

# Analiza próbek stałych techniką chromatografii jonowej - czy to możliwe?

Rajmund Michalski\*

## Wprowadzenie

Początki chromatografii jonowej sięgają roku 1903, kiedy to biochemik z Uniwersytetu Warszawskiego Michał Cwiet rozdzielił barwniki roślinne, wykorzystując zjawiska adsorpcji w kolumnie wypełnionej węglanem wapnia, a w celu opisanie tej metody greckimi słowami oznaczającymi „barwę” i „zapis” utworzył nowe słowo - „chromatografia”. Przez kolejne kilkadziesiąt lat chromatografia nie znalazła szerszego uznania w chemii analitycznej i dopiero w połowie XX wieku powrócono do historycznego, jak się później okazało odkrycia. Nastąpił szybki rozwój chromatografii gazowej i ciekowej, które to metody w porównaniu do chromatografii cieczowej były łatwiejsze do opanowania pod względem technicznym. Metody chromatograficzne stosowane były przede wszystkim do rozdzielania i oznaczania związków organicznych. Substancje nieorganiczne badano za pomocą metod klasycznych, które były wprawdzie tanie i łatwo dostępne, jednakże charakteryzowały się dużą pracochłonnością i koniecznością stosowania drogiej

i często toksycznych odczynników.

Badania związane z zastosowaniem metod chromatograficznych do rozdzielania związków nieorganicznych były przedmiotem szczególnie intensywnych badań w okresie II wojny światowej (projekt „Manhattan”) i później w latach 50-tych XX wieku. Przełom nastąpił dopiero w roku 1971, kiedy to Small i jego współpracownicy opracowali chromatograficzną metodę oznaczania litu, sodu i potasu z zastosowaniem wymiany jonowej i detekcji konduktometrycznej [1]. Obecnie chromatografia jonowa jest powszechnie stosowana przede wszystkim do oznaczania nieorganicznych anionów takich jak:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Br^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  oraz kationów takich jak:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$  w różnego rodzaju wodach i ściekach.

Tym niemniej zakres zastosowań chromatografii jonowej szybko się rozszerza i obejmuje nie tylko analizy próbek ciekłych, ale także gazowych i stałych. W przypadku tych ostatnich kluczowe jest właściwe przygotowanie próbki do analizy, tak, aby analizy przeprowadzić w formy jono-

we możliwe do wprowadzenia bezpośrednio do kolumny analitycznej.

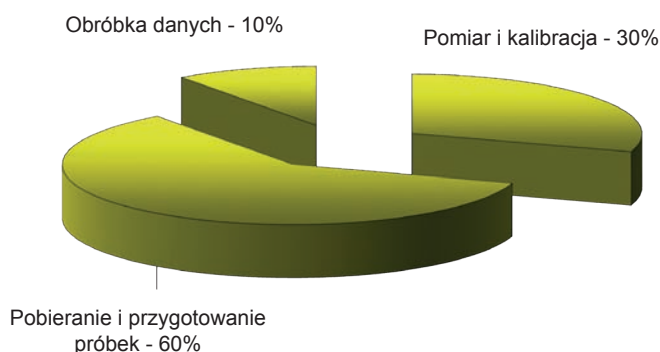
## Przygotowanie próbek do analizy techniką chromatografii jonowej

Nawet najbardziej wyrafinowana technika czy metoda analityczna oraz najbardziej doświadczony i rzetelny analityk nie jest w stanie uzyskać wiarygodnych wyników analizy, jeżeli próbka została źle pobrana, przechowywana lub przygotowana do analizy. Pomimo ogromnego postępu technologicznego i wprowadzania coraz bardziej wyrafinowanych metod i technik analitycznych należy pamiętać, że samo oznaczanie analitów jest tylko jednym z wielu etapów analizy.

