

Oznaczanie nieorganicznych anionów w wodach oligocenijskich techniką chromatografii jonowej

Jolanta Janiszewska¹, Maria Balcerzak¹



J. Janiszewska M. Balcerzak

Determination of inorganic anions in Oligocene waters by ion chromatography. *Prz. Geol.*, 58: 60–64.

A b s t r a c t. Concentrations of F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} and SO_4^{2-} in Oligocene water samples taken from 10 wells in the Warsaw area were determined. The wells were randomly chosen to get data representative for all the major districts of Warsaw and the sampling was repeated in 3 weeks interval. Concentrations of anions in the examined water samples were determined by ion chromatography (IC Metrohm System with conductometric detection, Metrohm Metrosep A Supp 5 anion separation column and a mixture of 3.2 mmol/l Na_2CO_3 and 1.0 mmol/l $NaHCO_3$ as an eluent). The detection limits of the determined anions were in the range from 0.06 mg/l (PO_4^{3-}) to 0.39 mg/l (NO_3^-). The accuracy of the method used was evaluated by determination of spike recoveries of analytes introduced to the examined water samples and analysis of reference material containing a mixture of the determined anions (water matrix). The concentra-

tions of particular anions determined in the examined water samples match acceptable levels as specified by drinking water regulations.

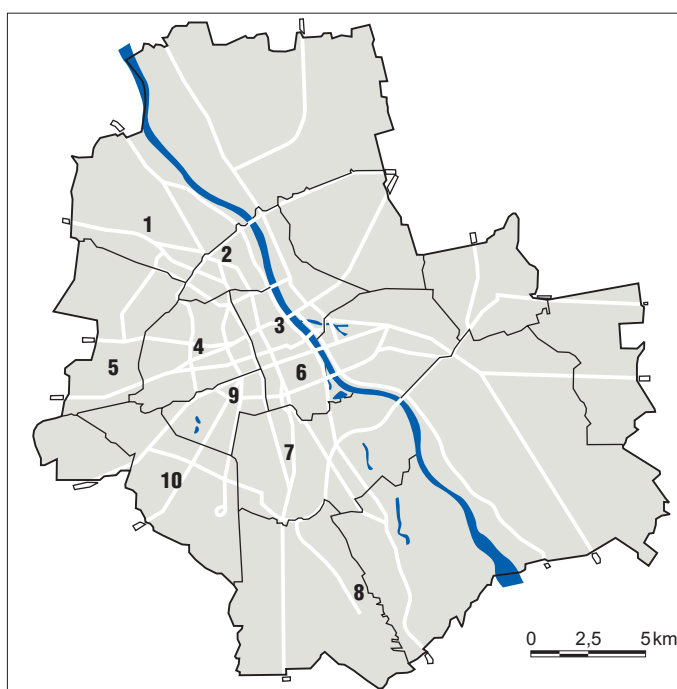
Keywords: drinking waters, Oligocene water, inorganic anions, ion chromatography

Wody oligocenijskie, dobrze zabezpieczone przed zanieczyszczeniami antropogenicznymi (występują w utworach oligocenu na głębokości poniżej 200 m), są powszechnie stosowane przez mieszkańców aglomeracji warszawskiej jako zamiennik uzdatnianych wód wodociagowych. Wody oligocenijskie są uważane za lepszej jakości i charakteryzujące się stabilnym składem chemicznym. Bezpieczne korzystanie z zasobów naturalnych takich wód wymaga ochrony ujęć przed ewentualnymi zanieczyszczeniami. Z tego powodu woda z każdego ujęcia wymaga okresowych kontroli składu chemicznego. Kontrola chemicznego składu wód pitnych stanowi niezbędny warunek określania ich jakości i w konsekwencji decyzji administracyjnych o dopuszczeniu do spożycia. W *Rozporządzeniu Ministra Zdrowia* z dnia 29 marca 2007 r. (Dz.U. z 2007. Nr 61, poz. 417) są zawarte m.in.: minimalna częstotliwość pobierania próbek wód pitnych do analizy oraz wymagania chemiczne, jakie musi spełniać woda przeznaczona do spożycia przez ludzi (w tym zakresy dopuszczalnych stężeń anionowych składników nieorganicznych).

