

Beata Kostka<sup>1</sup>, Malwina Cykowska<sup>1</sup>,  
Małgorzata Bebek<sup>1</sup>, Krzysztof Mitko<sup>1</sup>

## ZASTOSOWANIE CHROMATOGRAFII JONOWEJ WSPOMAGANEJ EKSTRAKCJĄ DO FAZY STAŁEJ DO OZNACZANIA FLUORKÓW W WODACH O PODWYŻSZONEJ MINERALIZACJI

**Streszczenie.** Jedną z najpopularniejszych metod usuwania substancji przeszkadzających w oznaczaniu anionów z wykorzystaniem chromatografii jonowej jest zastosowanie ekstrakcji do fazy stałej (ang. *Solid Phase Extraction*, SPE). W pracy przedstawiono ocenę możliwości wykorzystania wymiennicy kationowych z grupami funkcyjnymi w postaci  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Na}^+$  do oznaczania fluorków w obecności dużych stężeń chlorków w wodach kopalnianych. Rozdzielanie anionów przeprowadzono w układzie gradientowym na kolumnie rozdzielającej IonPac AS19 z wykorzystaniem chromatografu jonowego ICS-2500 (Dionex). Jako fazę ruchomą zastosowano roztwór wodorotlenku potasu. Fluorki po rozdzieleniu oznaczano za pomocą detektora konduktometrycznego z supresją.

Badania przeprowadzone dla wód kopalnianych o przewodności elektrycznej właściwej w zakresie (12 700 - 155 000)  $\mu\text{S}/\text{cm}$  oraz dla syntetycznej solanki o zawartości 38 820 mg/L  $\text{Cl}^-$  i 3 408 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$  potwierdziły przydatność zastosowanych wymiennicy kationowych do zminimalizowania wpływu matrycy na wynik oznaczania fluorków.

Wartości podstawowych cech ilościowych zastosowanej metody z ekstrakcją do fazy stałej, m.in. granica oznaczalności (0,02 mg/L), precyzja (< 2,5%) i poprawność (odzysk wzorca od 91 do 104%) wskazują na możliwość skutecznej analizy fluorków w wodach o skomplikowanej matrycy charakterystycznej dla zasolonych wód kopalnianych.

**Słowa kluczowe:** fluorki, chromatografia jonowa, ekstrakcja do fazy stałej (SPE), detekcja konduktometryczna, wody o podwyższonej mineralizacji, wody kopalniane.

### WSTĘP

Wody dopływające z górotworu do wyrobisk górniczych kopalń, tzw. naturalne wody kopalniane, są specyficzną grupą wód podziemnych. Ich skład chemiczny jest ukształtowany przez naturalne procesy hydrogeochemiczne zachodzące w układzie woda/skała/gazy oraz jednocześnie przez procesy będące efektem antropopresji spowodowanej działalnością górniczą. Oprócz wód naturalnych w wyrobiskach górniczych

---

<sup>1</sup> Główny Instytut Górnictwa w Katowicach, Zakład Monitoringu Środowiska, Laboratorium Analiz Wód i Ścieków, Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice, e-mail: b.kostka@gig.eu; e-mail: m.cykowska@gig.eu; e-mail: m.bebek@gig.eu; e-mail: k.mitko@gig.eu

występują wody przemysłowe (technologiczne) służące m.in. do sporządzania pod-sadzki hydraulicznej, zraszania kombajnów górniczych, do celów przeciwpożarowych, które często ulegają zmieszaniu [1, 2]. Wody kopalniane występujące w wyrobiskach na dużej głębokości to zwykle wody słone i solanki, czyli skomplikowane roztwory zawierające wiele składników. Dominującymi anionami są w nich chlorki ( $\text{Cl}^-$ ) i siarczany ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Rutynowo stosowane metody analityczne nie zawsze umożliwiają precyzyjne i dokładne oznaczenie składników wód o podwyższonej mineralizacji. Wymagane jest w takim przypadku usunięcie substancji przeszkadzających lub uwzględnienie ich wpływu, a w szczególności uwzględnienie tzw. „tła solnego”.

