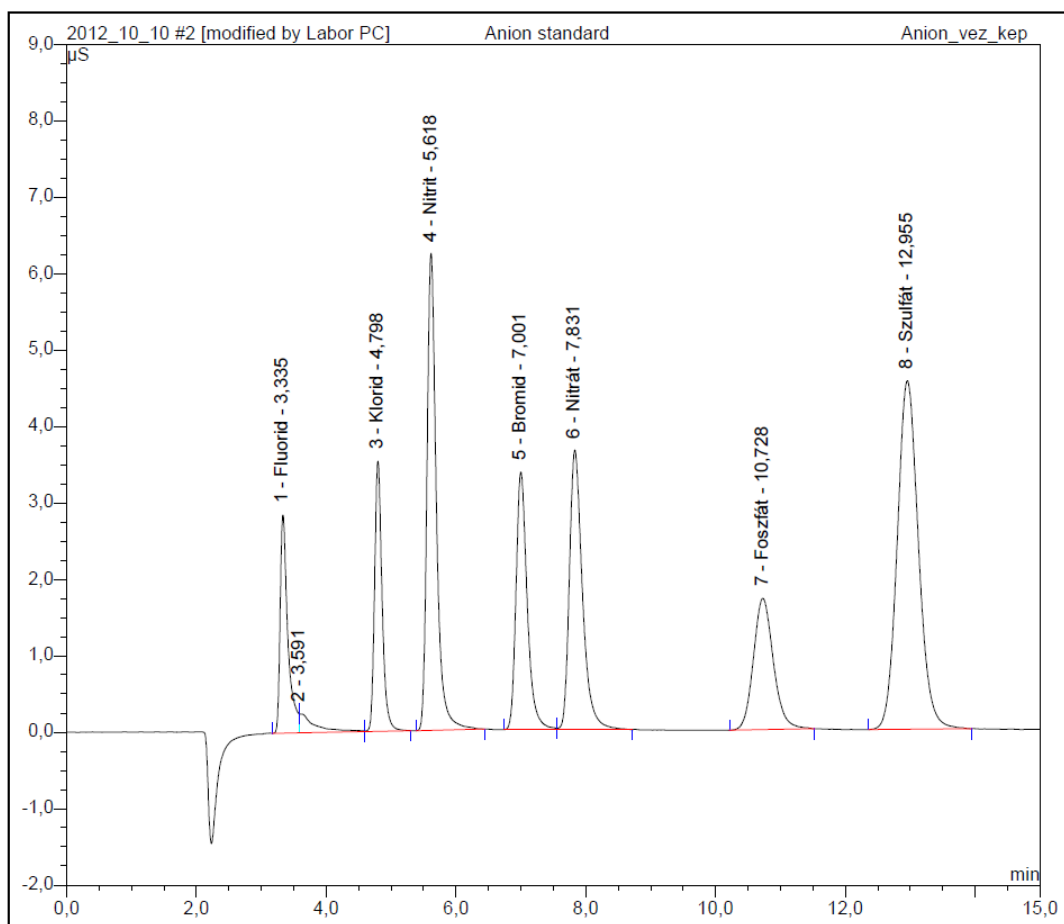


2. melléklet: A kolonna hőmérsékletének változtatása során kapott anion standard oldat kromatgramjai

1. A 25 °C-os kolonna hőmérséklet alkalmazása során kapott anion standard oldat kromatgramja

Sample Name:	Anion standard	Inj. Vol.:	25,0
Sample Type:	standard	Dilution Factor:	10,0000
Program:	Anion_1666_2	Operator:	n.a.
Inj. Date/Time:	10.10.12 12:26	Run Time:	15.00

