

Andrzej Gierak

## Analiza jonów nieorganicznych w wodzie metodą chromatografii jonowej

Woda jest czynnikiem decydującym o istnieniu życia na kuli ziemskiej, gdyż większość procesów w organizmach żywych zachodzi w środowisku wodnym. Woda znajduje się stale w cyklu obiegowym, a fakt, że jest dobrym rozpuszczalnikiem sprawia, że rozpuszcza spotkane na swojej drodze substancje organiczne, nieorganiczne i biologiczne. Udział poszczególnych substancji zanieczyszczających wodę jest różny i zależy od środowiska, z którego woda pochodzi. Na przykład inny skład chemiczny, zależny od czystości atmosfery, mają wody opadowe, inny wody powierzchniowe – najbardziej narażone na zanieczyszczenie ściekami, a jeszcze inny skład mają wody podziemne.

Woda stanowi 60+70% wagi ciała człowieka, skąd wynika konieczność jej ciągłego uzupełniania w organizmie. Zapotrzebowanie człowieka na wodę pod różnymi postaciami wynosi od 1,5 do 10 litrów dziennie. Pijąc wodę człowiek jest narażony na spożywanie znajdujących się w niej niepożądanych substancji toksycznych, np. węglowodorów aromatycznych i alifatycznych, pestycydów, fenolu i jego pochodnych, polichlorowanych bifenyli, poliaromatów, dioksyn, a także anionów i kationów w nadmiernych ilościach. Woda może także być zanieczyszczona bakteriami, drobnoustrojami i wirusami. Występowanie tych substancji w wodzie ma olbrzymi wpływ na zdrowie i życie człowieka. Zapasy dobrej wody stają się coraz mniejsze i szacuje się, że obecnie jedynie 0,04% wód nadaje się do picia. Stąd zachodzi pilna potrzeba ochrony wody i jej źródeł przed zanieczyszczeniem.

Badania wód i ścieków są jednym z niezbędnych środków do właściwej oceny ich jakości. Substancje organiczne zawarte w wodzie analizuje się z powodzeniem za pomocą metod chromatograficznych, kationy oznacza się wykorzystując spektroskopię absorpcji atomowej (ASA), natomiast nadal zasadniczym problemem pozostaje analiza anionów nieorganicznych.

### Pochodzenie i występowanie wybranych anionów nieorganicznych w wodach

#### Aniony proste

**Bromki ( $Br^-$ ).** Brom występuje w wodach naturalnych jako bromek, chociaż może występować także w postaci bromianów ( $BrO_3^-$ ). W wodach powierzchniowych bromki spotyka się rzadko i w małych stężeniach. Głównym ich źródłem jest rozpuszczanie skał osadowych i wpływ solanek. Brom działa uspokajająco na układ nerwowy, jednak duże stężenia działają toksycznie [1]. Dopuszczalna zawartość bromków w użytkowych wodach gruntowych wynosi około 0,1 g/m<sup>3</sup>.

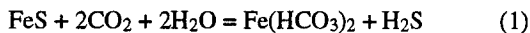
**Chlorki ( $Cl^-$ ).** Chlorki występują powszechnie i pochodzą z oceanów, z wymywania skał i gleb, a także są doprowadzane do rzek i jezior wraz ze ściekami przemysłowymi i komunalnymi oraz z wodami kopalnianymi [1]. Obserwuje się wysoki poziom zasolenia wód rzecznych, w czym duży udział przypada na chlorki. W wodach pitnych, zwłaszcza z sieci wodociągowych, chlor bardzo często występuje w postaci wolnego chloru lub podchlorynów, ponieważ jedną z najczęściej stosowanych metod dezynfekcji wody jest chlorowanie. Dopuszczalna zawartość chloru w wodzie pitnej powinna wynosić 0,3+0,5 g  $Cl_2$ /m<sup>3</sup> wolnego chloru po czsie około jednej godziny od momentu chlorowania. Niekiedy ze względów sanitarno-epidemiologicznych wodę poddaje się chlorowaniu z nadmiarem chloru i wtedy w wodzie pitnej stężenie  $Cl_2$  może osiągnąć znaczne wartości. Sam proces chlorowania nie przyczynia się jednak do wzrostu zawartości anionów chlorkowych. Obecność chlorków w wodzie do picia nie jest obojętna dla zdrowia człowieka. Organizm ludzki potrzebuje dziennie przeciętnie 9 gramów chlorków. Chlorki nadają wodzie słony smak, przy czym natężenie tego smaku zależy od składu wody, a szczególnie od zawartości soli wapnia i magnezu. W stężeniach około 50 g  $Cl^-$ /m<sup>3</sup> chlorki są niepożądane dla chorych na serce, a powyżej 250 g  $Cl^-$ /m<sup>3</sup> mogą u pewnych ludzi wywoływać nadciśnienie tętnicze krwi i są szkodliwe dla roślin.

**Fluorki ( $F^-$ ).** Fluor występuje w wodach powierzchniowych głównie w postaci fluorków. Największe stężenia związków fluoru występują w wodzie, która styka się z fosforytami lub apatytami. W takiej wodzie zawartość związków fluoru może dochodzić nawet do 10 g  $F^-$ /m<sup>3</sup>. Fluorki występują w wodach powierzchniowych zwykle w stężeniach od dziesiątych części do 1 g  $F^-$ /m<sup>3</sup>. W miesiącach jesienno-zimowych obserwuje się wyższe stężenia fluorków niż w pozostałych okresach roku. Fluor wywiera niewątpliwie wpływ na układ kostny człowieka, a szczególnie na uzębienie. Istnieje pogląd, że celowe jest dodawanie fluorków do wody do picia w stężeniu około 1 g  $F^-$ /m<sup>3</sup>. Stwierdzono, że picie takiej wody zmniejsza próchnicę o 50+70%, natomiast stężenia powyżej 2,5 g  $F^-$ /m<sup>3</sup> są szkodliwe i mogą być przyczyną choroby zwanej fluorozą endemiczną. Stąd też dopuszczalne stężenie fluorków w wodzie pitnej może wynosić w Polsce do 1,5 g  $F^-$ /m<sup>3</sup>. Dopuszczalne stężenia fluorków w wodach powierzchniowych mogą z kolei wynosić: w klasie I i II do 1,5 g  $F^-$ /m<sup>3</sup>, natomiast w klasie III do 2,0 g  $F^-$ /m<sup>3</sup>.

**Jodki ( $J^-$ ).** Jod jest bardzo rozpowszechnionym pierwiastkiem, szczególnie w skorupie ziemskiej, gdzie jego ilość może wynosić 0,2+10 mg  $J^-$ /kg suchej masy. Jod zawarty w glebie występuje w postaci związków nierozpuszczalnych lub rozpuszczalnych w wodzie. Tzw. „jod obiegowy” stanowią rozpuszczalne w wodzie związki jodu mające bezpośrednie

znaczenie dla świata ożywionego, w przeciwieństwie do związków nierozpuszczalnych, określanych jako „jod martwy”. Zawartość „jodu obiegowego” w glebie wynosi do 7 mgJ/kg suchej masy. Część jodu zawartego w glebie pochodzi również z powietrza i opadów atmosferycznych [1]. Jod występujący w wodach naturalnych charakteryzuje te ilości „jodu obiegowego”, które przechodzą do wody z gleby i opadów atmosferycznych. W naturalnych głębokich wodach podziemnych jod może pochodzić z pokładów soli, a w wodach powierzchniowych – z zanieczyszczeń ściekami [1]. Jod należy do mikroelementów i ma ogromne znaczenie fizjologiczne dla organizmów. Woda do picia i pożywienie powinny dostarczać organizmowi ludzkiemu 0,05+0,1 mg jodu dziennie. W wodach naturalnych ilości jodu są zwykle niewielkie. Wodę o zawartości do 1 mg/m<sup>3</sup> określa się jako ubogą, zawierającą powyżej 1 mg/m<sup>3</sup> – jako przeciętną, zaś wodę o stężeniu jodu powyżej 10 mg/m<sup>3</sup> – jako bogatą w jod.

