

# Zastosowania chromatografii jonowej w przemyśle

Rajmund MICHALSKI\* – Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 5, 478–485

## Wprowadzenie

Jednym z najważniejszych źródeł zanieczyszczeń, nie tylko środowiska, jest przemysł. W ostatnich latach znaczenie monitorowania i kontroli zanieczyszczenia środowiska stało się oczywiste we wszystkich rejonach świata. W związku z tym chemicy analitycy zwiększyli swoje wysiłki związane z identyfikowaniem i oznaczaniem substancji toksycznych w powietrzu, wodzie, ściekach, glebach oraz innych elementach środowiska. W XIX w., zanim rozpoczął się szybki rozwój przemysłowy, szacowano, że w środowisku znajdowało się ok. 300 000 związków chemicznych. Na początku XXI w. ich liczba przekracza już 63 000 000. Zdecydowana większość z nich to związki chemiczne pochodzenia antropogenicznego. O większości z nich wiemy niewiele, lub tylko to, że mogą być niebezpieczne dla ludzi. Są one obecne we wszystkich elementach środowiska, co ma ogromny wpływ na samo środowisko i na jakość naszego życia. Ich wykrywanie na bardzo niskich poziomach stężeń wymaga stosowania bardziej czułych i dokładnych metod i technik analitycznych. Codziennie w tysiącach laboratoriów na całym świecie wykonuje się miliony oznaczeń różnych substancji. Rozwój nowych metod, i poprawa już istniejących, to obecnie główne zadania dla chemików analityków. Postępy w zakresie nowej aparatury badawczej oraz systemów wykrywania i technik rozdzielania, dostarczają nowych narzędzi niezbędnych do stałego obniżania granic wykrywalności i poprawy wiarygodności metod analitycznych. Do oznaczania wybranych analitów stosuje się różne metody, w tym: spektroskopowe, kolorymetryczne, gravimetryczne, turbidymetryczne, miareczkowe i elektrochemiczne. Stosowanie niektórych z nich ograniczają liczne interferencje i ograniczona czułość, a także pracochłonność i brak możliwości automatyzacji. Do najczęściej oznaczanych analitów należą nieorganiczne i organiczne jony. W tym zakresie dominującą obecnie techniką analityczną jest chromatografia jonowa [1].

## Chromatografia jonowa

Współczesna chromatografia jonowa po raz pierwszy opisana została w 1975 r. w przełomowej pracy Stevensa, Smalla i Bau-

mana [2]. We wrześniu 1975 r. pierwszy komercyjny chromatograf jonowy został zaprezentowany na spotkaniu Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego w Chicago (USA). Rozróżniamy dwa główne typy chromatografii jonowej: chromatografia jonowa z tłumieniem przewodnictwa oraz chromatografia jonowa bez tłumienia przewodnictwa. Podstawą procesów rozdzielania jest wymiana jonowa, aczkolwiek inne odmiany chromatografii, takie jak chromatografia wykluczania jonów oraz chromatografia par jonowych, są również wykorzystywane. Do oznaczania substancji jonowych mogą być stosowane różne odmiany chromatografii jonowej, takie jak nieorganiczne aniony i kationy (w tym metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych; metali przejściowych i metali ziem rzadkich) [3]; kwasów karboksylowych, sulfonowych i fosfonowych; detergentów; węglowodanów; zasad organicznych (np. amin) oraz jonów metali i metaloidów na różnych stopniach utlenienia [4]. Główne zalety chromatografii jonowej to:

- krótki czas analizy
- wykrywalność na poziomie  $\mu\text{g/L}$  [5]
- wysoka selektywność rozdzielania nawet w próbkach o złożonej matrycy [6]
- prosty sposób przygotowania próbki do analizy [7]
- mała objętość próbki
- możliwość równoczesnego oznaczania anionów i kationów, lub jonów nieorganicznych i organicznych
- analityka specjacyjna (np.  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ ;  $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$ ;  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{Br}^-/\text{BrO}_3^-$  [8];  $\text{Cl}^-/\text{ClO}_2^-/\text{ClO}_3^-/\text{ClO}_4^-$ ;  $\text{Cr(III)}/\text{Cr(VI)}$ ;  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ )
- stosowanie tanich i bezpiecznych dla środowiska odczynników.

