

ZASTOSOWANIA
CHROMATOGRAFII JONOWEJ
W ANALIZIE ŚLADOWEJ
NIEORGANICZNYCH JONÓW
PROBLEMY I WYZWANIA

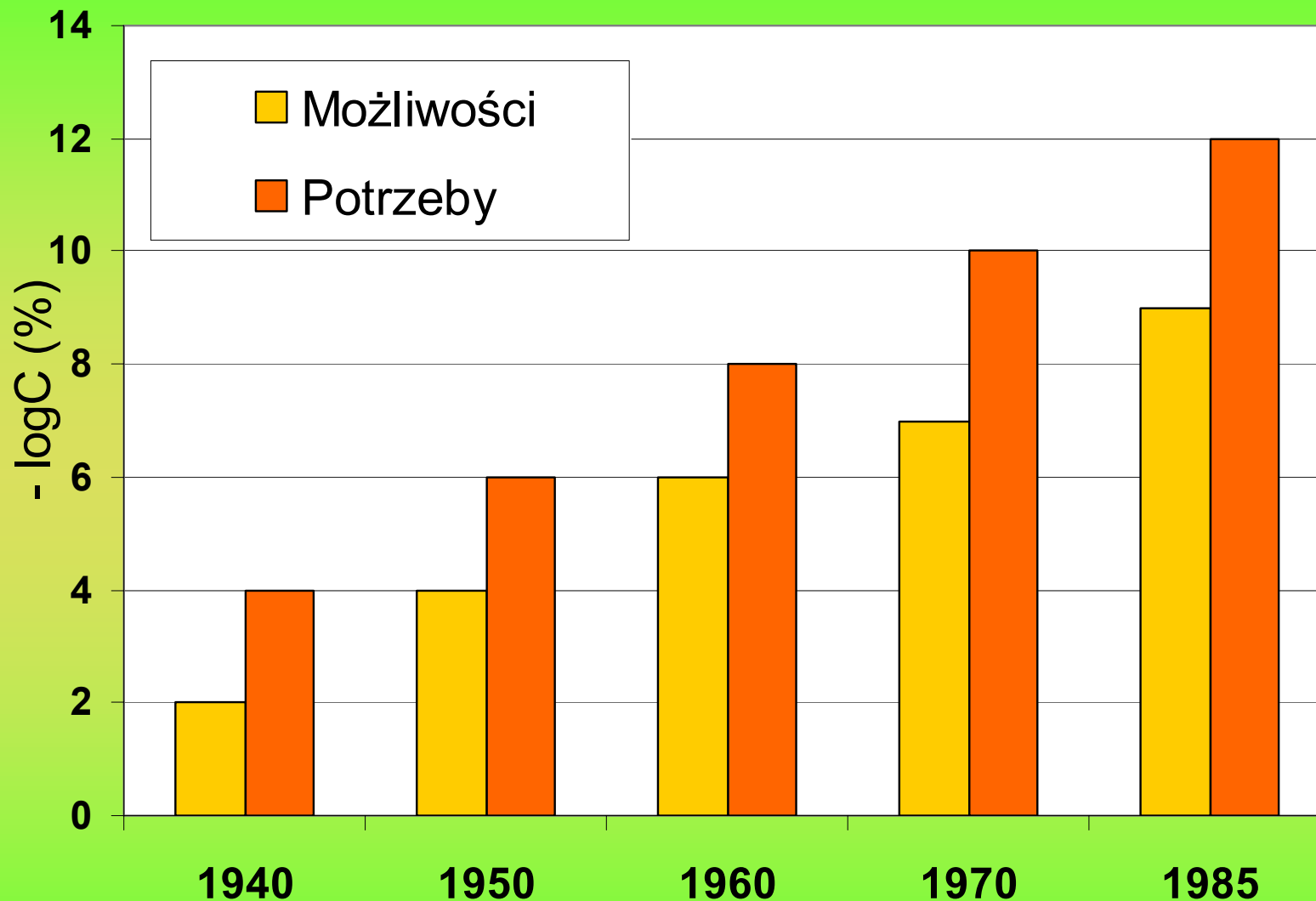
Rajmund Michalski, IPIŚ PAN Zabrze

WIKIPEDIA

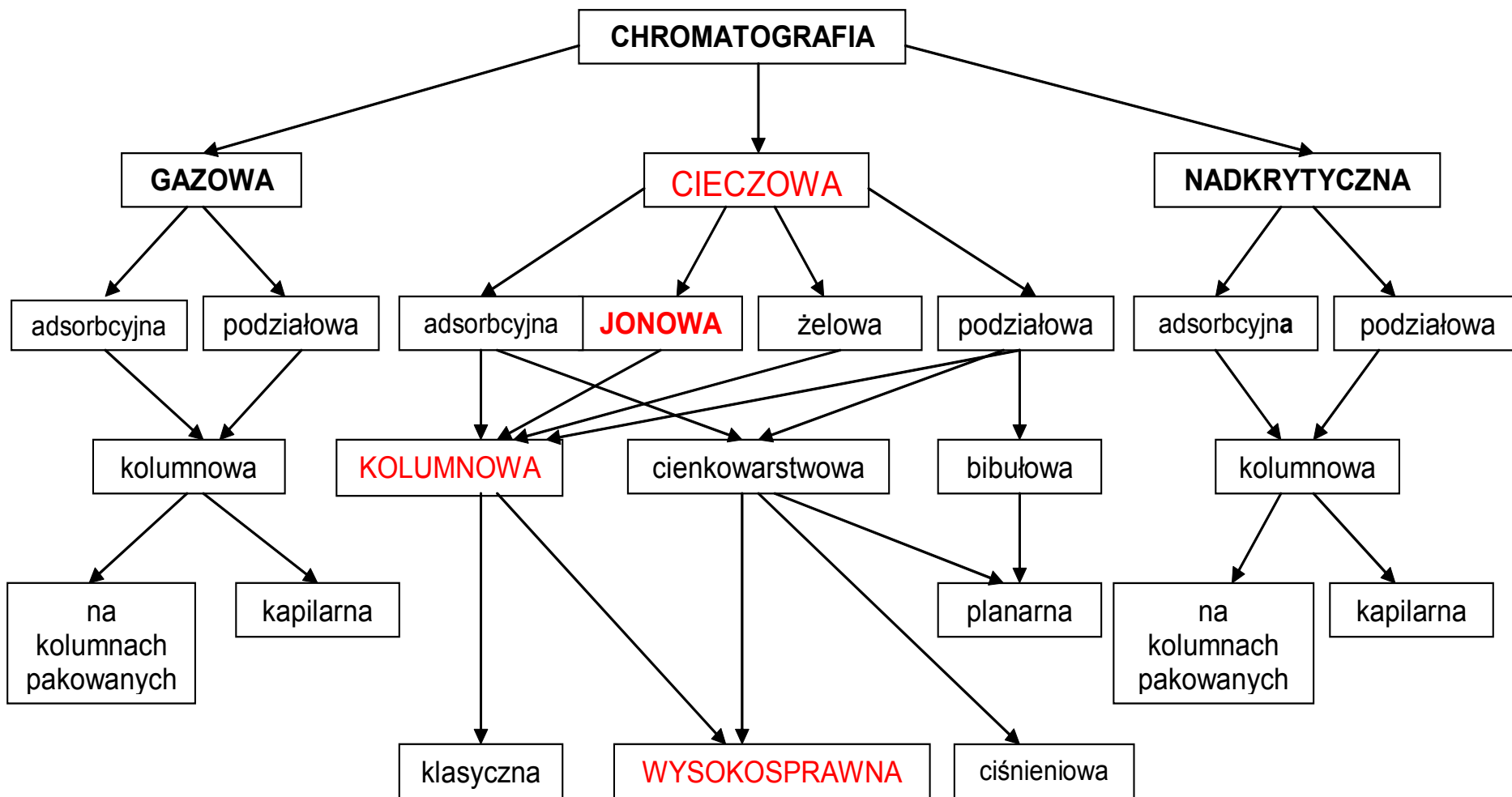
ANALIZA ŚLADOWA

Analiza polegająca na wykrywaniu i oznaczaniu śladowych ilości (mniejszych niż 10^{-2} %) składników próbki odpowiednio czułymi metodami instrumentalnymi.