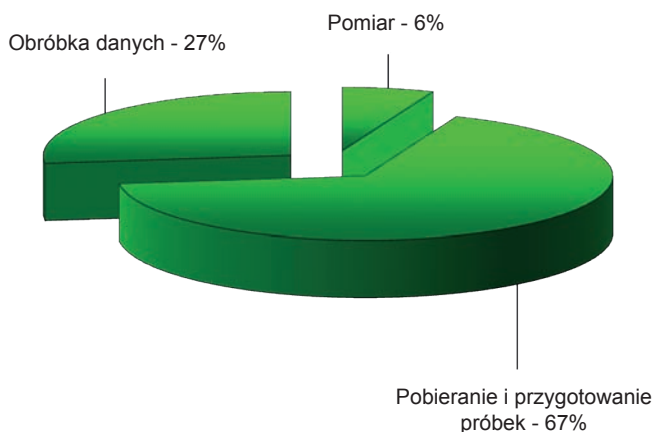
Pobieranie próbki jest etapem niezwykle ważnym, ponieważ nawet procesy rutynowo stosowane takie, jak: rozcieńczenie, zmiany pH poprzez utrwalenie próbki, czy zmiany ciśnienia i temperatury mogą powodować nieodwracalne zmiany w pierwotnej formie analitu. Przygotowanie próbki stanowi zazwyczaj najbardziej żmudny etap analizy i jest najważniejszym źródłem błędów [2].

Procentowe oszacowanie źródeł błędów podczas analizy chemicznej przedstawiono na rys. 1, a czas potrzebny na poszczególne operacje związane z analizą chemiczną na rys. 2. Chromatografia jonowa wymaga odpowiedniego przygotowania próbki w następujących przypadkach [3]:

- Stężenie analitu jest zbyt niskie w stosunku do granic wykrywalności i oznaczalności metody, lub stężenie to jest zbyt wysokie (konieczne jest odpowiednio wzbogacanie, lub rozcieńczenie próbki),
- Stężenia oznaczanych jonów różnią się znacznie (np. oznaczanie bromianów(V) w obecności chlorków, lub jonów amonowych wobec wysokich stężeń jonów sodowych),
- W próbce występują jony przeszkadzające w rozdzielaniu (np. poprzez nakładanie się pików),
- W próbce występują substancje mogące w sposób istotny zmieniać charakterystykę kolumny (np. kwasy humusowe),
- W próbce występują cząstki stałe mogące powodować zapychanie kolumny i jej mechaniczne uszkodzenie lub niedrożność innych elemen-



Rys. 1. Procentowe oszacowanie źródeł błędów podczas wykonywania analizy chemicznej



Rys. 2. Procentowe oszacowanie źródeł błędów podczas wykonywania analizy chemicznej

tów chromatografu (np. wężyków o małej średnicy),  
– Analiza dotyczy próbek stałych (próbki żywności, gleb, popiołów, próbki biologiczne) lub gazowych.

**Zastosowania chromatografii jonowej do analiz próbek stałych**

Próbki stałe można przygotowywać różnymi sposobami, tym niemniej docelowo konieczne jest jej przeprowadzenie w postaci ciekłą, możliwą do bezpośredniego wprowadzenia do kolumny analitycznej. Ze względu na stan skupienia próbki metody przygotowania próbek w chromatografii jonowej można podzielić na:

1. **Próbki ciekłe** (Filtracja, rozcieńczanie, zmiana pH, dodawanie wzorców, derywatywacja, ekstrakcja ciecz-ciecz, ekstrakcja do fazy stałej, destylacja, mikrodyfuzja, techniki membranowe).
2. **Próbki gazowe** (Absorpcja w roztworach, absorpcja na nośnikach stałych, pobieranie z wykorzystaniem membran).

3. **Próbki stałe** (Suszenie, homogenizacja, rozpuszczanie, ekstrakcja/wymywanie, trawienie, spalanie).

Światowym liderem w zakresie metodyk przygotowania próbek do chromatografii jonowej jest firma Metrohm, która na swoich stronach internetowych udostępnia szereg publikacji z tym związanych. Systemy przygotowania próbek firmy Metrohm stanowią atrakcyjną alternatywę do metod klasycznych. Zostały one opatentowane i z sukcesem są stosowane w różnych gałęziach analityki środowiskowej, farmaceutycznej, klinicznej i przemysłowej.

