

Dorota Kluk

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Zastosowanie chromatografii jonowej do analizowania próbek środowiskowych

W artykule opisano zasadę działania chromatografu jonowego z supresją chemiczną, firmy Sykam. Kolejno przetestowano aplikacje chromatografu (rodzaj kolumny i sposobu detekcji) w zakresie rozdziału anionów: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} i kationów: Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Po zoptymalizowaniu warunków pracy dla różnych konfiguracji chromatografu jonowego opracowano metodykę jakościowego i ilościowego oznaczania jonów w próbkach środowiskowych.

Słowa kluczowe: chromatografia jonowa, nieorganiczne aniony, nieorganiczne kationy, woda złożowa, gleba.

Analyzing of environmental samples using ion chromatography

The article describes the principle of chemically suppressed ion chromatography by Sykam. Subsequently chromatograph applications had been tested (type column, method detection, temperature) for the allocation of anions: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} and cations: Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} . After optimizing the operation conditions for the different configurations of the ion chromatograph, a qualitative and quantitative method for the chemical determination of ions in environmental samples was developed.

Key words: ion chromatograph, inorganic anions, inorganic cations, reservoir water, soil.

Wstęp

Metody chromatograficznego rozdziału i oznaczania substancji w próbkach osiągnęły taki stopień rozwoju i możliwości, że są jednymi z najbardziej rozpowszechnionych metod instrumentalnych w chemii analitycznej. Tak wysoką pozycję wśród metod analitycznych chromatografia zyskała dzięki możliwości wykrywania analizowanej substancji i oznaczania jej ilości w próbce na bardzo niskim poziomie stężeń w obecności innych składników.

Znajomość składu chemicznego płynów generowanych podczas eksploatacji złóż węglowodorów (począwszy już od

udostępniania odwiertów, poprzez zabiegi intensyfikacyjne, wydobywanie płynów złożowych, aż po likwidację odwiertów) stanowi podstawę do właściwego przeprowadzenia danego procesu, kontroli wydobywania płynów oraz zagospodarowania odpadów eksploatacyjnych.

Wykorzystanie chromatografii jonowej jako potężnego narzędzia analitycznego do identyfikacji substancji stwarza możliwość wykonywania szybkich i precyzyjnych oznaczeń w próbkach o często złożonej, wieloskładnikowej matrycy – z jakimi mamy do czynienia w branży górnictwa ropy i gazu [8].

Zasada działania, budowa i krótka charakterystyka chromatografu jonowego Sykam

Oznaczanie składników cieczy z wykorzystaniem chromatografu jonowego firmy Sykam, tak jak w każdej innej technice chromatograficznej, polega na rozdzielaniu badanej mieszaniny, a następnie przeprowadzeniu detekcji

poszczególnych składników. Rozdział substancji następuje w wyniku przepuszczenia roztworu badanej mieszaniny przez specjalnie spreparowaną fazę rozdzielczą (złóże, fazę stacjonarną).

W chromatografii jonowej rozdział próbki możliwy jest dzięki materiałowi jonowymiennemu umieszczonemu w kolumnie. Reakcja jonowymienna jest wymianą jonów z roztworu wodnego (faza ruchoma) na jony przyłączone do grup aktywnych materiału rozdzielczego [1, 5].

Wymiana jonów zachodzi w kolumnie, gdy faza ruchoma i stacjonarna są w kontakcie ze sobą przez określony czas. Gdy faza ruchoma przepływa ciągle przez kolumnę, tworzy się stan dynamicznej równowagi. Następuje wymiana jonów próbki z odpowiednimi jonami przyłączonymi do miejsc aktywnych materiału rozdzielczego. Występują rozbieżności w czasie potrzebnym do przyłączenia jonów do miejsc aktywnych. Zależy to od następujących czynników: pojemności żywicy jonowymiennej, średnicy poszczególnych jonów, ładunków jonowych, składników jonowych fazy ruchomej i stałych dysocjacji jonowych [5].

Różnice w powinowactwie do materiału jonowymiennego powodują, że jony przemieszczają się z różną prędkością przez kolumnę, co umożliwia ich rozdział.

Chromatograf jonowy firmy Sykam, którego schemat przedstawiono na rysunku 1, w odpowiednio dobranej konfiguracji (rodzaju kolumny i sposobu detekcji) może być stosowany do oznaczeń:

- anionów: F^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ,
- kationów (m.in. jonów: NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) oraz kationów metali przejściowych (Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cd, Fe).

