Alifás és aromás karbonsavak nagyhatékonyságú elválasztása makrociklikus anioncsere-kromatográfiával

High-performance separation of aliphatic and aromatic carboxylic acids with macrocycle-based anion chromatography

Lukács Diána, Horváth Krisztián, Horváth Ottó, Hajós Péter

Pannon Egyetem, Kémia Intézet

8200 Veszprém, Egyetem utca 10.

Összefoglaló

A különféle mintamátrixokban előforduló karbonsavak elválasztása és azonosítása számos kérdésre választ adhat a környezeti kémia, élelmiszer kémia, fotokémia, élettudomány, valamint a gyógyszeripar területén. Ezen gyenge elektrolitok hidrofil tulajdonságuk révén biológiai szempontból is kiemelt jelentőségűek.

Karbonsavak elválasztására jellemzően három különböző folyadékkromatográfiás technikát, az anioncserés, az ionkizárásos illetve a fordított fázisú kromatográfiát alkalmazzák [1, 2]. Az említett módszerek esetében az izokratikus elúció nem teszi lehetővé az eltérő szerkezetű alifás és aromás karbonsavak egyidejű, szelektív vizsgálatát. Szükség van tehát egy olyan módszerre, mely rövid analízisidő mellett biztosítja a többértékű gyenge szerves savak hatékony elválasztását.

A makrociklus alapú kromatográfia – összehasonlítva a korábban említett technikákkal - több előnyös tulajdonsággal is jellemezhető [3, 4]. Mivel a legtöbb makrociklikus molekula elektromosan semleges, a kation makrociklusba való komplexálódása révén egy pozitív töltésű funkciós csoport jön létre, amely nagy szelektivitású anioncserélőként viselkedik. Ezen rendszer esetében az eluens koncentráció változtatásával egyszerűen szabályozható a retenció, valamint az eluens kation (Li, Na, K) megválasztásától függően – az ioncserekapacitás változása révén – az oszlop szelektivitásának módosítására is lehetőség van.

Munkánk során retenciós modellt dolgoztunk ki, felhasználva 16 különböző karbonsav (ecetsav, tejsav, propionsav, piroszőlősav, oxálsav, malonsav, maleinsav, borostyánkősav, adipinsav, pimelinsav, fumársav, benzoesav, ftálsav, szalicilsav, trifluorecetsav, brómklórecetsav) kovalensen kötött, n-decil-2.2.2 kriptand (D222) funkciós csoporttal rendelkező, makrociklus alapú anioncserélőn izokratikus hidroxid elúció és szupresszált vezetőképességi detektálás mellett mutatott retenciós tulajdonságainak szisztematikus vizsgálata során kapott eredményeket. Vizsgáltuk azon jellemző tulajdonságokat (alifás illetve aromás jelleg, mintakomponensek töltése, kriptand molekulákra jellemző komplexképződési, protonálódási és ioncsere egyensúly), melyek meghatározzák a karbonsavak makrociklikus ionkromatográfiában történő elválasztását. Leírtuk a különböző szerkezetű karbonsavak alkalmazott elúciós körülmények között mutatott retenciós viselkedését, mely eredmények hasznos gyakorlati információval szolgálhatnak egy új elválasztási módszer kidolgozásához.

Irodalomjegyzék

[1] Hajós, P., Nagy, L., *J. Chromatogr B*, 717, 27-38 (1998)

[2] Sarzanini, C., Bruzzoniti, M., Hajós, P., *J. Chromatogr A*, 867, 131-142 (2000)

[3] Bruzzoniti, M. C., Hajós, P., Horváth, K., Sarzanini, C., *Acta Chim. Slov.*, 54, 14-19 (2007)

[4] Bruzzoniti, M. C., De Carlo, R. M., Horváth, K., Perrachon, D., Prelle, A., Tófalvi, R., Sarzanini, C., Hajós, P., *J. Chromatogr. A*, 1187, 188-196 (2008)

Köszönetnyilvánítás

A kutatást az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA PD104819), valamint a Magyar Kormány és az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával a GINOP-2.3.2-15-2016-00016 azonosító számú projektek támogatták.

Summary

Separation and identification of carboxylic acids in a wide variety of complex matrices had been used to determine the answers to several questions or to serve the environmental chemistry, food chemistry, photochemistry, life science and pharmaceutical industries. As hydrofilic weak electrolytes belong also to a class of compounds of high biological importance.

Carboxylic acids are separated usually by three different liquid chromatography: anion-exchange, ion-exclusion and reversed phase chromatography [1, 2]. However, these methods by isocratic elution cannot provide a complete chromatogram with high selectivity of the homologous series of aliphatic and aromatic carboxylic acids. Therefore a rapid method for separation of multiprotic weak organic acids is required.

Macrocycle based anion chromatography offers several advantages over existing techniques [3, 4]. Since most macrocycles are neutral molecules, when the cation are complexed into the macrocycle a positively charged functional group is generated which then provides the site for anion exchange with high selectivity. The system provides a convenient control of retention by the eluent concentration and allows the selectivity control of the separation column capacity by the choice of eluent cation (Li, Na, K).

In our work we report a development of retention model based on a systematic investigation of retention behaviours of 16 carboxylic acids (acetic, lactic, propionic, pyruvic, oxalic, malonic, maleic, succinic, adipic, pimelic, fumaric, benzoic, phtalic, salicylic, trifluoroacetic and bromochloroacetic acids) on a macrocycle based anion exchanger containing covalently bound n-decyl-2.2.2 cryptand (D222) using isocratic hydroxide elution and suppressed conductivity detection. The major factors that determine the separation ability of macrocycle ion chromatography for carboxylic acids (the aliphatic or aromatic nature, charge of solutes, complexation, protonation and ion exchange equilibria of the cryptand molecules) are discussed. The study effectively characterizes the retention behaviour of wide range of different carboxylic acids under elution conditions of practical importance using a new separation method.

References

[1] Hajós, P., Nagy, L., *J. Chromatogr B*, 717, 27-38 (1998)
[2] Sarzanini, C., Bruzzoniti, M., Hajós, P., *J. Chromatogr A*, 867, 131-142 (2000)
[3] Bruzzoniti, M. C., Hajós, P., Horváth, K., Sarzanini, C., *Acta Chim. Slov.*, 54, 14-19 (2007)
[4] Bruzzoniti, M. C., De Carlo, R. M., Horváth, K., Perrachon, D., Prelle, A., Tófalvi, R., Sarzanini, C., Hajós, P., *J. Chromatogr. A*, 1187, 188-196 (2008)

Acknowledgement

The research was supported by the Hungarian Scientific Research Fund (OTKA PD104819) and the GINOP-2.3.2-15-2016-00016 financed by the Hungarian Government and co-financed by the European Structural Fund.