W chromatografii jonowej jedną z najpopularniejszych metod usuwania substancji przeszkadzających jest ekstrakcja do fazy stałej (ang. *Solid Phase Extraction*, SPE) [3-5]. Dostępne w handlu kolumny do SPE mogą zawierać wymiennicze anionowe z grupami funkcyjnymi  $\text{OH}^-$ , wymiennicze kationowe (z grupami funkcyjnymi:  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  i inne) oraz żel krzemionkowy, tlenek glinu, węgiel aktywowany, związaną fazę  $\text{C}_{18}$ , neutralne polimery i inne [6].

Celem pracy była praktyczna ocena możliwości wykorzystania układu dwóch kolumnek zawierających grupy funkcyjne w postaci jonów  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Na}^+$  do oznaczania fluorków w obecności dużych stężeń chlorków. Przedmiot badań stanowiły wody kopalniane o przewodności elektrycznej właściwej w zakresie (12 700 - 155 000)  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , pochodzące z rejonu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oraz syntetyczna solanka zawierająca 38 820 mg/L  $\text{Cl}^-$  i 3 408 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ .

## METODYKA BADAŃ

W badaniach zastosowano chromatograf jonowy ICS-2500 (Dionex, USA) wyposażony w: pompę gradientową GP50 z wbudowanym próżniowym degazerem eluentów, generator eluentu EG50 z wkładem Dionex EGC III KOH oraz anionową kolumną – pułapką CR-ATC, automatyczny podajnik próbek AS50, moduł chromatograficzny LC30, detektor elektrochemiczny ED50A wraz z całą konduktometryczną ze stabilizatorem temperatury DS3, supresor ASRS 300, urządzenie do usuwania węglanów CRD 200 oraz oprogramowanie sterujące Chromeleon 6. Do rozdzielania anionów zastosowano kolumnę analityczną IonPac AS19 4×250 mm (Dionex, USA) o pojemności wymiennej 240  $\mu\text{val}$  wraz z kolumną ochronną IonPac AG19 (4×50 mm). Jako eluent zastosowano wodny roztwór wodorotlenku potasu (KOH) wytwarzany w trakcie analizy w generatorze eluentu. Stężenia KOH (gradient elektroniczny), przy natężeniu przepływu 1,1 mL/min i prądzie tłumienia 110 mA, wynosiły odpowiednio: 22 mM od 0,0 min do 1,2 min, 10 mM od 1,4 min do 10,2 min, 46 mM od 10,6 min do 16,3 min, 22 mM od 16,4 min do 22,4 min.

Do rozcieńczania próbek oraz przygotowania wszystkich roztworów i automatycznego wytwarzania eluentu stosowano wodę dejonizowaną (18,2  $\text{M}\Omega \times \text{cm}$ ), uzyskaną w systemie Simplicity 185 (Millipore, USA), odgazowaną poprzez przedmuchiwanie helem.

Do sporządzenia roztworów wzorcowych wieloskładnikowych do kalibracji wykorzystano podstawowe roztwory wzorcowe: chlorków o stężeniu 35 453 mg/L oraz fluorków, bromków, azotanów(III) i (V), siarczanów(VI) i fosforanów(V) o stężeniach 1000 mg/L każdy, przygotowane wcześniej z odpowiednich soli potasu lub sodu o czystości cz.d.a (POCH, Gliwice, Polska i Merck, Darmstadt, Niemcy). Roztwór wzorcowy wieloskładnikowy I zawierał: 283,6 mg/L  $\text{Cl}^-$ , 80 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ , 5 mg/L  $\text{F}^-$  oraz po 10 mg/L  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ . Roztwór wzorcowy wieloskładnikowy II zawierał: 28,36 mg/L  $\text{Cl}^-$ , 8 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ , 0,5 mg/L  $\text{F}^-$  oraz po 1 mg/L  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ . Roztwór wzorcowy wieloskładnikowy III zawierał: 2,836 mg/L  $\text{Cl}^-$ , 0,8 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ , 0,05 mg/L  $\text{F}^-$  oraz po 0,1 mg/L  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ . Do badania odzysku zastosowano handlowy roztwór wzorcowy o certyfikowanej zawartości fluorków 1000 mg/L (UltraScientific, USA).

