

### [Akceptuje](#)

W ramach naszej witryny stosujemy pliki cookies w celu świadczenia państwu usług na najwyższym poziomie, w tym w sposób dostosowany do indywidualnych potrzeb. Korzystanie z witryny bez zmiany ustawień dotyczących cookies oznacza, że będą one zamieszczone w Państwa urządzeniu końcowym. Możecie Państwo dokonać w każdym czasie zmiany ustawień dotyczących cookies. Więcej szczegółów w naszej [Polityce Prywatności](#)

[Portal](#) [Informacje](#) [Katalog firm](#) [Praca](#) [Szkolenia](#) [Wydarzenia](#) [Porównania międzylaboratoryjne](#)  
[Kontakt](#)



**[Laboratoria](#)**  
**[.net](#)**  
**[Innowacje](#)**  
**[Nauka](#)**  
**[Technologie](#)**

[Logowanie](#) [Rejestracja](#) [pl](#)

Newsletter

zapisz się



- [Nowe technologie](#)
- [Felieton](#)
- [Tygodnik "Nature"](#)
- [Edukacja](#)
- [Artykuły](#)
- [Przemysł](#)

[Strona główna](#) > [Edukacja](#)

## CHROMATOGRAFIA JONOWA

Zalety klasycznych metod „mokrych” to przede wszystkim ich dostępność i relatywnie niskie koszty analiz, a wady to negatywny wpływ czynników przeszkadzających, słaba wykrywalność i selektywność, duża pracochłonność, a także w wielu przypadkach konieczność stosowania drogich i toksycznych odczynników chemicznych, oraz brak możliwości pełnej automatyzacji oznaczeń.

Wprowadzenie do praktyki laboratoryjnej metod przepływowych usunęło ostatnią z wymienionych niedogodności, aczkolwiek wciąż możliwe było oznaczanie tylko jednego jonu - pomijając bardziej złożone i kosztowne układy wielokanałowe. Chromatografia jako metoda rozdzielania została opisana w roku 1903, kiedy to rosyjski botanik pracujący na Uniwersytecie Warszawskim - Michał Cwiet rozdzielił barwniki roślinne, wykorzystując zjawiska adsorpcji w kolumnie wypełnionej węglanem wapnia [1]. W celu opisanie tej metody greckimi słowami oznaczającymi "barwę" i "zapis" utworzył

nowe słowo - "chromatografia".

Początkowo chromatografia nie wzbudzała większego zainteresowania, a jej szybki rozwój nastąpił dopiero po kilkudziesięciu latach od historycznego odkrycia M.Cwieta. Chromatografia gazowa, bibułowa i cienkowarstwowa rozwinęły się szybciej niż chromatografia cieczowa, ponieważ były łatwiejsze do opanowania pod względem technicznym. Postęp w chromatografii cieczowej wynikał między innymi z możliwości stosowania detektorów UV do oznaczania związków organicznych, podczas gdy detektory te są nieużyteczne do wykrywania większości związków nieorganicznych.

Obecnie metody chromatograficzne ze względu na możliwość szybkiego rozdzielania i oznaczania substancji na poziomie stężeń  $\mu\text{g L}^{-1}$ , należą do najbardziej rozpowszechnionych metod instrumentalnych w chemii analitycznej.

Chromatografia jonowa, w której stosuje się wysokosprawne kolumny analityczne wypełnione jednorodnymi cząstkami o małych średnicach i najczęściej detekcję konduktometryczną wywodzi się z chromatografii jonowymiennej i liczy sobie oficjalnie 30 lat [2]. W porównaniu z klasyczną chromatografią jonowymienną - chromatografia jonowa jest metodą wydajniejszą, szybszą, bardziej czułą i dającą bardzo dobrą powtarzalność uzyskiwanych wyników.