**Siarczki (S<sup>2-</sup>).** Jony siarczkowe w wodach naturalnych mogą być pochodzenia mineralnego lub organicznego. Mogą one występować w postaci rozpuszczonego gazu (siarkowodor) lub jako siarczki rozpuszczalne lub nierozpuszczalne [1]. Siarkowodor i siarczki występują w wodach naturalnych jako wynik rozkładu związków organicznych, głównie białek w warunkach beztlenowych. Takie warunki istnieją czasami w przydennych częściach jezior lub w silnie zanieczyszczonych rzekach. Siarczki mogą także powstawać z siarczanów na skutek ich redukcji przez bakterie siarkowe. Mogą one również powstawać w procesie rozkładu pirytów pod wpływem kwasu węglowego, co spotyka się czasami w wodach podziemnych:



Ponadto związki siarczkowe mogą być odprowadzane do wód wraz ze ściekami przemysłowymi. Siarkowodor występujący w wodzie już w stężeniach setnych części miligrama w dm<sup>3</sup> nadaje wodzie wyczuwalny, nieprzyjemny zapach i smak. Woda zawierająca siarkowodor ma silne właściwości korozyjne. Ze względu na pogarszanie się właściwości smakowych, woda do picia nie powinna zawierać siarkowodoru. Według zaleceń WHO jego zawartość w wodzie do picia nie może przekraczać 0,05 gH<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup>. Siarczki znajdujące się w wodzie, w której występuje tlen rozpuszczony ulegają szybko utlenieniu do siarczanów. W wodach powierzchniowych klasy I i II siarczki nie powinny być wykrywalne, a w wodach klasy III stężenie siarczków nie może przekroczyć 0,1 gH<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup>.

### Aniony złożone

**Azotany (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).** Azotany występują w wodach powierzchniowych zwykle w niewielkich ilościach, natomiast w znacznych ilościach występują w ściekach po biologicznym oczyszczaniu. Do wód powierzchniowych mogą być doprowadzane wraz ze ściekami komunalnymi, przemysłowymi, z odwodnień kopalń, a także ze spływu z pól nawożonych sztucznymi nawozami azotowymi. Azotany należą do substancji pożywkowych, niezbędnych do życia roślin wodnych (w tym fitoplanktonu), stąd też w zbiornikach wodnych ich stężenie jest często uzależnione od rozwoju biomasy. W okresach wegetacyjnych stężenie azotanów spada do bardzo małych ilości, by ponownie wzrosnąć zimą. Według zaleceń WHO dopuszczalne stężenie azotanów w wodzie do picia wynosi 50 gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>. Stężenie azotanów 50+100 gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>

może być tolerowane, ale wody zawierające powyżej 100 gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup> nie powinny być stosowane do celów pitnych. W dużych stężeniach są one niebezpieczne dla zdrowia, głównie dla niemowląt, powodując u nich sinicę (methemoglobinozę). W przewodzie pokarmowym z azotanów mogą powstawać azotyny, które w pewnych warunkach wchodzi w reakcję prowadzącą do powstania związków N-nitrozowych, podejrzewanych o działanie rakotwórcze. Ponadto azotany są jednym z czynników biogennych i przyczyniają się do przyspieszenia eutrofizacji naturalnych zbiorników wodnych. Stężenie azotanów powodujących eutrofizację waha się od setnych do dziesiątych części gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>. Dopuszczalna zawartość azotanów w wodach powierzchniowych wynosi: klasa I – do 1,5 g NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>, klasa II – 7 gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>, klasa III – 15 gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup> [2].

**Azotyny (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>).** Azotyny są produktem przejściowym w cyklu azotowym, zachodzącym w wodach naturalnych. Organiczne związki azotowe ulegając biochemicznemu rozkładowi przechodzą początkowo w amoniak, a następnie – w środowisku zawierającym tlen – w azotyny, które łatwo utleniają się do azotanów. Azotyny mogą powstawać w czasie uzdatniania wody, np. w procesie napowietrzania przy odżelazianiu lub w przewodach wodociagowych wskutek działania bakterii nityfikujących. Mogą pojawiać się w wodach wskutek używania soli azotynowych jako inhibitorów korozji w niektórych procesach przemysłowych. W wodach naturalnych ilość azotynów jest minimalna, rzędu tysięcznych części grama w 1 m<sup>3</sup>. W wodach z terenów bagnistych i leśnych zawartość azotynów jest większa od 0,01+0,2 gNO<sub>2</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>. Zawartość azotynów w wodach do picia zwykle nie przekracza 0,1 gNO<sub>2</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>. Związki azotynowe w przewodzie pokarmowym mogą ulegać przemianom prowadzącym do powstania związków N-nitrozowych, podejrzanych o działanie rakotwórcze [3].

**Chromiany (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).** Chrom i jego związki dostają się do wód wraz ze ściekami miejskimi, ze ściekami przemysłowymi pochodzącymi głównie z galvanizerni, garbarni, z zakładów przemysłu lotniczego, chemicznego, samochodowego itp. Chrom w ściekach może występować w postaci jonu sześciowartościowego. Szczególnie toksyczne są jony chromu sześciowartościowego [1]. Działają one toksycznie na różne organizmy oraz hamująco na procesy biochemicznego oczyszczania ścieków [1]. Chrom w ściekach miejskich może występować od części grama do kilku gramów w m<sup>3</sup>, natomiast niektóre ścieki przemysłowe zawierają znacznie większe ilości tego pierwiastka, wynoszące od setek do tysięcy gCr/m<sup>3</sup>.

**Cyjanki (CN<sup>-</sup>).** Cyjanki występują w wodach naturalnych bardzo rzadko, jedynie w przypadku zanieczyszczenia tych wód ściekami z galvanizerni, gazowni, zakładów obróbki metali itp. Cyjanki charakteryzują się tak bardzo wysoką toksycznością, że w zasadzie ścieki zawierające cyjanki nie powinny być odprowadzone do wód powierzchniowych [1]. Cyjanki obecne w wodach powierzchniowych uniemożliwiają wykorzystanie tych wód do celów gospodarczych i wskutek działania toksycznego obniżają zdolność samooczyszczania rzek. Cyjanki w wodzie występują w postaci różnych związków, które można podzielić na dwie grupy: cyjanki proste, tzw. cyjanki wolne (HCN i jego sole) i cyjanki kompleksowe (złożone) o wzorze ogólnym Me(CN)<sub>x</sub>, w którym Me oznacza metal ciężki, a x – liczbę grup CN w związku. Cyjanki kompleksowe stanowią potencjalne źródło związków toksycznych, ponieważ po wprowadzeniu do odbiornika ulegają

stopniowej przemianie na cyjanki proste. Zgodnie z zaleceniami WHO maksymalna dopuszczalna zawartość cyjanków w wodzie do picia wynosi  $0,05 \text{ gCN}^-/\text{m}^3$ . Polskie Normy [2] zakładają, że zawartość cyjanków prostych w wodach powierzchniowych klasy I nie może przekroczyć  $0,01 \text{ gCN}^-/\text{m}^3$ , klasy II –  $0,02 \text{ gCN}^-/\text{m}^3$ , zaś klasy III –  $0,05 \text{ gCN}^-/\text{m}^3$ .

**Fosforany ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).** Związki fosforu w przyrodzie ulegają podobnym przemianom jak związki azotu, przy czym przechodzą one w fosforany, ostatnie stadium mineralizacji. Fosfor w wodach naturalnych może pochodzić z rozkładu związków organicznych, roślinnych lub zwierzęcych, z pól nawożonych nawozami fosforanowymi oraz z zanieczyszczeń ściekami przemysłowymi. W wodach powierzchniowych intensywnie przebiega przemiana fosforanowa, w których mikroorganizmy asymilują fosforany, a następnie obumierając opadają na dno, gdzie następuje mineralizacja. Dlatego w wodach powierzchniowych obserwuje się okresowość występowania fosforanów jesienią, zimą i wiosną, a zanik latem. Ilość fosforanów w czystych wodach powierzchniowych jest nieznaczna. Wody pochodzące z terenów bogatych w związki humusowe mogą zawierać do  $0,25 \text{ gPO}_4^{3-}/\text{m}^3$ . Fosforany w płytkich wodach podziemnych pochodzą najczęściej z zanieczyszczeń wydaliniami lub nawożonej gleby, a ich zawartość wynosi od  $0,01$  do  $0,2 \text{ gPO}_4^{3-}/\text{m}^3$ . W głębokich wodach podziemnych fosforany występują wyjątkowo rzadko. Znaczenie związków fosforu przy ocenie wody do picia jest podobne jak związków azotu i zazwyczaj składniki te występują równolegle. Oznaczenie fosforu w wodach powierzchniowych ma duże znaczenie, gdyż fosforany stanowią jeden z podstawowych czynników biogennych, powodujących eutrofizację naturalnych zbiorników wodnych. Obecność fosforanów w wodzie wodociągowej lub w wodzie przechowywanej przez pewien czas sprzyja rozwojowi mikroorganizmów i z tych względów fosforany nie są pożądane. Fosforany w ilościach normalnie występujących w wodzie do picia nie są szkodliwe dla zdrowia, a ich dopuszczalna ilość w wodach regulują przepisy prawne [2]. Dopuszczalne stężenia fosforanów w wodach powierzchniowych mogą wynosić w Polsce: w klasie I do  $0,2 \text{ gPO}_4^{3-}/\text{m}^3$ , w klasie II do  $0,5 \text{ gPO}_4^{3-}/\text{m}^3$ , a w klasie III – do  $1,0 \text{ gPO}_4^{3-}/\text{m}^3$ .