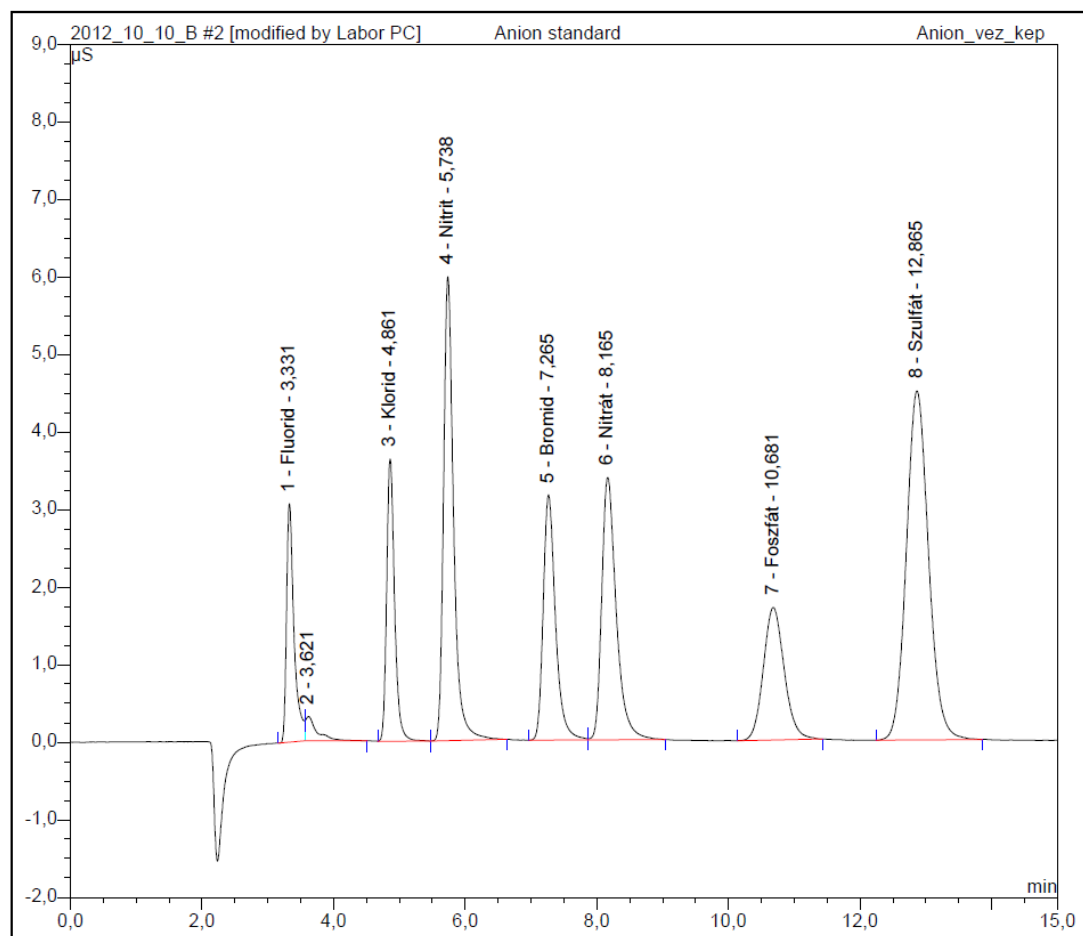
No.	Time min	Peak Name	Type	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Height μS	Amount mg/l
1	3,33	Fluorid	BM *	0,392	2,852	19,5452
3	4,80	Klorid	MB*	0,474	3,535	30,0945
4	5,62	Nitrit	BMB	1,043	6,240	99,2983
5	7,00	Bromid	BM	0,672	3,369	99,3738
6	7,83	Nitrát	MB	0,851	3,656	97,4782
7	10,73	Foszfát	BMB	0,611	1,717	147,7824
8	12,95	Szulfát	BMB	1,728	4,559	148,3185
TOTAL:				5,77	25,93	641,89



2. A 30 °C-os kolonna hőmérséklet alkalmazása során kapott anion standard oldat kromatogramja

Sample Name:	Anion standard	Inj. Vol.:	25,0
Sample Type:	standard	Dilution Factor:	10,0000
Program:	Anion_1666_3_25	Operator:	n.a.
Inj. Date/Time:	10.10.12 16:07	Run Time:	15,00

No.	Time min	Peak Name	Type	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Height μS	Amount mg/l
1	3,33	Fluorid	BM *	0,406	3,073	19,9423
3	4,86	Klorid	BMB	0,507	3,639	30,3266
4	5,74	Nitrit	BMB	1,057	5,980	100,1450
5	7,26	Bromid	BM	0,683	3,161	100,5328
6	8,16	Nitrát	MB	0,863	3,384	98,8305
7	10,68	Foszfát	BMB	0,628	1,709	148,6833
8	12,86	Szulfát	BMB	1,758	4,498	148,9807
TOTAL:				5,90	25,45	647,44



3. A 35 °C-os kolonna hőmérséklet alkalmazása során kapott anion standard oldat kromatogramja

Sample Name:	Anion standard	Inj. Vol.:	25,0
Sample Type:	standard	Dilution Factor:	10,0000
Program:	Anion_1666_4_35	Operator:	n.a.
Inj. Date/Time:	11.10.12 14:16	Run Time:	15,00

No.	Time min	Peak Name	Type	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Height μS	Amount mg/l
1	3,34	Fluorid	BM *	0,412	3,304	19,8414
3	4,75	Klorid	BMB	0,556	4,343	29,8577
4	5,52	Nitrit	BM	1,123	6,987	100,8911
5	6,78	Bromid	M	0,722	3,854	100,8740
6	7,56	Nitrát	MB	0,912	4,244	98,9214
7	10,76	Foszfát	BMB	0,655	1,923	149,4039
8	13,10	Szulfát	BMB	1,835	4,957	149,7203
TOTAL:				6,22	29,61	649,51