Z tych powodów chromatografia jonowa jest atrakcyjną techniką analityczną, zwłaszcza dla laboratoriów, które rutynowo zajmują się oznaczaniem anionów i kationów, ale nie posiadają automatycznych analizatorów, które zazwyczaj opierają się na procedurach kolorymetrycznych. Metody separacji i typowe eluenty stosowane w chromatografii jonowej oraz typowe jony analizowane tą metodą podano w Tabelicy I.

Tabelica I

Metody rozdzielania, eluenty oraz przykładowe jony oznaczane metoda chromatografii jonowej

Metoda	Mechanizm rozdzielania	Grupa funkcyjna wymiennicza	Typowe eluenty	Wybrane anality
Chromatografia anionowymienna	Wymiana jonowa	$-\text{NR}_3^+$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3, \text{NaOH}$	$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-, \text{CN}^-, \text{ClO}^-, \text{ClO}_2^-, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{BrO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{P}_2\text{O}_7^{4-}, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{S}^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SeO}_3^{2-}, \text{SeO}_4^{2-}, \text{AsO}_3^{2-}, \text{WO}_4^{2-}, \text{MnO}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}$
Chromatografia kationowymienna	Wymiana jonowa	$-\text{SO}_3^-$	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}$ , kwas metanosulfonowy, kwas 1,2-dipikolinowy	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ , małowczątkowe aminy alifatyczne
		$-\text{SO}_3^-/\text{NR}_3^+$	PDCA, kwas szczawiowy	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{V}^{4+}, \text{V}^{5+}, \text{UO}_2^+$ , lantanowce, aktynowce
Chromatografia wykluczania jonów	Wykluczanie jonowe	$-\text{SO}_3^-$	HCl, oktano + kwas sulfonowy, kwas perfluorobutyloowy	Alifatyczne kwasy karboksylowe, alkohole, aldehydy, borany, krzemiany, węglany
Chromatografia z tworzeniem anionowych par jonowych	Tworzenie par jonowych	Neutralna	$\text{NH}_4\text{OH}, \text{TMAOH}, \text{TPAOH}, \text{TBAOH}$	$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-, \text{CN}^-, \text{ClO}^-, \text{ClO}_2^-, \text{BrO}_3^-$ , $\text{BrO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{P}_2\text{O}_7^{4-}, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{S}^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{SeO}_3^{2-}, \text{SeO}_4^{2-}$ , $\text{AsO}_3^{2-}$ , anionowe środki powierzchniowo czynne, kompleksy metali, aromatyczne kwasy karboksylowe
Chromatografia z tworzeniem kationowych par jonowych		Neutralna	HCl, heksano + kwas sulfonowy, oktano + kwas sulfonowy	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ , alkioloaminy, alkanoloaminy, kationowe środki powierzchniowo czynne, związki sulfonowe i fosfonowe

Autor do korespondencji:  
dr hab. inż., Prof. IPIS Rajmund MICHALSKI, e-mail: rajmund.michalski@ipis.zabrze.pl

Metody oznaczania anionów i kationów powinny spełniać następujące kryteria:

- oznaczanie jonów na poziomie 10% maksymalnego dopuszczalnego stężenia
- prosty sposób przygotowania próbki do analizy
- krótki czas analizy
- niski koszt pojedynczej analizy
- dostępność metodyki.