Do roku 1975, kiedy to w sprzedaży pojawił się pierwszy chromatograf jonowy [3], stosowano określenie chromatografia jonowymienna, a obecnie większość oznaczeń substancji jonowych metodami chromatograficznymi realizowana jest metodą chromatografii jonowej.

W krajach uprzemysłowionych chromatografia jonowa od początku swego istnienia znalazła znaczące miejsce w analizie chemicznej. W Polsce szybki wzrost zainteresowania tą metodą chromatograficzną obserwuje się od kilku lat, czego dowodem może być znacząca liczba laboratoriów badawczych i usługowych, w których wykorzystuje się chromatografię jonową. Na rynku polskim brakowało wydawnictw dotyczących chromatografii jonowej, chociaż w pewnym stopniu luka ta została wypełniona pod koniec 2005 roku, kiedy to nakładem Wydawnictw Naukowo-Technicznych ukazała się książka R.Michalskiego „Chromatografia jonowa. Podstawy i zastosowania” [4]. Wcześniejsze polskojęzyczne publikacje związane z zastosowaniami chromatografii jonowej [5, 6] zawierają wiele nieprecyzyjnych sformułowań, ponieważ niektóre terminy i definicje bezpośrednio tłumaczone z języka angielskiego nie zawsze oddają w pełni ich znaczenie i mogą być niejednoznaczne.

W literaturze światowej pojawiły się określenia: chromatografia jonowa z supresją, nazywana również dwukolumnową chromatografią jonową lub chromatografią jonową z tłumieniem przewodnictwa (*ang. Dual-Column Ion Chromatography lub Suppressed Ion Chromatography*) oraz chromatografia jonowa jednokolumnowa lub chromatografia jonowa bez tłumienia przewodnictwa (*ang. Single Column Ion Chromatography lub Non-Suppressed Ion Chromatography*). Nie są to precyzyjne określenia, chociaż są powszechnie stosowane w literaturze anglojęzycznej.

Określenie chromatografia jonowa z tłumieniem przewodnictwa dotyczyło początkowo przyrządu do chromatografii jonowej zawierającego dwie kolumny - kolumnę analityczną i kolumnę tłumienia. Od lat 80-tych XX wieku, gdy kolumny tłumienia zaczęto zastępować supresorami (urządzeniami spełniającymi tę samą rolę, co kolumny tłumienia), przyrządy takie składały się z jednej kolumny i supresora, chociaż nadal stosowano nazwę dwukolumnowa chromatografia jonowa (lub chromatografia z tłumieniem przewodnictwa). Ponieważ w celu ochrony kolumny analitycznej przed zanieczyszczeniami zaczęto stosować przedkolumnę, współczesne chromatografy jonowe składają się najczęściej z dwóch kolumn (przedkolumny i kolumny analitycznej) oraz supresora (dawniej kolumny tłumienia). W literaturze anglojęzycznej do tego typu przyrządów stosuje się nazwę *dual-column ion*

*chromatography lub suppressed ion chromatography*. Tę najczęściej stosowaną odmianę chromatografii jonowej nazywa się **chromatografią jonową z tłumieniem przewodnictwa**.

Drugą odmianą chromatografii jonowej jest chromatografia jonowa bez tłumienia przewodnictwa. Nazwę tą wprowadzono do literatury anglojęzycznej w roku 1980, kiedy to Gjerde i wsp. [7] opracowali i opisali odmianę chromatografii jonowej opartą na wykorzystaniu eluentów o niskim przewodnictwie elektrycznym, co spowodowało, że nie było już konieczne stosowanie kolumny tłumienia lub supresora. W rzeczywistości w skład współczesnych chromatografów jonowych wchodzi dwie kolumny (przedkolumna i kolumna analityczna), lecz nie zawierają one kolumny tłumienia (lub supresora). Ten rodzaj chromatografii jonowej nazywa się **chromatografią jonową bez tłumienia przewodnictwa**.

Określenia te są zgodne z najnowszymi wytycznymi zawartymi w słowniku chromatografii i elektroforezy, wydanego przez PWN w roku 2004 [8].