Syntetyczną solankę sporządzono przez rozpuszczenie w wodzie (do końcowej objętości 1 L)  $(64,00 \pm 0,01)$  g NaCl,  $(3,0001 \pm 0,0001)$  g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oraz  $(2,5000 \pm 0,0001)$  g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , uprzednio wysuszonych do stałej masy w temperaturze  $(105 \pm 5)$  °C.

Próbki wód kopalnianych, przed analizą, przesączano przez sączek membranowy o średnicy porów 0,45 m. Nadmiar chlorków usuwano stosując układ dwóch kolumniek (OnGuard II Ag i Na, Dionex, USA) zawierających grupy funkcyjne w postaci jonów  $\text{Ag}^+$  (do selektywnego usuwania halogenków, poza fluorkami) oraz  $\text{Na}^+$  (do usuwania wprowadzonych jonów srebra i innych kationów). Dzięki zastosowaniu kolumnieki z grupami  $\text{Na}^+$  w miejsce kolumnieki z grupami funkcyjnymi  $\text{H}^+$  nie występuje zakwaszenie próbki. W celu usunięcia śladowych ilości zanieczyszczeń potencjalnie obecnych w kolumniekach, układ dwóch połączonych ze sobą kolumniek Ag i Na, przed użyciem, przepłukiwano 30 mL wody dejonizowanej. Próbki podawane na kolumnieki (ze względu na ich pojemność wymienną wynoszącą 2,0 – 2,2 mval [7]) rozcieńczano wstępnie w taki sposób, aby zawartość chlorków nie przekroczyła 5 g/L. Około 10 mL próbki przepuszczano przez układ kolumniek z maksymalną prędkością przepływu 2 mL/min, odrzucając pierwsze 6 mL wycieku. Z następnych 4 mL próbki wykonywano oznaczenie fluorków metodą chromatografii jonowej zgodnie z normą PN-EN ISO 10304-1:2009 [8].

## WYNIKI I DYSKUSJA

Badania prowadzono w trzech zakresach roboczych obejmujących stężenia fluorków od 0,005 mg/L do 3,0 mg/L. Dane z procesu kalibracji przedstawiono w tabeli 1.

Granice oznaczalności metody jako dziesięciokrotną wartość odchylenia standardowego, wyznaczono na podstawie analizy chromatograficznej dla sześciu niezależnie przygotowanych próbek (wstępnie przepuszczonych przez układ kolumniek Ag i Na) 10-krotnie rozcieńczonej syntetycznej solanki z dodatkiem analitu. Dla dodatku analitu 0,01 mg/L obliczona granica oznaczalności wyniosła 0,01 mg/L  $\text{F}^-$  przy niezadowalającym odzysku wzorca (od 73% do 98%). W powtórzonych badaniach z dodatkiem

**Tabela 1.** Dane kalibracyjne**Table 1.** Calibration data

Zakres roboczy [mg/L] Working range [mg/L]	0,1 – 3,0	0,05 – 0,4	0,005 – 0,2
Równanie funkcji kalibracyjnej Equation of calibration function	$c = 1,353 \times A + 0,021$	$c = 0,098 \times A^2 + 1,445 \times A - 0,013$	$c = 1,063 \times A^2 + 1,210 \times A - 0,003$
Współczynnik korelacji R Correlation coefficient R	0,9999	0,9998	0,9998
Współczynnik zmienności CV [%] Variance coefficient CV [%]	1,38	1,03	1,40

A – pole powierzchni pików, c – stężenie oznaczanego składnika.