Metody oparte na chromatografii jonowej spełniają te wymagania; są więc stosowane jako metody referencyjne w laboratoriach przemysłowych i badawczych. Po publikacji norm ISO dotyczących chromatografii jonowej, liczba laboratoriów stosujących tę technikę gwałtownie wzrosła. Także wiele innych organizacji, takich jak USEPA (*United States Environmental Protection Agency*), ASTM (*American Society for Testing and Materials*) i AOAC (*Association of Analytical Communities*) oferuje wiele aplikacji opartych na chromatografii jonowej [9]. Aktualnie Polski Komitet Normalizacyjny oferuje kilka polskojęzycznych wersji norm wykorzystujących metodę chromatografii jonowej do oznaczania jonów w wodach i ściekach. Są to:

1. PN-ISO 10304 – 1 : (1998). *Jakość wody – Oznaczenie rozpuszczonych jonów fluorkowych, chlorkowych, azotanowych, ortofosforanowych, bromkowych, azotanowych i siarczanowych za pomocą chromatografii jonowej, Część 1: Metoda dla wód mało zanieczyszczonych.*
2. PN-ISO 10304 – 2 : (1998). *Jakość wody – Oznaczenie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej. Część 2: Oznaczenie bromków, chlorków, azotanów, azotynów, ortofosforanów i siarczanów w ściekach.*
3. PN-ISO 10304 – 3 : (2000). *Jakość wody – Oznaczenie rozpuszczonych anionów za pomocą cieczowej chromatografii jonowej – Część 3: Oznaczenie chromianów, jodków, siarczynów, tiocyjanoków i tiosiarczanów.*
4. PN-ISO 10304 – 4 : (2000). *Jakość wody – Oznaczenie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 4: Oznaczenie chloranów, chlorków i chlorynów w wodach mało zanieczyszczonych.*
5. PN-ISO 15061 : (2002). *Jakość wody – Oznaczenie rozpuszczonych bromianów – metodą chromatografii cieczowej.*
6. PN-ISO 14911 : (2001). *Jakość wody – Oznaczenie 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.*

Istnieje też kilka polskich wersji metod ISO lub CEN opartych na chromatografii jonowej, a dotyczących innych, niż woda i ścieki, matryc. Są to m.in.:

1. PN-ISO 19111–3 : (2001). *Emisja ze źródeł stacjonarnych. Manualna metoda oznaczania HCl.*  
Część 1: Pobieranie próbek gazów.  
Część 2: Absorpcja związków gazowych.  
Część 3: Analiza roztworów absorpcyjnych i obliczanie.
2. PN-EN 13368–1:2004. Nawozy. Oznaczenie czynników chelatujących metodą chromatografii jonowej. Część 1: EDTA, HEDTA i DTPA.
3. PN-EN 13368–2:2004. Nawozy. Oznaczenie czynników chelatujących metodą chromatografii jonowej. Część 2: EDDHA i EDDHMA.
4. PN-EN 15492:2007 Etanol jako komponent benzyny. Oznaczenie nieorganicznych chlorków i siarczanów. Metoda chromatografii jonowej.
5. CEN 264125:2010 Ambient air quality. Guide for the measurement of anions and cations in PM 2.5.
6. EN 15192 Characterisation of waste and soil – Determination of hexavalent chromium in solid material by alkaline digestion and ion chromatography with spectrophotometric detection.

7. ISO 11632:2002 Stationary source emission. Determination of mass concentration of sulfur dioxide. Ion chromatography method.

### Zastosowania chromatografii jonowej w przemyśle

Biorąc pod uwagę pochodzenie próbki będącej przedmiotem analizy można wyróżnić próbki pochodzące z różnych gałęzi przemysłu. I tak chromatografia jonowa znajduje zastosowanie m.in. w przemyśle [10]:

1. Farmaceutycznym (oznaczanie czystości preparatów medycznych, kontrola produkcji leków oraz oznaczanie w nich zawartości wybranych substancji).
2. Produkcji półprzewodników (oznaczanie śladowych zawartości jonów w wodach o wysokiej czystości oraz preparatach do produkcji półprzewodników; badania zanieczyszczeń rozpuszczalników organicznych; oznaczanie śladowych zanieczyszczeń powietrza w pomieszczeniach produkcyjnych).
3. Cementowym (oznaczanie zawartości metali ciężkich, m.in. chromu w cemencie).
4. Chemicznym (badania stopnia czystości odczynników chemicznych; oznaczanie zawartości metali ciężkich w nawozach; kontrola procesów technologicznych).
5. Energetycznym (oznaczanie zanieczyszczeń w wodach do chłodzenia zawierających aminy stosowane w celu zapobiegania korozji turbin i instalacji energetycznych; oznaczanie pierwiastków promieniotwórczych w odpadach z elektrowni nuklearnych).
6. Petrochemicznym (oznaczanie amin, polifosforanów, cyjanoków, kwasów mineralnych, jonów siarki w roztworach do absorpcji zanieczyszczeń gazowych).
7. Metalurgicznym (oznaczanie składu stali i innych stopów; badania jonów metali w ściekach).
8. Papierniczym (badania zawartości związków siarki, chloru, metali grupy I i 2 oraz metali przejściowych w ściekach; kontrola procesów technologicznych).

Elektrochemicznym i garbarskim (oznaczanie metali ciężkich, polifosforanów i cyjanoków w odpadach galwanizacyjnych; oznaczanie zawartości chromu i jego związków w odpadach garbarskich).

Dwie największe światowe firmy zajmujące się produkcją i dystrybucją aparatury i akcesoriów do chromatografii jonowej, to amerykańska firma Dionex (obecnie należy do firmy Thermo Scientific) oraz szwajcarska firma Metrohm. Wybrane aplikacje tych firm, opisujące wykorzystanie chromatografii jonowej w różnych gałęziach przemysłu, podano odpowiednio w Tablicach 2 i 3.

### Podsumowanie

Najważniejsze zalety chromatografii jonowej, to: szeroki zakres zastosowań, dobrze rozwinięte technologie sprzętowe, możliwość stosowania różnych metod detekcji, niezawodność, bardzo dobra dokładność i precyzja oznaczania, wysoka selektywność rozdzielania, duża szybkość i niskie koszty materiałów eksploatacyjnych. W związku z tym chromatografia jonowa jest powszechnie akceptowana jako metoda referencyjna nie tylko do analizy wody i ścieków. Od czasu powstania w 1975 r. chromatografii jonowej jest ona stosowana w wielu gałęziach przemysłu. Obecnie najważniejsze wyzwania związane z rozwojem chromatografii jonowej, to: nowe metody przygotowywania próbek; poprawa szybkości i selektywności rozdzielania analitów; dalsze obniżenie granic wykrywalności i oznaczalności; rozszerzenie zakresu zastosowań; rozwój nowych metod standardowych; miniaturyzacja oraz rozszerzenie zakresu analizy nowej grupy substancji. Biorąc pod uwagę wymagania rynkowe, coraz więcej laboratoriów poddaje się akredytacji zgodnie z normą PN-EN ISO/IEC 17025:2005 [11]. Chromatografia jonowa jako metoda referencyjna spełnia wymagania zawarte w tej normie i znajduje coraz szersze uznanie także w laboratoriach przemysłowych.

Wybrane metodyki firmy Dionex dotyczące oznaczania anionów i kationów w próbkach przemysłowych