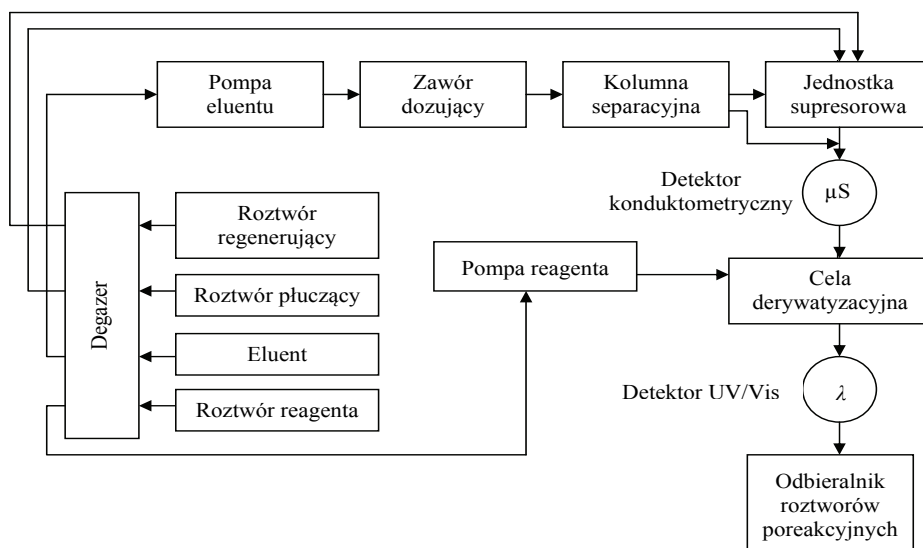
Pompa eluentu umożliwia wprowadzenie chromatografu w ruch, poprzez co w układzie wytwarza się odpowiednie ciśnienie. Moduł jednostki supresorowej (po włączeniu) w sposób automatyczny odpowiednio dozuje do kolumn tłumienia roztwór regeneracyjny i płuczający, natomiast pompa reagenta włączana jest podczas oznaczania metali przejściowych, celem wtłoczenia roztworu reakcyjnego (PAR) do celi derywatywizacyjnej.

Jednostka supresorowa, w którą wyposażony jest chromatograf jonowy Sykam, umożliwi automatyczne, naprzemienne przełączanie kolumn supresorowych (kolumn tłumienia): jedna kolumna pozostaje w przepływie analitycznym, druga się regeneruje.

Po przełączeniu kolumn supresorowych system potrzebuje około 2 minut, aby osiągnąć stabilność. Jest to spowodowane krótkim przerwaniem przepływu.

Wszystkie stosowane podczas oznaczeń roztwory (regenerująco-płuczający, eluentu, reagentu) przepływają przez 4-kanałowy degazer, gdzie następuje usuwanie rozpuszczonych gazów z roztworów poprzez zastosowanie próżni w układzie kanałów, wykonanych z półprzepuszczalnych teflonowych membran, przez które przepływają stosowane roztwory. Komora próżniowa wyposażona jest w czujnik ciśnienia i pompę próżniową, które automatycznie utrzymują zadane parametry w układzie degazera.

Chromatograf jonowy firmy Sykam sprzężony jest z komputerem wyposażonym w oprogramowanie Clarity Data-Apex – umożliwiające sterowanie, zbieranie danych oraz ich analizę. Proces projektowania metody z wykorzystaniem oprogramowania Clarity DataApex umożliwia dokonanie wyboru parametrów nastrzyków, programowanie detektora lub detektorów oraz sporządzanie krzywych kalibracyjnych.



Rys. 1. Schemat blokowy chromatografu jonowego firmy Sykam

Detekcja

Detektory są urządzeniami pozwalającymi określić jakościowo i ilościowo zmiany w składzie eluentu na podstawie różnic pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi eluentu i eluatu. Eluent wraz z jonami analitu po rozdzieleniu w kolumnie analitycznej trafia do naczynka pomiarowego detektora.

Wymagania stawiane detektorom stosowanym w chromatografii jonowej to [5]:

- wysoka czułość pomiaru i krótkie czasy odpowiedzi,
- sygnał pomiarowy proporcjonalny do stężenia analitu (szeroki zakres liniowości),
- małe zmiany linii bazowej,

- niskie szumy tła,
- mała objętość próbki (zredukowanie poszerzania piku),
- wykrywalność jonów analitu – najmniejsza ilość substancji wywołującej sygnał, którego amplituda jest trzy razy większa od poziomu szumów detektora,
- zakres liniowości, charakteryzowany proporcjonalnością wielkości sygnału detektora do ilości (stężenia) substancji wykrywanej.

Chromatograf jonowy Sykam wyposażony jest w detektory: konduktometryczny i fotometryczny, które działają opcjonalnie, a ustawiane są z poziomu oprogramowania Clarity DataApex. Wybór detektora uzależniony jest od rodzaju wykonywanych oznaczeń, stężenia analitu oraz od stosowanych kolumn i eluentów.

Detekcja oznaczanych jonów w chromatografii jonowej Sykam może się więc odbywać przez bezpośredni pomiar przewodności (konduktometryczny) lub poprzez zastosowanie pośredniego pomiaru fotometrycznego UV.

Bezpośrednia detekcja konduktometryczna (przewodnictwa jonowego) jest najbardziej uniwersalną metodą stosowaną w chromatografii jonowej, ponieważ w zakresie niskich stężeń przewodnictwo właściwe jest liniową funkcją stężenia elektrolitu.

Pomiar przewodności po reakcji wymiany na kolumnach supresorowych

Użycie silnych elektrolitów jako eluentów w chromatografii jonowej z bezpośrednią detekcją konduktometryczną wymaga zastosowania dodatkowego procesu w celu usunięcia przewodnictwa eluentu bez naruszania badanych składników próbki (tzw. supresja). Praktycznie funkcję taką może pełnić każdy proces chemiczny, w wyniku którego składniki eluentu są zamieniane w mniej przewodzące związki, np. reakcje wymiany jonowej, kompleksowania itp. Supresory używane są jako specjalne kolumny umieszczone po kolumnie analitycznej (rysunek 1).

