

OZNACZANIE JONÓW BROMIANOWYCH I BROMKOWYCH W WODZIE PITNEJ METODĄ CHROMATOGRAFII JONOWEJ

URSZULA OLSIŃSKA, ANTONI OLSIŃSKI

Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice

Keywords: wysokosprawną chromatografią jonową, analiza śladów, bromiany, wykrywalność, oznaczalność.

DETERMINATION OF BROMATE AND BROMIDE IONS IN DRINKING WATER BY ION CHROMATOGRAPHY

High Performance Ion Chromatography (HPIC) is used for trace level determination of bromate in ozonated drinking water. A method using an analytical column of high capacity IonPac AS9-HC in combination with a guard column AG-9-HC, carbonate eluent (Na_2CO_3) and system injection loop $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3$ has been evaluated. Detection limit for bromate and recovery have been determined at the level of $3,3 \text{ } (\mu\text{g}/\text{dm}^3)$ and over 99% respectively. Replacement of the injection loop by a low pressure concentrator column has allowed a decrease of the method detection limit to about $1 \text{ } (\mu\text{g}/\text{dm}^3)$.

Streszczenie

Do ilościowej analizy śladowych stężeń bromianów w wodzie do picia zastosowano wysoko-sprawną chromatografię jonową. W artykule zaproponowano i poddano ocenie metodę z zastosowaniem kolumny analitycznej o dużej pojemności AS9-HC w kombinacji z prekolumną AG9-HC, eluentu węglanowego (Na_2CO_3) i pętli dozującej $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3$. Metoda zapewnia wykrywalność na poziomie $3,3 \text{ } (\mu\text{g}/\text{dm}^3)$ przy odzysku powyżej 99%. Zastąpienie pętli dozującej niskociśnieniową kolumną zatężającą pozwoliło na obniżenie poziomu wykrywalności do $1 \text{ } (\mu\text{g}/\text{dm}^3)$.

WPROWADZENIE

W obliczu wzrastającego obciążenia środowiska wodnego związkami chemicznymi pochodzenia naturalnego i antropogenicznego obserwuje się wzmożone stosowanie silnych utleniaczy w przygotowaniu wody pitnej. Doświad-

czenia ostatnich lat wskazują na wysoką skuteczność procesu utleniania chemicznego ozonem. Jednakże, w przypadku uzdatniania wód naturalnych charakteryzujących się podwyższoną zawartością bromków, ozonowanie prowadzi do powstawania organicznych i nieorganicznych produktów ubocznych. Do produktów tych należą bromiany, zaliczone przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC) do potencjalnych kancerogenów, tj. do Grupy B2 [13].

Stężenie bromianów w wodzie do picia, związane z dodatkowym ryzykiem wystąpienia raka w ciągu całego życia wynoszącym 10^{-5} , jest równe $3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Ze względu na ograniczenia w dostępnych powszechnie metodach analitycznych i metodach uzdatniania wody Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) przyjęła tymczasową dopuszczalną wartość stężenia bromianów w wodzie pitnej na poziomie $25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, która odpowiada dodatkowemu ryzyku zachorowania na raka równemu $7 \cdot 10^{-5}$ [13]. Natomiast Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (U.S. EPA) zaproponowała utrzymanie maksymalnego stężenia równego $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, przy założeniu poziomu ryzyka 10^{-5} dla stężenia bromianów $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Analogiczną normę dla stężenia bromianów w wodzie do picia przyjęto w 1995 roku w Unii Europejskiej. Wartość ta została powtórzona w Dyrektywie 98/83/EC z 3 listopada 1998 roku, gdzie zaleca się dążenie do osiągnięcia niższych wartości stężenia bromianów, o ile nie koliduje to z normami dezynfekcji wody. Kraje członkowskie zostały zobowiązane do wdrożenia dyrektywy w części dotyczącej bromianów do 2008 roku [9].

Zawartość bromianów w wodzie wodociągowej w Polsce nie jest do tej pory normowana. Jednakże w Projekcie Rozporządzenia Ministra Zdrowia przyjęto docelowo dopuszczalne stężenie bromianów w wodzie do picia na poziomie $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ w okresie przejściowym, tj. do roku 2012 [8].

W związku z powyższymi regulacjami prawnymi prowadzone są badania nad opracowaniem skutecznej i wiarygodnej metody pomiaru stężenia bromianów w wodzie tłoczonyj do sieci wodociągowej.

Wśród rozwijanych obecnie metod analitycznych umożliwiających ilościową analizę śladowych stężeń jonów BrO_3^- należy wymienić:

1. Metodę chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną lub UV [2, 5, 6],
2. Metodę chromatografii jonowej z derywatyzacją za kolumną [3],
3. Metodę chromatografii jonowej ze spektrometrią masową z indukcyjnie wzbudzoną plazmą (IC-ICP-MS) [1].

W niniejszej pracy przedstawiono i poddano ocenie jedną z możliwych aplikacji pierwszej z wymienionych metod w aspekcie jej przydatności do zastosowania w analizie ilościowej bromianów w wodzie wodociągowej, gdzie występują one w stężeniach śladowych. W literaturze brak informacji na temat precyzji, progu wykrywalności i oznaczalności bromianów metodą wykorzystującą kolumny analityczne o dużej pojemności i silny eluent w postaci roztworu węglanu sodu w połączeniu z bezpośrednim dozowaniem próby o objętości powyżej $15 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3$ bądź w układzie z wstępnym zatężaniem próby.

