

APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Wybrane zastosowania chromatografii jonowej do oznaczania amin

RAJMUND MICHALSKI, ALEKSANDRA ŁYKO
INSTYTUT PODSTAW INŻYNIERII ŚRODOWISKA PAN, ZABRZE

STRESZCZENIE

Chromatografia jonowa jako odmiana wysokosprawnej chromatografii cieczowej od ponad 35 lat jest wykorzystywana przede wszystkim do oznaczania nieorganicznych anionów i kationów w wodach i ściekach. Jednakże w minionych latach zakres jej zastosowań znacznie się rozszerzył na nowe anality oraz rodzaje matryc. Ważną grupą związków stosowanych w różnych gałęziach przemysłu, jak i obecnych w napojach i żywności są aminy alifatyczne oraz aromatyczne. W pracy przedstawiono wybrane zastosowania chromatografii jonowej do oznaczania amin m.in. w ściekach przemysłowych oraz próbkach napojów i żywności.

Selected applications of ion chromatography for the determination of amines

ABSTRACT

Ion chromatography as a kind of high performance liquid chromatography is used for the determination of inorganic anions and cations in water and wastewater since over 35 years. However, nowadays its application is broaden and concerns new analytes and types of sample matrix. An important group of compounds use in different branches of industry, as well as present in beverages and food are aliphatic and aromatic amines. The work presents a selected application of ion chromatography for the determination of amines in e.g. industrial wastewater, and in beverages and food.

1. WPROWADZENIE

Ilość związków chemicznych, których obecność zarówno w środowisku, jak i w produktach spożywczych powinna być kontrolowana – systematycznie wzrasta, co związane jest zarówno z postępami w analityce chemicznej, jak i wiedzą z zakresu toksykologii. Do jednej z tych ważnych grup związków chemicznych oznaczanych w różnego rodzaju próbek należą aminy.

Aminy są organicznymi pochodnymi amoniaku, w których atomy wodoru zastąpiono podstawnikiem organicznym. Aminy alifatyczne stosowane są m.in. jako półprodukty w syntezie organicznej (zwłaszcza do otrzymywania inhibitorów korozji), a także do produkcji leków, środków ochrony roślin i tworzyw sztucznych. Aminy aromatyczne mają podobne zastosowanie, a ponadto są wykorzystywane do produkcji barwników.

Z kolei terminem „aminy biogenne” określane są związki azotowe o istotnym znaczeniu biologicznym występujące w komórkach roślinnych oraz zwierzęcych. W mikrobiologii żywności ich obecność związana jest z procesami fermentacji, a także z obniżaniem jakości produktów i ich psuciem. Krótkie charakterystyki wybranych amin podano w Tabeli 1.

Dotychczas stosowane metody oznaczania amin to przede wszystkim metody kolorymetryczne oraz metody oparte na chromatografii gazowej. Są one zazwyczaj pracochłonne i czasochłonne, ponadto metody kolorymetryczne pozwalają zazwyczaj na oznaczanie tylko pojedynczych amin. Atrakcyjną alternatywą dla tego rodzaju analiz jest chromatografia jonowa, która należy do najważniejszych instrumentalnych metod analitycznych obejmujących oznaczanie anionów i kationów przede wszystkim w wodach i ściekach [1].

Dzięki postępowi związanemu z opracowywaniem nowych metodyk przygotowania próbek do analizy, wprowadzaniu nowych wypełnień oraz metod detekcji możliwe jest oznaczanie nowych związków na coraz niższych poziomach stężeń, w tym w próbkach o złożonej matrycy, takich jak ścieki przemysłowe czy próbki żywności [2].

Aminy alifatyczne o wartości pK około 10 po rozdeleniu mogą być wykrywane w detektorze konduktometrycznym, a aminy aromatyczne, których pK mieści się w przedziale od 2 do 7 oznaczane są zazwyczaj metodą zintegrowanej pulsacyjnej detekcji amperometrycznej lub UV.

Na Rysunku 1 przedstawiono chromatogram mieszaniny amin alifatycznych, do wykrywania których

wykorzystano technikę chromatografii jonowej bez tłumienia przewodnictwa. Aminy rozdzielają się w tych samych warunkach analitycznych, co inne nieorganiczne kationy (min. sód, potas, magnez, wapń, jony amonowe), które powszechnie występują w próbkach rzeczywistych – stąd ich właściwe rozdzielanie stanowi zasadniczy problem, gdy stosowana jest detekcja konduktometryczna.