Numer metodyki	Nazwa	Jony oznaczane	Rodzaj próbki
AN 4	Analiza jonowych składników płynów chłodniczych z wykorzystaniem chromatografii jonowej	F, Cl, Br, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	Roztwory chłodzące
AN 45	Analiza kwasów tłuszczowych	Kwasy tłuszczowe	Emulsje wodne
AN 51	Oznaczenie anionów w wodorotlenku sodu	F, Cl, Br, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ług sodowy
AN 53	Oznaczenie śladowych zawartości siarczanów(VI) w solankach	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Solanki
AN 56	Oznaczenie śladowych zawartości anionów i głównych organicznych kwasów karboksylowych w wodach o wysokiej czystości	F, Cl, Br, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , wybrane kwasy organiczne	Woda obiegowa w energetyce
AN 61	Oznaczenie tobramycyny w produktach farmaceutycznych	Tobramycyna	Farmaceutyki
AN 67	Analiza wybranych wielocukrów	Wielocukry	Farmaceutyki
AN 69	Oznaczenie aluminium w próbkach o złożonej matrycy z zastosowaniem chromatografii jonowej	Al <sup>3+</sup>	Wody różne
AN 71	Oznaczenie polifosforanów z wykorzystaniem chromatografii jonowej z supresją i detekcją konduktometryczną	Polifosforany	Ścieki przemysłowe
AN 72	Oznaczenie śladowych zawartości metali w rozpuszczalnikach organicznych z wykorzystaniem chromatografii jonowej z detekcją ICP-MS	Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , VO <sup>2+</sup> , VO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Rozpuszczalniki organiczne
AN 73	Oznaczenie śladowych zawartości metali w kwasach, wodorotlenkach i solach o wysokiej czystości z wykorzystaniem chromatografii jonowej z detekcją ICP-MS	Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup>	Roztwory kwasów, zasad i soli
AN 75	Oznaczenie śladowych zawartości metali przejściowych w kwasach, wodorotlenkach i solach oraz wybranych związkach organicznych o wysokiej czystości	Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup>	Roztwory kwasów, zasad i soli
AN 77	Eliminacja wpływów żelaza i aluminium podczas oznaczania metali przejściowych z zastosowaniem chromatografii jonowej	Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup>	Roztwory wodne o wysokiej zawartości Al i Fe
AN 78	Oznaczenie śladowych zawartości anionów w stężonym kwasie fluorowodorowym	Cl, Br, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Kwas fluorowodorowy
AN 79	Oznaczenie anionów uranu i toru w próbkach o złożonej matrycy z wykorzystaniem chromatografii jonowej	Th <sup>3+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Odpady nuklearne
AN 80	Oznaczenie chromianów w wodzie do picia, wodzie gruntowej i ściekach przemysłowych z wykorzystaniem chromatografii jonowej	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ścieki przemysłowe
AN 85	Oznaczenie śladowych zawartości anionów w alkoholu izopropylowym	Cl, Br, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alkohol izopropylowy
AN 86	Oznaczenie śladowych zawartości kationów w wodach przemysłowych	Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	Wody obiegowe w energetyce
AN 93	Oznaczenie śladowych zawartości anionów w stężonych roztworach wodorotlenków oraz przygotowanie próbki do analizy	Cl, Br, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; szczawiany	Stężone zasady
AN 94	Oznaczenie śladowych zawartości kationów w stężonych roztworach kwasów z wykorzystaniem chromatografii jonowej	Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , etyloaminy	Stężone kwasy
AN 106	Chromatografia jonowa w przemyśle farmaceutycznym	Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , kwasy organiczne	Farmaceutyki
AN 114	Oznaczenie śladowych zawartości anionów w wodach o wysokiej czystości metodą bezpośredniego nustrzyku i izokratycznej chromatografii jonowej	F, Cl, Br, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , szczawiany	Wody o wysokiej czystości
AU 101	Metale przejściowe w wodach o specjalnej czystości stosowanych w przemyśle energetycznym	F, Cl, Br, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , szczawiany	Wody o wysokiej czystości
AU 102	Oznaczenie śladowych zawartości anionów w wodach o specjalnej czystości i wodach zanieczyszczonych borem z przemysłu energetycznego	F, Cl, Br, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , szczawiany	Wody o wysokiej czystości
AU 103	Oznaczenie śladowych zawartości anionów w wodach o specjalnej czystości stosowanych w przemyśle energetycznym	F, Cl, Br, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , szczawiany	Wody obiegowe w energetyce
AU 106	Oznaczenie śladowych zawartości wapnia i magnezu w solankach	F, Cl, Br, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	Solanki
AU 113	Oznaczenie krzemianów	Krzemiany	Ścieki przemysłowe
AU 119	Oznaczenie fenoli	Fenole	Ścieki przemysłowe
AU 122	Oznaczenie jodków w solankach	I <sup>-</sup>	Solanki
AU 126	Oznaczenie dietyloaminy i trietyloaminy w ściekach	Dietyloamina, trietyloamina	Ścieki polerskie