APARATURA POMIAROWA

Prezentowane w artykule badania realizowano przy użyciu chromatografu jonowego DX 500 (Dionex Co., USA). Aparat wyposażono w dwutłokową pompę gradientową GP50 z systemem wewnętrznego odgazowania, układ dozujący eluent LQ1 oraz obudowę LC20 z rotacyjnym zaworem dozującym, do którego bezpośrednio podłączono:

- pętlę dozującą lub alternatywnie kolumnę wstępnego zateżenia próby TAC LP1,
- prekolumnę o dużej pojemności IonPac AG9-HC,
- pompę eluentu.

Szeregowo z prekolumną połączono anionowymienną kolumnę analityczną o dużej pojemności IonPac AS9-HC. Charakterystykę wypełnienia zastosowanych kolumn oraz warunki ich pracy podano w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka wypełnienia i warunki pracy kolumn IonPac AS9-HC i IonPac AG9-HC
IonPac AS9-HC and IonPac AG9-HC packing specification and operating parameters

Kolumna Column	Średnica cząsteczek wypełnienia Particle diameter (10^{-6} m)	Pojemność [$10^{-6} \times$ gramorównoważ- nik/kolumnę] Column capacity (10^{-6} eq/column)	Grupa czynna Functional group	Ciśnienie wsteczne Back- pressure [MPa]	Przepływ standardowy/ maksymalny Standard/ maximum flow rate [cm^3/min]
Analityczna Analytical AS9 – HC (2×250 mm)	9,0	47,5	Czwartorzędowe alkiloaminy i alkanoaminy	13,78	0,25/0,75
Prekolumna Guard AG9 – HC (2×50 mm)	9,0	1,5	Alkyl/Alkanol quaternary ammonium	1,72	0,25/0,75

Pomiędzy kolumnę rozdzielającą i naczynko konduktometryczne włączono kolumnę chemicznego tłumienia przewodności eluentu z recyrkulacją (ASRS-ULTRA – 2 mm). Chromatograf sprzężono z detektorem konduktometrycznym CD20 z wewnętrzną kompensacją temperatury. Sterowanie pracą urządzenia oraz rejestrację wyników analiz zapewnia program komputerowy PeakNet™.

Wybrana kolumna analityczna umożliwia stosowanie trzech rodzajów eluentu, tj. roztworów Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ bądź $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Mając na uwadze ewentualne zastosowanie proponowanej metody w rutynowych analizach wód naturalnych i wody wodociągowej wybrano roztwór węgla sodu, który pozwala na prowadzenie analizy w sposób najprostszy (elucja izokratyczna) przy relatywnie niskim stężeniu roztworu.

PROCEDURY ANALITYCZNE

Analizy wykonano w dwóch układach, tj. z dozowaniem próby poprzez pętlę dozującą o pojemności $5 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3$ i $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3$ (układ I) oraz z włączaną w miejsce pętli niskociśnieniową kolumną zatężającą TAC LP1 o pojemności 25 mikrogramorównoważników, umożliwiającą wstępne zatężanie próby (układ II). Objętość zatężanej próby wynosiła $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$. Pozostałe warunki prowadzenia analiz w obydwu układach przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Warunki oznaczania nieorganicznych anionów metodą chromatografii jonowej
Chromatography conditions for inorganic anions determination

Parametr Parameter	Układ I System configuration I	Układ II System configuration II
Pojemność pętli dozującej (dm^3) Injection loop volume (dm^3)	$5 \cdot 10^{-6}$, $1,25 \cdot 10^{-4}$	—
Kolumna zatężania próby Trace anion concentrator column	—	TAC LP1
Prekolumna Guard column	IonPac AG9-HC (2 mm)	
Kolumna analityczna Analytical column	IonPac AS9-HC (2 mm)	
Eluent Eluent	9,0 mM Na_2CO_3	
Natężenie przepływu eluentu [cm^3/min] Flow rate [cm^3/min]	0,25	
Ciśnienie wsteczne [MPa] System backpressure [MPa]	15,50–16,00	
System tłumienia przewodności tła Suppressed conductivity	ASRS-ULTRA (2 mm)	
Przewodność tła [μS] Background conductivity [μS]	23÷26	
Cela detektora: Conductivity cell		
temperatura [$^{\circ}\text{C}$] temperature [$^{\circ}\text{C}$]	35	
kompensacja temperatury [$^{\circ}\text{C}$] thermal compensation [$^{\circ}\text{C}$]	1,7	

ODCZYNNIKI

Do wykonania roztworów wzorcowych użyto pięcioanionowego standardu, zawierającego jony F^- ($20 \text{ mg}/\text{dm}^3$), Cl^- ($30 \text{ mg}/\text{dm}^3$), NO_3^- ($100 \text{ mg}/\text{dm}^3$), PO_4^{3-} ($150 \text{ mg}/\text{dm}^3$), SO_4^{2-} ($150 \text{ mg}/\text{dm}^3$) (Dionex Co., USA), podstawowego

roztworu wzorcowego bromianu potasu o stężeniu $100 \text{ mg BrO}_3^-/\text{dm}^3$ (Fluka Chemie AG, Szwajcaria) oraz roztworu wzorcowego bromku potasu, również o stężeniu $100 \text{ mg Br}^-/\text{dm}^3$ (Merck GmbH, Niemcy).