Najważniejsze czynniki wpływające na rozdzielanie amin metodą chromatografii jonowej to: pH próbki, dodatki rozpuszczalników organicznych do eluentu oraz temperatura. Jeżeli pH próbki jest poniżej 2, piki mogą pozostać nierozdzielone, a gdy wynosi > 4 dla kationów dwuwartościowych uzyskuje się lekko zawyżone wyniki i konieczne jest zakwaszenie próbki oraz powtórzenie analiz.

Dodatki organicznych rozpuszczalników przyspieszają wymywanie amin oraz poprawiają kształty pików. Należy jednak pamiętać, że kolumny z wypełnieniami zawierającymi karboksylowe grupy funkcyjne nie mogą być stosowane wraz z rozpuszczalnikami organicznymi. Z kolei wzrost temperatury powoduje skrócenie czasów retencji kationów jednowartościowych, a wpływ ten jest tym większy im większy jest ich promień jonowy.

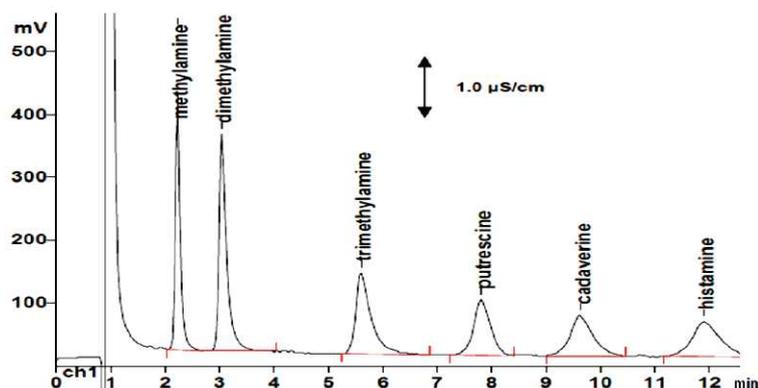
Przygotowanie próbki stanowi zazwyczaj najbardziej żmudny etap analizy i jest najpoważniejszym źródłem błędów [3]. Nawet najbardziej wyrafinowana technika czy metoda analityczna oraz doświadczony i rzetelny analityk nie jest w stanie uzyskać wiarygodnych wyników analiz, jeżeli próbka została źle pobrana, przechowywana lub przygotowana do analizy.

Chromatografia jonowa w minionych 35-latach uzyskała bardzo wysoki poziom techniczny, lecz tak jak i w odniesieniu do wszystkich innych metod analitycznych najważniejszym problemem pozostaje wciąż przygotowanie próbek do analizy, szczególnie próbek o złożonej matrycy, takich jak próbki ścieków czy próbki żywności. Poddawanie analizie chromatograficznej próbek nieodpowiednio przygotowanych powoduje skracanie czasów retencji analizowanych jonów, obniżanie efektywności rozdzielania, pogorszenie powtarzalności i nieregularność linii podstawowej. Od momentu pobrania próbki do wykonania oznaczenia analityków w próbce mogą zachodzić procesy utleniania i redukcji, kompleksowania, wytrącania, a także procesy biochemiczne i fotochemiczne.

Przygotowania próbki do oznaczania amin w próbkach żywności metodą chromatografii jonowej wymagają różnych czynności, a ich właściwy wybór jest uwarunkowany stanem fizycznym próbki, jej

Tabela 1. Właściwości wybranych amin alifatycznych i aromatycznych oraz ich pochodnych