A – peak area, c – concentration of analyzed component.

analitu na poziomie 0,02 mg/L F<sup>-</sup> uzyskano odzysk wzorca w zakresie od 91% do 98% oraz wartości współczynnika zmienności CV < 2,5%. Przyjęto, że w próbkach o podwyższonej mineralizacji granica oznaczalności wynosi 0,02 mg/L F<sup>-</sup> przy akceptowalnym poziomie precyzji i poprawności.

Poprawność wyznaczono analizując po trzy niezależnie przygotowane próbki 10-krotnie rozcieńczonej syntetycznej solanki domieszkowanej analitem na trzech poziomach stężeń tj. 0,1; 0,25 i 0,5 mg/L F<sup>-</sup>. Każdą z próbek wstępnie przepuszczono przez układ kolumnienek Ag i Na, a następnie poddano analizie chromatograficznej stosując 3 różne objętości nastrzyku tj. 100, 80 i 50 μL. W tabeli 2 przedstawiono wyniki obliczone jako średnia wartość stężeń uzyskanych z 3 różnych objętości nastrzyku. Poprawność wyrażona jako odzysk wzorca mieści się w zakresie od 96,6 % do 100,5 %. Precyzja w warunkach powtarzalności określona w oparciu o wyznaczoną wartość współczynnika zmienności CV nie przekracza 1,5 %.

**Tabela 2.** Badania odzysku fluorków w syntetycznej solance po zastosowaniu układu kolumnienek Ag i Na**Table 2.** Recovery studies of fluoride in synthetic brine after using Ag and Na cartridges

Nr Próbki Sample No	Oznaczone stężenie Found [mg/L F <sup>-</sup> ]	Odchylenie standardowe Standard deviation [mg/L F <sup>-</sup> ]	Współczynnik zmienności CV Coefficient of variation CV [%]	Odzysk Recovery [%]
Dodano / Added 0,1 mg/L F <sup>-</sup>				
1	0,0966	0,0008	0,79	96,6
2	0,0987	0,0014	1,41	98,7
3	0,1003	0,0003	0,30	100,3
Dodano / Added 0,25 mg/L F <sup>-</sup>				
1	0,2474	0,0012	0,47	99,0
2	0,2491	0,0008	0,32	99,7
3	0,2513	0,0016	0,64	100,5
Dodano / Added 0,5 mg/L F <sup>-</sup>				
1	0,4993	0,0022	0,44	99,9
2	0,4991	0,0050	1,00	99,8
3	0,5005	0,0045	0,89	100,1

Odzysk wzorca zbadano również z wykorzystaniem sześciu rzeczywistych próbek wód kopalnianych, których charakterystykę fizykochemiczną zamieszczono w tabeli 3. Wśród analizowanych wód kopalnianych można wyróżnić (na podstawie mineralizacji ogólnej): wodę słonawą – próbka nr 1 (mineralizacja w zakresie (3 – 10) g/L), wody słone – próbki nr 2 i 3 (mineralizacja w zakresie (10 – 35) g/L), solanki – próbki nr 4 i 5 (mineralizacja >35 g/L) oraz silną solankę – próbka nr 6 (mineralizacja >150 g/L) [9].

**Tabela 3.** Wybrane parametry fizykochemiczne analizowanych próbek wód kopalnianych  
**Table 3.** Some of physicochemical parameters of analyzed mine waters samples

Nr próbki Sample No	1	2	3	4	5	6
Przewodność elektr. właściwa / Conductivity [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	12700	17800	48300	73600	106000	155000
pH	7,5	7,4	7,8	6,6	6,4	5,8
Mineralizacja og. / Total mineralization [mg/L]	7810	12500	32400	57300	93200	160000
$\text{Cl}^-$ [mg/L]	3580	7140	19200	35400	57400	99100
$\text{SO}_4^{2-}$ [mg/L]	742	18,3	750	<10	30,6	301
$\text{HCO}_3^-$ [mg/L]	650	620	170	99,5	143	6,10
$\text{Ca}^{2+}$ [mg/L]	117	242	1190	2890	2910	5210
$\text{Mg}^{2+}$ [mg/L]	89,2	207	619	1230	2370	3620
$\text{Na}^+$ [mg/L]	2550	4160	10200	17100	29600	50800
$\text{K}^+$ [mg/L]	44,4	48,9	190	186	450	524