Chromatografia jonowa należy do najważniejszych instrumentalnych metod oznaczania anionów i kationów w wodach, jak również w innych rodzajach próbek (powietrze, żywność, próbki biologiczne) [9, 10]. Oficjalnie ta nowoczesna metoda rozdzielania istnieje od 30 lat, niemniej w Polsce zwiększone zainteresowanie chromatografią jonową obserwuje się dopiero o kilku lat.

Najważniejsze zalety chromatografii jonowej to: możliwość jednoczesnego oznaczania kilku jonów w czasie kilkunastu minut; granice wykrywalności i oznaczalności na poziomie  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; niewielka ilość próbki potrzebna do analizy; możliwość stosowania różnych detektorów; prosty sposób przygotowania próbek; możliwość jednoczesnego oznaczania kationów i anionów, lub jonów organicznych i nieorganicznych oraz możliwość oznaczania jonów tego samego pierwiastka na różnych stopniach utlenienia (analityka specjacyjna) [11]. Jej dodatkową zaletą jest możliwość uzyskania pełnej informacji na temat składu jonowego próbki (aniony i kationy) z zastosowaniem tylko jednej metody analitycznej.

Zalety te przyczyniły się do tego, że wiele organizacji międzynarodowych wprowadziło szereg norm dotyczących wykorzystania chromatografii jonowej w analizie wody i ścieków [12-15].

Aktualnie Polski Komitet Normalizacyjny oferuje 6 polskojęzycznych wersji norm wykorzystujących metodę chromatografii jonowej do oznaczania jonów w wodach i ściekach:

1. PN-ISO 10304 - 1 : (1998). *Jakość wody - Oznaczenie rozpuszczonych jonów fluorkowych, chlorkowych, azotynowych, ortofosforanowych, bromkowych, azotanowych i siarczanowych za pomocą chromatografii jonowej, Część 1: Metoda dla wód mało zanieczyszczonych.*
2. PN-ISO 10304 - 2 : (1998). *Jakość wody - Oznaczenie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej. Część 2: Oznaczenie bromków, chlorków, azotanów, azotynów, ortofosforanów i siarczanów w ściekach.*
3. PN-ISO 10304 - 3 : (2000). *Jakość wody - Oznaczenie rozpuszczonych anionów za pomocą cieczowej chromatografii jonowej -Część 3: Oznaczenie chromianów, jodków, siarczynów, tiocyjanów i tiosiarczanów.*
4. PN-ISO 10304 - 4 : (2000). *Jakość wody - Oznaczenie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej - Część 4: Oznaczenie chloranów, chlorków i chlorynów w wodach mało zanieczyszczonych.*
5. PN-ISO 15061 : (2002). *Jakość wody - Oznaczenie rozpuszczonych bromianów - metodą chromatografii cieczowej.*
6. PN-ISO 14911 : (2001). *Jakość wody - Oznaczenie jonów  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  techniką chromatografii jonowej - Metoda dla wód i ścieków.*

oraz jedną trzyczęściową normę dotyczącą oznaczania chlorowodoru w powietrzu atmosferycznym:

1a PN-ISO 1911-1 : (2001). *Emisja ze źródeł stacjonarnych. Manualna metoda oznaczania HCl. Część 1: Pobieranie próbek gazów.*

1b PN-ISO 1911-2 : (2001). *Emisja ze źródeł stacjonarnych. Manualna metoda oznaczania HCl. Część 2: Absorpcja związków gazowych.*

1c PN-ISO 1911-3 : (2001). *Emisja ze źródeł stacjonarnych. Manualna metoda oznaczania HCl. Część 3: Analiza roztworów absorpcyjnych i obliczanie.*