**Rodanki ( $\text{SCN}^-$ ).** Rodanki występują na ogół w ściekach przemysłowych obok cyjanków. Mogą dostawać się wraz z tymi ściekami do kanalizacji miejskiej i wód powierzchniowych. Dopuszczalną zawartość rodanków w wodach powierzchniowych regulują przepisy prawne [2] na następującym poziomie: w wodach I klasy czystości  $0,02 \text{ gSCN}^-/\text{m}^3$  i poniżej, w klasie II – do  $0,5 \text{ gSCN}^-/\text{m}^3$  i w klasie III –  $1,0 \text{ gSCN}^-/\text{m}^3$ .

**Siarczany ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).** Siarczany występują powszechnie w wodach naturalnych w szerokim zakresie stężeń, od kilku do kilku tysięcy  $\text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$ . Siarczany przechodzą do wód powierzchniowych z gleby, z pokładów geologicznych, z wód kopalnianych, a także są odprowadzane wraz ze ściekami przemysłowymi. WHO zaleca, aby stężenie siarczanów w wodzie do picia nie przekraczało  $250 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$ . Wysokie stężenia siarczanów zmieniają smak wody i powodują kłopoty żołądkowe (przy stężeniu około  $1000 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$  mogą działać przeczyszczająco). Toksyczność siarczanów zależy od rodzaju kationu, np. ryby mogą przeżyć w obecności  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  w stężeniu  $10 \text{ kg}/\text{m}^3$ , a giną przy stężeniu  $\text{ZnSO}_4$  równym  $300 \text{ g}/\text{m}^3$ . Maksymalne dopuszczalne stężenia siarczanów w wodach powierzchniowych wynoszą: dla klasy I –  $150 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$ , klasy II –  $200 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$  i dla klasy III –  $250 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$  [2].

## Współczesne metody analizy anionów nieorganicznych w wodach i ściekach

### Chromatografia jonowa

Do oznaczania anionów wykorzystuje się szereg różnych metod. Są to najczęściej metody elektrochemiczne, spektrofotometryczne, adsorpcyjne, grawimetryczne itp. Ponieważ nie wszystkie te metody spełniają w pełni oczekiwania, dlatego obecnie poszukuje się metod prostych, o dużej czułości, dobrej selektywności w stosunku do oznaczanych jonów, szybkich, o szerokim zakresie stężeń oznaczanych jonów oraz nie wymagających dużych objętości próbek i dużej ilości odczynników [4]. Jedną z metod, która spełnia w znacznej mierze te warunki jest chromatografia jonowymienna.

Początek nowoczesnej chromatografii jonowymienną datuje się w roku 1975, kiedy to Small, Stevens i Bauman [5] opisali nowatorską chromatograficzną metodę jonowymienną do rozdzielania i konduktometrycznej detekcji anionów i kationów. Obecnie prowadzone w świecie badania [6,7] nad wykorzystaniem chromatografii jonowej umożliwiły osiągnięcie pozytywnych wyników w analizie następujących anionów:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , a także mrówczanowego, octanowego, propionowego, mono-, di- i tri-chloro-octanowego, glikolowego, askorbinowego, akrylowego, szczawianowego, maleinowego, fumarowego, bursztynianowego, takonowego, malonowego, benzoosowego, cytrynianowego i innych. Metodę chromatografii jonowej stosuje się do bezpośredniej analizy anionów i kationów zawartych w ściekach, w wodzie naturalnej, spożywczej i technologicznej [7].

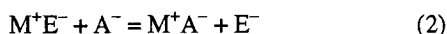
Chromatografia jonowymienna jest wysoko sprawna chromatografią cieczową, która wykorzystując kolumny wypełnione materiałami zdolnymi do wymiany jonowej (kationowymiennymi lub anionowymiennymi) oraz odpowiednie wodne fazy ruchome pozwala rozdzielać, identyfikować i ilościowo oznaczać mieszaniny kationów i anionów. Rozdział chromatograficzny można prowadzić przy użyciu następujących technik:

- chromatografia jonowymienna,
- chromatografia „par jonowych” przy użyciu kolumn z odwróconym układem faz typu RP-18, RP-8 itp.,
- chromatografia wykluczania jonów (*ion-exclusion chromatography*),
- mieszanych technik rozdzielania, takich jak chromatografia podziałowa z odwróconym układem faz, przy użyciu chelatujących faz stacjonarnych.

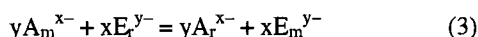
Najczęściej stosowaną techniką rozdzielania substancji jonowych jest obecnie chromatografia jonowymienna, gdzie proces chromatograficzny jest realizowany na wypełnieniach jonowymiennych, tzw. jonitach. Jonity stanowią ważną klasę materiałów stosowanych jako fazy stacjonarne w chromatografii cieczowej. Zastosowanie tych materiałów w chromatografii prowadzi do odwracalnej wymiany jonów pomiędzy fazą nieruchomą (fazą jonitu) a roztworem zewnętrznym (fazą ruchomą). Różnice istniejące w powinowactwie poszczególnych jonów do jonitu są podstawą rozdzielania chromatograficznego.

Wymieniacz jonowy w roztworze wodnym stanowi układ anionów, kationów i roztworu wodnego, w którym albo aniony albo kationy są chemicznie związane z nierozpuszczalną matrycą. Te chemicznie związane jony nazywane są jonami

związanymi, a jony o przeciwnym ładunku – przeciwjonami. Nierozpuszczalną matrycą może być nieorganiczna lub polimeryczno-organiczna żywica, będąca materiałem porowatym. Materiały te zawierają wodę z roztworu wodnego, razem z dostatecznym stężeniem przeciwjonów do całkowitego zobojętnienia jonitu. „Przeciwjony” mogą poruszać się względem matrycy albo dzięki dyfuzji, albo też pod wpływem oddziaływań pola elektrycznego i w procesie wymiany jonowej, są wymieniane przez jony o takim samym ładunku z zewnętrznego roztworu. Jonit jest określany jako anionit, gdy związany jon ma ładunek dodatni, a jako kationit, gdy jon związany ma ładunek ujemny. Proces wymiany jonowej można zilustrować biorąc pod uwagę anionit, dla którego przeciwjonem jest  $H^-$ . Taki jonit można przedstawić jako  $M^+E^-$ , gdzie  $M^+$  oznacza nierozpuszczalny materiał matrycy ze związanym dodatnim jonom. Gdy w roztworze znajduje się inny anion  $A^-$  wchodzący w kontakt z jonitem, wówczas ustala się równowaga pomiędzy dwoma ruchomymi jonami  $E^-$  i  $A^-$ :



Wymiana pomiędzy jonami jest stechiometryczna, a więc pojedynczy, jednowartościowy anion  $A^-$  zastępuje pojedynczy, jednowartościowy przeciwjon  $E^-$ . Równanie (2) można zatem uogólnić do y moli  $A^-$  wymienianych z x molami  $E^-$ , co daje:



gdzie m oznacza fazę ruchomą, a r – fazę stacjonarną.

Stała równowagi dla reakcji pokazanej w równaniu (3) nazywana jest współczynnikiem selektywności i jest definiowana jako:

$$K_{A,E} = (A_r^{x-})^y (E_m^{y-})^x / (A_m^{x-})^y (E_r^{y-})^x \quad (4)$$

gdzie symbole w nawiasach oznaczają aktywności danych jonów.