Do przygotowania eluentu, roztworów wzorcowych oraz roboczych roztworów kalibracyjnych stosowano wodę dejonizowaną o oporności $18,3 \text{ M}\Omega$, wytwarzaną w dejonizatorze EASYpure UV (Barnstead/Thermolyne).

KALIBRACJA

Przed przystąpieniem do kalibracji wyznaczono czasy retencji poszczególnych anionów w każdym z rozpatrywanych układów. Czasy retencji ustalono na podstawie 12 kolejnych analiz. Wyniki zamieszczono w tabeli 3. Całkowity czas analizy nie przekraczał 27 minut.

Tabela 3. Czasy retencji analizowanych anionów (wartość średnia z 12 pomiarów)
Retention times for inspected anions (mean value for 12 replicates)

Anion	Układ I System configuration I		Układ II System configuration II	
	Pętla dozująca Injection loop		Kolumna wstępnego zażęzania Concentrator column	
	$5 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3$	$1,25 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3$		
	Czas retencji [min]/Odchylenie standardowe [min] Retention time [min]/Standard deviation [min]			
F^-	3,91/0,04	4,35/0,04	—	—
BrO_3^-	6,30/0,09	6,20/0,10	6,8/0,07	
Cl^-	7,27/0,10	7,03/0,13	—	
Br^-	14,21/0,27	11,51/0,33	12,59/0,13	
NO_3^-	17,52/0,30	13,10/0,29	—	
PO_4^{3-}	19,82/0,39	18,03/0,50	—	
SO_4^{2-}	22,23/0,51	20,31/0,56	—	

Kalibrację wykonano metodą wzorca zewnętrznego i normalizacji (pomiaru) powierzchni pików oraz opierając się na wysokości pików, przyjmując liniową zależność pomiędzy powierzchnią bądź wysokością pików a stężeniem danego anionu. W przypadku układu I kalibrację przeprowadzono dla 7 poziomów stężeń oznaczanych anionów (Tab. 4). Natomiast dla układu II kalibracja została wykonana dla roztworów zawierających wyłącznie jony BrO_3^- i Br^- w zakresie stężeń $1 \div 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Tab. 4). Każdy pomiar powtórzono 3 razy.

Tabela 4. Stężenia anionów w roboczych roztworach kalibracyjnych
Concentrations of anions in calibration solutions

Układ I System configuration I							
Anion	Stężenie Concentration [mg/dm ³]						
	Poziom I Level I	Poziom II Level II	Poziom III Level III	Poziom IV Level IV	Poziom V Level V	Poziom VI Level VI	Poziom VII Level VII
F ⁻	0,100	0,200	0,400	0,670	1,000	2,000	4,0
BrO ₃ ⁻	0,500	1,000	2,000	3,330	5,000	10,000	20,000
Cl ⁻	0,150	0,300	0,600	1,000	1,500	3,000	6,000
Br ⁻	0,500	1,000	2,000	3,330	5,000	10,000	20,000
NO ₃ ⁻	0,500	1,000	2,000	3,330	5,000	10,000	20,000
PO ₄ ³⁻	0,750	1,500	3,000	5,000	7,500	15,000	30,000
SO ₄ ²⁻	0,750	1,500	3,000	5,000	7,500	15,000	30,000
Układ II System configuration II							
Anion	Poziom I Level I	Poziom II Level II	Poziom III Level III	Poziom IV Level IV			
	Stężenie Concentration [mg/dm ³]						
BrO ₃ ⁻	0,001	0,002	0,005	0,010			
Br ⁻	0,001	0,002	0,005	0,010			

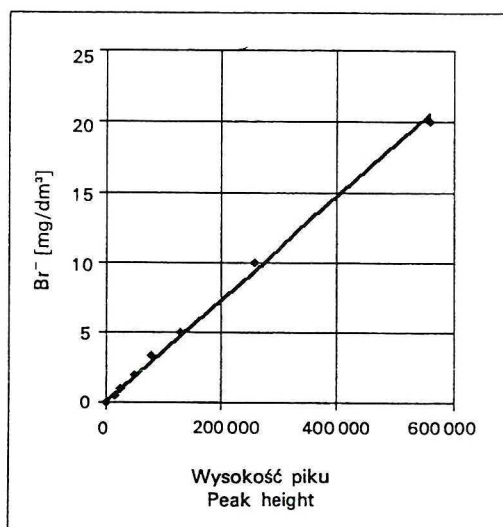
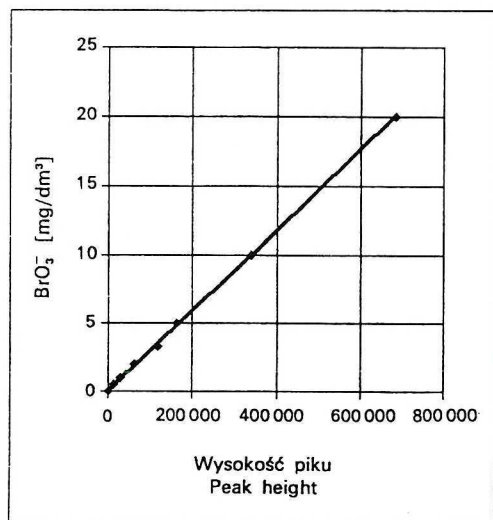
W statystycznej analizie wyników kalibracji wykorzystano test t – Studenta, przy założeniu przedziału ufności 99%. Oceny krzywych wzorcowych dokonano na podstawie współczynnika korelacji R^2 .