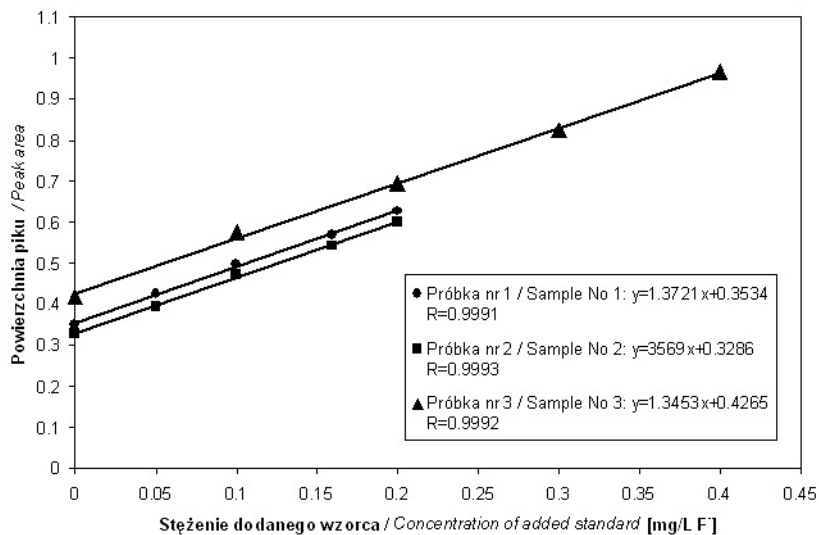
$\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  oznaczono techniką chromatografii jonowej, anion  $\text{HCO}_3^-$  metodą miareczkową, odczyn pH i przewodność elektryczną właściwą metodami elektrochemicznymi, kationy:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  oznaczono techniką emisyjnej spektrometrii plazmowej.

Do każdej z próbek dodano roztwór wzorcowy fluorków uzyskując cztery (wzrastające) poziomy stężenie (metoda wielokrotnego dodatku wzorca zastosowana w celu uzyskania informacji o liniowości funkcji powierzchni piku od stężenia dodanego wzorca). Probki wyjściowe i wzbogacone przepuszczono przez układ kolumnienek Ag i Na i poddano analizie chromatograficznej stosując 3 różne objętości nastrzyku tj. 100, 80 i 50  $\mu\text{L}$ . Wyniki analizy chromatograficznej obliczone jako średnia wartość stężeń uzyskanych z 3 różnych objętości nastrzyku tj. 100, 80 i 50  $\mu\text{L}$  przedstawiono w tabeli 4. Wartości odzysku wzorca w badanych próbkach wód kopalnianych mieściły się w zakresie od 96,0% do 104%. Precyzja w warunkach powtarzalności określona w oparciu o wyznaczoną wartość współczynnika zmienności  $CV$  nie przekracza 2,1%. Wykresy zależności funkcji powierzchni piku od stężenia dodanego wzorca dla wybranego nastrzyku tj. 100  $\mu\text{L}$  przedstawiono na rys. 1 i 2. Stwierdzono, na podstawie metody wielokrotnego dodatku wzorca, że dla wszystkich analizowanych próbek wód

**Tabela 4.** Wyniki odzysku fluorków w próbkach wód kopalnianych po zastosowaniu układu kolumnienek Ag i Na**Table 4.** Results of fluoride recovery in mine waters samples after using Ag and Na cartridges