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. System ten może być wykorzystywany m.in. do ekstrakcji fosforanów z osadów, chromu z gleb i skór, organicznych związków

Tabela 1. Przykładowe metodyki analiz próbek stałych rekomendowane przez firmy Metrohm i Dionex

Metodyka	Nazwa	Anality	Rodzaje próbek
<b>Metodyki firmy Metrohm</b>			
N-30	Oznaczanie anionów w dodatkach do materiałów budowlanych	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ,	Dodatki do materiałów budowlanych
N-6	Chlorki, azotany, fosforany, siarczany i szczawiany w suszonych ziemiakach	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , szczawiany	Suszone ziemiaki
C-99	Oznaczanie lantanowców w skałach metodą chromatografii jonowej bez tłumienia przewodnictwa	La <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup> , Dy <sup>3+</sup> , Ho <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>	Skały
C-106	Oznaczanie lantanowców metodą chromatografii jonowej i reakcji derywatywacji z detekcją UV/Vis	Lantanowce	Próbki stałe
U-24	Specjacja wanadu z zastosowaniem metody chromatografii jonowej i detekcji UV/VIS	V <sup>3+</sup> , V <sup>5+</sup>	Próbki stałe
<b>Metodyki firmy Dionex</b>			
AN 70	Cholina i acetylocholina	Cholina i acetylocholina	Produkty mleczne
S-47	Oznaczanie bromków i siarczanów farmaceutycznych	Br <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Produkty farmaceutyczne
AN 79	Oznaczanie 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

selenu, arsenu czy rtęci z próbek osadów ściekowych.

Przykłady metodyk opisujących wykorzystanie chromatografii jonowej do analiz próbek stałych, opracowanych przez firmy Metrohm i Dionex podano w tabeli 1.

Sposoby przygotowania próbek stałych do analizy techniką chromatografii jonowej takich jak: gleby, osady, pyły, materiały geologiczne, produkty przemysłowe, próbki biologiczne i próbki żywności, można podzielić na metody wykorzystujące procesy:

1. Stapiania

- alkaliczne (NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),
- kwasowe (KHSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

2. Spalania

- w tlenie atmosferycznym,
- w bombie tlenowej lub kalorymetrycznej,
- w strumieniu czystego tlenu.

3. Trawienia chemicznego

- w naczyniach otwartych,
- ciśnieniowe,
- pyroliza UV.

Najważniejsze kryteria wyboru metody przygotowania próbek stałych do oznaczania jonów to:

1. Stopień przeniesienia jonów analitu do fazy ciekłej podczas jej ekstrakcji.
2. Możliwość oddzielenia jonów matrycy przeszkadzających w oznaczaniu od jonów analitu.
3. Kompatybilność zastosowanego rozpuszczalnika z eluentem stosowanym do rozdzielania jonów.
4. Całkowity czas potrzebny na czynności związane z przygotowaniem próbek.
5. Ryzyko utraty analitu w wyniku jego adsorpcji, konwersji lub ulotnienia.

Tabela 2. Metody przygotowania próbek gleby do oznaczania jonów z wykorzystaniem chromatografii jonowej [5]

Warunki ekstrakcji/rozcieńczenia	Oznaczone jony
Wymywanie wodą	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , 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>
Wymywanie wodą	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Ekstrakcja za pomocą wodnego roztworu węglan/wodorowęglan sodu	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , 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>
Ekstrakcja za pomocą 0,01 M NaOH	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , 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>
Ekstrakcja za pomocą 0,01 M KOH	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Ekstrakcja za pomocą 0,15 % CaCl <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Ekstrakcja za pomocą 10% KCl, rozcieńczenie	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Ekstrakcja za pomocą 0,16 M Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Spalanie z węglanami, trawienie w 1 M octanie sodu, rozcieńczenie	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Wytrawianie za pomocą stężonych kwasów: azotowego(V), chlorowego(VII) i HF, ekstrakcja za pomocą chloroformu, rozcieńczenie w kwasie azotowym	Cd(II), Cu(II), Mn(II), Zn(II)
Ekstrakcja za pomocą 0,36 M szczawianu amonowego	Fe(II), Fe(III)
Ekstrakcja za pomocą 0,01 M węglanu wapnia	Glin i jego fluorkowe kompleksy

6. Ryzyko wtórnego zanieczyszczenia próbki.

Rozpuszczanie próbki lub jej ekstrakcja jest prowadzona zazwyczaj w temperaturze pokojowej, chociaż czasami może być ogrzewanie w celu przyspieszenia procesu. Wybór metody ekstrakcji jest podyktowany rodzajem matrycy próbki i właściwościami jonów analitu. Preferowanym rozpuszczalnikiem jest woda, ponieważ jej zastosowanie zapobiega pojawianiu się dodatkowych pików na chromatogramie. Ponadto nie wszystkie kolumny oraz supresory mogą być stosowane wraz z rozpuszczalnikami organicznymi. Czasami stosuje się mieszaninę wody z dodatkami organicznych rozpuszczalników (np. metanolu), wody z dodatkiem kwasu lub zasady, lub roztworu eluentu.