Analizy wykonane przy zastosowaniu pętli dozującej o mniejszej pojemności, tj. $5 \cdot 10^{-6}$ dm³ wykazały, iż pojemność ta jest wystarczająca do ilościowego oznaczania wszystkich rozpatrywanych anionów, jeżeli występują one w próbce w stężeniu na poziomie dziesiątych części mg/dm³. Zwiększenie objętości pętli dozującej wyraźnie zwiększyło czułość metody. Stąd, w dalszej części pracy szczegółowo omówiono i poddano ocenie wyniki analiz uzyskanych po włączeniu w układ pętli dozującej o pojemności $1,25 \cdot 10^{-4}$ dm³.

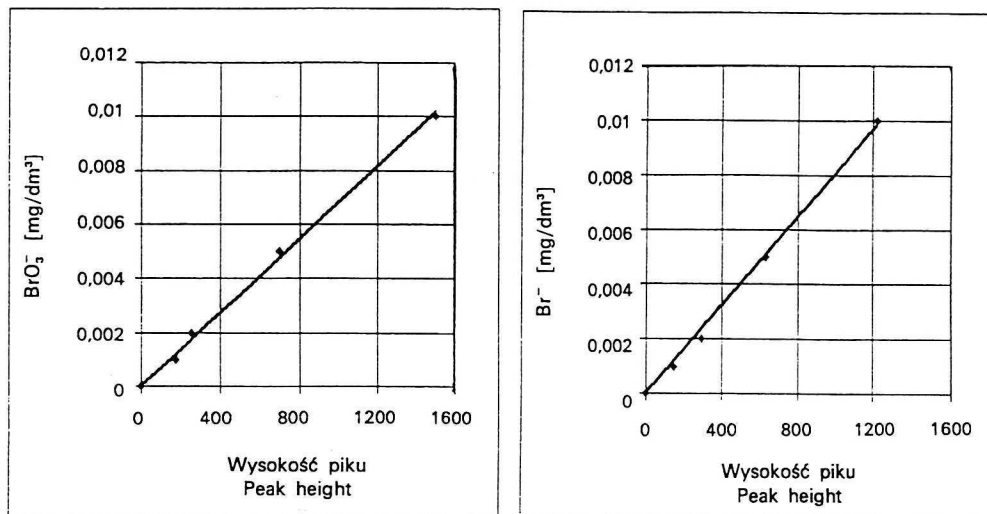
Zestawienie zbiorcze wyników kalibracji zamieszczono w tabeli 5. Krzywe wzorcowe dla będących przedmiotem zainteresowania bromków i bromianów przedstawiono graficznie odpowiednio na rysunkach 1 i 2.

Tabela 5. Parametry krzywych wzorcowych
Calibration curve parameters

Układ I System configuration I				
Anion	Kalibracja wg powierzchni pików Calibration by peak area		Kalibracja wg wysokości pików Calibration by peak height	
	Współczynnik kierunkowy prostej Slope	Współczynnik korelacji R^2 Correlation factor R^2	Współczynnik kierunkowy prostej Slope	Współczynnik korelacji R^2 Correlation factor R^2
F ⁻	$3,844 \cdot 10^{-7}$	0,9995	$4,752 \cdot 10^{-6}$	0,9994
BrO ₃ ⁻	$1,863 \cdot 10^{-6}$	0,9997	$2,924 \cdot 10^{-5}$	0,9997
Cl ⁻	$4,296 \cdot 10^{-7}$	0,9998	$5,361 \cdot 10^{-6}$	0,9959
Br ⁻	$1,347 \cdot 10^{-6}$	0,9992	$3,656 \cdot 10^{-5}$	0,9985
NO ₃ ⁻	$7,246 \cdot 10^{-7}$	0,9992	$2,434 \cdot 10^{-5}$	0,9949
PO ₄ ³⁻	$1,523 \cdot 10^{-6}$	0,9993	$6,028 \cdot 10^{-5}$	0,9990
SO ₄ ²⁻	$5,510 \cdot 10^{-7}$	0,9992	$2,458 \cdot 10^{-5}$	0,9993
Układ II System configuration II				
BrO ₃ ⁻	$4,305 \cdot 10^{-7}$	0,9957	$6,628 \cdot 10^{-6}$	0,9964
Br ⁻	$3,040 \cdot 10^{-7}$	0,9958	$8,292 \cdot 10^{-6}$	0,9904



Rys. 1. Krzywe wzorcowe dla jonów BrO₃⁻ i Br⁻ (układ I)
Calibration curves for BrO₃⁻ and Br⁻ ions (system configuration I)



Rys. 2. Krzywe wzorcowe dla jonów BrO_3^- i Br^- (układ II)
Calibration curves for Br_3^- and Br^- ions (system configuration II)

Analizując wyniki omawianej serii pomiarowej, stwierdzono, że współczynnik korelacji dla wszystkich krzywych wzorcowych osiąga wartość $R^2 > 0,99$, co potwierdza poprawność założenia ich prostoliniowości w badanych zakresach stężeń poszczególnych anionów.