Możliwości i potrzeby w zakresie analizy śladowej



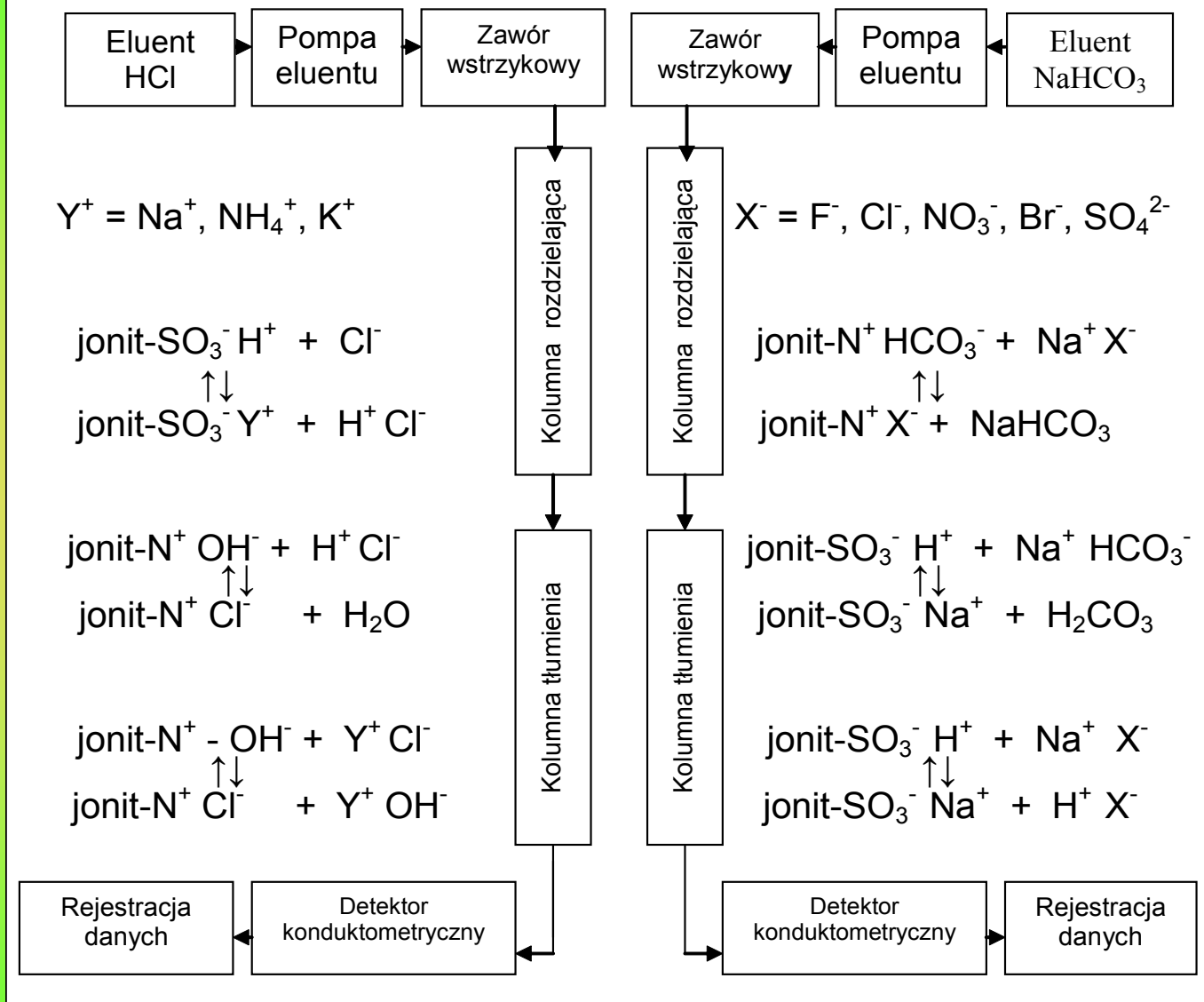
Na podstawie: Hulanicki A., Współczesna chemia analityczna, PWN, Warszawa, 2001



Rodzaje chromatografii i technik chromatograficznych

Oznaczenie kationów

Oznaczenie anionów



Wysokosprawna Chromatografia Jonowa

(ang. *High Performance Ion Chromatography*, HPIC)

CHROMATOGRAFIA JONOWA

(ang. *Ion Chromatography*, IC)

CHROMATOGRAFIA
JONOWA Z
TŁUMIENIEM
PRZEWODNICTWA

*Dual-Column Ion Chromatography,
Suppressed Ion Chromatography*

CHROMATOGRAFIA
JONOWA BEZ
TŁUMIENIA
PRZEWODNICTWA

*Single-Column Ion Chromatography,
Non-Supressed Ion Chromatography*

W chromatografii jonowej wyróżnia się trzy główne sposoby rozdzielania:

1. Chromatografia Jonowa

(ang. *High Performance Ion Chromatography*, HPIC) nazywana w skrócie Chromatografią Jonową (ang. *Ion Chromatography*, IC) w odmianie z, lub bez tłumienia przewodnictwa

2. Chromatografia Wykluczania Jonów

(ang. *High Performance Ion Exclusion Chromatography*, HPIEC)

3. Chromatografia z Tworzeniem Par

Jonowych

(ang. *Ion Pair Chromatography*, IPC)

NAJWAŻNIEJSZE WYDARZENIA POPRZEDZAJĄCE POWSTANIE CHROMATOGRAFII JONOWEJ ORAZ ETAPY JEJ ROZWOJU

Rok	Wydarzenie
1903	Odkrycie przez M.Cwieta chromatografii jako metody rozdzielania substancji
1938-1945	Prace związane z projektem „Manhattan”
1975	Publikacja fundamentalnej pracy Smalla, Stevensa i Baumana dotyczącej oznaczania jonów metodą chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną
1975	Prezentacja pierwszego chromatografu jonowego podczas zjazdu Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego. Powstanie IC jako nowej metody analitycznej
1980	Powstanie odmiany IC - chromatografii jonowej bez tłumienia przewodnictwa
1981	Wprowadzenie na rynek chromatografów jonowych, w których elementy mające styczność z eluentem wykonane były całkowicie bez użycia części metalowych

NAJWAŻNIEJSZE WYDARZENIA POPRZEDZAJĄCE POWSTANIE CHROMATOGRAFII JONOWEJ ORAZ ETAPY JEJ ROZWOJU

Rok	Wydarzenie
1984	Wprowadzenie pierwszych programów komputerowych do obsługi chromatografów jonowych oraz supresorów mikromembranowych
1984	Uznanie przez US EPA i ASTM chromatografii jonowej jako standardowej metody oznaczania jonów w wodach i ściekach
1997	Wprowadzenie automatycznego generatora eluentu. Realizacja idei „ <i>Just Add Water</i> ”
1992 - 2000	Wprowadzanie przez ISO, jak i inne organizacje norm wykorzystujących chromatografię jonowa do oznaczania jonów w wodach i ściekach, oraz badania zanieczyszczeń powietrza
Od roku 2000	Wprowadzanie nowych rodzajów supresorów, wypełnień, metod przygotowania próbek, miniaturyzacja przyrządów

ZALETY CHROMATOGRAFII JONOWEJ

- możliwość jednoczesnego oznaczania kilkunastu jonów
- krótki czas analizy
- wykrywalność na poziomie $\mu\text{g/L}$ lub niższym
- niewielka ilość próbki potrzebna do analizy

ZALETY CHROMATOGRAFII JONOWEJ

- prosty sposób przygotowania próbki
- możliwość jednoczesnego oznaczania kationów i anionów, lub jonów organicznych i nieorganicznych
- wysoka selektywność oznaczanych substancji w próbkach o obciążonej matrycy

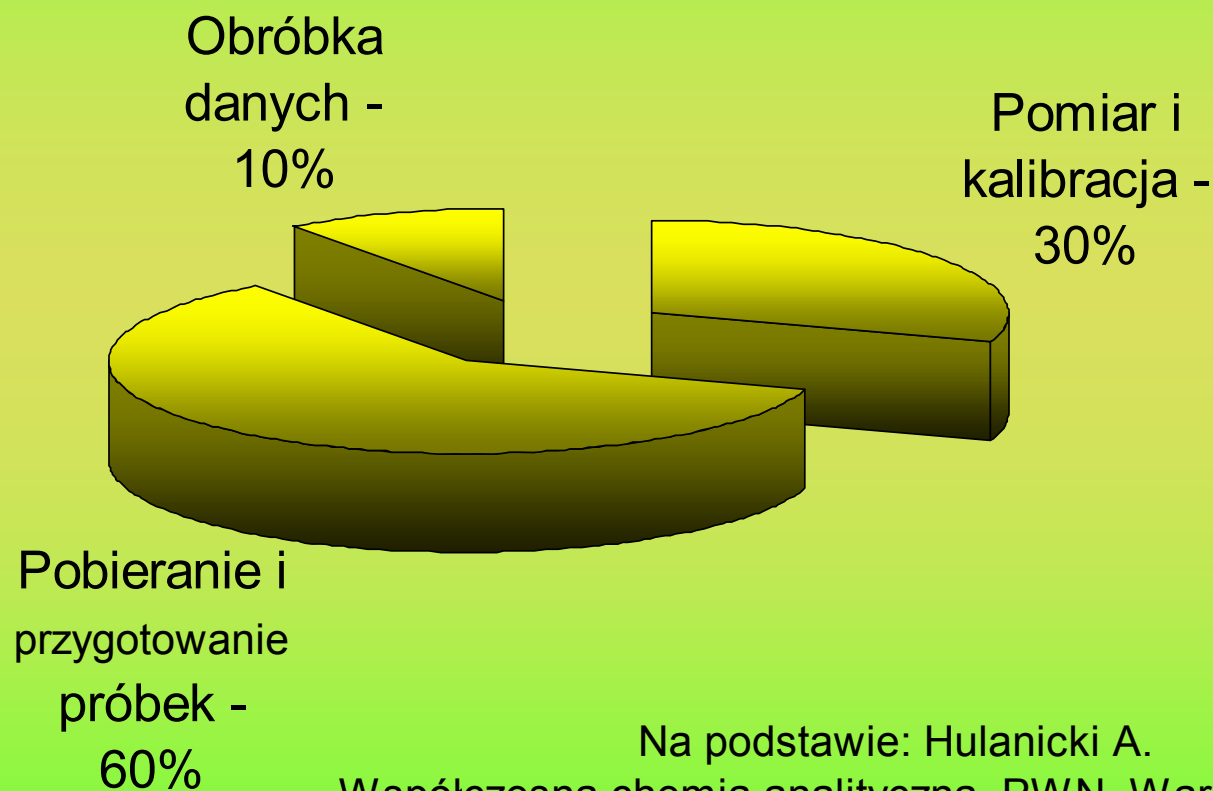
ZALETY CHROMATOGRAFII JONOWEJ

- możliwość oznaczania jonów tego samego pierwiastka na różnych stopniach utlenienia (analitika specjacyjna)
- stosowanie tanich, bezpiecznych w użyciu oraz przyjaznych dla środowiska odczynników