Amina	Krótką charakterystyka
Metyloamina CH_3NH_2	Bezbarwny, łatwopalny, trujący gaz o charakterystycznym nieprzyjemnym zapachu psujących się ryb.
Dimetyloamina $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Gaz skrajnie łatwo palny i toksyczny, tworzącym z powietrzem mieszaniny wybuchowe. Stosowana jako absorbent kwaśnych gazów, czynnik flotacyjny, stabilizator benzyny i rozpuszczalnik, a także w przemyśle włókienniczym oraz do wyrobu mydeł, środków depilacyjnych i czyszczących.
Trimetyloamina $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	Bezbarwny gaz o nieprzyjemnym, rybim zapachu. Stosowana jest jako substrat w produkcji choliny, hormonów roślinnych, wodorotlenku tetrametyloamonowego.
Dietyloamina $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	Bezbarwna palna ciecz o ostrym amoniakalnym zapachu oraz słonym smaku. Znajduje zastosowanie w syntezie chemicznej do produkcji: żywic, pestycydów i insektycydów, a także jako: przyspieszacz w przemyśle gumowym, inhibitor korozji i inhibitor polimeryzacji. W przemyśle farmaceutycznym jest wykorzystywana do produkcji disulfiramu, flurazepamu oraz lidokainy.
Trietyloamina $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	Silnie zasadowa i bardzo łatwo palna ciecz, stosowana głównie jako katalizator w procesach polimeryzacji oraz środek emulgujący, np. dla barwników i pestycydów.
Etanoloamina $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2$	Bezbarwna, higroskopijna, oleista ciecz o zapachu amoniaku. Jest silną zasadą stosowaną jako absorbent ditlenku węgla i siarkowodoru, jako inhibitor korozji, do wyrobu farb emulsyjnych, jako środek zmiękczający, emulgujący, do otrzymywania środków piorących oraz w przemyśle tworzyw sztucznych jako plastyfikator oraz półprodukt w przemyśle organicznym i farmaceutycznym.
Trietanolamina $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{N}$	Znajduje zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym (np. jako roztwory płuczące do uszu, toniki przeciwtrądzikowe) oraz kosmetycznym (min. jako dodatek do kremów). Ze względu na właściwości przeciwgrzybiczne wykorzystywana jest także w weterynarii.
Cykloheksyloamina $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$	Stosowana jest jako półprodukt do otrzymywania przyspieszaczy wulkanizacji kauczuku, inhibitorów korozji, środków ochrony roślin oraz substancji słodzących. Cykloheksyloamina wchodzi w skład popularnego związku słodzącego E 952.
Histamina $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3$	Występuje naturalnie w organizmie ludzkim, gdzie pełni funkcję mediatora procesów zapalnych, neuroprzekaźnika oraz pobudza wydzielanie kwasu żołądkowego. W dużych ilościach wywołuje gwałtowne rozszerzenie naczyń krwionośnych i spadek ciśnienia krwi. W ilości od 200 do 1000 mg/kg powoduje: wymioty, bóle głowy, mdłości, wysoką gorączkę, wysypki skórne, nadmierne pocenie się, trudności w oddychaniu. W przypadku obecności histaminy w ilości powyżej 1000 mg/kg wywołane zatrucia pokarmowe mogą zakończyć się śmiercią.
Tyramina $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$	Występuje w pokarmach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Najwięcej znajduje się w serach twardych, czekoladzie, śledziach, mięsie czerwonym, niektórych ekstraktach mięsnych. Akumulacja tego związku może doprowadzić do niebezpiecznego wzrostu ciśnienia tętniczego.
Serotonina $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	To biologicznie czynna amina, hormon pełniący funkcję m.in. ważnego neuroprzekaźnika w ośrodkowym układzie nerwowym i w układzie pokarmowym. Jest niezbędna do prawidłowego snu, a jej stężenie w mózgu wpływa na potrzeby seksualne, zachowania impulsywne i apetyt. Niski poziom serotoniny wywołuje spadek tętna i temperatury ciała, w rezultacie prowadząc do śmierci.
Katecholaminy	Są rozpuszczalne w wodzie i w 50% krążą we krwi związane z białkami osocza. Wysoki poziom katecholamin we krwi wiąże się ze stresem, który może być wywołany jako reakcja psychologiczna, bądź może powstać w odpowiedzi na czynniki środowiskowe. Typowe efekty działania to: podniesienie ciśnienia krwi, przyspieszenie akcji serca, a także podniesienie poziomu glukozy we krwi.
Putrescyna $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$	Jest surowcem do produkcji nylonu. W dużych dawkach jest toksyczna. Powstaje w wyniku rozpadu białek np. gnicia przy udziale bakterii beztlenowych. Odpowiada za odrażający zapach rozkładającej się materii organicznej (mięsa, tkanek, zwłok) oraz za nieświeży oddech.
Kadaweryna $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$	Należy do grupy diamin, nazywana jest również jadem trupim ponieważ powstaje w procesie gnilnym białka. Ma postać oleistej cieczy bez wyraźnej barwy. Ma silny odrażający zapach rozkładających się zwłok i jest szkodliwa dla zdrowia.
Cholina np. $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}^-$	Cholina wchodzi w skład niektórych fosfolipidów, a w szczególności lecytyny, która jest niezbędna dla normalnego rozwoju organizmu. Jest uważana za substancję witaminopodobną ze względu na jej istotne znaczenie biologiczne.
Dimetyloaminopropylamina (DMAPA)	Bezbarwna ciecz o charakterystycznym zapachu. Miesza się z wodą i wieloma rozpuszczalnikami organicznymi. Stanowi produkt uboczny przy produkcji betain stosowanych powszechnie jako środki powierzchniowo-czynne.
Morfolina $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	Stosowana jest jako półprodukt w syntezie organicznej, inhibitor korozji, oraz jako rozpuszczalnik. Jest często używana jako dodatkiem alkalinującym do wody w systemach grzewczych i w instalacjach parowych. Ponadto jest ważnym składnikiem wielu leków.



