

Chromatograficzne oznaczanie jonów nieorganicznych

Oznaczanie jonów w chłodziwach, kąpielach myjących oraz emulsjach

Aleksandra Łyko, Rajmund Michalski*

Chromatografia jonowa wykorzystywana jest przede wszystkim do oznaczania głównych nieorganicznych anionów i kationów w wodach do spożycia. Postęp w metodach przygotowania próbek do analizy, wprowadzanie nowych wypełnień do kolumn analitycznych oraz nowych metod detekcji spowodował, że zakres jej zastosowań znacznie się rozszerzył na nowe anality oraz rodzaje matryc.

W artykule przedstawiono zastosowania chromatografii jonowej do oznaczania wybranych nieorganicznych anionów oraz kationów w emulsjach wodnych i chłodziwach, które z powodu swojego składu oraz sposobów utylizacji stanowią poważne zagrożenie środowiskowe.

Wprowadzenie

Powierzchniowa obróbka metali obejmuje min. toczenie, frezowanie, wiercenie, gwintowanie i końcowe mycie. Podczas tych procesów powstają odpady w postaci wiórów stalowych i metali kolorowych, a także ścieki. W procesach tych na dużą skalę stosuje się chłodziwa i kąpiele myjące oraz ogólnie wzięte emulsje wodne.

Ze względu na złożony skład chemiczny oraz sposób ich utylizacji ciecze te stanowią potencjalne zagrożenie dla środowiska. Należą one do grupy odpadów niebezpiecznych i sklasyfikowane są jako podgrupa 12 01 o kodzie 12 01 08 i 12 01 09 oraz podgrupa 12 03 o kodzie 12 03 01. Ich wprowadzanie do sieci kanalizacyjnej reguluje Rozporządzenie w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowa-

dzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych, które podaje dopuszczalne wartości kilku wskaźników zanieczyszczeń, min. wapnia, magnezu, chlorków i siarczanów(VI) [1].

Stosowane dotychczas klasyczne metody mokre oznaczania jonów (metody wagowe, miareczkowe, spektrome-

tryczne, elektrolityczne i inne) są wprowadzanie tanie i łatwo dostępne, jednakże charakteryzują się dużą pracochłonnością i koniecznością stosowania drogich i często toksycznych odczynników.

Chromatografia jonowa w minionych 30 latach uzyskała bardzo wysoki poziom techniczny. Początkowo stosowa-

na była przede wszystkim do oznaczania głównych nieorganicznych jonów w wodach, lecz wprowadzenie nowych metod przygotowania próbek do analizy, nowych wypełnień do kolumn jonowymiennych oraz sposobów detekcji pozwala obecnie wykorzystywać ją do analiz próbek o złożonych matrycach [2].

W wyniku przeprowadzonych badań optymalizacyjnych jako najbardziej odpowiednie do zastosowanych próbek warunki analityczne uznano:

Warunki analityczne oznaczania anionów:

Kolumna analityczna	-	Metrohm A Supp 5 (250 x 4,6)
Eluent	-	3,2 mM Na ₂ CO ₃ + 1,0 mM NaHCO ₃
Natężenie przepływu eluentu	-	0,7 ml/min
Objętość nastrzyku	-	100 µl
Detekcja	-	konduktometryczna
Supresor	-	MSM

Warunki analityczne oznaczania kationów:

Kolumna analityczna	-	Metrohm Metrosep C-2 (250 x 4,6)
Eluent	-	2,5mM HNO ₃
Natężenie przepływu eluentu	-	0,9 ml/min
Objętość nastrzyku	-	100 µl
Detekcja	-	konduktometryczna bez tłumienia przewodnictwa



Tabela 1. Zakres stężeń roztworów kalibracyjnych – aniony

Anion	1	2	3	4	5	6	7
	[mg/L]						
F ⁻	0,2	0,5	1	2,5	5	7,5	10
Cl ⁻	0,5	2,5	5	12,5	25	37,5	50
NO ₃ ⁻	0,6	1,5	3	7,5	15	22,5	30
PO ₄ ³⁻	0,4	1	2	5	10	15	20
SO ₄ ²⁻	1,5	3,75	7,5	18,75	37,5	56,25	75

Tabela 2. Zakres stężeń roztworów kalibracyjnych – kationy

Kation	1	2	3	4	5	6	7
	[mg/L]						
Ca ²⁺	2,5	5	7,5	12,5	25	37,5	50
Mg ²⁺	1	2	3	5	10	15	20

Część eksperymentalna

Analizowane próbki stanowiły odcieki z poszczególnych etapów procesu technologicznego. Stopień zanieczyszczenia próbek był uzależniony od czasu ich używania. Próbki różniły się wartościami pH, kolorem, występowaniem zawiesiny oraz zapachem.

Ze względu na obciążoną matrycę próbki wymagały wstępnego przygotowania przed analizą chromatograficzną. Opisany sposób przygotowania próbek oparto o zalecenia podane w normie ASTM D 4327-03 „Standard Test Method for Anions in Water by Chemically Suppressed Ion Chromatography” [3].