Ponieważ aktywności jonu w fazie jonitu nie można oznaczyć, więc  $K_{A,E}$  nie jest termodynamicznie definiowaną stałą równowagi, ale współczynnikiem definiowanym stosownie do praktycznych potrzeb, pod warunkiem, że współczynniki aktywności w przybliżeniu są równe jedności. Równanie (4) można uprościć do postaci:

$$K_{A,E} = [A_r^{x-}]^y [E_m^{y-}]^x / [A_m^{x-}]^y [E_r^{y-}]^x \quad (5)$$

gdzie symbole w klamrach oznaczają stężenia molalne lub molalne.

Współczynnik selektywności określa prawdopodobieństwo wymiany pomiędzy dwoma specyficznymi jonami. W powyższym przykładzie, jeśli  $K_{A,E}=1$ , matryca jonowymienna nie wykazuje selektywności dla anionu  $A^{x-}$  nad  $E^{y-}$ , to jest stężenia tych jonów w matrycy i w fazie roztworu są równe. Odwrotna sytuacja zachodzi dla wartości  $K_{A,E}<1$ , wtedy jon  $A^{x-}$  silniej adsorbuje się na powierzchni jonitu i wypiera z matrycy jony  $E^{y-}$ . Oczywiście, istnieje konkurencja dla wymiany jonowej pomiędzy różnymi jonami wchodzącymi w wymianę jonową z matrycą, co powoduje ich różny czas przebywania w fazie powierzchniowej, a w konsekwencji możliwość rozdziału na kolumnie jonowymiennej.

Innym parametrem używanym do opisu wymiany jonowej jest współczynnik podziału ( $D_A$ ), który jest definiowany jako stosunek stężenia danego jonu w fazie stacjonarnej i w fazie roztworu. Dla reakcji przedstawionej w równaniu (3) współ-

czynnik podziału dla rozpuszczalnego jonu  $A^{x-}$  jest definiowany następująco:

$$D_A = [A_r^{x-}] / [A_m^{x-}] \quad (6)$$

Współczynniki podziału są zależne od stężenia. Jeżeli jednak wymieniany jon znajduje się w eluencie w ilościach śladowych w obecności wysokiego stężenia konkurencyjnego jonu, wówczas współczynnik podziału pozostaje stały [7].

### Klasyczna i nowoczesna technika jonowa

Dawniej klasyczny rozdział jonowymienny wykonywano w otwartych kolumnach, w których matryca jonowymienna była luźno pakowana jako małe cząsteczki w szklanej kolumnie o średnicy 1+2 cm. Faza ruchoma – eluent – przepływała w takiej kolumnie powoli pod wpływem siły ciężkości. Próbkę zbierane były w postaci frakcji i poddawane analizie. Dla tradycyjnej metody charakterystyczne są niskie sprawności kolumny i długie czasy retencji rozdzielanych jonów.

W nowoczesnej chromatografii jonowymiennej rozdziału są wykonywane w kolumnach, najczęściej 7,5+20 cm długości, z wewnętrzną średnicą 3+5 mm i z obudową wykonaną ze stali, szkła lub polimeru. Wypełnienia tych kolumn stanowią materiały jonowymienne w postaci cząstek o jednakowej wielkości (5+10  $\mu$ m). Cząstki jonitu są dużo mniejsze niż te używane w klasycznych kolumnach otwartych. Z tego powodu eluent musi być pompowany przez kolumnę, ponieważ mała wielkość cząstek fazy stacjonarnej uniemożliwia przepływ pod wpływem siły ciężkości. Próbkę mieszaniny jest wprowadzana do eluentu przez wstrzyknięcie odpowiedniej porcji roztworu i jest przenoszona do kolumny, gdzie ma miejsce rozdział. Na koniec rozdzielone jony są wykrywane podczas przepływu przez detektor.

### Faza ruchoma w chromatografii jonowej

Fazę ruchomą używaną w chromatografii jonowymiennej stanowi wodny roztwór odpowiedniej soli lub mieszaniny soli z dodawaną czasami niewielką ilością organicznego modyfikatora. Mieszanina soli musi być buforem, a w razie potrzeby należy dodać do eluentu oddzielnego buforu. Głównym składnikiem eluentu jest konkurencyjny jon, którego zadaniem jest elucja składników próbki z kolumny w ciągu umiarkowanego czasu. Trzy główne właściwości eluentu mające wpływ na elucję rozpuszczonych jonów to:

- pH eluentu,
- rodzaj konkurencyjnego jonu,
- stężenie konkurencyjnego jonu.

Odczyn eluentu ma istotny wpływ na formę, w jakiej grupy funkcyjne istnieją w matrycy jonowymiennej, a także na postać zarówno eluentu jak i jonów próbki. Współczynnik selektywności pomiędzy konkurencyjnymi jonami a poszczególnymi jonami próbki określa stopień, w jakim ten konkurencyjny jon może przemieszczać rozpuszczony jon z fazy stacjonarnej. Ponieważ różne konkurencyjne jony będą miały różne współczynniki selektywności, zatem rodzaj konkurencyjnego jonu będzie głównym czynnikiem określającym, w jakim stopniu jon próbki będzie eluowany. Stężenie konkurencyjnego jonu wywiera największe oddziaływanie przez zmianę położenia punktu równowagi jonowymiennej, jak to opisano w równaniach (3)+(6). Większe stężenie konkurencyjnego jonu w eluencie powoduje zwiększenie szybkości elucji substancji rozpuszczonej z kolumny. Ponadto na elucję ma wpływ prędkość przepływu eluentu i temperatura.

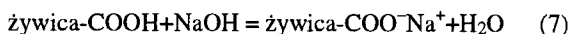
Większa prędkość przepływu powoduje obniżenie objętości elucji, ponieważ jony próbki mają mniejszą sposobność oddziaływania z jonami związanymi. Wpływ temperatury zależy od rodzaju użytego materiału jonowymiennego. Podniesienie temperatury przyspiesza szybkość dyfuzji wewnątrz matrycy jonowymiennej i dlatego prowadzi do wzmocnienia wzajemnego oddziaływania rozpuszczonych jonów z jonami związanymi. Sprawność chromatograficzna jest zatem zwykle lepsza w wyższej temperaturze.

Przed dozowaniem próbki kolumna musi być w równowadze z eluentem, tak aby wszystkie miejsca wymienne na wymienniaczu jonowym zawierały ten sam nowy przeciwjon. Tym nowym przeciwjonem jest jon konkurencyjny z eluentu. Jest to szczególnie ważne przy zmianie eluentu. Czas potrzebny do osiągnięcia przez kolumnę równowagi z nowym eluentem zależy od współczynnika selektywności w stosunku do poprzedniego konkurencyjnego jonu, a także od stężenia konkurencyjnego jonu w nowym eluencie [7].

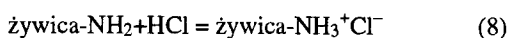
### Rodzaje wypełnień

W chromatografii jonowej są stosowane wypełnienia, które na powierzchni porowatych nośników mają grupy funkcyjne zdolne do wymiany jonów. Materiały takie można podzielić na trzy podstawowe grupy. Do pierwszej zalicza się materiały oparte na matrycy krzemionkowej, które mogą być pokryte polimerem zawierającym grupy jonowymienne lub sorbenty otrzymane przez syntetyczne przywiązanie do grup siloksanowych krzemionki rodników zawierających grupy funkcyjne, zdolne do wymiany jonowej. Drugą grupę stanowią syntetyczne żywice polimeryczne, które są zbudowane z monomerów zawierających grupy zdolne do wymiany jonowej lub polimery, do których grupy funkcyjne zostały wprowadzone poprzez dodatkową syntezę (sulfonowanie, nitrowanie, acylowanie itp.). Do trzeciej grupy należą materiały nieorganiczne, np. zhydroksylowane tlenki glinu, aluminosilikaty, heteropolikwasy lub nierozpuszczalne sole metali, które mają grupy funkcyjne zdolne do wchodzenia w reakcje jonowe.

Zarówno wymienniacze anionowe jak i kationowe, w zależności od rodzaju grupy funkcyjnej, można podzielić na tzw. silne i słabe. Silne kwaśne kationity zawierają z reguły grupy sulfonowe typu żywica-SO<sub>3</sub>H, a słabo kwaśne kationity – grupy karboksylowe typu żywica-COOH lub inne. W tego typu jonitach jon związany ma ładunek ujemny. Słabe wymienniacze jonowe wymagają odpowiednio wysokiego pH aby ulegały jonizacji. W przypadku kationitów z grupą karboksylową jako eluent często stosuje się roztwór NaOH.