Rysunek 1. Chromatogram mieszaniny wzorcowej metyloaminy, dimetyloaminy, trimetyloaminy, putrescyny, kadaweryny oraz histaminy (na podstawie Metrohm Application Note C-57)

Kolumna	– Metrohm Metrosepp C2 (150 x 4,6 mm)
Eluent	– 5,0 mM HNO ₃
Przepływ	– 1,0 ml/min
Objętość nastrzyku	– 100 l
Detekcja	– konduktometryczna bez tłumienia przewodnictwa

składem oraz dostępnością odpowiedniej aparatury [4]. Wybierając sposób przygotowania próbki do analizy należy pamiętać o charakterystyce zastosowanej kolumny analitycznej (m.in. selektywność, pojemność, zakres pH, możliwość stosowania rozpuszczalników organicznych).

Szczegółowe aplikacje związane z oznaczaniem amin można znaleźć na stronach domowych dwóch największych producentów aparatury i akcesoriów do chromatografii jonowej – firmy Dionex (www.dionex.com) oraz Metrohm (www.metrohm.com).

Światowym liderem w zakresie metodyki przygotowania próbek do chromatografii jonowej jest firma Metrohm, która na swoich stronach internetowych udostępnia szereg publikacji z tym związanych [5]. Z kolei firma Dionex oferuje system ASE® (ang. Accelerated Solvent Extractor) – układ do przygotowania próbek z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych ekstrahujących anality z próbki pod wysokim ciśnieniem.

2. PRZYKŁADY OZNACZANIE AMIN W PRÓBKACH ŻYWNOŚCI ORAZ W INNYCH PRÓBKACH O ZŁOŻONEJ MATRYCY

Aminy biogenne to związki, które powstają w wyniku procesu dekarboksylacji aminokwasów. Występują one powszechnie w żywych organizmach, w których odpowiadają za szereg ważnych funkcji życiowych. Ich oznaczenie w świeżej, jak i przetworzonej

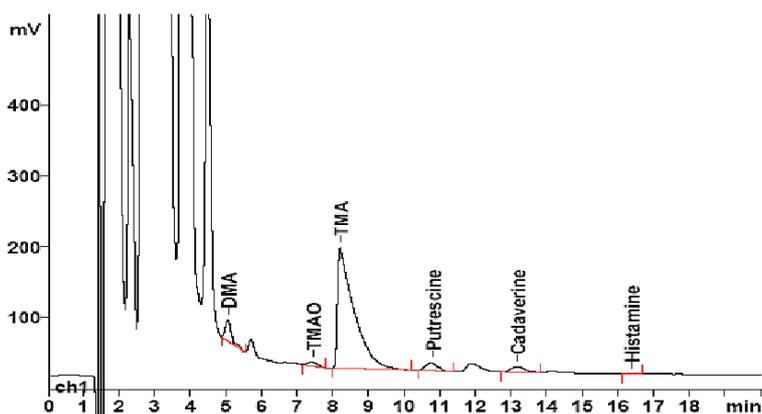
żywności jest niezwykle istotne, nie tylko ze względu na toksyczność, ale również dlatego, że ich zawartość może decydować o przydatności danego produktu do spożycia.