Obniżanie przewodnictwa roztworu w supresorze wypełnionym wymienniczym jonowym o dużej pojemności wymiennej polega na konwersji eluentu i oznaczanych jonów w związki zasadniczo różniące się przewodnością. W przypadku oznaczania anionów w supresorze umieszcza się wymienniczy kationowy w formie wodorowej, natomiast przy oznaczaniu kationów – wymienniczy anionowy w postaci wodorotlenkowej. Wymienniczy kationowy zamienia jony H⁺ na kationy eluentu, przetwarzając go w słabo zdysocjowany kwas, a oznaczane aniony – w silnie zdysocjowane kwasy.

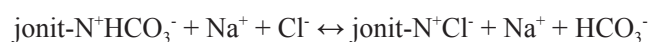
Zasada działania jest następująca: jony analitu (np. Cl⁻) wraz z jonami eluentu przechodzą przez kolumnę analityczną, w której zachodzą następujące przykładowe reakcje wymiany jonowej:

Pomiar oparto na zdolności przewodzenia prądu elektrycznego przez roztwory elektrolitów umieszczone w polu elektrycznym między dwoma elektrodami. Elektrody są wykonane z metali szlachetnych, co zapobiega zachodzeniu reakcji chemicznych na ich powierzchniach.

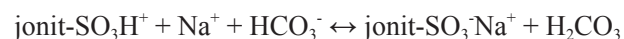
Metodą konduktometryczną mogą być oznaczane aniony, które po przejściu przez kolumnę analityczną są w stanie dotrzeć do detektora w postaci jonowej. Zalicza się do nich jony mocnych kwasów i zasad, takich jak: chlorki, bromki, jodki, azotany(III), azotany(V), siarczki, siarczany(VI), fosforany(V), chlorany(V) oraz kationy: litu, sodu, potasu, wapnia, magnezu i jony amonowe.

Jony słabych elektrolitów oznacza się, ustalając pH eluentu w taki sposób, aby maksymalnie zwiększyć ich stopień dysocjacji. Bardzo niskie przewodnictwo jonów słabo zdysocjowanych utrudnia lub wręcz uniemożliwia ich detekcję konduktometryczną po rozdzieleniu w kolumnie analitycznej. Wraz ze wzrostem stopnia dysocjacji analitu wzrasta czułość oznaczenia.

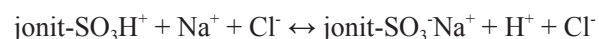
Duża wrażliwość przewodności molowej jonów na zmiany temperatury – zwłaszcza w chromatografii jednokolumnowej – wymaga stabilizacji temperatury detektora lub kompensacji elektronicznej.



W wyniku zróżnicowanego powinowactwa jonów analitu do fazy stacjonarnej następuje ich rozdzielanie i z kolumny analitycznej wymywane są w różnym czasie retencji jony analitu na tle słabo zdysocjowanego NaHCO₃. Trafiają one do supresora, w którym wymienniczym jest sulfonowany kationit o dużej pojemności. Zachodzą tam następujące reakcje chemiczne:



Jony eluentu NaHCO₃ w wyniku zachodzących reakcji zostają przeprowadzone w bardzo słabo zdysocjowany kwas węglowy. Jednocześnie jony analitu (Cl⁻) reagują zgodnie z równaniem:



W ten sposób w wyniku reakcji chemicznych zachodzących zarówno w kolumnie analitycznej, jak i w supresorze, do detektora trafiają jony analitu w postaci silnie zdysocjowanych kwasów na tle słabo zdysocjowanego kwasu węglowego (lub wody – w wypadku stosowania jako eluentu NaOH lub KOH). Uzyskany sygnał związany z przewodnictwem jonów analitu jest wystarczająco wysoki, aby za

pomocą detektora konduktometrycznego zarejestrować piki rozdzielanych jonów na tle słabego sygnału związanego z przewodnictwem eluentu.

Ponieważ kolumna tłumienia zatrzymuje jony eluentu, musi być okresowo regenerowana. W omawianym przypadku do regeneracji używa się kwasu siarkowego, po czym następuje automatyczne płukanie kolumny wodą dejonizowaną.

W wysokosprawnej chromatografii jonowej istotne znaczenie mają **pośrednia i bezpośrednia detekcja spektrofotometryczna** w zakresie UV i Vis (190÷720 nm).

Detekcję fotometryczną można stosować wtedy, gdy jony lub ich kompleksy absorbują światło w zakresie długości fal, które pozwalają na odróżnienie oznaczanych jonów od jonów fazy ruchomej i innych, niebędących przedmiotem analizy.

Metoda bezpośrednia polega na pomiarze wzrostu sygnału detektora podczas przechodzenia analitu przez detektor UV/Vis. Absorpcja oznaczanej substancji musi przewyższać absorpcję eluentu.

Bezpośrednia detekcja absorpcyjna może być stosowana

w oznaczaniu jonów: NO_2^- i NO_3^- oraz Br^- i I^- , S^{2-} , HS^- , kwasów karboksylowych itp.