Wymienniacze anionowe zawierają w swojej strukturze chemicznej grupy aminowe – R<sub>3</sub>N<sup>+</sup>R<sup>-</sup>. Silnie zasadowe anionity zawierają grupy funkcyjne utworzone z czwartorzędowych zasad amoniowych, natomiast niżej podstawione aminy tworzą słabo zasadowe anionity. Słabe anionity wymagają odpowiednio niskiego pH, aby miały możliwość przekształcenia atomu azotu w grupę funkcyjną. Dla pierwszorzędowej aminy w obecności eluentu – roztworu kwasu solnego – wygląda to następująco:



W podstawowych zastosowaniach chromatografii jonowej rozdzielają się prowadzone z reguły na wypełnieniach typu

silnie kwaśnych kationowymieniaczach, mających grupy sulfonowe i silnie zasadowych anionowymieniaczach, mających na swojej powierzchni czwartorzędowe zasady amoniowe. Takie silne kationowymienniacze i silne anionowymienniacze są często oznaczane symbolami SCX i SAX [7].

### Właściwości wymienniaczy jonowych

#### Pojemność jonowymienna

Pojemność jonowymienna jonitu zależy od liczby grup funkcyjnych przypadających na jednostkę masy żywicy. Najczęściej pojemność jonowymienną mierzy się w milirównoważnikach (ładunku) na gram suchej żywicy lub milirównoważnikach na mililitr mokrej żywicy. Pojemność jonowymienna żywicy odgrywa dużą rolę przy doborze stężenia konkurującego jonu w eluencie stosowanym z danym jonitem. Jonity o większej pojemności jonowymiennej wymagają użycia bardziej stężonego eluentu.

#### Pęcznienie

Jonowymienne żywice organiczne składają się z usieciowanych łańcuchów polimeru, zawierających na powierzchni jonowe grupy funkcyjne. Gdy taki materiał znajdzie się w kontakcie z wodą, następuje solwatacja najbardziej zewnętrznych grup funkcyjnych i przypadkowo ułożone łańcuchy polimeru rozwijają się, dopasowując do większych, zsolwatowanych jonów. Wewnętrzny roztwór jonów związanych i przeciwjonów staje się bardzo stężony, dlatego ruchome przeciwjony dążą do dyfuzji na zewnątrz jonitu do zewnętrznego roztworu wodnego. Jony związane nie mogą dyfundować, więc w celu zmniejszenia wewnętrznego stężenia jonowego w żywicy molekule zewnętrznej wody są wypychane do żywicy. Usieciowanie żywicy powoduje mechaniczną stabilność, która zapobiega rozpadowi żywicy, ale nie likwiduje pęcznienia, które jest rezultatem ciśnienia równowagowego, odpowiedniego do różnicy stężeń pomiędzy zewnętrznym i wewnętrznym roztworem jonowym. Ciśnienie pęcznienia może osiągać wartości nawet 300 atmosfer dla polimerycznej żywicy o wysokiej pojemności jonowymiennej [8]. Stopień pęcznienia żywicy zależy od roztworu, z którym jest ona w równowadze. Tak więc zmianom eluentu towarzyszą zmiany w poziomie pęcznienia żywicy, co ma wpływ na użycie danej żywicy jako fazy stacjonarnej. Żywice o usieciowaniu mniejszym niż 20%, w postaci miękkich żeli, w wodnym roztworze wykazują zmienną objętość ze zmianą eluentu i z tego powodu nie nadają się do użycia jako fazy stacjonarnej. Makroporowate żywice są bardziej sztywne, odpowiednio do ich wysokiego usieciowania, a ich odporność na pęcznienie powoduje, że są one bardziej odpowiednie do stosowania jako fazy stacjonarnej w kolumnach chromatograficznych.

#### Selektywność jonowymienna

Współczynniki selektywności, określone równaniem (4), opisują względne powinowactwo jonitu do różnych jonów. Z uwagi na to, iż często reakcja wymiany jonowej nie jest jedynym działającym mechanizmem retencji (np. rozpuszczone jony mogą być adsorbowane na powierzchni matrycy jonowymiennej) można tylko w przybliżeniu przewidzieć względne powinowactwa jonitów do różnych jonów. Współczynniki selektywności dla kationów rozdzielanych na silnie kwaśnej żywicy kationowymiennej można uszeregować w następującym porządku [7,9]:

$\text{Pu}^{4+} >>$   
 $\text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{Sc}^{3+} > \text{Al}^{3+} >>$   
 $\text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{UO}_2^{2+} >>$   
 $\text{TI}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+$

Współczynnik selektywności anionów rozdzielanych na zasadowym wymienniczu anionowym można przedstawić w następującym porządku:

cytrynian > salicynian >  $\text{ClO}_4^-$  >  $\text{SCN}^-$  >  $\text{J}^-$  >  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  >  $\text{WO}_4^{2-}$  >  $\text{MoO}_4^{2-}$  >  
 >  $\text{CrO}_4^{2-}$  >  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  >  $\text{SO}_4^{2-}$  >  $\text{SO}_3^{2-}$  >  $\text{HPO}_4^{2-}$  >  $\text{NO}_3^-$  >  $\text{Br}^-$  >  $\text{NO}_2^-$  >  
 >  $\text{CN}^-$  >  $\text{Cl}^-$  >  $\text{HCO}_3^-$  >  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  >  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  >  $\text{JO}_3^-$  >  $\text{HCOO}^-$  >  $\text{BrO}_3^-$  >  
 >  $\text{ClO}_3^-$  >  $\text{F}^-$  >  $\text{OH}^-$

Przy przewidywaniu kolejności uszeregowania jonów należy wziąć pod uwagę następujące parametry:

- ładunek rozpuszczonego jonu,
- solwatacyjną wielkość rozpuszczonego jonu,
- stopień usieciowania żywicy jonowymiennej,
- polarność rozpuszczonego jonu,
- pojemność jonowymienną jonitu,
- rodzaj grupy funkcyjnej jonitu,
- stopień, w jakim rozpuszczony jon oddziałuje z matrycą jonowymienną.

Wzrost ładunku rozpuszczonego jonu powoduje zwiększenie powinowactwa tego jonu w stosunku do wymiennicza jonowego poprzez wzrost oddziaływań kulombowskich. Tendencja ta, znana pod nazwą elektroselektywności, zachodzi głównie w przypadku mocno rozcieńczonego roztworu zewnętrznego, będącego w kontakcie z jonitem. Wielkość współczynnika selektywności wzrasta wraz ze wzrostem stopnia polaryzowalności rozpuszczonego jonu. Tak więc sulfonowe jony związane wykazują większe powinowactwo do bardziej polarnych jonów  $\text{Ag}^+$  i  $\text{TI}^+$ , niż do jonów metali alkalicznych. Podobnie jon  $\text{J}^-$  jest zatrzymywany na anionicie silniej niż  $\text{Br}^-$  lub  $\text{Cl}^-$ . Jednak polaryzowalność nie wyjaśnia, dlaczego jon  $\text{ClO}_4^-$  ma większe powinowactwo do anionitu niż  $\text{J}^-$ . Silna retencja takich anionów jak  $\text{ClO}_4^-$ , które mają duży promień jonowy, mały ładunek i są słabo zasadowe, może być wyjaśniona wzajemnym oddziaływaniem tych jonów z wodną strukturą na powierzchni żywicy. Duże, polarne jony z rozmytym ładunkiem niechętnie tworzą dobrze uporządkowaną warstwę cząsteczek wody na swojej powierzchni i dlatego dążą do rozrywania otaczającej je wodnej struktury. Prowadzi to do wzrostu wolnej energii, która jest siłą napędową dla tych jonów do tworzenia par jonowych ze związanymi jonami, a to powoduje zmniejszenie zarówno niszczenia wodnej struktury jak i wolnej energii [7].

## Sposoby detekcji w chromatografii jonowej

Detektory w chromatografii jonowej stosuje się do ciągłej kontroli stężenia badanych substancji w fazie ruchomej, w momencie opuszczania kolumny. Każda z technik chromatografii jonowymiennej może wykorzystywać:

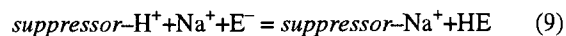
- detekcję konduktometryczną (przewodnictwo jonowe),
- detekcję elektrochemiczną (amperometrię lub kulometrię),
- detekcję potencjometryczną (detektory polarograficzne i in.),
- detekcję spektroskopową (UV, IR, fluorometrię),
- detekcję jonów po poddaniu ich reakcji z odpowiednim odczynnikiem po rozdzieleniu na kolumnie chromatograficznej (*post-column reaction detection*).