POWTARZALNOŚĆ I OZNACZALNOŚĆ

Powtarzalność wyników oznaczeń bromków i bromianów oceniono na podstawie powtórzonych 10 razy analiz roztworów wzorcowych o stężeniach 1,000 i 5,000 mg/dm^3 (układ I) oraz 5 i 10 $\mu\text{g/dm}^3$ (układ II). Wyniki analiz wraz z oceną statystyczną powtarzalności, a także wielkość odzysku wprowadzonych do wody dejonizowanej anionów, zestawiono w tabeli 6.

Zastosowanie silnego eluentu zapewnia bardzo wysoki odzysk bromków i bromianów, zarówno w układzie z pętlą dozującą, jak i w układzie z kolumną zatężającą. Zadowalająca jest także powtarzalność wyników oznaczeń rozpatrywanych anionów. Współczynniki powtarzalności przyjmują niskie wartości, nawet w przypadku analiz roztworów zawierających jony Br^- i BrO_3^- w ilościach śladowych (układ II).

Tabela 6. Powtarzalność wyników analiz

Repeatability of analysis results

Nr N ^o ↓ Anion [mg/dm ³] →	BrO ₃ ⁻		Br ⁻		BrO ₃ ⁻		Br ⁻	
1	1,003	4,971	0,989	4,935	0,00494	0,00973	0,00503	0,00960
2	0,998	5,001	0,988	5,006	0,00495	0,00996	0,00495	0,00990
3	0,995	4,969	1,011	4,987	0,00484	0,00998	0,00496	0,00984
4	0,996	4,986	1,002	5,029	0,00501	0,00981	0,00464	0,00972
5	0,994	4,992	0,985	4,942	0,00487	0,00968	0,00500	0,00986
6	0,991	4,967	0,993	4,984	0,00504	0,01020	0,00479	0,01000
7	1,002	4,978	0,978	4,921	0,00483	0,00975	0,00489	0,01040
8	0,989	4,984	0,980	4,895	0,00501	0,00969	0,00492	0,00994
9	0,997	5,002	0,998	4,882	0,00489	0,00979	0,00501	0,00978
10	0,994	5,009	0,998	4,998	0,00493	0,00962	0,00470	0,00986
Wartość oczekiwana [mg/dm ³] Expected value [mg/dm ³]	1,000	5,000	1,000	5,000	0,005	0,010	0,005	0,010
Wartość średnia [mg/dm ³] Mean value [mg/dm ³]	0,996	4,986	0,992	4,958	0,0049	0,0098	0,0049	0,0099
Odzysk [%] Recovery [%]	99,59	99,72	99,22	99,16	98,60	98,21	97,80	98,86
Odchylenie standardowe [mg/dm ³] Standard deviation [mg/dm ³]	0,0044	0,0149	0,0102	0,0499	0,0001	0,0002	0,0001	0,0002
Względne odchylenie standardowe [%] Relative standard deviation R.S.D. [%]	0,44	0,30	1,02	1,00	1,45	1,76	2,67	2,18

WYKRYWALNOŚĆ I OZNACZALNOŚĆ

Minimalne stężenie składnika próby w fazie ruchomej, które wywołuje sygnał detektora, zgodnie z przyjętą w chromatografii definicją, interpretowano statystycznie jako stężenie jonów odpowiadające wartości obliczanej z zależności [11]:

$$D = t \cdot S + b$$

gdzie: D – wykrywalność, [mg/dm³],

$t = 3,143$ (wartość t w teście Studenta przy 6 stopniach swobody i przedziale ufności 99%),

S – odchylenie standardowe dla 7 powtórzeń analizy analitu o stężeniu wywołującym sygnał detektora na poziomie wartości szumu [mg/dm³],

b – stężenie analitu w próbce wody dejonizowanej [mg/dm³].

Alternatywnie określono tzw. praktyczny, minimalny poziom wykrywalności, szacowany jako stężenie analitu, które wywołuje sygnał detektora dwukrotnie większy od amplitudy szumów [10]. Jako rzeczywisty poziom wykrywalności danego anionu przyjmowano wartość wyższą.

Minimalne stężenie jonów, które można oznaczyć ilościowo (oznaczalność) wyznaczono jako stężenie jonów, dla którego wysokość pików osiąga wartość $10 \cdot S$.

Średnie wartości szumów tła N obliczono na podstawie pomiarów szumów pomiędzy sąsiednimi pikami, wykonywanych dla przedziałów czasowych równych 1 minucie. Wartości N wyznaczone dla co najmniej siedmiu jednonminutowych przedziałów wynosiły odpowiednio:

- w układzie z pętlą dozującą

$$N = 5,67 \text{ nS},$$

- w układzie z wstępnym zatężaniem

$$N = 6,30 \text{ nS}.$$

W wodzie dejonizowanej nie odnotowano obecności bromianów i bromków, natomiast stężenie chlorków wynosiło $0,075 \text{ mg Cl}^-/\text{dm}^3$.