PORÓWNANIE METOD KLASYCZNYCH I CHROMATOGRAFII JONOWEJ

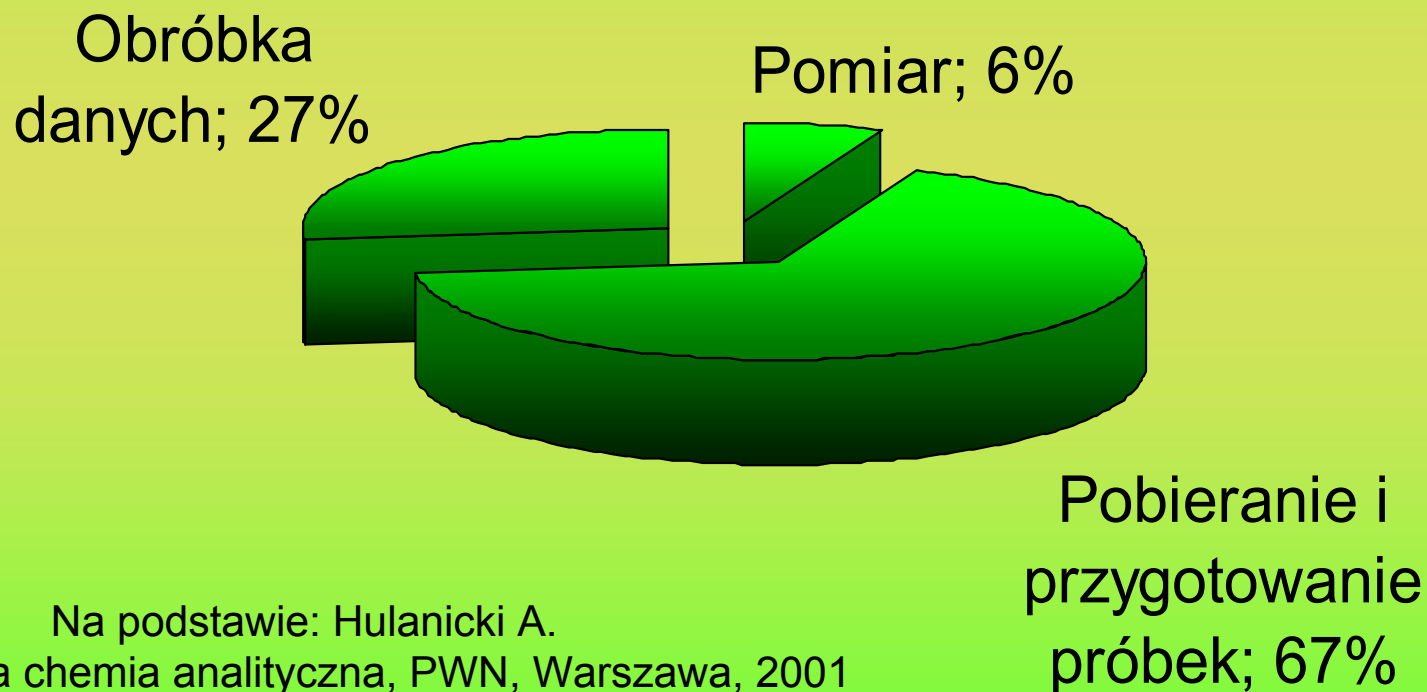
PARAMETR	METODY KLASYCZNE	CHROMATOGRAFIA JONOWA
Jony	F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	
Koszt analizy jednego jonu	15-80 zł	20 zł
Koszt analizy wszystkich ww. jonów w 1 próbce	12 x 40 zł = 500 zł	12 x 20 zł = 250 zł
Koszt analizy 100 próbek	50 000 zł	25 000 zł
Zużycie odczynników	Duże	Małe
Pracochłonność	Duża	Niska
Precyzja, dokładność	Średnia, niska	Wysoka

Procentowe oszacowanie źródeł błędów podczas wykonywania analizy chemicznej



Na podstawie: Hulanicki A.
Współczesna chemia analityczna, PWN, Warszawa, 2001

Procentowe oszacowanie czasu potrzebnego na poszczególne operacje podczas wykonywania analizy chemicznej



Na podstawie: Hulanicki A.

Współczesna chemia analityczna, PWN, Warszawa, 2001

KIEDY PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO ANALIZY METODĄ CHROMATOGRAFII JONOWEJ JEST KONIECZNE:

- Stężenie analitu jest zbyt niskie w stosunku do granic wykrywalności i oznaczalności metody, lub gdy stężenie to jest zbyt wysokie (konieczne jest odpowiednio wzbogacanie lub rozcieńczanie próbki)

- Stężenia oznaczanych jonów różnią się znacznie (np. oznaczanie anionów i kationów w wodach morskich lub solankach)
- W próbce występują jony mogące przeszkadzać w oznaczaniu (np. poprzez nakładanie się pików)

- W próbce występują substancje mogące w sposób istotny zmieniać charakterystykę kolumny (np. kwasy humusowe)
- Obecność cząstek stałych może powodować zapychanie się kolumny i jej mechaniczne uszkodzenie

- Analiza dotyczy próbek stałych (próbki żywności, gleb, popiołów, próbki biologiczne) lub gazowych

CELE PRZYGOTOWANIA PRÓBKII DO ANALIZY METODĄ CHROMATOGRAFII JONOWEJ

- Przystosowanie pH próbki do pH eluentu i rodzaju kolumny analitycznej
- Izolacja i wstępne zateężanie jonów analitu

- Usuwanie czynników przeszkadzających oraz substancji nierozpuszczalnych
- Ochrona kolumny analitycznej przed przeładowaniem i nieodwracalnym uszkodzeniem
- Konwersja jonów analitu w formę możliwą do rozdzielenia i oznaczania (derywatyzacja przed lub za kolumnowa)

NAJWAŻNIEJSZE METODY PRZYGOTOWANIA PRÓBEK STAŁYCH DO ANALIZY Z WYKORZYSTANIEM CHROMATOLOGRAFII JONOWEJ:

- **Ekstrakcja/Rozpuszczanie**
 - **Roztworzenie**
(rozcieńczone lub stężone kwasy)

- **Stapianie**

(np. z KHSO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
lub NaOH , KOH , NaHCO_3 , K_2CO_3)

- **Spalanie**

(np. bomba Berthelota, bomba kalorymetryczna, suche z tlenem, metodą Wickbolda)

ANALIZY PRÓBEK GAZOWYCH

Absorpcja w roztworach pochłaniających

HF, HCl, NO_x, SO₂, SO₃

(woda dejonizowana, rozcieńczone wodne
roztwory zasad i węglanów)

NH₃ (wodne rozcieńczone roztwory kwasów)

ANALIZY PRÓBEK GAZOWYCH

Denudery dyfuzyjne

Denudery permeacyjne

METODY KONSERWACJI I CZAS PRZECHOWYWANIA PRÓBEK WODNYCH ANALIZOWANYCH ZA POMOCĄ CHROMATOGRAFII JONOWEJ

Jony	Zalecana czynność	Czas przechowywania [dni]
Azotany(III)	Schłodzenie do temp. 4°C	2
Azotany(V)	Schłodzenie do temp. 4°C	2
Bromiany(V)*	Dodanie 50 mg L ⁻¹ etylenodiaminy	28
Bromki	Nie jest wymagana	28
Chlorany(III)*	Dodanie 50 mg L ⁻¹ etylenodiaminy, schłodzenie do temp. 4°C	14
Chlorki	Nie jest wymagana	28
Chromiany	pH próbki 9-9,5 za pomocą np. NH ₄ OH	1
Cyjanki	pH próbki powyżej 12 za pomocą NaOH, schłodzenie do temp. 4°C	14

Jony	Zalecana czynność	Czas przechowywania [dni]
Fluorki	Nie jest wymagana	28
Octany	Schłodzenie do temp. 4°C	2
Mrówczany	Schłodzenie do temp. 4°C	2
Fosforany(V)	Schłodzenie do temp. 4°C	2
Jony amonowe	Filtracja, schłodzenie do temp. 4°C	7
Jony Mg	Filtracja	42
Siarczany(VI)	Nie jest wymagana	6 miesięcy
Jony metali	Zakwaszenie roztworu do wartości < 2 za pomocą np. st. HNO ₃	28

Na podstawie: Jackson P.E., *Ion Chromatography in Environmental Analysis*, [w] *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley&Sons, Chichester, USA 2000.