Każdy z tych sposobów detekcji ma pewne ograniczenia. Najczęściej stosowana metoda spektrofotometryczna możliwa jest do wykorzystania tylko wówczas, gdy cząsteczki badanych substancji wykazują absorpcję w zakresie widzialnym lub w nadfiolecie. Detekcja UV w chromatografii jonowej jest stosowana przy długościach fal około 200–280 nm [7,10]. Niedostatek grup chromoforowych niweluje się nieraz przez wprowadzenie do badanego roztworu substancji tworzących kompleksy barwne (*post-column reaction detection*).

Innym sposobem detekcji anionów nie absorbujących promieniowania UV jest stosowanie tzw. odwróconej detekcji spektrofotometrycznej UV. Technika ta polega na dodaniu do fazy ruchomej składnika, który wykazuje adsorpcję promieniowania UV w zakresie 200–300 nm, co powoduje, że detektor UV-vis wykazuje pewne stałe tło na linii rejestratora. Jeżeli z kolumny chromatograficznej eluuje jakiś anion (nie wykazujący w tym zakresie adsorpcji promieniowania), to rejestrowane jest to przez detektor jako negatywny (odwrócony) pik (obniżenie adsorpcji promieniowania UV).

Konduktometrię można stosować jedynie do wykrywania związków zdysocjowanych, które w typowej chromatografii jonowej stanowią większość przypadków analitycznych. Ze względu na wskazywanie sumarycznego odczytu detekcja ta może być wykorzystywana tylko przy eluentach o bardzo małej przewodności. Zastosowanie środka wymywającego w postaci silnego elektrolitu powoduje nieczytelność chromatogramu wskutek dominacji tła eluentu. Dlatego często przed pomiarem konduktometrycznym zastosowano dodatkowy proces jonowymienny w celu usunięcia składników eluentu, bez naruszania badanych składników wycieku (*suppressed chromatography*) [7,11–14]. *Suppressor* jest to urządzenie umieszczone pomiędzy kolumną chromatograficzną a detektorem konduktometrycznym, które zmniejsza tło przewodnictwa eluentu, co zwiększa wykrywalność oznaczanych jonów. Działanie suppressora opiera się na jednej z następujących reakcji:

♦ Wymiana kationu eluentu na jon wodorowy. Sposób ten polega na wymianie kationu eluentu na jon wodoru według reakcji (dla eluentu zawierającego sól sodową słabego kwasu typu HE):

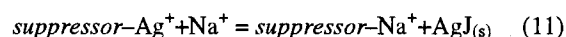


Tło przewodnictwa eluentu jest zatem zmniejszane, ponieważ silnie przewodzące jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{E}^-$  są zastępowane przez słabiej przewodzący kwas HE. Inne rozpuszczone jony  $\text{R}^-$  (np.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ulegają następującej reakcji:



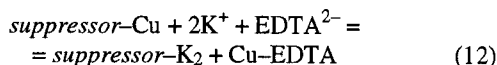
W tym przypadku reakcja taka prowadzi do wzrostu przewodnictwa roztworu, w wyniku zmiany jonu  $\text{Na}^+$  na wysoko przewodzący jon  $\text{H}^+$ .

♦ Całkowite usunięcie składników eluentu. W niektórych przypadkach możliwe jest usunięcie z eluentu zarówno anionów jak i kationów. Przykładowo, w przypadku roztworu zawierającego roztwór  $\text{NaJ}$  może nastąpić wymiana jonów  $\text{Na}^+$  jonami  $\text{Ag}^+$ , jeżeli użyto *suppressora* w postaci jonów  $\text{Ag}^+$ :





♦ Reakcje kompleksowania. Przewodnictwo eluentu można zmieniać przy pomocy odpowiedniej reakcji kompleksowania, w wyniku której składniki eluentu tracą swoje zdolności przewodnictwa. Przykładowo, dla eluentu typu  $-(K_2-EDTA)$ , po przejściu przez *suppressor* w postaci jonów  $Cu^{2+}$ , następuje zamiana tego eluentu w obojętny kompleks  $Cu-EDTA$ , według następującej reakcji:



♦ Inne reakcje chemiczne. Każda reakcja chemiczna, w której składniki eluentu są zamieniane w mniej przewodzące związki, może być użyta jako podstawa działania *suppresora*, np. reakcja dekarboksylacji i inne.

Każdy z powyższych mechanizmów działania *suppresora* jest skuteczny tylko w przypadkach, gdy stosowany eluent ulega specyficznej reakcji, pozwalając usunąć lub związać substancje jonowe, odpowiedzialne za przewodnictwo elektrolityczne. Zatem każdy z tych mechanizmów narzuca ograniczenia co do rodzaju eluentu, który może być użyty w *suppress* chromatografii jonowymiennej [7].

Oprócz technik chromatograficznych, rozdziály substancji jonowych można prowadzić metodami elektroforezy kapilarniej, które to techniki zaczynają się lawinowo rozwijać się w ostatnim okresie.

### Zastosowanie chromatografii jonowej do analizy jonów $PO_4^{3-}$ w obecności dużych ilości jonów interferujących

Wykonano i opisano [7,12–16] badania mające na celu określenie zawartości jonów fosforanowych zarówno w czystych wodach naturalnych, zanieczyszczonych solami oraz w osadach. Jedną z metod, którą stosowano była chromatografia jonowa z bezpośrednią detekcją konduktometryczną lub odwrócona detekcja fotometryczna. Dobór metody detekcji uwarunkowany jest rodzajem eluentu. Najlepsze wyniki otrzymano stosując jako eluenty boran–glukonian lub wodoroftalan, natomiast przy detekcji fotometrycznej najlepsze limity detekcji (1 ng fosforanów) uzyskiwano stosując zamiennie wodoroftalan lub naftalenodisulfonian jako eluenty [17]. Szczególnie poważnym problemem przy oznaczaniu jonów fosforanowych za pomocą chromatografii jonowej jest obecność w próbkach nadmiernych ilości różnych rodzajów jonów, ponieważ eluowane dają bardzo duże piki, które skutecznie przykrywają analizowane jony i mogą powodować zmianę czasu retencji i zmniejszenie sprawności kolumny chromatograficznej. Oprócz tego, wysokie stężenia związków interferujących negatywnie wpływają na przeciążenie kolumny i skrócenie czasu jej życia [17].

Aby pokonać te przeciwności należy przed analizą obniżyć ilość jonów interferujących używając odpowiednio wypełnionych żywicą jonowymienną kolumn wstępnych. Metoda ta znalazła zastosowanie przy eliminacji dużych ilości jonów chlorkowych i siarczanowych w różnych rodzajach próbek [7]. Usuwanie jonów  $Cl^-$  odbywa się przy użyciu żywicy kationowymiennej w formie  $Ag^+$  [18], natomiast jony  $SO_4^{2-}$  usuwa się za pomocą żywicy w formie  $Ba^{2+}$  (nasyconej 1 M roztworem  $BaCl_2$  lub octanem baru). Z badań [17] wynika, że najbardziej selektywnym eluentem przy oznaczaniu jonów fosforanowych jest 1 mM roztwór wodoroftalanu potasu przy  $pH=5,5$ . Alternatywnymi eluentami do oznaczania anionów

z pośrednią detekcją fotometryczną są naftalenosulfoniany. Limity detekcji uzyskane z 1,5-naftalenosulfonianem były generalnie niższe niż przy użyciu innych jonów [7,14,16].

Przy oznaczaniu jonów  $PO_4^{3-}$  czułą metodą detekcji jest odwrócona detekcja fotometryczna UV przy ftalanie lub 1,5-naftalenosulfonianie jako eluencie. Natomiast detekcja konduktometryczna może być bardziej odpowiednią metodą przy elucji jonów  $H_2PO_4^-$  z krótkim czasem retencji, ftalanem jako eluentem lub z wyższym współczynnikiem absorpcji i niższą zerową linią szumu oraz 1,5-naftalenosulfonianem jako eluentem. Tą metodykę badań można również stosować do oznaczania jonów  $PO_4^{3-}$  i  $NO_3^-$  w mocno zasolonych próbkach osadów z kanałów solankowych na obszarach występowania kalcytu i gipsu. Dla próbki przy niskim poziomie jonów  $SO_4^{2-}$  możliwe było bezpośrednie oznaczenie jonów azotanowych i fosforanowych. Przy wysokim stężeniu jonów  $SO_4^{2-}$  stosowano detekcję konduktometryczną i pośrednio fotometryczną, jednak bez wcześniejszego obniżenia stężenia jonów  $SO_4^{2-}$  wykrycie jonów  $PO_4^{3-}$  i  $NO_3^-$  było niemożliwe.