Do oznaczania nieorganicznych składników (kationów i anionów) wód pitnych zwykle jest używana technika chromatografii jonowej (ang. *ion chromatography* — IC) (Michalski, 2005, 2006; Eith i in., 2008). W stosowanej w niniejszej pracy wersji z chemiczną supresją i konduktometryczną detekcją technika zapewnia uzyskanie wymaganych granic wykrywalności anionów w badanych próbkach wód.

Badane próbki wód podziemnych z oligocenijskiego poziomu wodonośnego pobrano z 10 studni głębinowych z terenu Warszawy (ryc. 1). Pobrano dwie serie próbek (w odstępie 3 tygodniowym w czerwcu 2009 r.). Badane próbki wód pobierano do 30 ml polietylenowych butelek (fabrycznie czystych, przemytych wodą

demineralizowaną i wysuszonych). Wszystkie próbki i roztwory wzorcowe przechowywano w lodówce bez dostępu światła.



Ryc. 1. Punkty pobierania próbek wód oligocenijskich z ujęć warszawskich (1 — ul. Wolumen, 2 — ul. Potocka, 3 — ul. Furmańska, 4 — ul. Płocka, 5 — ul. Człuchowska, 6 — al. Armii Ludowej, 7 — ul. Wielicka, 8 — ul. Belgradzka, 9 — ul. Pasteura, 10 — ul. Malownicza; mapa Warszawy: http://pl.wikipedia.org/wiki/Szablon:Mapa_lokalizacyjna/Warszawa)
Fig. 1. Sampling sites of Oligocene water samples from wells in the Warsaw area (1 — Wolumen St, 2 — Potocka St, 3 — Furmańska St, 4 — Płocka St, 5 — Człuchowska St, 6 — Armii Ludowej Av., 7 — Wielicka St, 8 — Belgradzka St, 9 — Pasteura St, 10 — Malownicza St; the Warsaw map: http://pl.wikipedia.org/wiki/Szablon:Mapa_lokalizacyjna/Warszawa)

¹Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa; jjaniszevska@ch.pw.edu.pl

Aparatura, odczynniki i materiały

W badaniach stosowano chromatograf jonowy 761 Compact IC (Metrohm AG, Herisau, Szwajcaria) wyposażony w supresor MSM i detektor konduktometryczny. Zastosowano pętlę dozującą o objętości 20 μl i kolumnę anionowymienną *Metrosep A Supp 5* (długość 250 mm, średnica wewnętrzna 4,0 mm, wypełnienie — alkohol poliwinylowy z czwartorzędowymi grupami amoniowymi, średnica cząstek 5 μm).

Dane z detektora były zbierane i przetwarzane przez specjalistyczne oprogramowanie *IC Net V.2.3 Metrodata* (Metrohm).

Do pomiaru pH i przewodności badanych próbek wód wykorzystano pH- i konduktometr *CPC-411* firmy *Elmetron* (Zabrze).

Węglanu sodu (Na_2CO_3) i wodorowęglanu sodu (NaHCO_3) (preparaty firmy *Fluka*) użyto do przygotowania eluentu (fazy ruchomej — mieszanina 3,2 mmol/l Na_2CO_3 i 1,0 mmol/l NaHCO_3 , przepływ izokratyczny, natężenie przepływu 0,7 ml/min). Z firmy *POCh* (Gliwice) pochodził stężony kwas siarkowy (95% H_2SO_4) stosowany do przygotowania roztworu do regeneracji supresora [dodatkowa kolumna w chromatografii umieszczona za kolumną analityczną, w której w wyniku wymiany jonowej (H^+) przewodnictwo eluentu obniża się (powstaje H_2O i CO_2) i wzrasta przewodnictwo oznaczanych anionów (powstają: HF , HCl , HBr , HNO_3 , H_3PO_4 i H_2SO_4)].

Do sporządzenia roztworów kalibracyjnych analizów użyto dedykowanych dla chromatografii jonowej indywidualnych wzorców o stężeniu 1 g/l każdego z anionów (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) (*Fluka*). Roztwory kalibracyjne przygotowano poprzez zmieszanie i odpowiednie rozcieńczenie wodą demineralizowaną roztworów wzorcowych. Wiarygodność wyników sprawdzano analizując materiał odniesienia (*Multielemental Ion Chromatography Anion Standard Solution*, firmy *Fluka*) zawierający mieszaninę jonów F^- (3 mg/l), Cl^- (10 mg/l), Br^- (20 mg/l), NO_3^- (20 mg/l), PO_4^{3-} (30 mg/l), SO_4^{2-} (20 mg/l).