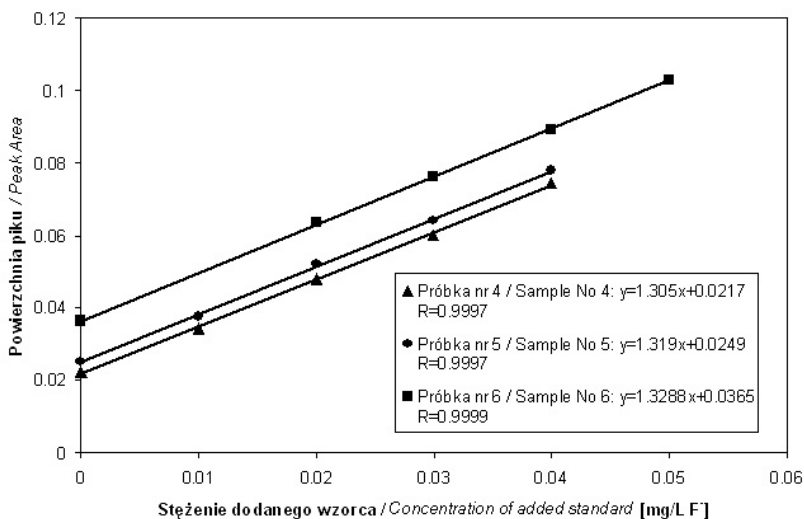
Nr próbki Sample No	Krotność rozcieńczenia próbki Sample dilution	Dodatek wzorca Added [mg/L F <sup>-</sup> ]	Oznaczone stężenie Found [mg/L F <sup>-</sup> ]	Współczynnik zmienności CV Coefficient of variation CV [%]	Odzysk Recovery [%]
1	2	0	0,247	0,63	-
		0,05	0,298	0,30	98,2
		0,10	0,348	0,42	99,1
		0,16	0,404	0,54	98,8
		0,20	0,448	0,16	99,0
2	2	0	0,228	0,14	-
		0,05	0,277	0,17	99,2
		0,10	0,327	0,30	99,2
		0,16	0,387	0,76	99,4
		0,20	0,428	0,71	100
3	5	0	0,299	0,59	-
		0,10	0,397	0,19	98,2
		0,20	0,497	0,37	99,1
		0,30	0,595	0,11	98,8
		0,40	0,695	0,91	99,0
4	10	0	0,0204	0,98	-
		0,01	0,0300	0,67	96,0
		0,02	0,0400	0,87	97,5
		0,03	0,0496	0,42	97,2
		0,04	0,0606	0,42	101
5	12,5	0	0,0225	0,44	-
		0,01	0,0327	0,81	102
		0,02	0,0432	1,09	104
		0,03	0,0523	0,88	99,3
		0,04	0,0631	0,32	102
6	20	0	0,0319	2,06	-
		0,02	0,0523	0,90	102
		0,03	0,0619	0,16	100
		0,04	0,0714	0,28	98,8
		0,05	0,0813	0,51	98,7

kopalnianych wystąpiła liniowa zależność powierzchni pików od stężenia dodanego wzorca (współczynnik korelacji R równy lub większy niż 0,999).



**Rys. 1.** Wykres zależności powierzchni pików od stężenia dodanego wzorca w próbkach 1-3 (nastrzyk 100  $\mu\text{L}$ )

**Fig. 1.** The graphical relationships between peak area and concentration of added fluoride standard in samples 1-3 (injection volume 100  $\mu\text{L}$ )



**Rys. 2.** Wykres zależności powierzchni pików od stężenia dodanego wzorca w próbkach 4-6 (nastrzyk 100  $\mu\text{L}$ )

**Fig. 2.** The graphical relationships between peak area and concentration of added fluoride standard in samples 4-6 (injection volume 100  $\mu\text{L}$ )

## PODSUMOWANIE

Badania przeprowadzone dla wód kopalnianych o przewodności elektrycznej właściwej w zakresie (12 700 - 155 000)  $\mu\text{S}/\text{cm}$  oraz dla syntetycznej solanki (zawierającej 38 820 mg/L  $\text{Cl}^-$  i 3 408 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ ) potwierdziły przydatność zastosowanych kolumniek zawierających wymiennicze kationowe z grupami  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Na}^+$  do zminimalizowania wpływu matrycy na wynik oznaczania fluorków.