Obecnie jedyną aminą biogenną, której obecność w żywności jest regularnie oznaczana w żywności jest histamina. Jej dopuszczalna zawartość wynosi 50 mg/kg, a poziom toksyczności określony jest o rząd wielkości większy i wynosi 500 mg/kg.

Obecności amin biogennych można spodziewać się w każdego rodzaju żywności, która zawiera białka lub wolne aminokwasy. W żywności produkowanej z zastosowaniem procesów mikrobiologicznych (np. sery żółte, sery pleśniowe, wino czerwone) lub w produktach szczególnie podatnych na procesy bakterieryjnego rozkładu (np. ryby, mięso, wędliny), aminy biogenne mogą tworzyć się w ilościach toksycznych [6].

Mięso niektórych gatunków ryb takich jak: tuńczyk, makrela, śledź czy sardynki jest szczególnie bogate w histydynę, która w przypadku niewłaściwego przechowywania pod działaniem enzymów bakterieryjnych ulega dekarboksylacji z wytworzeniem histaminy. Na Rysunku 2 przedstawiono chromatogram oznaczania wybranych amin biogennych w próbce mięsa ryb.

Po produktach rybnych najczęstszymi produktami żywnościowymi związanymi z zatruciami wywoła-



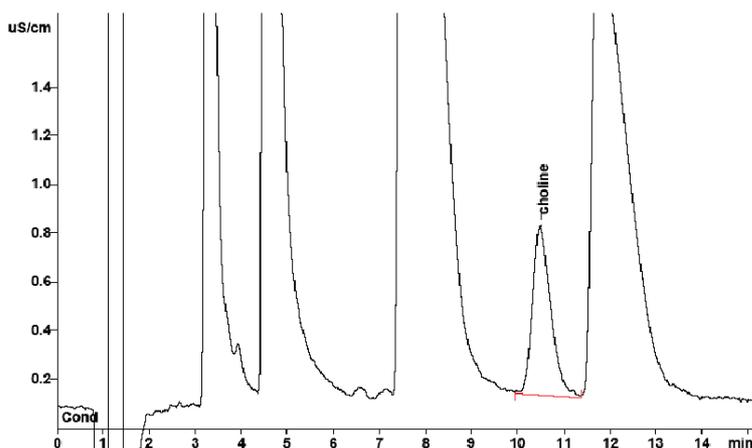
Rysunek 2. Chromatogram rozdzielania wybranych amin biogennych w mięsie ryb (na podstawie Metrohm Application Note C-92)

Przygotowanie próbki	– 5 g próbki mięsa ryby poddano homogenizacji w 50 mL 0,1 mol/L buforu octanowego (pH = 4,8). Następnie próbkę odwirowano i przesączono przez filtr 0,45 µm.
Kolumna	– Metrohm Metrosepp C2 (150 x 4,6 mm)
Eluent	– 6,0 mM HNO ₃
Natężenie przepływu eluentu	– 1,0 ml/min
Objętość nastrzyku	– 20 µL
Detekcja	– konduktometryczna bez tłumienia przewodnictwa

nyimi podwyższoną zawartością histaminy są sery. Powstawanie amin w serach związane jest z takimi czynnikami, jak: dostępność substratu, pH, stężenie soli oraz temperatura. Ze względu na swoje znaczenie biologiczne w produktach mlecznych oznaczana jest często cholina, występująca najczęściej jako czwartorzędowa sól amoniowa. Chromatogram oznaczania choliny w mleku w proszku przeznaczonym dla niemowląt przedstawiono na Rysunku 3.