W badaniach stosowano wodę demineralizowaną otrzymaną w systemie *Elix 3/Simplicity* (*Millipore*) o oporności powyżej 18,2 M Ω cm. Roztwory przed podaniem do chromatografu wstępnie odgazowywano w łaźni ultradźwiękowej (20–30 min).

Tab. 1. Stężenia anionów w roztworach kalibracyjnych i wyznaczone granice wykrywalności (DL)

Table 1. Anion concentrations in calibration solutions and the evaluated detection limits DL

Jon <i>Ion</i>	Stężenie Concentrations [mg/l]				DL [mg/l]
	1	2	3	4	
F^-	0,2	1,0	5,0	10	0,08
Cl^-	1,0	5,0	25	50	0,16
Br^-	0,2	1,0	5,0	10	0,16
NO_3^-	0,6	3,0	15	30	0,39
PO_4^{3-}	0,4	2,0	10	20	0,06
SO_4^{2-}	1,5	7,5	37,5	75	0,32

Warunki analizy

Roztwory i próbki podawano bezpośrednio do chromatografu jonowego. Każdy pomiar powtarzano trzykrotnie. Kalibrację chromatografu prowadzono dla czterech poziomów stężeń oznaczanych anionów w syntetycznych mieszaninach (1–4) (tab. 1). Krzywe kalibracyjne opisywano odpowiednimi równaniami kwadratowymi (chemiczna supresja). Roztwory wprowadzano bezpośrednio w strumień eluentu.

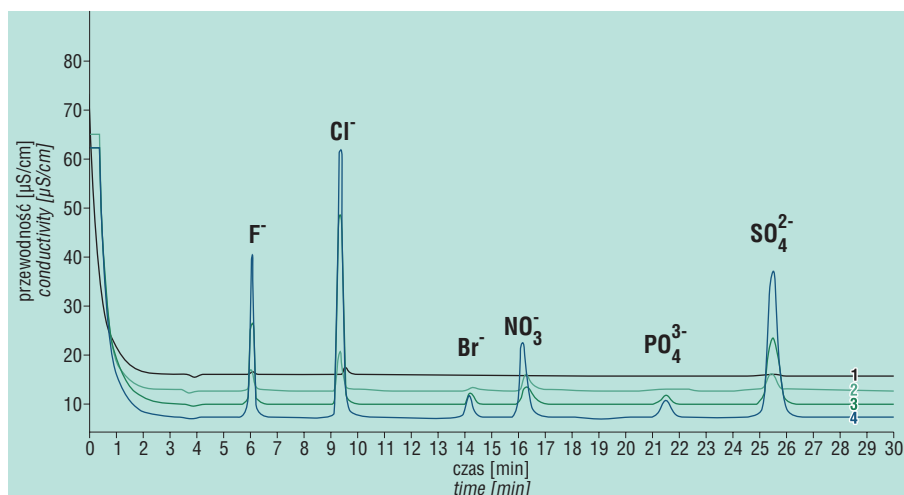
Wyniki i dyskusja

Rycina 2 przedstawia chromatogramy zastosowanych roztworów kalibracyjnych. W tabeli 1 podano wyznaczone granice wykrywalności (DL). Granice wykrywalności wyznaczono jako 6-krotność odchylenia standardowego serii pomiarów roztworu zawierającego najmniejsze oznaczone stężenia anionów.

W tabeli 2 podano zmierzone wartości pH i przewodności badanych próbek wód oraz oznaczone stężenia anionów ($n = 3$) dla dwóch serii próbek. Na rycinie 3 przedstawiono chromatogramy próbek pochodzących z czterech różnych ujęć wód (1, 3, 6 i 9). Precyzję wyników oszacowano dla serii próbek z drugiego pobrania (tab. 3).