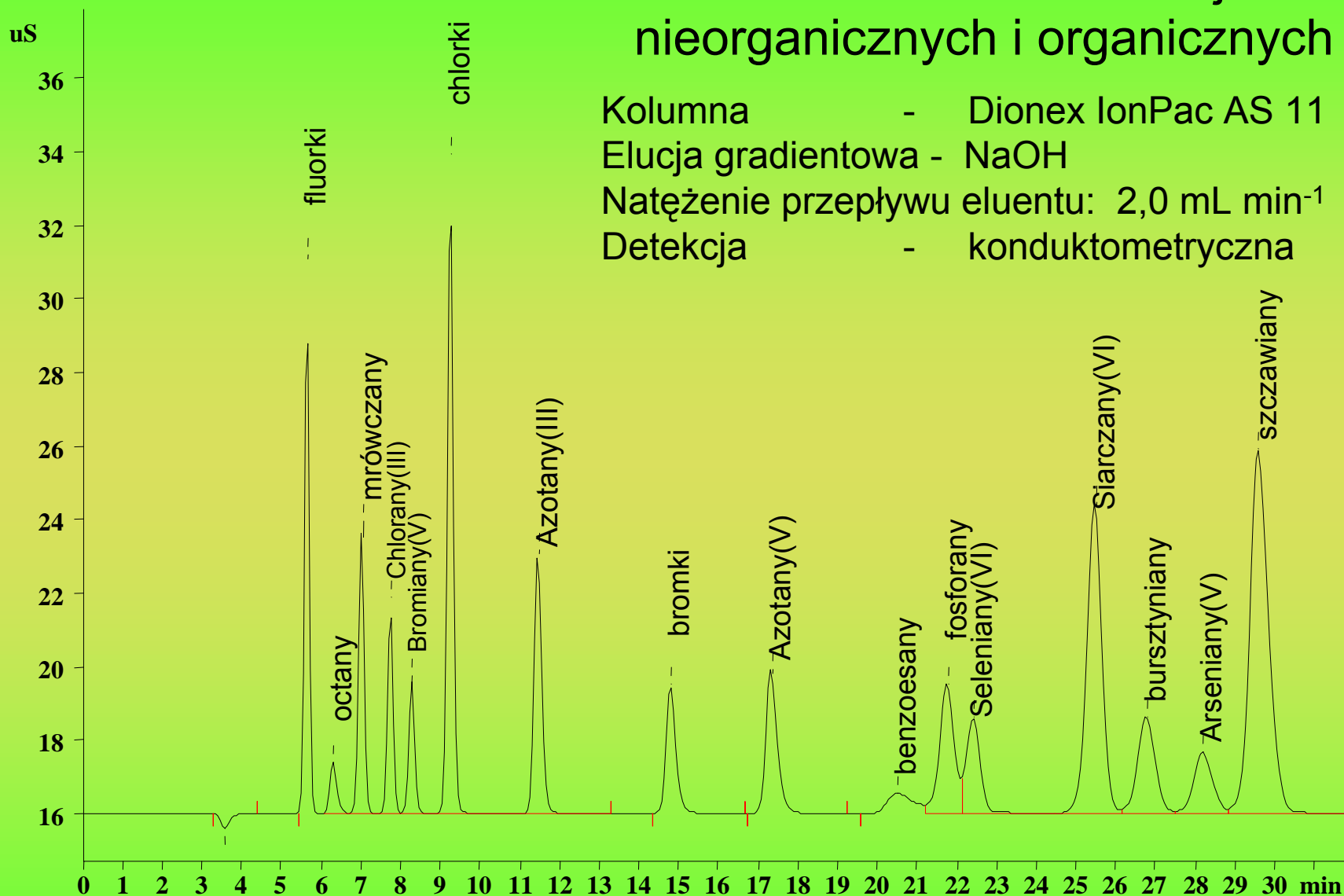
ZASTOSOWANIA CHROMATOLOGRAFII JONOWEJ

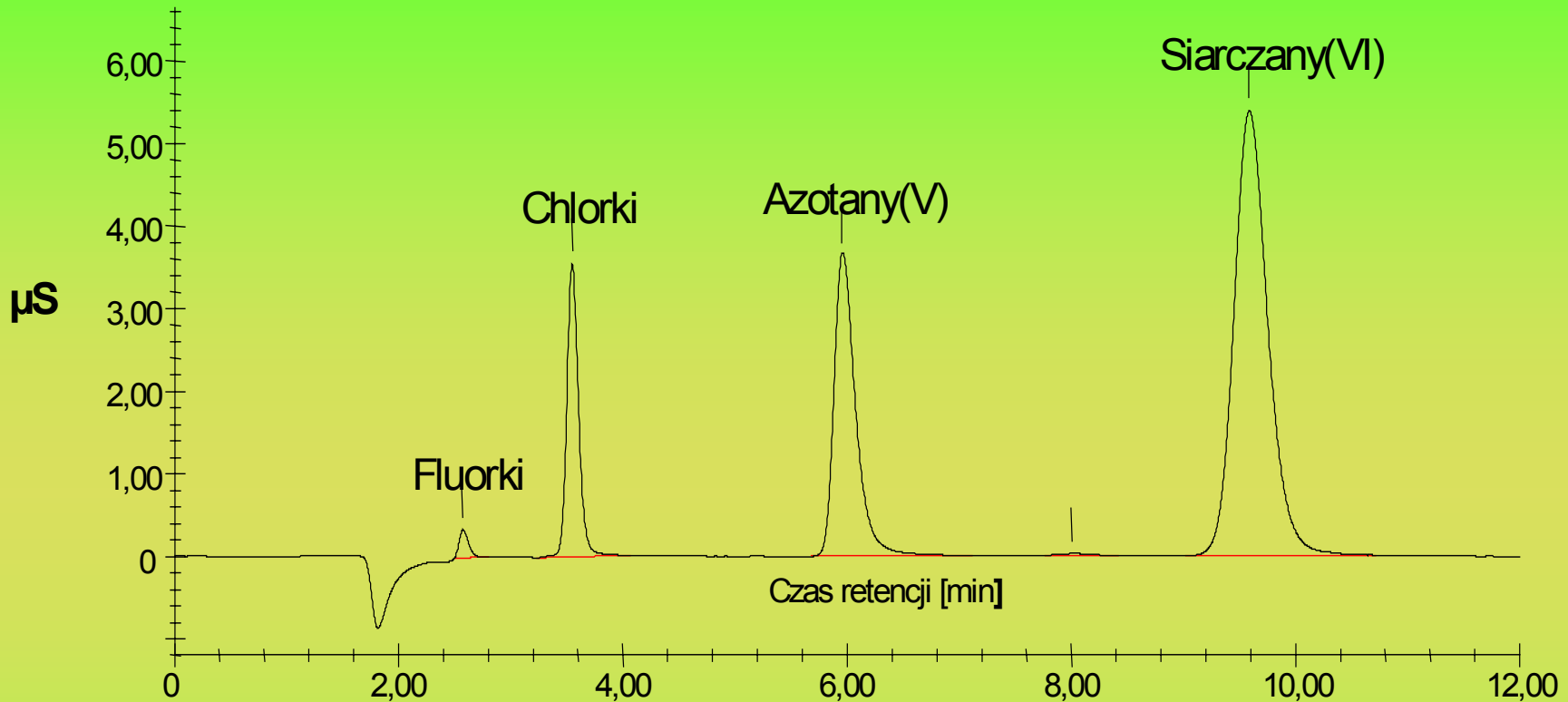
Oznaczanie anionów i kationów w:

- wodach do picia
- wodach powierzchniowych
- wodach podziemnych
- opadach atmosferycznych
- ściekach przemysłowych
- ściekach komunalnych