Metoda pośrednia opiera się na technice derywatywacji, polegającej na przeprowadzeniu oznaczanych związków – niemożliwych do bezpośredniego wykrycia w zakresie pracy detektora UV/Vis – w formę wykrywalną w zakresie jego pracy. Reakcje zmierzające do utworzenia takich połączeń mogą być przeprowadzane przed rozdzielaniem (derywatywacja przedkolumnowa) lub po rozdzieleniu w kolumnie (derywatywacja zakolumnowa).

Metody derywatywacyjne w chromatografii jonowej znajdują zastosowanie m.in. do oznaczania wielu jonów metali przejściowych.

Oznaczanie jonów metali przejściowych polega na ich rozdzielaniu na wymienniczu anionowym w postaci kompleksów, np. z kwasem szczawiowym, po czym w reakcji derywatywacji zakolumnowej z PAR (4-(2-pirydył-(2)-azo)rezorcynol) wytworzone barwne formy wykrywane są w detektorze UV/Vis [3, 4, 6].

Optymalizacja pracy i konfiguracji sprzętowej chromatografu jonowego firmy Sykam

W ramach prac związanych z rozpoczęciem wykonywania analiz z wykorzystaniem chromatografu jonowego został on przetestowany z kolejnymi aplikacjami, w których stosowano kolumny do rozdzielania:

- anionów: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ,
- jonów: Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ ,

- kationów: Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Optymalizacja warunków rozdzielania poszczególnych grup jonów podczas oznaczeń chromatograficznych obejmowała:

- dobór rodzaju i stężenia solwenów (eluent, reagent),
- szybkość przepływu solwenów (eluent, reagent),

Tablica 1. Warunki analityczne podczas analizy chromatograficznego oznaczania anionów i kationów

Warunki analityczne	Oznaczenie anionów: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	Oznaczenie kationów: NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+	Oznaczenie kationów: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+}
Kolumna	LCA A14 pH pracy kolumny: 1÷14	LCA K016 pH pracy kolumny: 1÷9	LCA K02 pH pracy kolumny: 1÷14
Eluent	5 mM Na_2CO_3 + 0,2% modyfikatora (4-hydroksybenzonitryl)	4 mM HNO_3 : CH_3OH (7:3)	0,1 M kwas winowy (pH 2,95)
Reagent	-	-	1 mM PAR, 0,5 mM Zn EDTA w 4% NH_4OH pH 11,1
Natężenie przepływu eluentu	1,5 ml/min	1,0 ml/min	1,2 ml/min
Natężenie przepływu reagenta	-	-	0,3 ml/min
Temperatura	70°C	50°C	30°C
Ciśnienie	3,0 MPa	11,0 MPa	18,0 MPa
Objętość nastrzyku	50 μl	20 μl	50 μl
Detekcja	konduktometryczna z tłumieniem przewodnictwa	konduktometryczna	UV/Vis,
Zakres pomiarowy	100 μS	30 μS (Reverse)	$\lambda = 500 \text{ nm}$
Roztwór regeneracyjny	0,2 M H_2SO_4	okresowo 100 μl 1 N HNO_3	-
Roztwór płuczący	H_2O	H_2O	-

- temperaturę bloku kolumn (od 30 do 70°C).

Na podstawie otrzymanych wyników można wyciągnąć wniosek, że czas retencji badanych związków malał ze wzrostem temperatury kolumny. Za optymalną temperaturę uznawano tę, przy której uzyskiwano maksymalne skrócenie czasów retencji analitów, przy jednoczesnym poprawnym ich rozdzielaniu.

Podstawą doboru parametrów było uzyskanie jak najlepszego rozdzielania, czułości oraz zadowalającej powtarzalności, zachowując jednocześnie krótki czas analizy.

Wszystkie testowane aplikacje oznaczania jonów wymagały sporządzenia krzywych kalibracyjnych, do wykonania których stosowano certyfikowane wzorcowe roztwory firmy Spectracer.

Przed uruchomieniem każdej nowej metody analitycznej skonfigurowano chromatograf, wykonując odpowiednie połączenia kolumn i detektorów.

W tabelicy 1 przedstawiono parametry pracy chromatografu jonowego firmy Sykam stosowane do oznaczania anionów i kationów.

Wpływ parametrów analitycznych na selektywność oznaczania anionów:

- tempo przepływu eluentu: im wyższy przepływ, tym krótszy czas retencji. Jednakże większe przepływy powodują wystąpienie wyższego ciśnienia wstecznego i w konsekwencji – skracają żywotność kolumny. Dla kolumny LCA A 14 zaleca się stosowanie przepływów w zakresie 1,2÷1,5 ml/min,

- czas trwania elucji jest zależny od stężenia eluentu – im wyższe stężenie, tym krótszy czas retencji,
- modyfikator reaguje wybiórczo. Przede wszystkim wpływa na retardację (przyspieszenie) azotanów i bromków oraz redukuje ich ogonowanie,
- czas elucji dla PO_4^{3-} może być przesuwany za pomocą zmiany pH. Obniżenie odczynu powoduje ich szybszą elucję, a podwyższenie pH opóźnia elucję,
- im dłużej użytkujemy daną kolumnę, tym szybciej jony eluują (spadek pojemności),
- pomocnicze wykorzystanie detekcji UV do oznaczania niskich stężeń azotanów, azotanów i do pewnego stopnia bromków ($\lambda = 220 \text{ nm}$). Fluorki, chlorki, fosforany i siarczany nie wykazują absorpcji.