Warto w tym miejscu wspomnieć o normie ISO 11632 : (1992). *Stationary Source Emission - Determination of Mass Concentration of Sulfur Dioxide - Ion Chromatographic Method*, która jednak jak dotąd nie doczekała się polskiej wersji językowej, oraz o dwuczęściowej normie związanej z oznaczaniem czynników chelatujących w nawozach sztucznych: *PN-EN 13368-1:2004. Nawozy. Oznaczenie czynników chelatujących metodą chromatografii jonowej. Część 1: EDTA, HEDTA i DTPA* oraz *PN-EN 13368-2:2004. Nawozy. Oznaczenie czynników chelatujących metodą chromatografii jonowej. Część 2: EDDHA i EDDHMA.*

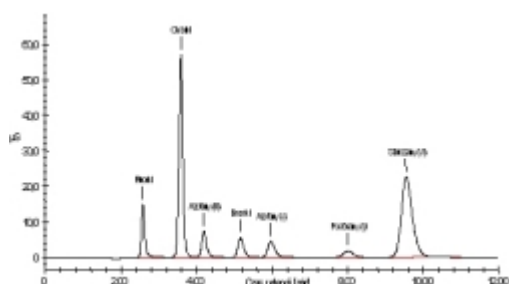
Chromatografia jonowa jest metodą standardową oznaczania głównych nieorganicznych anionów takich, jak: fluorki, chlorki, azotany(III), bromki, azotany(V), fosforany i siarczany(VI), jak również kationów: sodowych, potasowych, amonowych, magnezowych i wapniowych w wodach do picia, wodach powierzchniowych, wodach podziemnych, wodach opadowych, wodach mineralnych, ściekach komunalnych i przemysłowych.

Zakres zastosowań chromatografii jonowej rozszerza się szybko m.in. na oznaczanie jonów w próbkach żywności, w badaniach klinicznych, w przemyśle farmaceutycznym, metalurgicznym, produkcji półprzewodników [16].

Na początku XXI wieku sprzedaż chromatografów jonowych wraz z akcesoriami osiągnęła wartość około 165 mln USD, przy całym rynku światowym HPLC wartym około 3 mld USD. W roku 2005 sprzedano około 3500 chromatografów jonowych, a w minionych 30 latach opisano w literaturze ponad 600 zastosowań chromatografii jonowej.

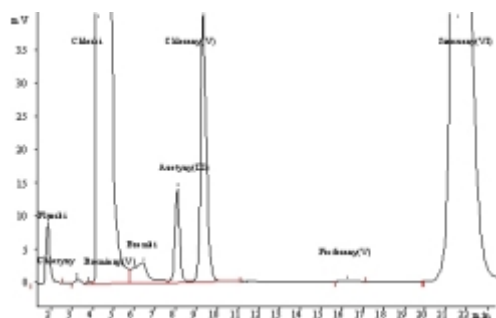
Do najważniejszych producentów i dystrybutorów aparatury i akcesorii do chromatografii jonowej należy amerykańska firma Dionex oraz szwajcarska firma Metrohm. Rywalizacja firm o tak cenny rynek odbywa się z korzyścią dla klienta, ponieważ możliwości aparaturowe są coraz większe, a ceny przyrządów maleją, czyli rośnie ich dostępność.

Na rysunkach 1-4 przedstawiono przykładowe chromatogramy rozdzielania nieorganicznych anionów i kationów w wodach i ściekach uzyskane z wykorzystaniem kolumn firm Dionex oraz Metrohm.



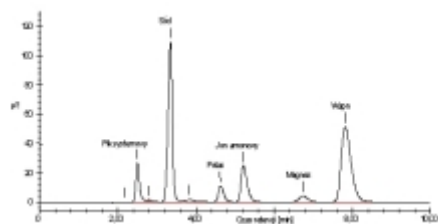
Rys. 1 Chromatogram rozdzielania nieorganicznych anionów w próbce wzorcowej.