Analizowane próbki emulsji wodnych, chłodziw oraz kąpieli myjących odwirowano w 50 ml próbkach poliwęglanowych w wirówce Avanti J-25 firmy Beckman Coulter z prędkością 20 000 obr/min. Z odwirowanych próbek pobrano spod górnej warstwy 10 ml i przeniesiono do kolby

100ml uzupełniając wodą dejonizowaną. Następnie próbki przesączono przy pomocy aparatu Sartorius działającego pod zmniejszonym ciśnieniem przez kondycjonowane sączi nitrocelulozowe o średnicy porów 0,45 μm.

Pierwszym etapem analizy było przeprowadzenie kalibracji na 7 poziomach stężeń. Roztwór wzorcowy o najwyższym stężeniu przygotowano z roztworów podstawowych o stężeniu 1g/l uzyskanych przez rozpuszczenie odpowiednich ilości stałych soli nieorganicznych firmy Fluka w wodzie dejonizowanej. Pozostałe roztwory wzorcowe otrzymano w wyniku rozcieńczenia roztworu do kalibracji nr 7. Zakresy stężeń roztworów wzorcowych podano w tabeli 1 dla anionów, dla kationów w tabeli 2.

Do oznaczania jonów: F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Mg²⁺ oraz Ca²⁺ w próbkach wykorzystano chromatograf jonowy firmy Metrohm (Herisau Metrohm

AG, Szwajcaria) wyposażonego w pompę 818 IC, detektor 819 IC, degazer eluentu 837 IC, centrum separacji 820 IC oraz program obsługujący Metrodata 2.3.

Optymalizacja procesu rozdzielania analizowanych jonów polegała na dobraniu odpowiednich parametrów procesu analitycznego, które mają decydujący wpływ na jakość rozdzielania, takich jak: rodzaj kolumny, stężenie eluentu i jego przepływ oraz

objętość pętli wstrzykowej tak, aby poszczególne piki były odpowiednio rozdzielone ($R_{1,2} > 1,5$), a całkowity czas oznaczania nie przekraczał 25-30 minut.

Ważnym parametrem charakteryzującym jakość próbek emulsji wodnych oraz chłodziw jest ich twardość ogólna obliczana zgodnie z poniższym wzorem:

stężenie Mg²⁺ (mg/L) : 12,16 =
zawartość Mg²⁺ w [mval/L]

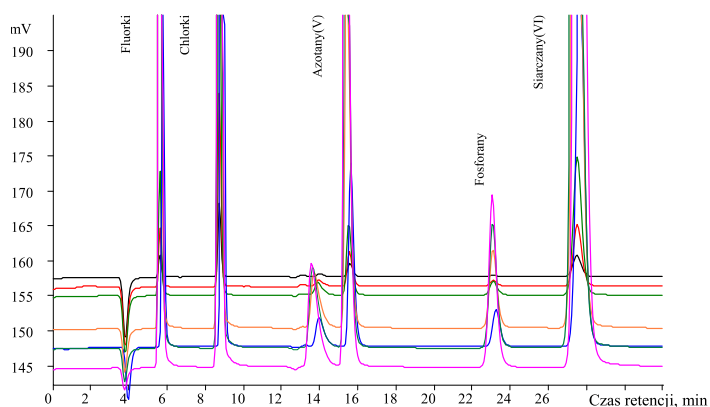
stężenie Ca²⁺ (mg/L) : 20,04 =
zawartość Ca²⁺ w [mval/L]

Twardość ogólna [mval/L] =
zawartość Mg²⁺ [mval/L] +
zawartość Ca²⁺ [mval/L]

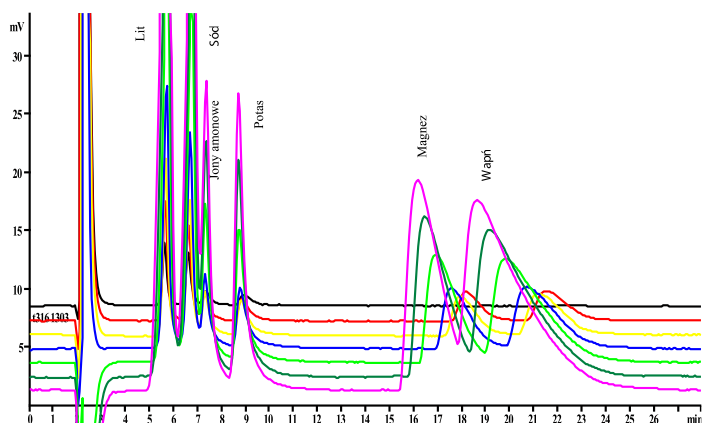
Chromatogramy próbek wzorcowych anionów przedstawiono na rysunku 1, a kationów na rysunku 2. Przykładowe chromatogramy analizowanych próbek przedstawiono na rysunkach 3 (aniony) oraz 4 (kationy).