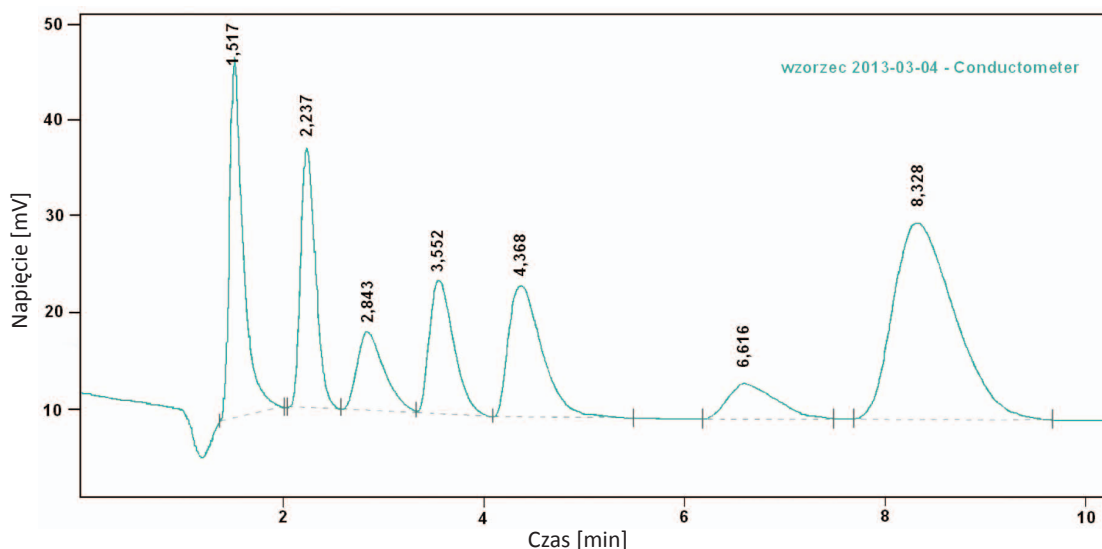
Metale alkaliczne rozdzielane są eluentem o charakterze kwasowym. Przewodnictwo kwasów w porównaniu do ich soli jest dość wysokie, dlatego dodatkowa reakcja supresji nie jest konieczna.

Oznaczanie realizowane jest z wykorzystaniem pośredniej detekcji przewodności, ponieważ eluent (kwas) posiada wyższą przewodność niż jego sól. Dlatego kationy wykrywane są jako negatywne piki sygnału. Zgodnie z zasadą, że systemy zbierania danych nie mogą ilościowo dobrze oceniać pików negatywnych, kationy oznaczane są z funkcją odwrócenia (*Reverse*) na detektorze konduktometrycznym. Po uruchomieniu funkcji *Reverse* odwracana jest polaryzacja sygnału na wyjściu detektora.

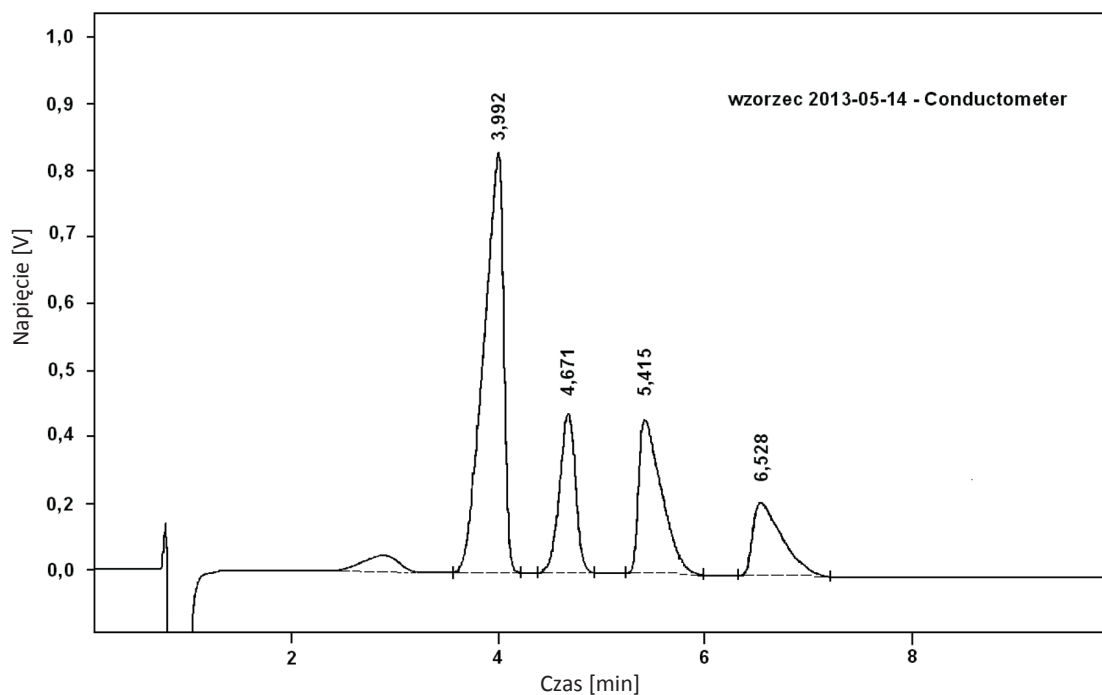
Wzorcowanie i sprawdzenie chromatograficznej metody oznaczania anionów i kationów

Do oznaczania anionów i kationów w roztworach wodnych za pomocą chromatografu jonowego zastosowano 3-punktowe wzorcowanie systemu analitycznego.