Kolumna analityczna	- Dionex Ion Pac AS 9SC
Eluent	- 4,0 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 1,5 mM NaHCO <sub>3</sub>
Natężenie przepływu eluentu	- 1,4 mL/min
Detekcja	- konduktometryczna



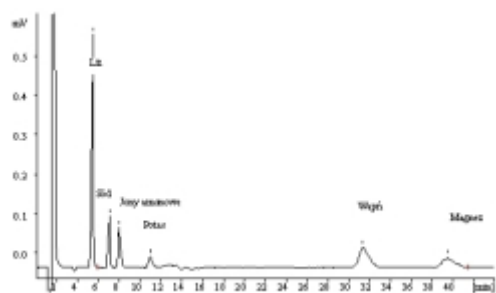
Rys. 2 Chromatogram próbki dezynfekowanej wody z basenu kąpielowego

Kolumna analityczna	- Metrohm Metrosep A Supp 5
Eluent	- 1,7 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 1,5 mM NaHCO <sub>3</sub>
Przepływu eluentu	- 1,0 mL/min
Detekcja	- konduktometryczna



Rys. 3 Chromatogram oznaczania kationów grupy Ia i IIa w ściekach przemysłowych.

Kolumna analityczna	- Dionex Ion Pac CS 12
Eluent	- 20 mM HCl
Natężenie przepływu eluentu	- 0,8 mL/min
Detekcja	- konduktometryczna



Rys. 4 Chromatogram rozdzielania wybranych nieorganicznych kationów.

Kolumna analityczna	- Metrosep C2 150
Eluent	- 4 mM kwas winowy + 0,75 mM kwas 2-pikolinowy
Natężenie przepływu eluentu	- 0.9 mL/min
Detekcja	- konduktometryczna

Dobierając odpowiednie warunki analityczne takie jak: rodzaj kolumny analitycznej (jej wypełnienia); rodzaj, stężenie i natężenie przepływu eluentu, parametry pracy supresora i detektora, a także sposób przygotowania próbki do analizy, można rozdzielać i oznaczać praktycznie wszystkie jony zarówno nieorganiczne jak i organiczne w próbkach o różnych matrycach.

Chromatografia jonowa od początku swojego istnienia była przedmiotem porównań z dotychczas stosowanymi klasycznymi metodami oznaczania anionów i kationów, jak również metodami elektroforezy kapilarnej [17, 18].

W porównaniu do klasycznych metod „mokrych” chromatografia jonowa jest metodą szybszą, bardziej czułą, precyzyjną i powtarzalną. Koszty analiz (szczególnie rutynowych) są niższe, chociaż koszty aparatury są relatywnie wysokie.

Z kolei w porównaniu do metod elektromigracyjnych (szczególnie elektroforezy kapilarnej) chromatografia jonowa charakteryzuje się lepszą powtarzalnością i niezawodnością, co spowodowało, że dotychczas tylko ona doczekała się opracowania metod standardowych w analizie wód i ścieków.

Do roku 1993 w rutynowej kontroli jakości wody do spożycia w Polsce obowiązywało stosowanie metod opisanych w Polskich Normach. Obecnie postępowanie takie nie jest obligatoryjne, pomimo, że w związku z przystąpieniem Polski do Unii Europejskiej wiele norm europejskich i światowych (w tym dotyczących chromatografii jonowej) zostało przetłumaczonych i zaadoptowanych do naszych warunków.

Rozwój i popularyzacja chromatografii jonowej w polskich laboratoriach kontrolno-pomiarowych, jak i naukowo-badawczych związane są min. ze znanymi zaletami tej metody analitycznej, dostępności norm międzynarodowych, jak również coraz liczniejszymi publikacjami polskich autorów dotyczącymi zastosowań chromatografii jonowej w badaniach stanu środowiska, w tym analizie wód i ścieków.