Jednoczesne rozdzielanie jonów nieorganicznych i organicznych

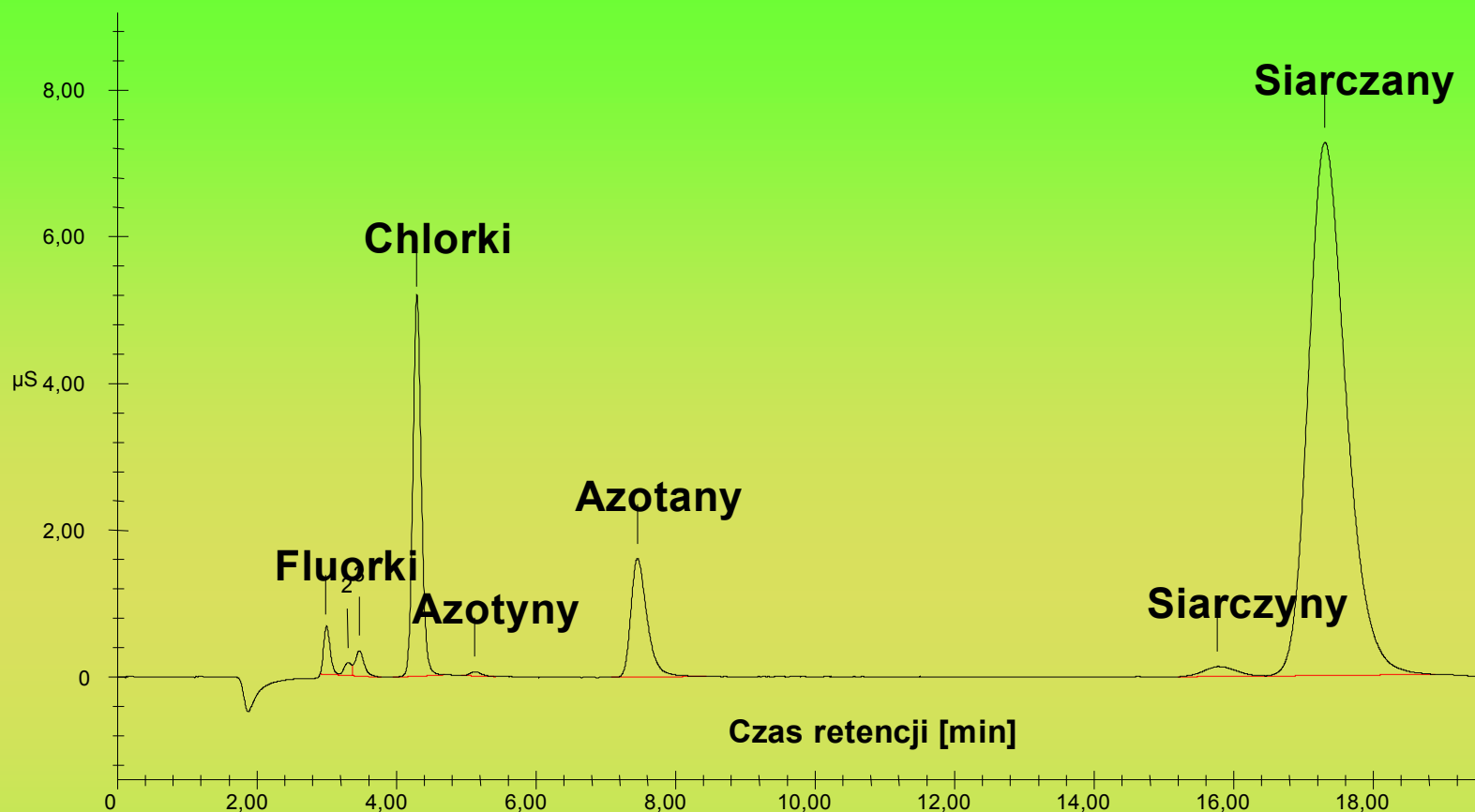
Kolumna - Dionex IonPac AS 11
Elucja gradientowa - NaOH
Natężenie przepływu eluentu: 2,0 mL min⁻¹
Detekcja - konduktometryczna





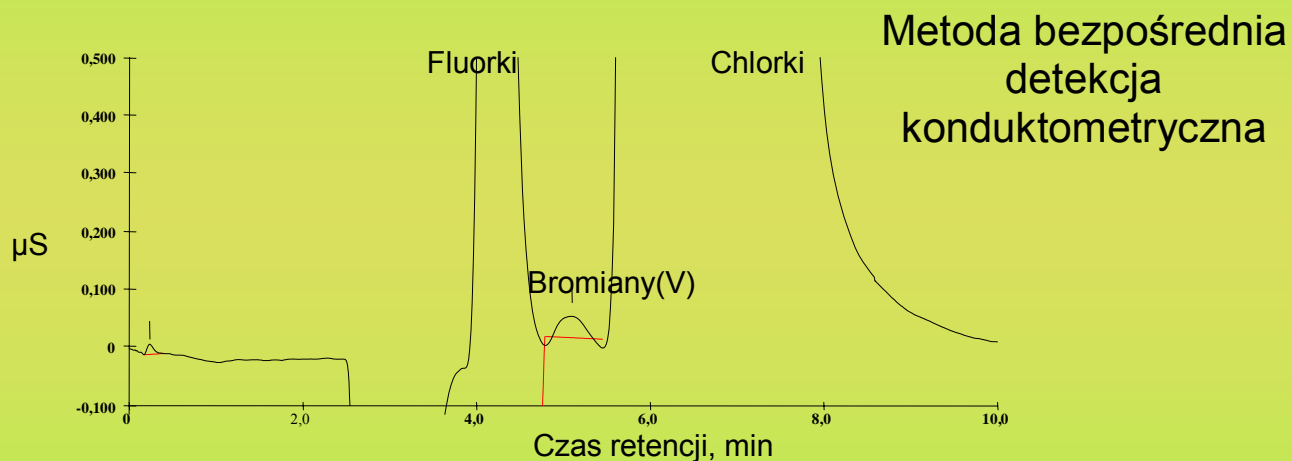
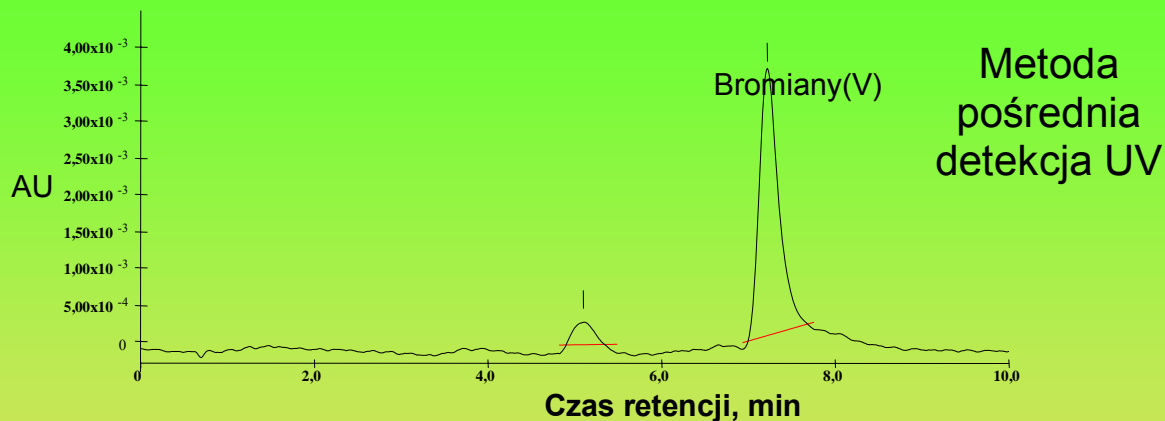
Oznaczenie nieorganicznych anionów w próbce śniegu

Kolumna analityczna	-	Biotronik BT II AN
Eluent	-	$1,7 \text{ mM L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 1,5 \text{ mM L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$
Natężenie przepływu eluentu	-	$1,0 \text{ mL min}^{-1}$
Detekcja	-	konduktometryczna



Oznaczanie nieorganicznych anionów w wodzie deszczowej

Kolumna analityczna	-	Dionex IonPac AS4-SC
Eluent	-	1,7 mM L ⁻¹ Na ₂ CO ₃ + 1,0 mM L ⁻¹ NaHCO ₃
Natężenie przepływu eluentu	-	1,0 mL min ⁻¹
Detekcja	-	konduktometryczna



Chromatogramy oznaczania jonów bromianowych(V) w wodzie do picia

Kolumna	-	Dionex IonPac AS9-HC
Eluent	-	9,0 mM L ⁻¹ Na ₂ CO ₃
Natężenie przepływu eluentu	-	1,0 mL min ⁻¹
Odczynnik do derywatywacji	-	0,5 M L ⁻¹ NaBr + 20 mgL ⁻¹ NaNO ₂
Natężenie przepływ odczynnika	-	0,5 mL min ⁻¹