Jeśli żadna z powyższych metod nie jest skuteczna, konieczne może być zastosowanie trawienia próbki za pomo-

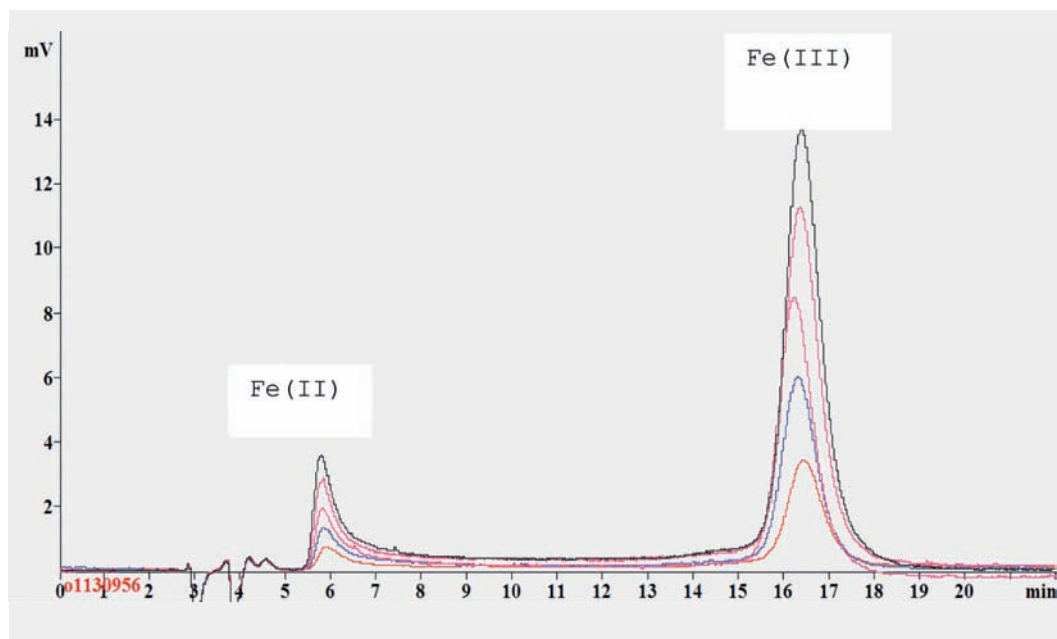
cą odpowiednich roztworów kwasów w otwartym lub w zamkniętym naczyniu. Trawienie za pomocą stężonych kwasów jest zasadniczo niewskazane, ponieważ prowadzi to do wprowadzania do próbki dużych ilości dodatkowych jonów, co powoduje przeładowanie kolumny. Z tego względu stosowanie silnych kwasów mineralnych (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lub HNO<sub>3</sub>) jest ograniczone, aczkolwiek może być stosowane np. podczas analiz kationów z wykorzystaniem reakcji derywatywacji zakolumnowej i detekcji UV/Vis [4].

Podczas oznaczania głównych nieorganicznych anionów (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) metodą chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną możliwie jest trawienie próbki stałej za pomocą np. kwasu winowego, chlorowego(VII), mrówkowego lub octowego. Alternatywą dla trawienia próbek stałych jest jej stapianie z odczynnikami

zasadowymi (np. węglanem sodu). Metody takie mogą być stosowane do oznaczania np. fluoru i chloru w próbkach geologicznych. Procedury te są jednak pracochłonne i obarczone dużym ryzykiem wprowadzenia dodatkowych zanieczyszczeń do próbki, stąd ich ograniczone zastosowanie. Inne możliwości przygotowania próbek stałych do analiz metodą chromatografii jonowej to ich spalanie w atmosferze tlenu lub w powietrzu. Próbka jest spalana w temperaturze od 300°C do 800°C, po czym pozostałość rozpuszcza się w wodzie lub w rozcieńczonym kwasie. Przykłady postępowania z próbkami gleby, w których oznaczane są nieorganiczne jony techniką chromatografii jonowej podano w tabeli 2. Na rys. 3 przedstawiono chromatogramy próbek wzorcowych jonów Fe(II) i Fe(III) oznaczanych z wykorzystaniem detekcji UV/Vis.