## **CHROMATOGRAFIA JONOWA - NOWOCZESNA METODA OZNACZANIA NIEORGANICZNYCH ANIONÓW I KATIONÓW**

Rajmund Michalski  
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN  
ul. M.Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze  
E-mail: [michalski@ipis.zabrze.pl](mailto:michalski@ipis.zabrze.pl)

### LITERATURA

- [1] Tswett M.S., *Physikalisch-Chemische Studien Uber das Chlorophyll. Die Adsorptionen*, Ber.Bot.Ges., 24, (1906), 316-332.  
[2] Small H., Stevens T.S., Bauman W.C., *Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductometric Detection*, Anal. Chem., 47, (1975), 1801-1886.  
[3] [13] Small H., *Twenty Years of Ion Chromatography*, J.Chromatogr., 546, (1991), 3-15.

- [4] Michalski R., *Chromatografia jonowa. Podstawy i zastosowania. WN-T*, Warszawa, 2005.
- [5] Pogocki D., *Wstęp do chromatografii jonowej*, wyd. AGA Analytical, Warszawa, 1998.
- [6] Michalski R., *Chromatografia jonowa- podstawy teoretyczne, [w] Zastosowania chromatografii jonowej w analizie wody*, Komisja Analizy Wody Komitetu Chemii Analitycznej PAN, UAM, Poznań, 1999.
- [7] Gjerde D.T., Fritz J.S., Schmuckler G., *Anion Chromatography with Low-Conductivity Eluents*, J.Chromatogr.A, 186, (1979), 509-519.
- [8] *Słownik chromatografii i elektroforezy*, pod redakcją Witkiewicza Z., Heptera J., PWN, Warszawa, 2004.
- [9] Michalski R., *Zastosowania chromatografii jonowej w analizie wody, Laboratorium, wydanie specjalne Woda*, 2005, 18-21.
- [10] Michalski R., *Zastosowanie chromatografii jonowej w analizie wód*, *Analityka*, 2, 2005, 9-12.
- [11] Michalski R., *Chromatografia jonowa - zalety i ograniczenia*, *Laboratorium*, 3, (2005), 27-31.
- [12] Michalski R., *Przegląd metod ISO wykorzystujących chromatografię jonową do badania jakości wód i powietrza*, *Laboratorium*, 2, (2005), 24-30.
- [13] American Society for Testing and Materials, *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia 1990.
- [14] United States Environmental Protection Agency, *Environmental Monitoring and Systems Laboratory*, Cincinnati OH 1990.
- [15] Jackson P.E., *Ion Chromatography in Environmental Analysis, [w] Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley&Sons, Chichester 2000.
- [17] Michalski R., *Zastosowania chromatografii jonowej w badaniach próbek medycznych, przemysłowych i spożywczych*, *Laboratorium*, 5, (2005), 28-32.
- [17] Pacakova V., Stulik K., *Capillary Electrophoresis of Inorganic Anions and Its Comparison with Ion Chromatography*, J.Chromatogr.A, 789, (1997), 169-180.
- [18] Haddad P.R., *Comparison of Ion Chromatography and Capillary Electrophoresis for the Determination of Inorganic Anions*, J.Chromatogr.A, 770, (1997), 281-290.

---

<http://laboratoria.net/edukacja/3309.html>

**Informacje dnia:** [Migrena to choroba - można ją leczyć](#) [Jeżeli zranimy się przy powodzi, uwaga na tęczec I. Przychocka pełnomocnikiem ds. jakości kształcenia na studiach](#) [Będzie kolejna edycja maratonu programistów](#) [Przez dwa miesiące Ziemia będzie miała dwa księżyce](#) [Astma oskrzelowa popowodziową konsekwencją](#) [Migrena to choroba - można ją leczyć](#) [Jeżeli zranimy się przy powodzi, uwaga na tęczec I. Przychocka pełnomocnikiem ds. jakości kształcenia na studiach](#) [Będzie kolejna edycja maratonu programistów](#) [Przez dwa miesiące Ziemia będzie miała dwa księżyce](#) [Astma oskrzelowa popowodziową konsekwencją](#)

## Partnerzy