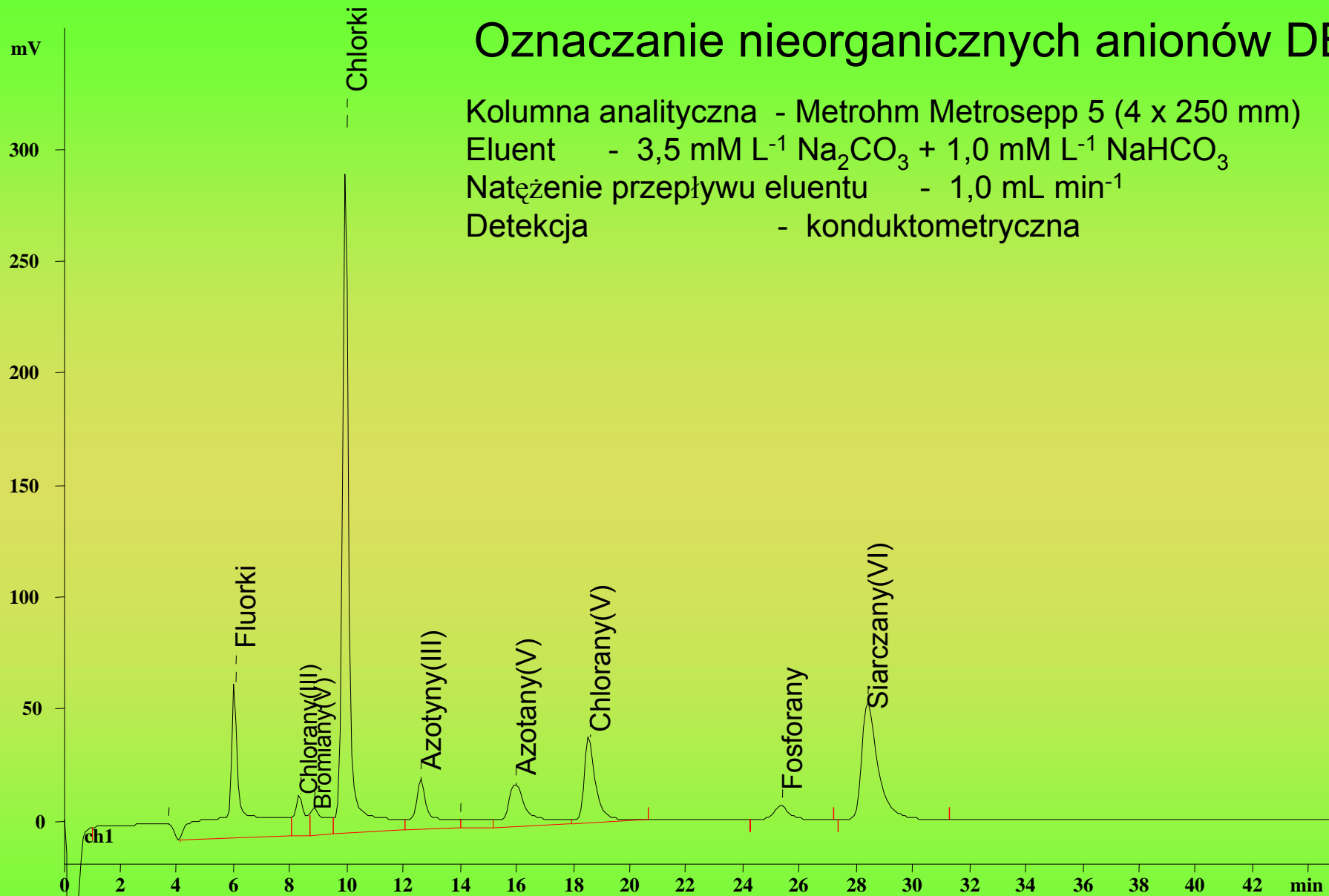
Oznaczanie nieorganicznych anionów DBP

Kolumna analityczna - Metrohm Metrosepp 5 (4 x 250 mm)

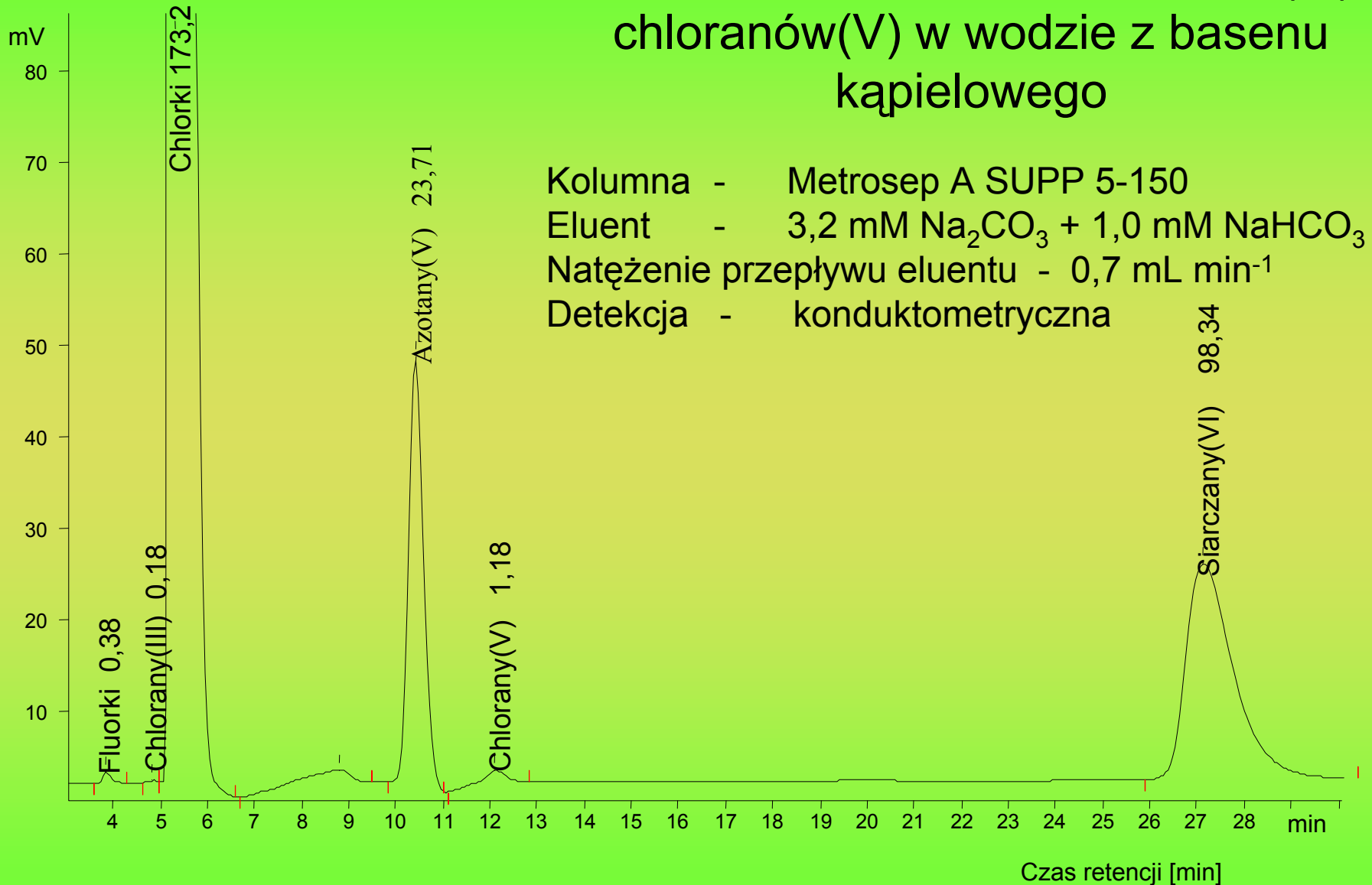
Eluent - 3,5 mM L⁻¹ Na₂CO₃ + 1,0 mM L⁻¹ NaHCO₃