Wyniki obliczeń wykrywalności i oznaczalności poszczególnych jonów przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Wykrywalność i oznaczalność anionów
Method detection limits

Anion	Wykrywalność [mg/dm^3] Method detection limit [mg/dm^3]		Oznaczalność [mg/dm^3] Measurability [mg/dm^3]
	statystycznie statistical	praktycznie practical	
Układ I System configuration I			
F^-	0,0002	0,0005	0,0006
BrO_3^-	0,0011	0,0033	0,0036
Cl^-	0,0002	0,0006	0,0007
Br^-	0,0014	0,0041	0,0044
NO_3^-	0,0009	0,0028	0,0030
PO_4^{3-}	0,0023	0,0068	0,0073
SO_4^{2-}	0,0009	0,0028	0,0030
Układ II System configuration II			
BrO_3^-	0,0003	0,0008	0,0009
Br^-	0,0004	0,0010	0,0011

Z porównania wartości wykrywalności jonów Br^- i BrO_3^- wyznaczonych metodą statystyczną oraz na podstawie amplitudy szumów linii bazowej, wynika, że ich rzeczywista wykrywalność w układzie z pętlą dozującą wynosi odpowiednio $3,3 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ i $4,1 \mu\text{g Br}^-/\text{dm}^3$. Wartości te są zbliżone do statystycznie wyznaczonych poziomów oznaczalności. Jednocześnie stwierdzono, iż zastąpienie pętli kolumną zatężającą prowadzi do ponad czterokrotnego zwiększenia czułości metody, zarówno w przypadku bromianów, jak i bromków.

ANALIZA ILOŚCIOWA BROMIANÓW W WODZIE DO PICIA

Przedstawione powyżej wyniki otrzymano dla wody o wysokiej czystości, zachowując właściwy, zapewniający proporcjonalność sygnałów detektora, stosunek wprowadzanych do niej anionów, tj. $\text{F}^-:\text{BrO}_3^-:\text{Cl}^-:\text{Br}^-:\text{NO}_3^-:\text{PO}_4^{3-}:\text{SO}_4^{2-} = 1:5:1,5:5:7,5:7,5$. Analiza ilościowa bromianów w wodzie do picia, gdzie występują one w stężeniach śladowych, jest utrudniona ze względu na obecność chlorków, których stężenie jest zazwyczaj o kilka rzędów wyższe.

Uzyskanie właściwego rozdziału jonów BrO_3^- oraz Cl^- wymaga usunięcia tych ostatnich z badanej próby. W prezentowanych badaniach stężenie jonów chlorkowych obniżano, stosując żywicę kationowymienną OnGuard-Ag (Dionex Co.). Z wody eliminowane są słabo rozpuszczalne sole srebra, głównie chlorek srebra o rozpuszczalności $0,89 \text{ mg}/\text{dm}^3$, ale zatrzymywane są również jony Br^- . Powstający bowiem bromek srebra charakteryzuje się nieco tylko wyższą rozpuszczalnością ($3,7 \text{ mg}/\text{dm}^3$) od chlorku srebra. Nie ulega natomiast zmianie stężenie jonów BrO_3^- , ponieważ rozpuszczalność bromianu srebra wynosi $13,3 \text{ g}/\text{dm}^3$. W związku z powyższym interpretacja chromatogramów uzyskanych w wyniku analizy poprzedzonej usuwaniem chlorków przy użyciu OnGuard-Ag nie powinna dotyczyć jonów Br^- [12].

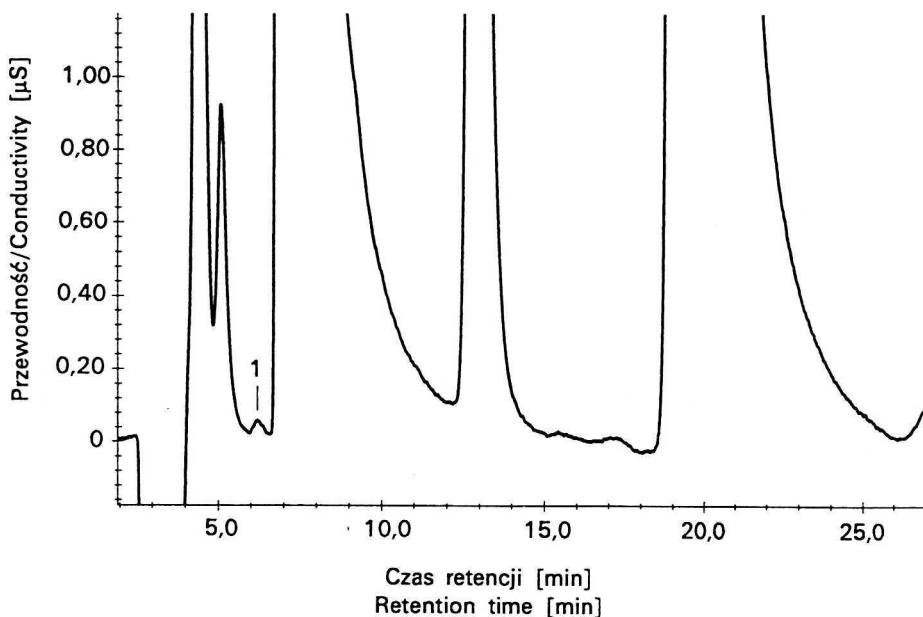
Przygotowanie próby do ilościowej analizy śladowych stężeń bromianów obejmowało także usuwanie siarczanów za pomocą żywicy kationowej OnGuard-Ba. Jest to istotny etap właściwego przygotowania próby, szczególnie w przypadku metod analitycznych poprzedzonych wstępnym zatężaniem próby [4]. Zachodzi bowiem obawa, że przy spotykanych w wodach naturalnych stężeniach siarczanów może wystąpić zjawisko przekroczenia pojemności kolumny zatężającej.