Podsumowanie

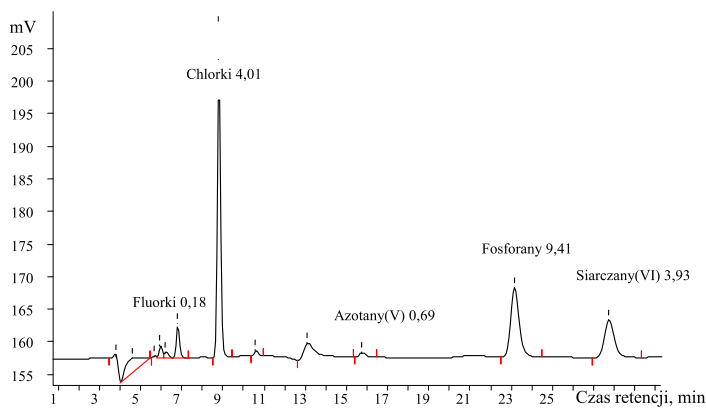
Chromatografia jonowa w minionych 35-latach uzyskała bardzo



Rys. 1. Chromatogramy 7-stopniowej kalibracji dla anionów



Rys. 2. Chromatogramy 7-stopniowej kalibracji dla kationów

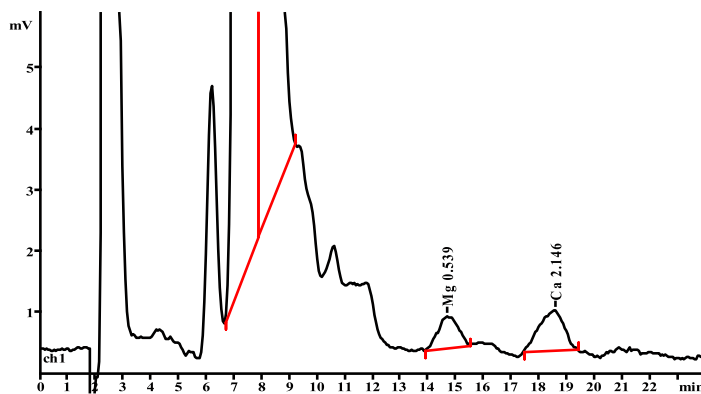


Rys. 3. Przykładowy chromatogram anionów w próbce nr 10

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 obciążonej matrycy, takich jak emulsje wodne czy chłodziwa stosowane do obróbki metali. Przedstawiona metodyka oznaczania wybranych nieorganicznych anionów i kationów pozwala oznaczać te jony w próbkach o obciążonej matrycy, w krótkim czasie, na niskich poziomach stężeń. Charakterystyka zastosowanych kolumn analitycznych (rozdzielczość, czasy retencji, ciśnienie wsteczne) nie zmie-

Tabela 3. Wyniki analiz wybranych nieorganicznych anionów i kationów w analizowanych próbkach emulsji wodnych i chłodziw

Próbki	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Twardość ogólna
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mval/L
1	1,2	21,7	7,1	10,1	35,5	12,7	53,2	3,70
2	3,1	32,4	12,9	6,91	63,6	9,7	32,5	2,42
3	2,0	29,3	9,7	22,8	42,6	19,6	27,8	3,00
4	1,9	21,3	<1	14,9	28,7	25,6	19,3	3,07
5	1,7	23,2	9,1	5,6	43,7	6,4	54,3	3,24
6	9,8	86,2	10,8	8,7	40,5	9,4	56,6	3,60
7	2,0	35,4	7,0	6,0	27,7	3,4	30,9	1,82
8	1,7	40,5	6,6	218,1	31,3	2,3	51,6	2,76
9	2,0	32,5	7,0	268,7	250,1	3,0	41,1	2,30
10	1,8	40,1	6,9	94,1	39,3	5,4	21,5	1,09
11	41,7	14,4	5,5	154,0	26,7	<1	<1	0
12	2,1	14,8	5,4	6,9	21,8	<1	<1	0
13	1,7	13,2	5,4	4,2	21,8	2,0	16,1	0,97
14	74,3	126,7	45,8	8,8	354,2	5,1	25,9	1,71
15	39,3	53,1	20,4	8,3	133,8	12,1	35,0	2,74



Rys. 4. Przykładowy chromatogram kationów w próbce nr 10

niała się nawet po analizach kilkuset próbek emulsji wodnych.

Literatura

- [1] Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006r w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych, załącznik 2.
- [2] Michalski R., Łyko A., Zasto-

sowanie chromatografii jonowej do analiz emulsji wodnych, Prace i Studia, **70**, 2007, 109-114.
 [3] ASTM D 4327-03, Standard Test Method for Anions in Water by Chemically Suppressed Ion Chromatography

*Aleksandra Łyko, Rajmund Michalski - Śląska Wyższa Szkoła Zarządzania im. Gen. Jerzego Ziętka w Katowicach; r.michalski@swsz.katowice.pl