Natężenie przepływu eluentu - 1,0 mL min⁻¹

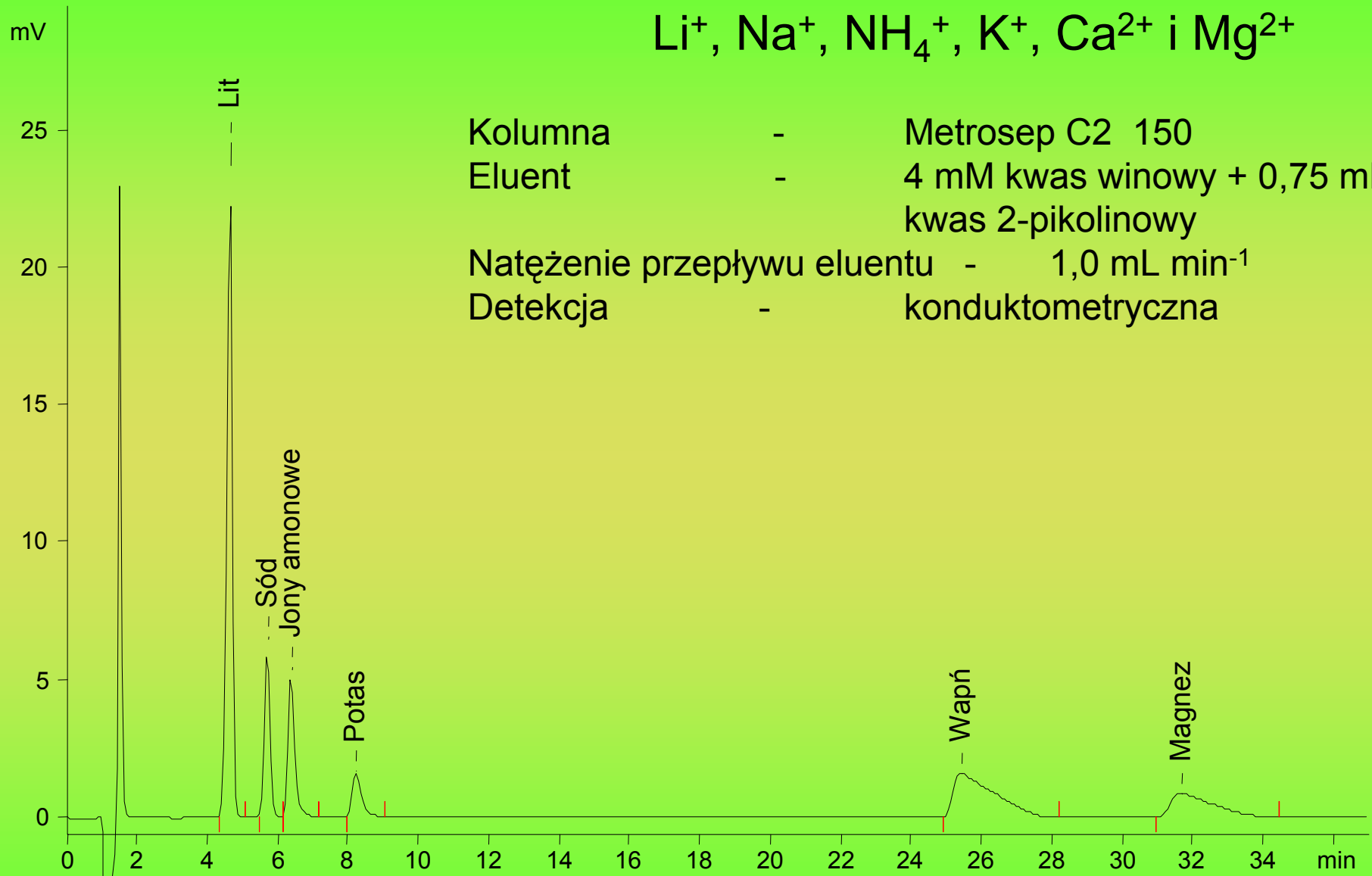
Detekcja - konduktometryczna



Oznaczanie chlorków, chloranów(III) i chloranów(V) w wodzie z basenu kąpielowego



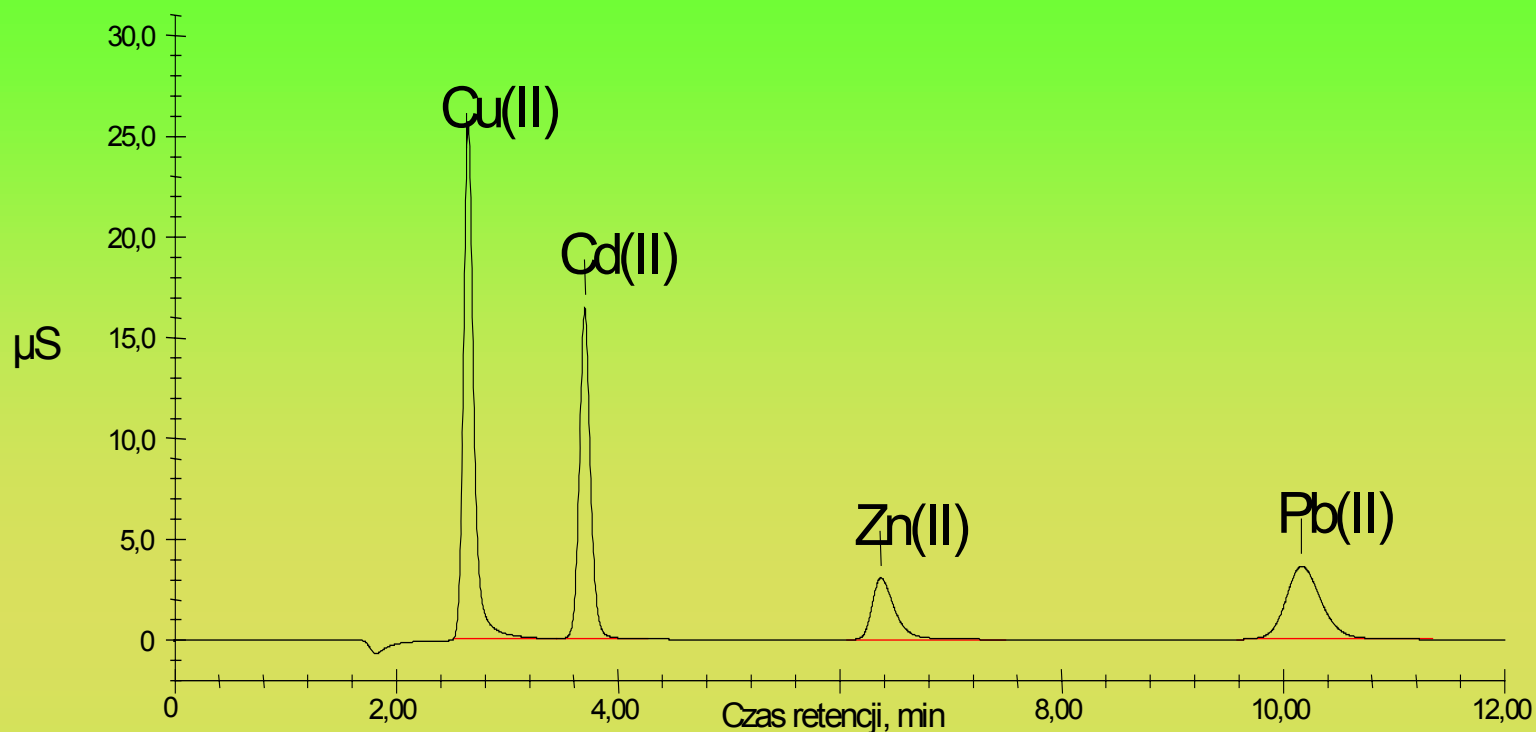
Rozdzielanie kationów: Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}



Kolumna - Metrosep C2 150
Eluent - 4 mM kwas winowy + 0,75 mM kwas 2-pikolinowy
Natężenie przepływu eluentu - 1,0 mL min⁻¹
Detekcja - konduktometryczna

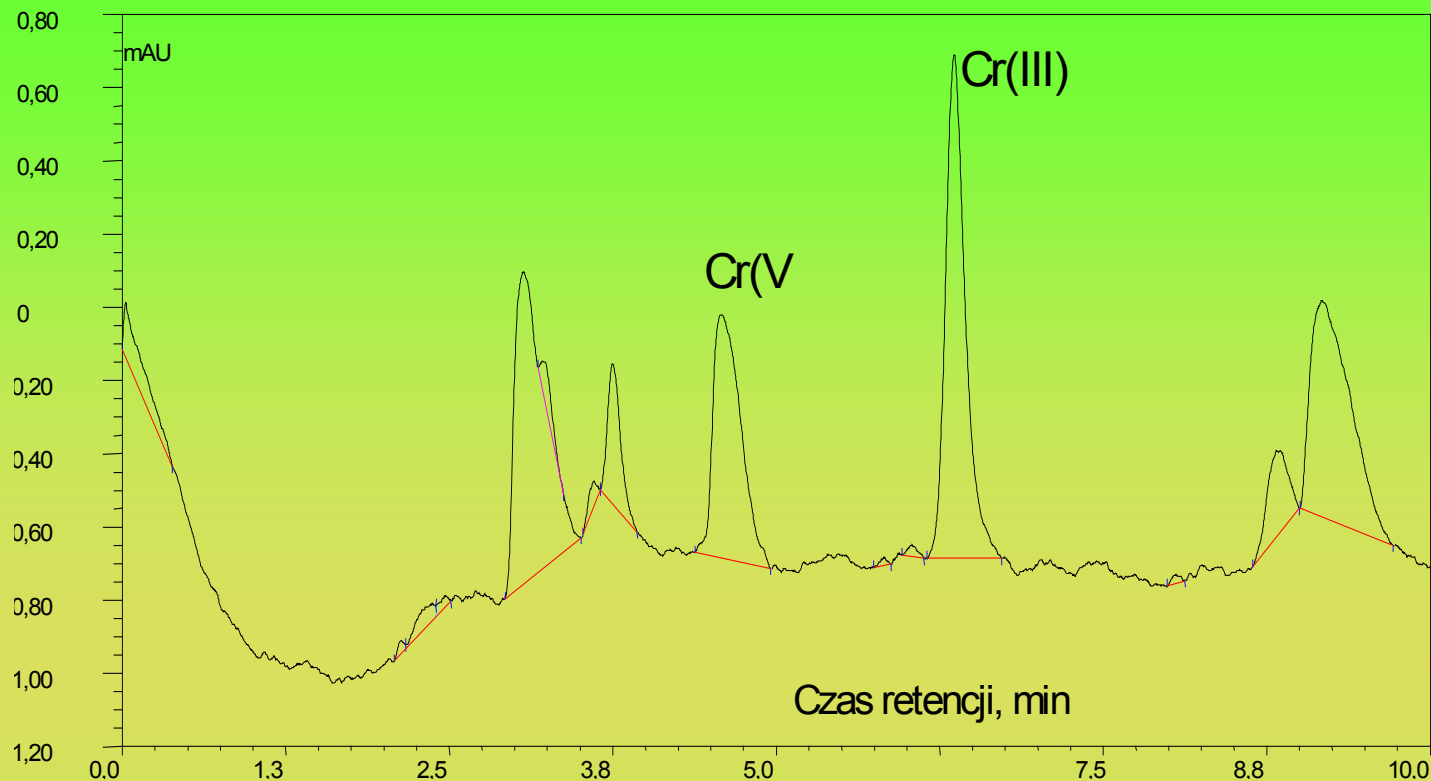
INNE ZASTOSOWANIA CHROMATOGRAFII JONOWEJ

- oznaczanie metali ciężkich
- analiza substancji gazowych
- ocena stopnia czystości odczynników
- ocena jakości produktów farmaceutycznych, spożywczych, biologicznych