Wybrane metodyki firmy Metrohm dotyczące oznaczania anionów i kationów w próbkach przemysłowych

Numer metodyki	Nazwa	Jony/substancje oznaczane	Rodzaj próbki
C-2	Oznaczanie sodu, potasu, wapnia i magnezu w wodzie do chłodzenia	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$	Woda do chłodzenia
C-16	Oznaczanie jonów amonowych w ściekach z przemysłu rafineryjnego	$\text{NH}_4^+$	Ścieki rafineryjne
C-18	Oznaczanie litu, sodu, jonów amonowych, potasu, manganu, wapnia, magnezu i strontu w osadach ściekowych po ich trawieniu za pomocą $\text{HNO}_3$	$\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$	Osady ściekowe
N-5	Oznaczanie śladów krzemionki po zateżaniu w wodach	$\text{SiO}_2$	Woda
N-12	Octany, laktany i chlorki w elektrolitach	octany, laktany, $\text{Cl}^-$	Roztwory elektrolitów
N-21	Oznaczanie chlorków, cyjanów, azotanów, siarczanów, tiosiarczanów i tiocyjanianów w ściekach z wydobycia złota	$\text{Cl}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{SCN}^-$	Ścieki z wydobycia złota
N-30	Oznaczanie anionów w dodatkach do materiałów budowlanych	$\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ,	Dodatki do materiałów budowlanych
N-35	Oznaczanie anionów w odpadach galwanicznych.	$\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ,	Odpady galwaniczne
N-41	Jednoczesne oznaczanie boranów, chlorków i siarczanów z wykorzystaniem elucji gradientowej	$\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{BO}_3^{3-}$	Niklowe kąpiele galwaniczne
N-054	Borany i krzemiany w ultraczystej wodzie	$\text{BO}_3^{3-}$ , $\text{SiO}_4^{2-}$	Ultraczysta woda
O-12	Oznaczanie glukonianów i salicylianów w kąpielach galwanicznych	glukoniany, salicylany	Cynkowe kąpiele galwaniczne
O-21	Oznaczanie 6-ciu kwasów organicznych w ściekach z przemysłu papierniczego	kwas karboksylowe	Wody procesowe z przemysłu papierniczego
O-28	Cytryniany, askorbiniany i octany w fotograficznych roztworach wywołujących	cytryniany, askorbiniany, octany	Roztwory fotograficzne
S-1	Oznaczanie azotanów, fosforanów i siarczanów w nadtlenku wodoru	$\text{NO}_3^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$	Roztwory $\text{H}_2\text{O}_2$
S-101	Oznaczanie anionów w $\text{KB}_4\text{O}_7$	$\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$	$\text{KB}_4\text{O}_7$
S-108	Oznaczanie anionów w kąpielach elektrolitycznych	$\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$	Kąpiele elektrolityczne
S-118	Oznaczanie mrówczanów, octanów, chlorków, benzoesanów i szczawianów w ekstraktach fenolowych	mrówczany, octany, chlorki, benzoesy, szczawiany	Ekstrakty fenolowe
S-121	Oznaczanie fluorków, glikonianów, monochlorooctanów i chlorków w wodach zanieczyszczonych substancjami powierzchniowo-czynnymi	glikoniany, monochlorooctany, $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$	Roztwory zanieczyszczone substancjami powierzchniowo-czynnymi
S-152	Oznaczanie 2-fluorobenzoesanu w ściekach	2-fluorobenzoesy	Ścieki z przemysłu rafineryjnego
S-156	Chlorki, azotyny, azotany i siarczany w smarach	$\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$	Smary i chłodziwa
S-182	Bromki i tlenowe aniony siarki w roztworach stosowanych w fotografii	$\text{Br}^-$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	Roztwory fotograficzne
S-42	Oznaczanie anionów w ściekach przemysłowych zawierające związki organiczne	$\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$	Ścieki przemysłowe
S-51	Oznaczanie chlorków, siarczanów, chromianów i kwasów sulfonowych w kąpielach chromowych	$\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , kwasy sulfonowe	Kąpiele chromowe