Ryc. 2. Chromatogramy roztworów kalibracyjnych (1–4 — stężenia anionów, zob. tab. 1)

Fig. 2. Chromatograms of calibration solutions (1–4 — anion concentrations — see Table 1)

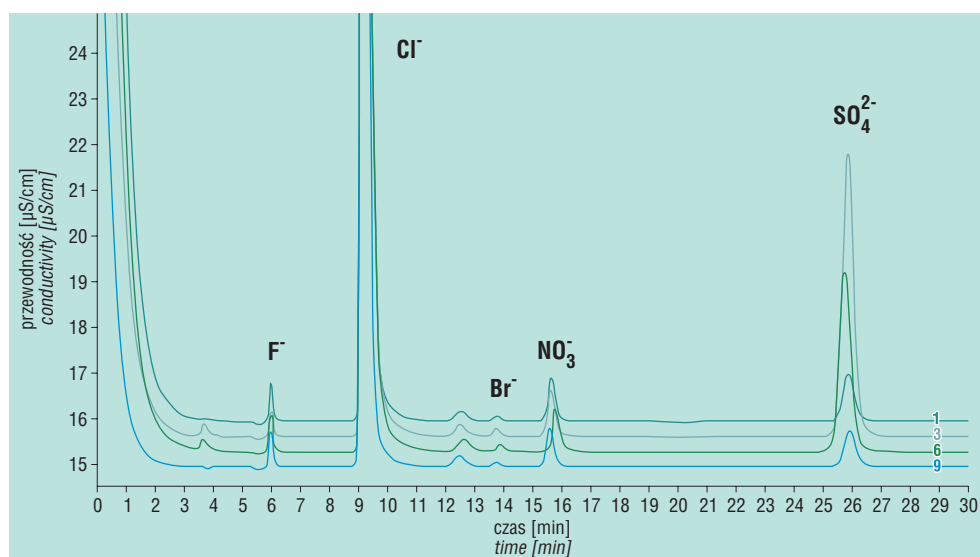


Tab. 2. Wartości pH i przewodności badanych próbek wód i oznaczone stężenia anionów ($n = 3$)Table 2. pH and conductivity of the examined water samples and the determined anion concentrations ($n = 3$)

Numer ujęcia Well number	pH		Przewodność Conductivity [$\mu\text{S}/\text{cm}$]		Stężenie, Concentrations [mg/l]											
					F^-		Cl^-		Br^-		NO_3^-		PO_4^{3-}		SO_4^{2-}	
	I*	II*	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
1	7,88	8,08	880	778	0,60	0,60	76,16	88,53	0,50	0,49	3,30	3,66	nw**	nw	3,59	3,64
2	7,81	8,01	852	809	0,61	0,65	76,47	89,37	0,54	0,53	2,91	3,47	nw	nw	2,16	2,38
3	8,10	7,95	1011	975	0,68	0,63	76,92	100,70	0,59	0,57	3,58	3,85	nw	nw	19,20	18,33
4	8,40	7,93	677	804	0,61	0,63	68,13	73,56	0,37	0,40	2,58	<DL	nw	nw	1,41	1,51
5	7,69	7,75	664	652	0,55	0,56	60,13	63,15	<DL	<DL	3,00	3,38	nw	nw	1,33	1,45
6	7,77	7,90	955	846	0,65	0,61	77,55	98,74	0,49	0,63	3,09	3,61	nw	nw	12,29	11,92
7	7,75	7,89	860	927	0,52	0,56	75,97	88,48	0,48	0,53	1,05	1,64	nw	nw	6,14	5,95
8	7,69	7,74	860	926	0,57	0,55	75,71	87,70	0,47	0,47	3,22	3,72	nw	nw	4,82	4,18
9	8,65	8,00	622	799	0,60	0,58	62,67	64,42	<DL	<DL	2,85	3,16	nw	nw	4,10	2,89
10	7,89	7,85	790	863	0,44	0,49	71,99	79,81	0,40	0,45	2,62	2,96	nw	nw	1,51	1,51

*I — pierwsze pobranie próbek, II — drugie pobranie próbek, I — first sampling, II — second sampling

**nw — nie wykryto, not detected



←

Ryc. 3. Chromatogramy próbek pochodzących z ujęć 1, 3, 6 i 9**Fig. 3.** Chromatograms of the samples from wells no. 1, 3, 6 and 9**Tab. 3. Odchylenie standardowe (SD) oraz względne odchylenie standardowe (RSD) wyników oznaczeń anionów w badanych próbkach wód oligoceńskich (drugie pobranie, $n = 3$)**Table 3. Standard deviation (SD) and relative standard deviation (RSD) of results of determination of anions in the examined Oligocene water samples (the second sampling, $n = 3$)