Powyższa metodyka może być stosowana do specjacji Fe(II)/Fe(III) w glebach ekstrahowanych 0,36 M COONH<sub>4</sub>. Odpowiadając na pytanie zawarte w tytule niniejszego artykułu – „Analiza próbek stałych techniką chromatografii jonowej - czy to możliwe?” – odpowiedź brzmi – tak. Jedynym problemem jest odpowiednie przygotowanie próbki stałej, tak, aby anality były w postaci ciekłej. Praktycznym rozwiązaniem jest połączenie pieca do spalania próbek z zestawem absorpcji do gazowych produktów i z chromatografem jonowym.

W literaturze pojawiły się określenia CIC - Combustion Ion Chromatography, które dotychczas nie doczekały



Rys. 3. Chromatogramy jednoczesnego rozdzielania jonów Fe(II) i Fe(III) w roztworach wzorcowych. Zakres stężeń 0,1 – 0,5 mg/dm<sup>3</sup>

Kolumna analityczna - Metrosep Supp 3 (250 x 4,6 mm)  
 Eluent - 12 mM PDCA + 150 mM CH<sub>3</sub>COONa + 310 mM CH<sub>3</sub>COOH  
 Natężenie przepływu eluentu - 1,0 cm<sup>3</sup>/min  
 Detektor - UV/Vis (λ=530 nm)  
 Objętość nasyty - 500 μL



THE LINDE GROUP

*Linde*

## Z górnej półki.

HiQ® – gazy specjalne,  
oprzyrządowanie i usługi.

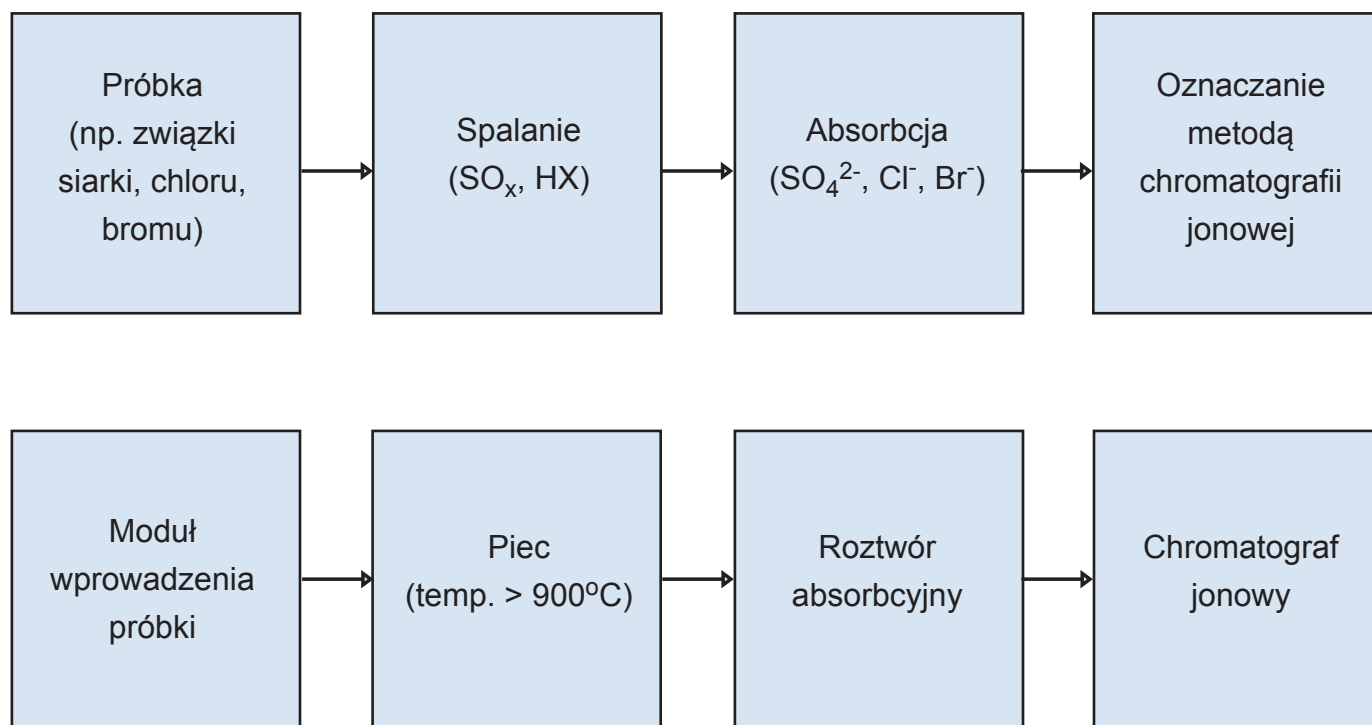
W metodach analitycznych i pomiarowych, a także w procesach przemysłowych o wysokich wymogach technologicznych liczy się jakość i precyzja. HiQ® to najlepsze, co firma Linde może zaoferować w zakresie czystości gazów, dokładności mieszanek gazowych i zaawansowania technologicznego osprzętu. HiQ® zapewnia odpowiedni poziom jakości, bezpieczeństwa i komfortu użytkowania w każdym aspekcie związanym z gazami specjalnymi.