W celu uniknięcia ewentualnego zanieczyszczenia kolumny analitycznej jonami metali, wymytmymi z zastosowanych uprzednio żywic jonowymiennych, i usunięcia węglanów, próby filtrowano przez wkład jonitowy OnGuard-H.

Natężenie przepływu wody przez wszystkie wkłady jonowymiennie utrzymywano w przybliżeniu na poziomie równym $2 \text{ cm}^3/\text{min}$. Każdą próbę wody wstępnie filtrowano przez filtr $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}$. Dla analiz poprzedzonych zatężaniem identyczną procedurę zastosowano przygotowując roztwory kalibracyjne.

W celu zweryfikowania omawianej metody wykonano szereg analiz porównawczych wody wodociągowej. Przedmiotem analiz była woda zawierająca chlorki w ilości $40 \text{ mg Cl}^-/\text{dm}^3$, do której dodano $10 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$. Analizy wykonano w układzie z pętlą dozującą bez i po wstępnym przygotowaniu próby, zachowując warunki podane w tabeli 2.

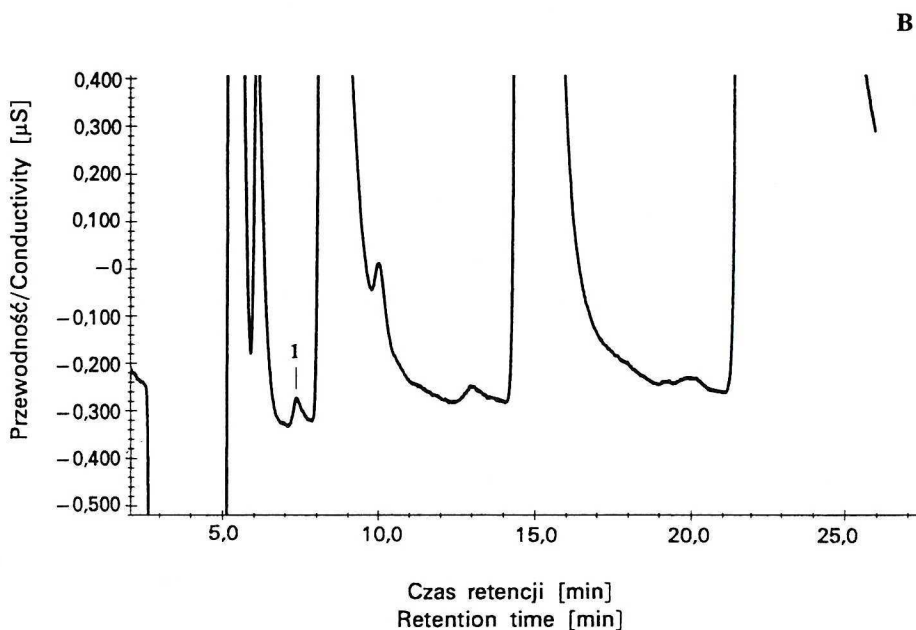
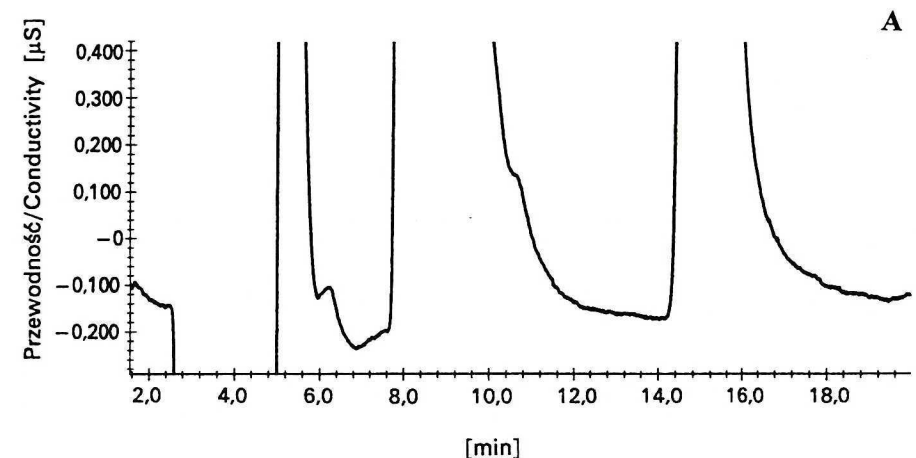
W pierwszym przypadku zaobserwowano brak pików odpowiadającego bromianom. Natomiast w próbce poddanej wstępnemu przygotowaniu (Rys. 3), po obniżeniu stężenia chlorków do $0,514 \text{ mg Cl}^-/\text{dm}^3$, bromiany oznaczono w stężeniu $10,1 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$. Piek odpowiadający bromianom charakteryzuje się współczynnikiem asymetrii $A_s = 1,19$, przy rozdzielczości $R = 2,21$.



Rys. 3. Chromatogram wody wodociągowej otrzymany w układzie I po wprowadzeniu $10 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$; (pik nr 1 – bromiany); odzysk – 101%

Chromatogram of drinking water spiked with $10 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ obtained in system configuration I; (peak no 1 – bromate); recovery – 101%

Po obniżeniu dawki bromianów do $2,5 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ (poniżej poziomu wykrywalności ustalonego dla metody realizowanej w układzie I), wykonano analizy wody wstępnie przygotowanej według podanego schematu, w układzie z pętlą dozującą i alternatywnie z kolumną zatężającą (Rys. 4). Zastosowanie kolumny zatężającej umożliwiło ilościowe oznaczenie bromianów. Otrzymany pik odpowiadał stężeniu $2,6 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$, przy zachowaniu właściwych parametrów rozdzielności chromatograficznej ($A_s = 1,20$; $R = 1,54$), podczas gdy w układzie I brak sygnału detektora przy czasie retencji 6,20 min.