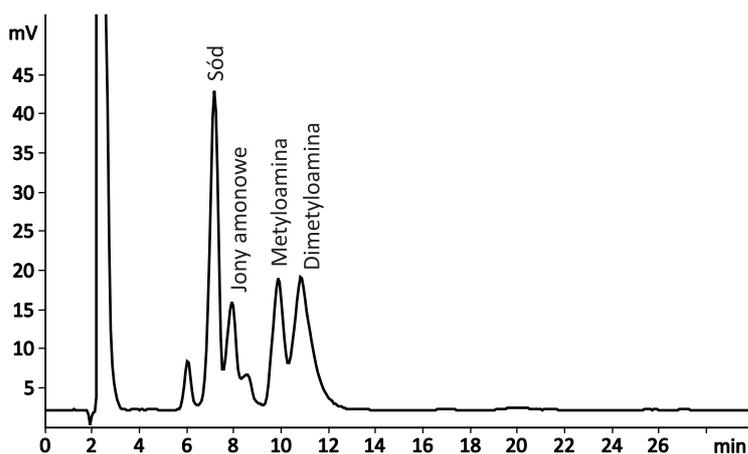
Obecność amin biogennych stwierdza się także w napojach otrzymanych z: pomarańczy, porzeczek, cytryn, grapefruitów, mandarynek, truskawek i winogron. Wysokie stężenia amin biogennych występują także w: pomidorach, bananach, śliwkach, szpinaku oraz roślinach strączkowych.

Z kolei fenyloetyloamina jest naturalnym składnikiem ziaren kakaowca i z tego powodu występuje w czekoladzie i produktach cukierniczych zawierających kakao. W przypadku fermentowanych produktów roślinnych pewne ilości amin biogennych, a zwłaszcza putrescyny występują w soku z kiszzonej kapusty, warzywach piklowanych oraz fermentowanych nasionach soi. W czasie fermentacji alkoholowej powstają duże ilości kadaweryny, etanoloaminy, histaminy, putrescyny i tyraminy. W piwie średnia zawartość amin biogennych wynosi około 16 mg/l, a w winach w zależności od rodzaju, a także sposobów oraz czasu jego przechowywania wynosi zazwyczaj od 2-20 mg/l [7]. Do najczęściej oznaczanych pod względem zawartości amin ścieków przemysłowych należą próbki emulsji wodnych i chłodziw. Szacuje się, że rocznie w Polsce wytwarza się około 600 000 ton tych niebezpiecznych odpadów. Chłodziwa i kąpiele myjące znajdują zastosowania jako ciecze smarująco-chłodzące przy obróbce skrawaniem stali, żeliwa oraz wielu metali nieżelaznych bądź ich stopów, w procesach obróbczych, w których głównym zadaniem cieczy jest chłodzenie. Ich skład chemiczny jest zróżnicowany, w zależności od przeznaczenia i wymaganych właściwości eksploatacyjnych. W toku procesów obróbczych właściwości chłodziw i kąpeli myjących ulegają systematycznemu pogarszaniu, zmienia się ich barwa, zapach, zaczynają oddziaływać korodująco na metale, pogarszają się ich właściwości smarująco-chłodzące. W związku z tym istnieje konieczność okresowych



Rysunek 3. Chromatogram oznaczania choliny w mleku w proszku dla dzieci (na podstawie Metrohm Application Note C-100)

Przygotowanie próbki	– 500 mg mleka w proszku rozpuszczono w 100 mL wody dejonizowanej
Kolumna	– Metrohm Metrosepp C2 (100 x 4,6 mm)
Eluent	– 4,0 mM kwas winowy + 0,75 mM kwas dipikolinowy + 2% acetonu
Natężenie przepływu eluentu	– 1,0 ml/min
Objętość nastrzyku	– 20 µL
Detekcja	– konduktometryczna bez tłumienia przewodnictwa