HiQ®. Dla nas liczy się precyzja. We wszystkim, co robimy.

Linde Gaz Polska Sp. z o.o.  
 al. Jana Pawła II 41 a, 31-864 Kraków  
 Telefon: +48 12 643 92 00, Fax: +48 12 643 93 00  
 www.linde-gaz.pl/gazyspecjalne



HiQ® jest zarejestrowanym znakiem towarowym Grupy Linde.



Rys. 4. Schemat idealny zestawu do analizy próbek stałych techniką chromatografii jonowej

się polskiego tłumaczenia. Takim najbardziej znanym przykładem dostępnym komercyjnie jest zestaw firmy Mitsubishi (piec do spalań) z chromatografem jonowym firmy Metrohm. Schemat tego zestawu przedstawiono na rys. 4.

Umożliwia on automatyczne wprowadzanie i spalanie próbki stałej w piecu w atmosferze tlenu, po czym po absorpcji produktów spalania w odpowiednich roztworach pochłaniających, jonowe anality są wprowadzane bezpośrednio do kolumny analitycznej w chromatografie jonowym. Zestawy takie są często wyposażone w automatyczne podajniki próbek, co dodatkowo ułatwia pracę i pozwala zaoszczędzić czas.

Przykłady zastosowań zestawu CIC to badania składu: olejów, tworzyw sztucznych, skał i gleb. Polimerów, farb i pigmentów, a także produktów farmaceutycznych. Ma to ogromne znaczenie, szczególnie biorąc pod uwagę światowe tendencje i wymagania związane z produkcją materiałów nie zawierających halogenków.

Co ciekawe dostępna jest już norma ASTM D7359 - 08 *Standard Test Method for Total Fluorine, Chlorine and Sulfur in Aromatic Hydrocarbons and Their Mixtures by Oxidative Pyrohydrolytic Combustion followed by Ion Chromatography Detection (Combustion Ion Chromatography-CIC)*.

Tak więc rozwój nowoczesnych metod przygotowania

próbek pozwala wykorzystywać technikę chromatografii jonowej także do analizy próbek stałych, co znacznie poszerza zakres jej zastosowań min. do zastosowań w badaniach geologicznych, farmaceutycznych, badaniach jakości próbek żywnościowych czy odpadów komunalnych i przemysłowych.

#### Literatura

- [1] Small H., Stevens T.S., Bauman W.C.: *Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductometric Detection*, *Anal. Chem.*, 1975, 47, 1801–1806.
- [2] Hulanicki A., *Współczesna chemia analityczna*, PWN, Warszawa, 2001.
- [3] Michalski R., *Sample Preparation for Ion Chromato-*

*graphy*, [w] *Encyclopedia of Chromatography*, Ed. J. Cazes, Taylor & Francis, CRC Press, Third Edition, 2010, Vol. III, pp.2106-2110.

[4] Bruzzoniti M.C., Mentasti E., Sarzanini C., Braglia M., Cocito G., Kraus J., *Determination of Rare Earth Elements by Ion Chromatography. Separation procedure optimization*, *Anal. Chim. Acta*, 1996, 322, 49–54.

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

\* Prof. Rajmund Michalski, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska, Zabrze, e-mail: michalski@ipis.zabrze.pl