Oznaczanie jonów metali w miodzie

Kolumna analityczna	-	Dionex Ion Pac CS 5A
Eluent	-	28 mM L ⁻¹ (COOH) ₂ + 45 mM L ⁻¹ NaCl + 265 mM L ⁻¹ NaNO ₃ + 40 mM L ⁻¹ HCl
Natężenie przepływu eluentu	-	1,0 mL min ⁻¹
Detekcja	-	UV (530 nm)
Odczynnik do derywatywacji	-	0,4 mM L ⁻¹ PAR + 1 M L ⁻¹ (CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ OH + 0,5 M L ⁻¹ NH ₂ OH + 0,3 M L ⁻¹ NaHCO ₃



Chromatogram Cr(III) i Cr(VI) w wyciągu wodnym z odpadu galwanicznego (próbka rozcieńczona wodą dejonizowaną w stosunku objętościowym 1:10)

Kolumna analityczna	-	Dionex Ion Pac AS 7
Eluent	-	40 mM L ⁻¹ MgSO ₄ + 30 mM L ⁻¹ HClO ₄
Natężenie przepływu eluentu	-	0,8 mL min ⁻¹
Detekcja	-	UV (λ=365 nm)
Odczynnik do derywatywacji	-	0,15 M L ⁻¹ Na ₂ S ₂ O ₈ + 0,23 mM L ⁻¹ AgNO ₃
Temperatura reakcji derywatywacji	-	80°C

PORÓWNANIE ZALET I OGRANICZEŃ CHROMATOGRAFII JONOWEJ I ELEKTROFOREZY KAPILARNEJ

CHROMATOGRAFIA JONOWA

Zalety

Szeroki zakres zastosowań
Możliwość stosowania różnych detektorów
Wysoka precyzja i dokładność
Zalecana jako metoda standardowa
Wysoka selektywność i czułość oznaczeń

Ograniczenia

Umiarkowana szybkość
Umiarkowana wydajność (efektywność)
Cena przyrządów

ELEKTROFOREZA KAPILARNA

Zalety

Szybkość analiz
Wydajność (efektywność)
Dobra tolerancja na wysokie pH próbki
Niskie koszty bieżące

Ograniczenia

Niestabilność i słaba powtarzalność
Umiarkowana czułość
Ograniczona ilość stosowanych detektorów
Ograniczona ilość rutynowych aplikacji

KIERUNKI ZASTOSOWAŃ CHROMATOGRAFII JONOWEJ

- Przemysł produkcji półprzewodników
oznaczanie śladowych zawartości jonów
w wodach o wysokiej czystości, badanie
zanieczyszczeń rozpuszczalników
organicznych, oznaczanie śladowych
zanieczyszczeń powietrza w
pomieszczeniach produkcyjnych

- **Przemysł farmaceutyczny**
oznaczanie czystości preparatów medycznych, kontrola produkcji leków oraz oznaczanie w nich zawartości wybranych substancji
- **Przemysł chemiczny**
badania stopnia czystości odczynników chemicznych, oznaczanie zawartości metali ciężkich w nawozach, kontrola procesów technologicznych

- **Przemysł energetyczny**
oznaczanie zanieczyszczeń w wodach do chłodzenia w celu zapobiegania korozji turbin i instalacji energetycznych, oznaczanie pierwiastków promieniotwórczych w odpadach z elektrowni jądrowych
- **Przemysł metalurgiczny**
oznaczanie składu stali i innych stopów, badania ścieków przemysłowych o wysokiej zawartości metali

- **Przemysł papierniczy**
badania składu ścieków oraz kontrola procesów technologicznych
- **Przemysł galwanizacyjny i garbarski**
oznaczanie metali ciężkich, polifosforanów i cyjanków oraz chromu i jego związków

WYKAZ NORM ISO
WYKORZYSTUJĄCYCH
CHROMATOGRAFIE JONOWĄ
DO OZNACZANIA WYBRANYCH
ANIONÓW I KATIONÓW

PN ISO 10304 - 1 (1998)

JAKOŚĆ WODY - OZNACZANIE
ROZPUSZCZONYCH JONÓW FLUORKOWYCH,
CHLORKOWYCH, AZOTYNOWYCH,
ORTOFOSFORANOWYCH, BROMKOWYCH,
AZOTANOWYCH I SIARCZANOWYCH ZA POMOCĄ
CHROMATOLOGRAFII JONOWEJ, ARKUSZ 1: METODA
DLA WÓD MAŁO ZANIECZYSZCZONYCH

*(Water quality - Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite,
orthophosphate, bromide, nitrate and sulfate ions using liquid chromatography of
ions – Part 1: Method for water with low contamination
(ISO 10304–1:1992)*

PN ISO 10304 - 2 (1998)

JAKOŚĆ WODY - OZNACZANIE ROZPUSZCZONYCH ANIONÓW ZA POMOCĄ CHROMATOGRAFII JONOWEJ, CZĘŚĆ 2: OZNACZANIE BROMKÓW, CHLORKÓW, AZOTANÓW, AZOTYNÓW, ORTOFOSFORANÓW I SIARCZANÓW W ŚCIEKACH

(Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 2 :Determination of bromide, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate and sulfate in waste waters (ISO 10304 – 2 : 1995)

PN ISO 10304 - 3 (2000)

JAKOŚĆ WODY - OZNACZANIE ROZPUSZCZONYCH ANIONÓW ZA POMOCĄ CIECZOWEJ CHROMATOGRAFII JONOWEJ ARKUSZ 3: OZNACZANIE CHROMIANÓW, JODKÓW, SIARCZYNÓW, TIOCYJANKÓW I TIOSIARCZANÓW

*(Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 3 :Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate
(ISO 10304 – 3 : 1997)*

PN ISO 10304 - 4 (2000)

JAKOŚĆ WODY - OZNACZANIE ROZPUSZCZONYCH ANIONÓW ZA POMOCĄ CHROMATOLOGRAFII JONOWEJ ARKUSZ 4: OZNACZANIE CHLORANÓW, CHLORKÓW I CHLORYNÓW W WODACH MAŁO ZANIECZYSZCZONYCH

*(Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions
– Part 4 : Determination of chlorate, chloride and chlorite in water with low contamination
(ISO 10304-4:1997)*

PN ISO 15061 (2003)

JAKOŚĆ WODY
OZNACZANIE ROZPUSZCZONYCH
BROMIANÓW METODĄ
CHROMATOLOGRAFII CIECZOWEJ

(Water quality - Determination of dissolved bromate – Method by liquid chromatography of ions (ISO 15061

PN ISO 14911 (2001)

JAKOŚĆ WODY

OZNACZANIE JONÓW Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} TECHNIKĄ CHROMATOGRAFII JONOWEJ. METODA DLA WÓD I ŚCIEKÓW

*(Water Quality – Determination of Dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} ,
 Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography method
(ISO 14911-1: 1998)*

PN EN 13368 -1 (2004)

Nawozy. Oznaczanie czynników chelatujących metodą chromatografii jonowej. Część 1: EDTA, HEDTA i DTPA

PN EN 13368 -2 (2004)

Nawozy. Oznaczanie czynników chelatujących metodą chromatografii jonowej. Część 2: EDDHA i EDDHMA

PROJEKTY

ISO/FDIS 10304-1 (2007 ?)

Water quality - Determination of dissolved bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate – Method by liquid chromatography of ions

PROJEKTY

prEN 15192

*Characterisation of waste and soil —
Determination of hexavalent chromium in solid
material by alkaline digestion and ion
chromatography with spectrophotometric detection*

PCR Bromate

*Tri-Iodide Method UVD at 352 nm
(2008 ?)*

PN ISO 1911 (1999)

Emisja ze źródeł stacjonarnych.
Manualna metoda oznaczania HCl

Część 1: Pobieranie próbek gazów.

Część 2: Absorpcja związków gazowych.

Część 3: Analiza roztworów absorbcyjnych i
obliczanie

*(ISO 1911-3 Air quality - Stationary source emission.
Manual method of determination of HCl)*

ISO 11632

Stationary source emission - determination
of mass concentration of sulfur dioxide ion
chromatographic method

PROBLEMY I WYZZWANIA

- PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO ANALIZY
- NOWE WYPEŁNIENIA

- POPRAWA SZYBKOŚCI
I SELEKTYWNOŚCI
ROZDZIELANIA
ANALITÓW
- POPRAWA EFEKTYWNOŚCI
DZIAŁANIA SUPRESORÓW

- **OBNIŻANIE GRANIC WYKRYWALNOŚCI I GRANIC OZNACZALNOŚCI**
- **ROZSZERZENIE ZAKRESU ANALIZ O NOWE SUBSTANCJE (CHLORANY(VII), CYJANKI, JONY METALI, ZWIĄZKI ORGANICZNE)**

- OPRACOWANIE NOWYCH METOD STANDARDOWYCH
- NOWE METODY DETEKCJI
- MINIATURYZACJA (nano IC, „Lab - on chip”)
- PROGRAMY KOMPUTEROWE



Dziękuję za uwagę