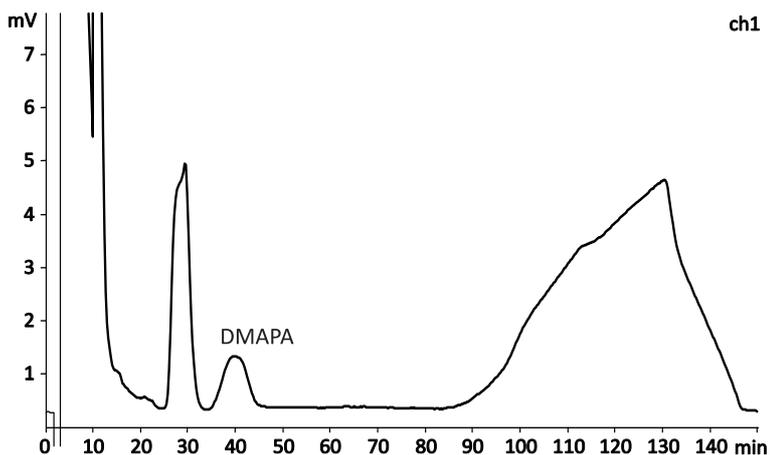


Rysunek 4. Chromatogram próbki emulsji wodnej

Przygotowanie próbki	– Rozcieńczenie wodą dejonizowaną w stosunku objętościowym 1:10, odwirowanie oraz filtrowanie przez sącze o wymiarach porów 0,45 µm
Kolumna	– Metrohm Metrosepp C2 (4,0 x 250 mm)
Eluent	– 2,5 mM HNO ₃
Przepływ eluentu	– 0,9 ml/min
Objętość nastrzyku	– 100 µl
Detekcja	– konduktometryczna bez tłumienia przewodnictwa

wymian zużytych chłodziw. Najczęściej są one bez jakiegokolwiek podczyszczania odprowadzane przez sieć kanalizacyjną do wód powierzchniowych lub do oczyszczalni ścieków.

Ze względu na matrycę, próbki ścieków przemysłowych przed oznaczaniem na chromatografii są rozcieńczane wodą dejonizowaną w stosunku objętościowym 1:10, a następnie sączy przez kondycjonowane sączi nitrocelulozowe o średnicy

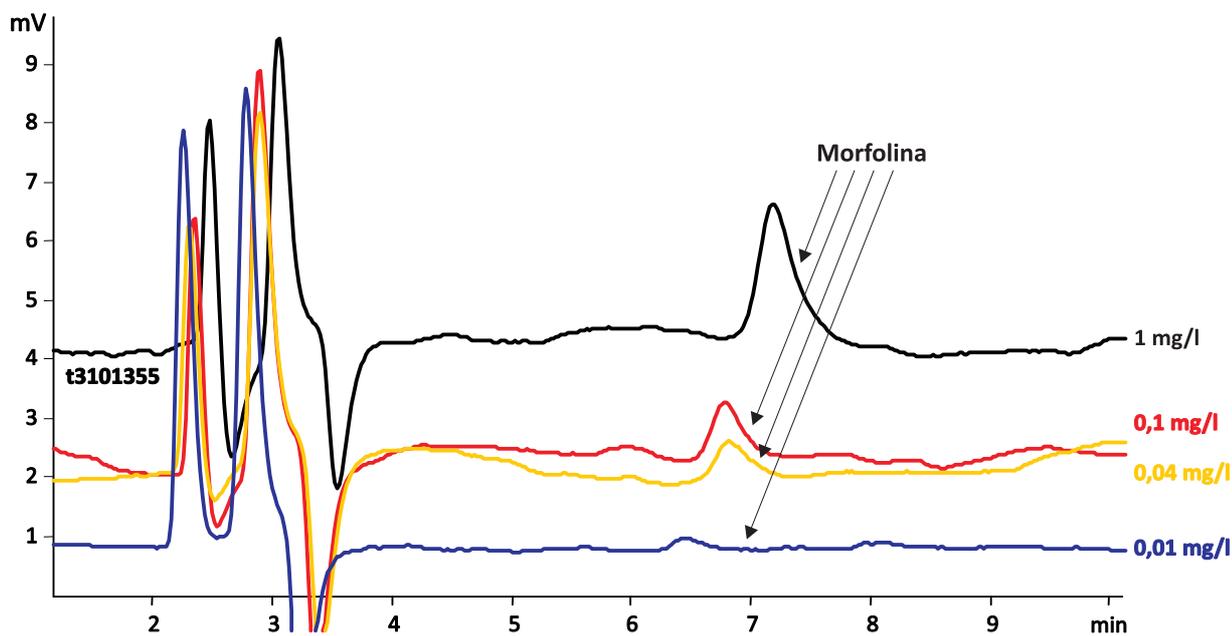


Rysunek 5. Chromatogram oznaczania DMAPA w betainie

- Przygotowanie próbki – Rozcieńczenie wodą dejonizowaną 1:25 (v/v)
 + przepuszczenie przez kolumnkę z fazą C_{18}
 + filtrowanie przez sącze o wymiarach porów 0,45 μm
- Kolumna analityczna – Metrohm Metrosep C2 (250 x 4,0)
- Eluent – 1,7 mM HNO_3 + 0,7 mM kwas dipikolinowy
 +10% (v/v) aceton
- Przepływ eluentu – 0,9 ml/min
- Ciśnienie – 10,7 MPa
- Objętość nastrzyku – 100 μL
- Detekcja – konduktometryczna bez tłumienia przewodnictwa

0,45 μm [8]. Przykładowy chromatogram próbki emulsji wodnej przestawiono na Rysunku 4.