Numer ujęcia Well number	F^-			Cl^-			Br^-			NO_3^-			SO_4^{2-}		
	\bar{x} [mg/l]	SD [mg/l]	RSD [%]	\bar{x} [mg/l]	SD [mg/l]	RSD [%]	\bar{x} [mg/l]	SD [mg/l]	RSD [%]	\bar{x} [mg/l]	SD [mg/l]	RSD [%]	\bar{x} [mg/l]	SD [mg/l]	RSD [%]
1	0,60	0,037	6,1	88,53	0,442	0,5	0,49	0,010	2,1	3,66	0,024	0,6	3,64	0,018	0,5
2	0,65	0,010	1,5	89,37	0,426	0,5	0,53	0,039	7,4	3,47	0,010	0,3	2,38	0,012	0,5
3	0,63	0,009	1,4	100,70	0,724	0,7	0,57	0,032	5,6	3,85	0,089	2,3	18,33	0,103	0,6
4	0,63	0,012	1,9	73,56	0,404	0,5	0,40	0,010	2,6	<DL	—	—	1,51	0,006	0,4
5	0,56	0,033	5,8	63,15	0,977	1,5	<DL	—	—	3,38	0,117	3,4	1,45	0,018	1,3
6	0,61	0,028	4,6	98,74	0,173	0,2	0,63	0,097	15,5	3,61	0,175	4,8	11,92	0,122	1,0
7	0,56	0,031	5,6	88,48	0,242	0,3	0,53	0,047	9,0	1,64	0,041	2,5	5,95	0,050	0,8
8	0,55	0,034	6,2	87,70	0,161	0,2	0,47	0,048	10,2	3,72	0,025	0,7	4,18	0,033	0,8
9	0,58	0,035	6,1	64,42	0,168	0,3	<DL	—	—	3,16	0,095	3,0	2,89	0,011	0,4
10	0,49	0,012	2,5	79,81	0,219	0,3	0,45	0,019	4,2	2,96	0,049	1,7	1,51	0,006	0,4

Tab. 4. Odzyski dodatków wprowadzanych do próbek 1 i 3 (drugie pobranie)

Table 4. Spike recoveries from 1 and 3 samples (the second sampling)

Jon Ion	Stężenie dodatku Spike concentration [mg/l]	Odzysk Recovery [%]
F ⁻	0,5	83,2–91,4
Cl ⁻	70	121,3–140,9
Br ⁻	0,5	78,4–98,4
NO ₃ ⁻	4	95,9–123,7
PO ₄ ³⁻	1	87,9–89,1
SO ₄ ²⁻	4–20	85,2–87,6

Odzyski oznaczanych anionów zbadano metodą dodatku wzorców (próbki z ujęć 1 i 3, drugie pobranie). Do każdej z próbek dodano odpowiednie ilości poszczególnych anionów (stężenia dodatków w próbce wynosiły: 0,5 mg/l F⁻, 70 mg/l Cl⁻, 0,5 mg/l Br⁻, 4 mg/l NO₃⁻, 1 mg/l PO₄³⁻, 20 mg/l SO₄²⁻ (dla próbki pochodzącej z 3. ujęcia), 4 mg/l SO₄²⁻ (dla próbki pochodzącej z 1. ujęcia). Odzyski (%W, tab. 4) analitów obliczono ze wzoru:

$$\%W = \frac{C_{a+d} - C_a}{C_d} \times 100$$

gdzie:

 C_a — średnie stężenie analitu w próbce, C_d — stężenie dodatku w próbce, C_{a+d} — średnie stężenie analitu w próbce po dodaniu wzorca.

Jakość uzyskanych wyników sprawdzono, analizując materiał odniesienia (*Fluka*) zawierający roztwór wodny mieszaniny oznaczanych anionów: F⁻ (3 mg/l), Cl⁻ (10 mg/l), Br⁻ (20 mg/l), NO₃⁻ (20 mg/l), PO₄³⁻ (30 mg/l) i SO₄²⁻ (20 mg/l). Chromatogram badanego materiału odniesienia z oznaczonymi stężeniami poszczególnych anionów przedstawiono na rysunku 4. Korelację otrzymanych wyników z wartościami atestowanymi przedstawiono na rycinie 5.