Rys. 4. Ocena przydatności kolumny zateżającej w analizie bromianów
(A – układ I; B – układ II); stężenie $2,5 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ – pik nr 1

Evaluation of concentrator column for bromate (peak no 1) analysis
(A – system configuration I; B – system configuration II); concentration $2,5 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$

Wynik analizy śladowych stężeń analitu uzależniony jest w dużym stopniu od poziomu szumów tła i własności separacyjnych kolumny analitycznej, które ulegają pogorszeniu wraz z czasem eksploatacji. W przypadku analiz prowadzonych przy bezpośrednim ładowaniu próby o objętości $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3$ sprawność kolumny obniża się w sposób zauważalny już po 15 analizach. Zmiany

jakości rozdziału chromatograficznego przeanalizowano na podstawie 16 kolejnych analiz wody wodociągowej, do której dodano $10 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$. W pierwszej z przeprowadzonych analiz przy czystej kolumnie ochronnej i analitycznej odzysk wynosił 99,1%, przy $A_s = 0,94$ i $R = 2,19$. W 15. próbie stężenie bromianów oznaczono na poziomie $8,7 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$ (87%), przy $A_s = 1,54$ i $R = 1,33$. Natomiast po płukaniu kolumn 90 mM roztworem Na_2CO_3 odzysk wzrósł do 98,8%, przy $A_s = 1,0$ i $R = 2,17$.

WNIOSKI

Przedstawiona w pracy metoda wysokosprawnej chromatografii jonowej z zastosowaniem kolumn o wysokiej pojemności i silnego eluentu w postaci 9 mM Na_2CO_3 umożliwia oznaczenie bromianów i bromków w szerokim zakresie stężeń. Wykrywalność bromianów w układzie z pętlą dozującą o pojemności $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3$ wynosi $3,3 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$. Jeżeli konieczne jest osiągnięcie niższego poziomu wykrywalności, to wymagane jest zastosowanie kolumny zatężającej i wstępnego przygotowania próby, co uniemożliwia jednocześnie oznaczenie stężenia bromków.

Oceny prezentowanej metody analitycznej dokonano w ramach projektu badawczego nr 3 TO9C-106-14, dotyczącego wpływu parametrów hydraulicznych komór kontaktowych na powstawanie bromianów i THM w wyniku ozonowania wód zawierających bromki, finansowanego w latach 1998–2000 przez KBN.

WYKAZ LITERATURY

- [1] Creed J.T., M.L. Magnuson, J.D. Pfaff, C. Brockhoff: *Determination of bromate in drinking waters by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection*, J. of Chrom. A, **753**, 261–267 (1996).
- [2] Hautman D. P.: *Analysis of oxyhalide disinfection by-products and other anions of interest in drinking water by ion chromatography*. J. of Chrom., **602**, 65–74 (1992).
- [3] Inoue Y., T. Sakai, H. Kumagai, Y. Hanaoka: *High selective determination of bromate in ozonized water by using ion chromatography with postcolumn derivatization equipped with reagent preparation device*, Anal. Chim. Acta, **346**, 299–305 (1997).
- [4] ISO/Cd 15061, *Water quality – Determination of dissolved bromate – Method by liquid chromatography of ions*, Document ISO/TC 147/S.C. 2, N 366, 1998.
- [5] Jackson P. E., J.P. Romano., J.P. Wildman: *Studies on system performance and sensitivity in ion chromatography*, J. of Chrom. A, **706**, 3–12 (1995).
- [6] Jagt H. van der, Th.H.M. Noij, P.C.A. Ooms: *Analysis and identification of bromate in water by ion chromatography and multiple detection at the low-ppb level*, [in:] *Materiały International Workshop on Bromate and Water Treatment*, Wydawnictwo IWSA, Paryż 1993, 25–32.
- [7] Joyce R.J., H.S. Dhillon: *Trace level determination of bromate in ozonated drinking water using ion chromatography*, J. of Chrom. A, **671**, 165–171 (1994).
- [8] Maziarka S.: *Krajowe wymagania dotyczące jakości wody do picia*, [in:] *Materiały Sympozjum Hydroprezentacje II '99*, Wydawnictwo Polskiego Zrzeszenia Inżynierów i Techników Sanitarnych, Katowice 1999, 65–73.

- [9] New drinking water directive: Council Directive 98/83/EC of 3/11/98 on the quality of water intended for human consumption, 1998.
- [10] Polskie Towarzystwo Chemiczne: *Nomenklatura chromatograficzna*, Wydawnictwo IChFPAN, Warszawa 1996.
- [11] U.S. Office of the Federal Register: *Protection of Environment: Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit*, Code of Federal Regulations, 40 (136B) 510, 1987.
- [12] Weinberg H.: *Pre-concentration techniques for bromate analysis in ozonated waters*, J. of Chrom. A, **671**, 141–149 (1994).
- [13] WHO: *Guidelines for drinking water quality*, Recommendations © World Health Organization, 1993.

Wpłynęło: 4 września 2000, zaakceptowano do druku: 10 stycznia 2001.