Z przedstawionych rozważań wynika, że użycie anionowymiennych żywic do eliminacji ważniejszych anionów interferujących oraz oznaczenia za pomocą chromatografii jonowej są metodami dokładnymi i czułymi przy oznaczaniu anionów w zasolonych próbkach i mogą mieć przewagę nad konwencjonalnymi metodami kolorymetrycznymi [17].

### Adsorpcyjne metody zateżenia śladowych ilości jonów fosforanowych na dwutlenku cyrkonu

Ostatnio bardzo skuteczną metodą zateżenia jonów fosforanowych, znajdujących się w ściekach lub wodach, okazała się adsorpcja na dwutlenku cyrkonu [19]. Dwutlenek cyrkonu jako adsorbent był specjalnie otrzymywany poprzez hydrolizę tleno-dichlorku cyrkonu  $Zr(IV)OCl_2$  w roztworze wodorotlenku amonu, następnie filtrowany i ogrzewany w temperaturze 800 °C przez trzy godziny. Adsorpcja i desorpcja jonów fosforanowych na tym adsorbencie zależy tylko od pH roztworu. Właśnie taką próbkę o  $pH=3,0+9,5$  przepuszczano przez formowane złożo  $ZrO_2$  na papierowej membranie filtracyjnej. Zaadsorbowane jony  $PO_4^{3-}$  odzyskiwano poprzez elucję 1 M roztworem  $NaOH$ . Powyższy sposób jest z powodzeniem stosowany do oznaczania jonów  $PO_4^{3-}$  w wodach morskich i rzecznych i być może znajdzie zastosowanie do zateżenia innych jonów.

### Oznaczanie siarczanów w ściekach przemysłowych

Ścieki przemysłowe często zawierają znaczne ilości siarczanów. Jest możliwe usunięcie  $SO_4^{2-}$  poprzez traktowanie ścieków bakteriami beztlenowymi. Tę metodę wykorzystywano w ściekach pochodzących z produkcji skrobi ziemniaczanej w Niemczech [20]. Oznaczanie  $SO_4^{2-}$  metodami klasycznymi i kolorymetrycznymi (grawimetrycznymi, turbidymetrycznymi) jest niewygodne i czasochłonne [21]. Firma Dionex Corp. zaproponowała oznaczenie jonów  $SO_4^{2-}$  metodą chromatografii jonowej na kolumnach wypełnionych krzemionką. Jednak tę technikę wykorzystywano głównie do analiz siarczanów w wodach powierzchniowych, deszczowych, gruntowych, kąpieliskowych i wodach słonych [22–25].

W celu wykrycia i oznaczenia jonów  $SO_4^{2-}$  w odtlenionych ściekach przemysłowych, pochodzących z produkcji skrobi

ziemniaczanej przy dużej wartości ChZT, stosuje się układ detekcji SPR (*solid-phase reaction*) łączony z wymianą jonową jako metoda rozdziału. System detekcji SPR jest prosty, tani i wykazuje dobrą powtarzalność przy oznaczaniu siarczanów metodą chromatografii cieczowej [18]. Postkolumnowa reakcja detekcji opiera się na reakcji jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  z  $\text{BaCl}_2$  i 2,5-dichloro-3,6-dihydroksy-1,4-benzochinonem baru. Dodawano nierozpuszczalny  $\text{BaC}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$  do roztworu zawierającego jony  $\text{SO}_4^{2-}$ . Rozpuszczalność  $\text{BaSO}_4$  jest mniejsza niż rozpuszczalność  $\text{BaC}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$ , stąd też siarczany obecne w roztworze wytrącają się w postaci osadu  $\text{BaSO}_4$  oraz uwalniana jest równoważna ilość intensywnie zabarwionych jonów  $\text{HC}_6\text{Cl}_2\text{O}_4^-$  (kwasu 2,5-dichloro-3,6-dihydroksy-1,4-benzochinonowego). Takiemu oznaczeniu siarczanów przeszkadza wiele kationów i anionów, powodując zawyżanie zawartości jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ . Interferencje te eliminowano stosując wcześniejsze rozdzielanie za pomocą wymiany jonowej, a następnie oznaczano przez wyżej wymienioną zależność kolorymetryczną od stężenia jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ . Przemianę siarczanów w jony kwasu 2,5-dichloro-3,6-dihydroksy-1,4-benzochinonowego przeprowadzano w układzie SPR zawierającym stały  $\text{BaC}_6\text{Cl}_2\text{O}_4^-$ , a reakcja trwała około 10 minut [20]. Jednak, aby możliwe było użycie układu SPR, konieczne jest odpowiednie przygotowanie próbki ścieków. Po ich pobraniu do szczelnych butelek dodano roztworu konserwującego składającego się z formaldehydu, azotanu cynku i chlorku wapnia w odpowiednim stosunku. Część z tej próbki ogrzewano w gorącej wodzie przez 15 min. Powstałe koagulatory białka usuwano za pomocą wirowania. Roztwór po odwirowaniu zakwaszono stężonym kwasem mrówkowym do  $\text{pH}=7$ . Następnie roztwór przepuszczano przez kolumnę ekstrakcyjną z aktywnymi czwartorzędowymi aminami. Siarczany wymywano mieszaniną etanol/wodny roztwór azotanu potasu w stosunku 1:4, a następnie mieszaniną etanol/woda w stosunku 1:4. Potem eluat wstrzyknięto do układu chromatografii cieczowej [20]. Większość przeszkadzających związków przy oznaczaniu siarczanów to fosforany, szczawiany, siarczyny i siarczki. Jony  $\text{SO}_3^{2-}$  i  $\text{S}^{2-}$  silniej interferują przy oznaczaniu siarczanów ponieważ łatwo utleniają się do jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ . Utlenianie może nastąpić podczas pobierania próbki, jak również podczas rozdzielania chromatograficznego na kolumnie. Dlatego interferujące jony  $\text{SO}_3^{2-}$  eliminuje się przez markowanie z formaldehydem, a jony  $\text{S}^{2-}$  wytrąca się w postaci  $\text{ZnS}$ , wówczas przestają być wrażliwe na utlenianie [24]. Przeprowadzono szereg oznaczeń w układzie SPR dla różnych standardowych roztworów i stwierdzono, że powtarzalność wyników jest dobra [20]. Układ SPR daje zadowalające wyniki przy oznaczaniu  $\text{SO}_4^{2-}$  w ściekach przemysłowych o dużej wartości ChZT.

### Oznaczanie jonów nieorganicznych w wodach mineralnych metodą chromatografii jonowej

Lecznicze wody mineralne zawierają duże ilości jonów i związków chemicznych. Składniki mineralne i mikroelementy zależą od charakteru geologicznego danego terenu wodonośnego [25]. Technika chromatografii jonowej oznaczono m.in. nieorganiczne aniony i organiczne kwasy w różnego rodzaju wodach, wybrane jony w produktach spożywczych [26], w ściekach przemysłowych [27], a Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (US EPA) już w 1976 r. zaleciła stosowanie chromatografii jonowej do oceny stanu środowiska [28]. Z przeprowadzonych badań wód mi-

neralnych i stołowych obecnych na polskim rynku [25] wynika, że producenci wód mineralnych nie zawsze rzetelnie podają ich skład. Ilość anionów podawana na etykiecie jest zaniżona, a kationów zawyżona. Niektóre podawane przez producentów dane są niepełne lub wątpliwe. Np. woda lecznicza „Jan” jest silnie hipoosmotyczną wodą szczawiano-sodowo-jodkową z zawartością chlorków, a woda „Zuber I”, będąca też wodą szczawiano-sodowo-jodkową z zawartością chlorków jest – jak wynika z etykiety – silnie hiperosmotyczna [25].