Wnioski

W ramach niniejszej pracy badano zawartości sześciu anionów: F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, w próbkach wód oligoceńskich (10 ujęć z terenu Warszawy). W żadnej z analizowanych próbek nie wykryto obecności fosforanów. We wszystkich badanych próbkach chlorki

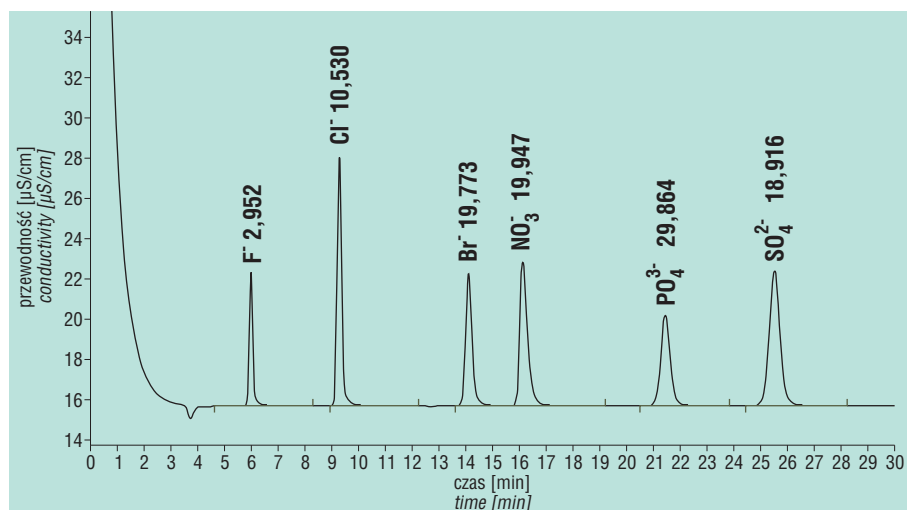
**Ryc. 4.** Chromatogram badanego materiału odniesienia z oznaczonymi stężeniami poszczególnych anionów (w mmol/l)

Fig. 4. Chromatogram of the examined reference material with the concentrations of the determined anions (in mmol/l)

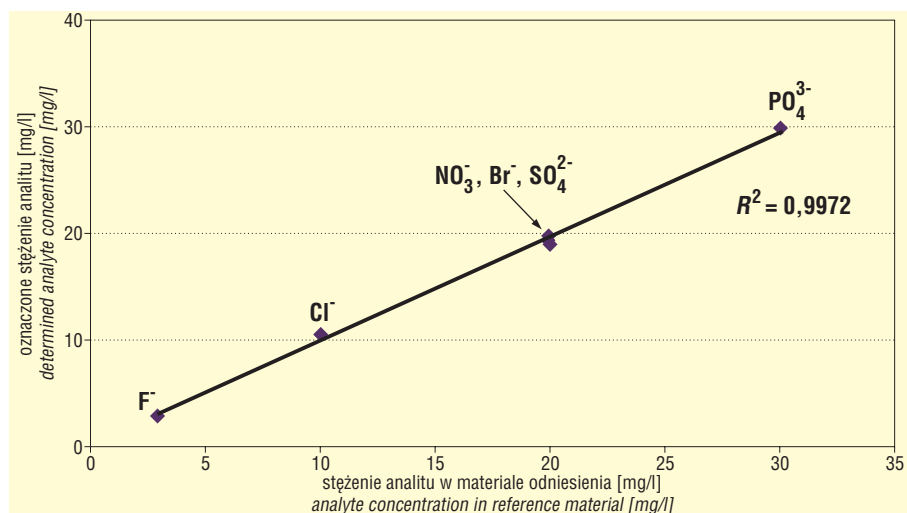
**Ryc. 5.** Korelacja oznaczonych stężeń anionów z wartościami badanego materiału odniesienia (R^2 — współczynnik korelacji)

Fig. 5. Correlation of anion concentrations and the values obtained for the examined reference material (R^2 — correlation coefficient)

Tab. 5. Maksymalne dopuszczalne stężenia nieorganicznych anionów w wodach pitnych (Rozporządzenie Ministra Zdrowia, 2007) i ich maksymalne oznaczone stężenia w badanych próbkach wód

Table 5. Maximum acceptable concentrations of inorganic anions in drinking waters (Rozporządzenie Ministra Zdrowia, 2007) and their maximum concentrations determined in the examined water samples

Aniony Anions	Maks. dopuszczalne stężenie Max. acceptable concentrations [mg/l]	Maks. oznaczone stężenie Max. concentrations determined [mg/l]
azotany(V) nitrate(V)	50	3,9
fluorki fluoride	1,5	0,7
chlorki chloride	250	100,7
siarczany(VI) sulfate(VI)	250	19,2

wykazywały największe stężenia (do 100,70 mg/l). Fluorki wykazywały najmniejszą zmienność stężeń (0,44–0,68), nieco większą bromki (<DL–0,63 mg/l) i azotany(V) (<DL–3,85 mg/l), największą chlorki (60,13–100,70 mg/l) i siarczany(VI) (1,33–19,20 mg/l) we wszystkich badanych próbkach. Nie zaobserwowano znaczących różnic pomiędzy zawartościami fluorków, bromków, azotanów(V) i siarczanów(VI) w próbkach z tych samych ujęć w dwóch badanych seriach pomiarów.

W Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r., dotyczącym jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, są zawarte zakresy dopuszczalnych wartości pH, przewodności oraz stężeń niektórych anionowych składników nieorganicznych. W tabeli 5 przedstawiono porównanie maksymalnych stężeń anionów określonych przez ministra zdrowia z maksymalnymi oznaczonymi stężeniami w badanych próbkach wód oligoceńskich. W tabeli 6 porównano dopuszczalne wartości pH i przewodności z wartościami zmierzonymi w niniejszej pracy. Przeprowadzone w pracy badania potwierdzają dobrą jakość badanych próbek wód.

W tabeli 7 porównano stężenia oznaczonych anionów: F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, w badanych próbkach wód oligoceńskich z oznaczonymi wcześniej stężeniami w wybranych wodach mineralnych (Michalski, 2003) i wodociągowych. Wody oligoceńskie zawierały większe (ok. 3-krotnie) ilości fluorków i bromków w porównaniu z wodami wodociągowymi. Stężenia azotanów były większe w próbkach wód mineralnych i wodociągowych w porównaniu do badanych w pracy wód oligoceńskich. Znaczne różnice w oznaczonych stężeniach obserwowano dla chlorków i siarczanów (znacznie większe stężenia w wodach mineralnych).

Tab. 6. Maksymalne dopuszczalne wartości pH i przewodności w wodach pitnych (Rozporządzenie Ministra Zdrowia, 2007) oraz zakresy oznaczonych wartości tych parametrów w badanych próbkach wód

Table 6. Maximum acceptable pH and conductivity values in drinking waters (Rozporządzenie Ministra Zdrowia, 2007) and the evaluated ranges of such parameters in the examined water samples

Parametr Parameter	Najwyższa dopuszczalna wartość Max. acceptable values	Zakres zmierzonych wartości Evaluated range
pH	6,5–9,5	7,7–8,7
Przewodność Conductivity [μS/cm]	2500	622–1011

Tab. 7. Porównanie zakresów stężeń analityków (w mg/l) w próbkach wód mineralnych (Michalski, 2003), wodociągowych i oligoceńskich

Table 7. Comparison of concentration ranges of the analytes (in mg/l) in mineral (Michalski, 2003), tap and Oligocene water samples

Jon Ion	Stężenie w wodach Concentration range		
	mineralnych mineral water	wodociągowych tap water	oligoceńskich Oligocene water
F ⁻	<DL–1,17	0,14–0,15	0,44–0,68
Cl ⁻	1,72–216,2	52,61–52,72	60,13–100,70
Br ⁻	–*	0,17	<DL–0,63
NO ₃ ⁻	0,03–12,49	11,80–11,88	<DL–3,85
PO ₄ ³⁻	–	nw**	nw
SO ₄ ²⁻	0,91–204,8	66,16–66,67	1,33–19,20

*nie oznaczano, *not measured*

**nw — nie wykryto, *not detected*

Autorki serdecznie dziękują mgr. inż. Wojciechowi Stokarskiemu (firma *Donau Lab*, Warszawa) za udostępnienie chromatografu *761 Compact IC Metrohm* i kolumny *Metrosep A Supp 5* do przeprowadzenia badań.

Literatura

- EITH C., KOLB M., SEUBERT A. & VIEHWEGER H. 2008 — Praktyczna chromatografia jonowa. Metrohm.
 MICHALSKI R. 2003 — Selected anions and cations in mineral waters. Arch. Environ. Prot., 29: 3–12.
 MICHALSKI R. 2005 — Chromatografia jonowa. WNT, Warszawa.
 MICHALSKI R. 2006 — Ion chromatography as a reference method for determination of inorganic ions in water and wastewater. Crit. Rev. Anal. Chem., 36, 107–127.
 Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. z dn. 6 kwietnia 2007 r. Nr 61, poz. 417.

Praca wpłynęła do redakcji 12.08.2009 r.

Po recenzji akceptowano do druku 16.11.2009 r.