## Literatura

- Michalski R.: *Chromatografia jonowa. Podstawy i zastosowania*. SWZ Katowice 2011.
- Small H., Stevens T.S., Bauman, W.C.: *Novel ion exchange chromatographic method using conductometric detection*. *Analytical Chemistry*, **47**, (1975), 1801–1886.
- Michalski R.: *Application of ion chromatography for the determination of inorganic cations*. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **39**, (2009), 230–250.
- Michalski R., Jablonska M., Szopa S., Łyko A.: *Application of Ion Chromatography with ICP-MS or MS Detection to the Determination of Selected Halides and Metal/Metalloids Species*. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **41**, (2011), 133–150.
- Michalski R.: *Detection in Ion Chromatography* [in] *Encyclopedia of Chromatography*. Ed. J. Cazes, Taylor & Francis, CRC Press, Third Edition, 2010, Vol. I, pp.576–580.
- Jackson, P.E.: *Ion chromatography in environmental analysis*, [in] *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Meyers, R.A., Ed.; Wiley: Chichester, U.K., 2000, pp. 2779–2801.
- Michalski R.: *Sample Preparation for Ion Chromatography*, [in] *Encyclopedia of Chromatography*. Ed. J. Cazes, Taylor & Francis, CRC Press, Third Edition, 2010, Vol. III, pp.2106–2110.
- Michalski R.: *Ion Chromatography Determination of Bromate – State of the Art*. *Trends in Chromatography*, **5**, (2009), 27–46.
- Michalski R.: *Ion Chromatography as a Reference Method for the Determination of Inorganic Ions in Water and Wastewater*. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **36**, (2006), 107–127.
- Michalski R., Łyko A.: *Przemysłowe zastosowania chromato-*

- grafii jonowej [w] *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce. Nowe wyzwania i możliwości*. Lublin, 2012, str. 84–94.
- Michalski R., Mytych J.: *Przewodnik po akredytacji laboratoriów badawczych wg normy PN-EN/ISO/IEC 17025*. Katowice, Elamed, 2011.

Dr hab. Rajmund MICHALSKI, prof. nadzw. IPIŚ PAN, jest absolwentem Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego, gdzie w roku 1993 obronił pracę doktorską pt. „Oznaczanie nieorganicznych jonów w powietrzu i w wodzie techniką chromatografii jonowej”. W roku 2007 uzyskał stopień naukowy doktora habilitowanego nauk chemicznych na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Od roku 1987 jest także pracownikiem Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze, gdzie od roku 2012 pełni funkcję Zastępcy Dyrektora ds. Naukowych. Jest członkiem dwóch Komitetów Technicznych Polskiego Komitetu Normalizacyjnego, a także członkiem Rady Sektorowej Sektora Zdrowia, Środowiska i Medycyny. Od wielu lat jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego, a także Komisji Analityki Środowiskowej Komitetu Chemii Analitycznej PAN i Komisji Ochrony Środowiska i Utylizacji Odpadów. Od roku 2007 jest członkiem Środowiskowego Panelu Sterującego organizacji EASAC ESP (*European Academies Science Advisory Council, Environmental Steering Panel*) oraz Komitetu Narodowego ds. Współpracy z Naukową Radą Doradczą Akademii Europejskich. Od roku 2005 organizuje coroczne międzynarodowe konferencje naukowe zatytułowane „Chromatografia Jonowa”. W roku 1999 oraz 2002 przebywał na kilkumiesięcznych stypendiach naukowych w Instytucie Ochrony Środowiska w Wiesbaden w Niemczech. W latach 2000–2001 odbył roczny staż doktorski w Japonii na Uniwersytecie Tohoku w Sendai. Jest autorem kilkunastu książek i monografii, kilkudziesięciu artykułów naukowych opublikowanych w recenzowanych czasopiśmie polskich oraz czasopiśmie międzynarodowych.

e-mail: rajmund.michalski@ipis.zabrze.pl