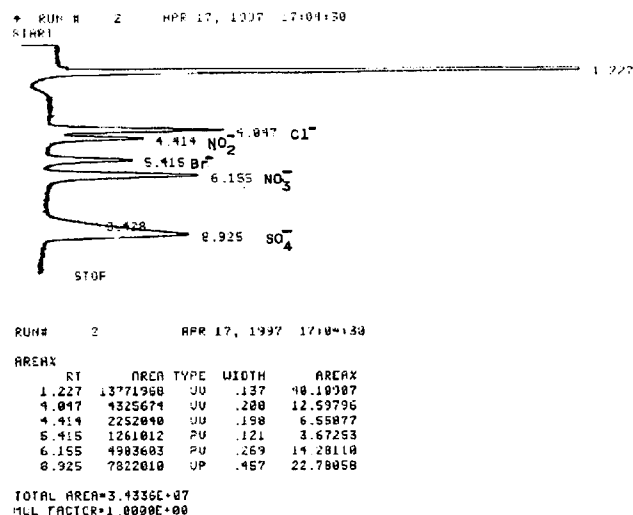
W przypadku niektórych wód zawartości anionów zostały wyraźnie przekroczone (pomijając wody lecznicze). Poza wodą „Żywiec-Zdrój” nikt z producentów nie podaje zawartości azotanów – jonów potencjalnie niebezpiecznych dla organizmu.

### Analiza anionów nieorganicznych w wodzie wodociągowej

Chromatografia jonowymienna może służyć jako bardzo prosta metoda analizy anionów nieorganicznych, np. w wodzie wodociągowej, czy też w wodach nie zawierających nadmiernych ilości substancji organicznych, związków kompleksowych, osadów i zawiesin. Ograniczenia powyższe nie eliminują chromatografii jonowymienną jako metody analitycznej takich wód, jednakże próbki takie muszą być przed analizą poddane pewnym procedurom, pozwalającym usunąć lub zminimalizować ilość tych zanieczyszczeń w próbce.

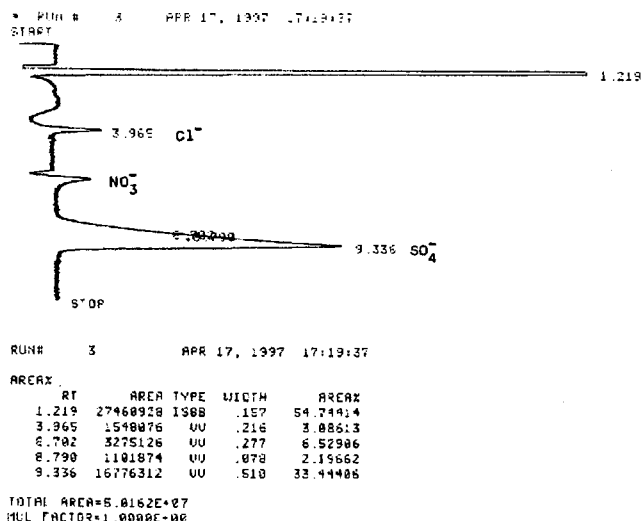
W Zakładzie Fizyki Chemicznej UMCS prowadzone są od szeregu lat badania nad opracowaniem prostej i szybkiej metody analizy anionów nieorganicznych w wodzie i innych próbkach, z wykorzystaniem m.in. chromatografii jonowymienną. Na rysunku 1 przedstawiono przykładowy chromatogram mieszaniny wzorcowej anionów ( $100 \text{ g/m}^3$  każdego ze składników).

W tych samych warunkach wykonano bezpośrednią analizę próbki wody z sieci wodociągowej Lublina, w której stwierdzono następującą obecność anionów: chlorki  $42,7 \text{ gCl}^-/\text{m}^3$ , azotany  $26,8 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ , siarczany  $186,2 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$  (rys.2). Obecność innych anionów nie jest wykrywana na poziomie powyżej  $1 \text{ g/m}^3$ .



Rys. 1. Chromatogram mieszaniny wzorcowej anionów nieorganicznych (kolumna IonSpher A,  $100 \times 3 \text{ mm}$ , faza ruchoma  $10 \text{ mM}$  kwaśny ftalan potasu +  $1 \text{ mM}$  azotanu amonu ( $\text{pH}=4,1$ ), przepływ  $0,4 \text{ cm}^3/\text{min}$ ; detektor UV (odwrócona detekcja)  $299 \text{ nm}$ ; kolejność elucji jak na chromatogramie)





Fys. 2. Chromatogram wody wodociągowej z Lublina (warunki analizy jak na rys.1)

Niniejszy artykuł zawiera fragmenty wyników badań z pracy nr 3 TO9A 03611, finansowanej przez Komitet Badań Naukowych.

## LITERATURA

1. W. HERMANOWICZ, W. DOŻAŃSKA i inni: Fizyczno-chemiczne metody badania wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1976.
2. Dz. U. nr 41 z 15-12-1975.
3. Medycyna naturalna. Praca zbiorowa, PZWL, Warszawa 1990.
4. R. SZWABE, T. DARIMONT, T. MOHLMAN. Int. J. Environ. Anal. Chem., 1983, 14.
5. H. SMALL, S. T. STEVENS, W. C. BAUMAN. Anal. Chem., 1975, 47.
6. R. BOGOCZEK, G. MIERMUS. Przem. Chem., 1980, 59/3.

7. P. R. HADDAD, P. E. JACKSON. Journal of Chromatography, Library Volume, 46, Ion Chromatography, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 1990.
8. O. SAMUELSON: Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Wiley, New York 1953.
9. D. G. PETERS, J. M. HAYES: Chemical Separations and Measurements. Saunders, Philadelphia 1974.
10. R. A. COCHRANE, D. E. HILLMAN: Materials Quality Assurance Directorate. Royal Arsenal East, London SE 18 6TD, Received February 10th, 1982.
11. H. SMALL, J. SOLC: Ion Chromatography: Principles and Applications, International Conference on The Theory and Practice of Ion Exchange, Cambridge 1976.
12. A. BERTHILLIER: Chromatografia i jej zastosowanie. PWN, Warszawa 1975.
13. J. KIRKLAND: Współczesna chromatografia cieczowa. PWN, Warszawa 1976.
14. R. BOGOCZEK, J. SUROWIEC. Przem. Chem., 1978.
15. S. MOTONIZU, M. OSHIMA, T. HIRONAKA. Analyst, 1991, 116.
16. S. A. MAKI, N. D. DANIELSON. Chromatographia, 1992, 33.
17. M. T. GALCERON, M. DIEZ, L. PANIAQUA. J. Chromatography, 1993, A 657.
18. M. T. GALCERON, M. DIEZ. An. Quim., 1991, 606.
19. Y. NAKAJIMA, I. YOSHIDA. Bunseki Kagaku, 1994, 43, Iss. 12.
20. K. BRUNT. Analyt. Chem., 1985, Vol. 57, No. 7.
21. E. WILLIAMS: Handbook of Anion Determinations. London 1979.
22. F. A. BUYTENHUYS. J. Chromatogr., 1981, 218.
23. A. E. BUCHHOLZ, C. I. VERPLOUGH, L. SCHMIDT. J. Chromatogr. Sci., 1982, 20.
24. R. POMEROY. Anal. Chem., 1954, 26.
25. R. MICHALSKI. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1995, nr 9.
26. D. MURARSKI. Chromatogr., 1990, 546.
27. G. RESCH, E. GRUNSCHLAEGER. Vom Wasser, 1984, 62.
28. J. D. MULIK, E. SAWICKI. Environ. Sci. Tech., 1979, 13/7.

## Determination of Inorganic Anions in Water by Ion-Exchange Chromatography

Ion-exchange chromatography (IC) was first introduced in 1975 and has gained in popularity ever since. The method is simple, reliable and inexpensive, providing simultaneous separation and determination of inorganic (and, in some instances, also organic) ions. The development of IC has been accompanied by a blurring of the original definition, so that it now includes a very wide range of separation and detection methods. Many of these bear little resemblance to the initial concept of ion-exchange separation coupled with conductivity detection. The

separation methods which apply to IC include ion-exchange chromatography, ion-interaction chromatography, ion-exclusion chromatography, as well as some further, miscellaneous techniques. Appropriate detection methods comprise conductivity, amperometry, coulometry, polarography, potentiometry, spectrophotometry, refractive index measurements, luminescence and post-column reaction. The paper presents some interesting uses where IC is applicable; e.g. determination of anions in natural water, drinking water or wastewater.