Wartości podstawowych cech ilościowych zastosowanej metody chromatografii jonowej z wykorzystaniem ekstrakcji do fazy stałej, m.in. granica oznaczalności (0,02 mg/L), precyzja (< 2,5%) i poprawność (odzysk od 91% do 104%) wskazują na możliwość skutecznej analizy fluorków w wodach o skomplikowanej matrycy charakterystycznej dla wód kopalnianych.

Wysoka selektywność metody z zastosowaniem kolumniek zawierających wymiennicze kationowe z grupami  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Na}^+$  na etapie przygotowania próbki wody kopalnianej do badań została potwierdzona graficznie na podstawie liniowej zależności powierzchni piku od stężenia dodanego wzorca.

## PIŚMIENNICTWO

1. Pluta I. 2011. Hydrogeochemia utworów karbonu obszarów górniczych południowej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Główny Instytut Górnictwa, Katowice.
2. Ciosmak M. 2012. Zmiany parametrów wód kopalnianych Lubelskiego Zagłębia Węglowego (LZW) podczas intensywnej eksploatacji i ich wpływ na jakość wód rzeki Świnki. Inżynieria Ekologiczna, 28: 20-31.
3. López-Ruiz B 2000. Review. Advances in the determination of inorganic anions by ion chromatography. Journal of Chromatography A, 881: 607-627.
4. Slingsby R., Kiser R. 2001. Sample treatment techniques and methodologies for ion chromatography. Trends in Analytical Chemistry, 20: 288-295.
5. Razpotnik P., Turšič J., Veber M., Novič M. 2003. Efficiency and characteristics of solid-phase (ion-exchange) extraction for removal of  $\text{Cl}^-$  matrix. Journal of Chromatography A, 991: 23-29.
6. Michalski R. 2005. Chromatografia jonowa. Podstawy i zastosowania. WNT, Warszawa.
7. Dionex Co. 2004. Product Manual for OnGuard II Cartridges. Document No. 031688-06.
8. PN-EN ISO 10304-1:2009. Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów.
9. Bocheńska T., Dowgiałło J. (i inni) 2002. Słownik hydrogeologiczny. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.



## DETERMINATION OF FLUORIDE IN HIGHLY SALINATED WATERS BY ION CHROMATOGRAPHY METHOD WITH USE OF SOLID PHASE EXTRACTION FOR SAMPLE PREPARATION

### Abstract

Solid phase extraction (SPE) is one of the most popular methods of matrix elimination in determination of anions by ion chromatography. Possibility of using cartridges containing a cation-exchange resin in the  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Na}^+$  forms for determination of fluoride in the presence of very high concentration of chloride in mine waters was described in this paper. A Dionex ICS-2500 ion chromatograph was used for separation of anions in gradient elution using IonPac AS19 (4x250 mm) separation column along with generated KOH eluent. Fluoride after separation was determined by conductivity detector with suppression. The investigations performed on mine waters (conductivity in the range 12 700  $\mu\text{S}/\text{cm}$ –155 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) and synthetic brine (38 820 mg/L  $\text{Cl}^-$  and 3 408 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ ) confirmed usefulness of cartridges containing a cation-exchange resin for minimizing matrix influence on results of fluoride determination. The ion chromatography method accompanied by solid phase extraction for sample preparation proved to be very useful for determination of fluoride in highly salinated waters (i.e. mine waters) because of low detection limit (0,02 mg/L), good precision (< 2,5 %) and accuracy (recovery 91 % – 104 %).

**Keywords:** fluoride, ion chromatography, conductometric detection, solid phase extraction (SPE), highly salinated waters, mine waters.