Inne przykłady organicznych związków azotu oznaczanych techniką chromatografii jonowej są dimetyloaminopropylamina (DMAPA) oraz morfolina. DMAPA jest jednym z podstawowych surowców w produkcji alkiloamidopropylobetain, czyli substancji stosowanych w środkach powierzchniowo-czynnych, szamponach, detergentach. Przykładowy chromatogram oznaczania DMAPA w betainie przedstawiono na Rysunku 5. Z kolei na Rysunku 6 przedstawiono chromatogramy próbek wzorcowych morfoliny, która często oznaczana jest jako zanieczyszczenie w lekach oraz w ściekach przemysłowych [9].



Rysunek 6. Chromatogramy dla 4 poziomów stężeń: 1 mg/l; 0,1 mg/l; 0,04 mg/l; 0,01 mg/l

- Przygotowanie próbki – 0,2000 g próbki rozpuszczono w 100 mL eluentu + filtrowanie przez sącze o wymiarach porów 0,45 μm
- Kolumna analityczna – Metrosep C2 (4,6 x 250 mm)
- Eluent: – 1,7 mM HNO_3 + 0,7 mM kwasu dipikolinowego + aceton 10%(v/v)
- Przepływ eluentu – 0,9 ml/min
- Objętość nastrzyku – 50 μL
- Detekcja – konduktometryczna bez tłumienia przewodnictwa

3. PODSUMOWANIE

W związku z stosowaniem amin jako inhibitorów korozji oraz półproduktów w wielu syntetazach organicznych istnieje wysokie prawdopodobieństwo ich występowania w różnego rodzaju próbek środowiskowych. Drugim ważnym źródłem amin dla ludzi jest żywność. Biorąc pod uwagę właściwości fizyko-chemiczne oraz toksykologiczne amin i ich pochodnych, konieczne jest stosowanie nowocze-

nych metod i technik analitycznych umożliwiających ich wykrywanie i oznaczanie na coraz niższych poziomach stężeń.

Taką techniką jest chromatografia jonowa, która początkowo stosowana była przede wszystkim do oznaczania głównych nieorganicznych anionów i kationów w wodach i ściekach, a obecnie jest coraz częściej wykorzystywana do analiz próbek takich jak: ścieki przemysłowe oraz próbki napojów i żywności.

LITERATURA

- [1] Weiss J.: Ion Chromatography, Verlag, Weinheim 2004.
- [2] Buldini P.L., Cavalli S., Trifirň A., State-of-the-art ion chromatographic determination of inorganic ions in food, *J. Chromatogr. A*, 789, (1997), 529-548.
- [3] Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres L.: Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy, WNT, Warszawa 2000.
- [4] Slingby, R.; Kaiser, R.: Sample Treatment Techniques and Methodologies for Ion Chromatography, *Trend. Anal. Chem.*, 20, (2001), 288-295.
- [5] www.metrohm.com, Monograph: Sample Preparation Techniques for Ion Chromatography
- [6] Berthold A., Nowosielska D., Aminy biogenne w żywności, *Medycyna Wet.* 64, (2008), 6-15.
- [7] Borba B., Rohrer J. S., Determination of biogenic amines in alcoholic beverages by ion chromatography with suppressed conductivity detection and integrated pulsed amperometric detection, *J. Chromatogr. A.*, 1155, (2007), 22-30.
- [8] Michalski R., Łyko A., Zastosowanie chromatografii jonowej do analiz emulsji wodnych, *Prace i Studia*, 70, (2007), 109-114.
- [9] Kadnar R., Determination of amines used in the oil and gas industry (upstream section) by ion chromatography, *J. Chromatogr. A*, 850, (1999), 289-295.