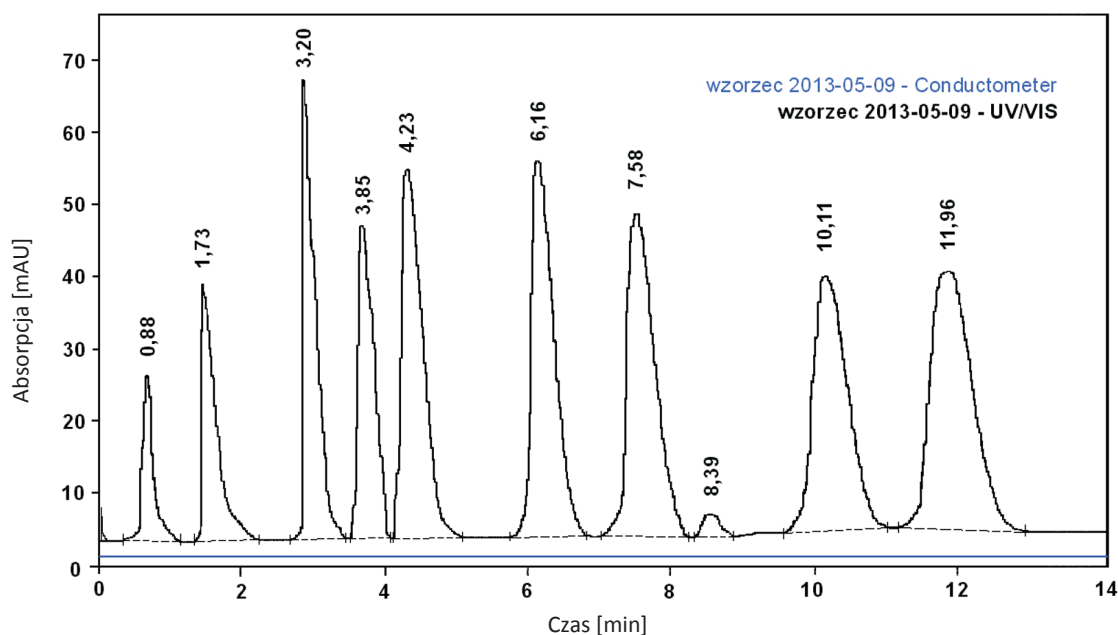
Po przeprowadzeniu optymalizacji metodyki oznaczania anionów dokonano jej sprawdzenia. Na podstawie uzyskanych wyników testowanego roztworu wzorcowego



Rys. 2. Chromatogram rozdziału wzorcowej próbki anionów (wzorzec: $\text{F}^- = 5 \text{ mg/dm}^3$, $\text{Cl}^- = 5 \text{ mg/dm}^3$, $\text{NO}_2^- = 10 \text{ mg/dm}^3$, $\text{Br}^- = 10 \text{ mg/dm}^3$, $\text{NO}_3^- = 10 \text{ mg/dm}^3$, $\text{PO}_4^{3-} = 10 \text{ mg/dm}^3$, $\text{SO}_4^{2-} = 20 \text{ mg/dm}^3$)



Rys. 3. Chromatogram wzorcowego roztworu kationów (wzorzec: $\text{Li}^+ = 10 \text{ mg/dm}^3$, $\text{Na}^+ = 10 \text{ mg/dm}^3$, $\text{NH}_4^+ = 10 \text{ mg/dm}^3$, $\text{K}^+ = 10 \text{ mg/dm}^3$)



Rys. 4. Chromatogram wzorcowego roztworu jonów wapnia, magnezu oraz metali przejściowych: Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+}

(10 analiz) obliczono średnie wartości stężeń, odchylenie standardowe oraz względne odchylenie standardowe [%] dla poszczególnych anionów i kationów. W tabelicy 2 przedstawiono wybrane parametry wzorcowania metodyki oznaczania nieorganicznych jonów, zaś na rysunkach 2–4 ukazano przykładowe chromatogramy rozdzielanych mieszanin wzorcowych.

Przeprowadzone testy chromatograficznego oznaczania

jonów wykazały stabilność testowanych układów chromatograficznych, gdyż żaden z otrzymanych wyników analiz anionów i kationów nie odbiegał więcej niż o trzykrotną wartość odchylenia standardowego obliczonego dla testowanych roztworów wzorcowych.

Określone wartości względnego odchylenia standardowego, które są miarą precyzji metody analitycznej, zawierają się w granicach od 1,684 do 3,695.

Tablica 2. Wybrane parametry wzorcowania metodyki oznaczania nieorganicznych anionów i kationów

Składnik	Czas retencji [min]	Równanie krzywej kalibracyjnej	Współczynnik regresji R ²	Wiarygodny zakres stężenia anionów [mg/dm ³]
F ⁻	1,517	$y = 4,5667 x^2 + 98,612 x + 1 \cdot 10^{-7}$	0,9988	0,1÷5
Cl ⁻	2,237	$y = 0,8603 x^2 + 84,296 x + 7 \cdot 10^{-15}$	0,9996	1,0÷60
NO ₂ ⁻	2,843	$y = 0,5513 x^2 + 15,924 x$	1,0000	0,2÷10
Br ⁻	3,552	$y = 0,2878 x^2 + 23,837 x + 1 \cdot 10^{-14}$	0,9995	0,2÷20
NO ₃ ⁻	4,368	$y = 0,2656 x^2 + 38,577 x + 2 \cdot 10^{-13}$	0,9993	1,0÷70
PO ₄ ³⁻	6,616	$y = 0,2089 x^2 + 16,548 x + 2 \cdot 10^{-12}$	0,9990	0,5÷20
SO ₄ ²⁻	8,328	$y = 0,3426 x^2 + 58,164 x - 0,001$	0,9994	2,0÷80
Li ⁺	3,992	$y = 552,264 x + 1 \cdot 10^{-5}$	0,9998	1,0÷60
Na ⁺	4,671	$y = 545,4278 x + 2 \cdot 10^{-7}$	0,9996	1,0÷60
NH ₄ ⁺	5,415	$y = 449,6745 x + 0,022$	0,9988	1,0÷60
K ⁺	6,528	$y = 118,06 x - 0,037$	0,9985	1,0÷50
Fe ³⁺	0,880	$y = 59,10404 x + 0,001$	0,9997	0,5÷10
Cu ²⁺	1,730	$y = 252,511 x + 1 \cdot 10^{-5}$	0,9982	0,5÷10
Pb ²⁺	3,200	$y = 182,249 x + 7 \cdot 10^{-11}$	0,9977	0,5÷10
Zn ²⁺	3,850	$y = 185,7103 x - 7 \cdot 10^{-8}$	0,9996	0,5÷10
Ni ²⁺	4,230	$y = 412,4782 - 2 \cdot 10^{-7}$	0,9991	0,5÷10
Co ²⁺	6,160	$y = 183,8563 + 0,014$	0,9989	0,5÷10
Cd ²⁺	7,580	$y = 129,4581 - 0,022$	0,9998	0,5÷10
Fe ²⁺	8,390	$y = 3,1241 x + 4 \cdot 10^{-13}$	0,9971	0,5÷10
Ca ²⁺	10,110	$y = 402,8589 x$	0,9991	0,5÷10
Mg ²⁺	11,960	$y = 701,1858 + 6 \cdot 10^{-4}$	0,9994	0,5÷10

Zastosowanie metodyki chromatograficznego oznaczania składników w próbkach środowiskowych

Przed przystąpieniem do analizy chromatograficznej badanej próbki wskazane jest przeprowadzenie jak największej liczby badań fizykochemicznych, na podstawie wyników których możliwe będzie wyciągnięcie wniosków dotyczących sposobu przygotowania analitu.

Material i metodyka badawcza

Material badawczy stanowiły:

- ciecze pobrane z separatorów odwiertów kopalń gazu ziemnego (KGZ): R-19, R-1,
- ciecze pochodzące z separatorów odwiertów kopalń ropy naftowej i gazu ziemnego (KRNiGZ): L-4, L-7H, S-1, G-2 oraz M-5,
- próbki gleby pobrane z dołu urobkowego Graby-25.

W pierwszym etapie badań wykonano analizę fizykochemiczną pobranych próbek, obejmującą: odczyn badanego roztworu, potencjał oksydacyjno-redukcyjny, chemiczne zapotrzebowanie na tlen, gęstość, suchą pozostałość, substancje nierozpuszczone, pozostałość po prażeniu.

Kolejny etap badań wymagał przygotowania próbek roztworów (analitów) do oznaczeń chromatograficznych. Jest on konieczny, gdy [2, 5]:

- stężenie analitu jest zbyt niskie w stosunku do granic wykrywalności i oznaczalności metody lub gdy stężenie to jest zbyt wysokie (zateżnienie, rozcieńczenie),
- stężenia oznaczanych jonów różnią się znacznie (izolacja poprzez ekstrakcję rozpuszczalnikową lub SPE),
- w próbce występują jony mogące przeszkadzać w oznaczeniu, np. poprzez nakładanie się pików,
- w próbce występują substancje mogące w sposób istotny zmienić charakterystykę kolumny (korekta odczynu),
- obecność cząstek stałych może powodować kolmatację kolumny i jej mechaniczne uszkodzenie (filtracja),
- analiza dotyczy próbek stałych (roztwarzanie, stapienie, spalanie) lub gazowych (absorpcja w roztworach pochłaniających).

Prawidłowe przygotowanie próbki do analizy chromatograficznej skutkuje wiarygodnymi wynikami analizy oraz

poprawną pracą kolumny chromatograficznej, tj. stabilnością zarówno czasów retencji analizowanych jonów, jak i linii bazowej, czego wynikiem jest dobra powtarzalność wykonywanych oznaczeń.

Omówienie wyników badań

Wykonane analizy fizykochemiczne ukierunkowane były na określenie głównych parametrów charakteryzujących jakość badanych materiałów, na podstawie których możliwe będzie określenie stopnia ich zanieczyszczenia, co umożliwi skoncentrowanie się na grupie zanieczyszczeń potencjalnie szkodliwych dla środowiska naturalnego, co z kolei będzie pomocne podczas określenia sposobu ich unieszkodliwienia.

Analiza fizykochemiczna wód separatorowych wykazała, że są to wody o niskim stopniu mineralizacji, gdyż ich masa suchej pozostałości zawiera się w zakresie od 64 do 124 mg/dm³.

Na podstawie badań fizykochemicznych można stwierdzić, że wody wydzielone z instalacji kopalń gazu ziemnego,

odseparowane w separatorach poszczególnych odwiertów, zawierają w głównej mierze wodę kondensacyjną, przypuszczalnie z częściowo rozpuszczonymi węglowodorami oraz dodatkiem środków technologicznych wspomagających proces eksploatacji gazu ziemnego, gdyż ich gęstość jest niższa lub równa gęstości wody destylowanej ($d_{\text{H}_2\text{O}}(20^\circ\text{C}) = 0,998 \text{ g/cm}^3$) – tablica 4.

Wykonana pod kątem oznaczenia zawartości jonów metali przejściowych: Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺ analiza chromatograficzna wykazała, że ich zawartość w badanych cieczach kształtuje się na bardzo niskim poziomie, często poniżej zakresu oznaczalności.

W wodach z separatorów odwiertów R-19 oraz R-1 oznaczono wysokie stężenie jonów żelaza(III), których zawartość kształtowała się w zakresie od 6,4 do 6,9 mg/dm³. Zjawisko to świadczyć może o korozji armatury odwiertów.

Zastosowanie chromatografu jonowego firmy Sykam w konfiguracjach dostosowanych do oznaczania poszczególnych jonów umożliwiło wykonanie analizy chroma-

Tablica 3. Wyniki analizy fizykochemicznej cieczy pobranych z wybranych separatorów odwiertów KGZ i KRNiGZ

Odwiert Oznaczenie	Jednostka	KGZ R-19	KGZ R-1	KRNiGZ L-4	KRNiGZ L-7H	KRNiGZ S-1	KRNiGZ G-1	KRNiGZ G-2	KRNiGZ M-5
pH		6,61	6,95	7,43	6,52	6,68	7,01	6,94	4,53
Eh	mV	n.o.	n.o.	-10	-385	-407	-372,9	-450	-290
Gęstość (20°C)	g/cm ³	0,974	0,998	0,999	0,999	0,990	0,998	1,007	1,004
Sucha pozostałość	mg/dm ³	64	124	10 356	824	10 826	3 618	26 280	10 844
Substancje nierozp.	mg/dm ³	52	92	25	10	28	224	30	138
Pozostałość po prażeniu	mg/dm ³	38	26	1 504	636	3 302	1 498	10 560	7 526
Sód	mg/dm ³	1,1	10,0	498	466	2030	221	1 786	1 745
Potas	mg/dm ³	13,7	4,4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Jon amonowy	mg/dm ³	n.s.	0,1	1010	309,7	340	229	881	220,7
Żelazo(III)	mg/dm ³	9,4	6,9	9,9	1,8	3,5	2,1	40,8	8,7
Miedź	mg/dm ³	0,052	0,045	0,2	0,1	0,7	< 0,1	0,2	< 0,1
Ołów	mg/dm ³	n.s.	0,064	< 0,1	0,2	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cynk	mg/dm ³	0,038	0,020	< 0,1	< 0,1	0,1	0,1	< 0,1	< 0,1
Nikiel	mg/dm ³	0,036	0,012	< 0,1	< 0,1	0,1	0,8	< 0,1	< 0,1
Kobalt	mg/dm ³	0,028	0,010	< 0,1	< 0,1	0,7	0,1	< 0,1	3,1
Kadm	mg/dm ³	0,016	0,015	< 0,1	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,1	12,9
Wapń	mg/dm ³	0,191	1,333	257,38	69,89	427,4	225,3	1 106, 8	1 252,8
Magnez	mg/dm ³	0,029	0,675	146,8	18,6	88,7	89,9	421,5	564,9
Węglany	mg/dm ³	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Wodorowęglany	mg/dm ³	36	97	2 470	396	854	549	4 361	213
Siarczki	mg/dm ³	n.s.	n.s.	287	186	165	464	91	63
Chlorki	mg/dm ³	12	21	1 063	284	1 950	727	6 735	4 431
Siarczany(VI)	mg/dm ³	4,0	5,9	50,9	11,0	5,3	86,7	38,9	56,4

tograficznej, która wykazała, że zawartości jonów metali przejściowych (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}), anionów (Cl^- i SO_4^{2-}) oraz kationów (NH_4^+ , Na^+ , K^+) kształtują się na bardzo niskim poziomie.

W żadnej z wód nie stwierdzono obecności jonów: fluorowców, bromkowych, azotanowych(III) i fosforanowych(V).

Analiza fizykochemiczna wód separatorowych pobranych z KRNiGZ wykazała zróżnicowaną ilość substancji wchodzących w skład suchej pozostałości (od 824 mg/dm^3 – L-7H do 26 280 mg/dm^3 – G-2).

Podwyższone zawartości substancji mierzone wartością suchej pozostałości w analizowanych próbkach wód separatorowych świadczą o tym, że wody te posiadają w swoim

składzie wodę złożową, będącą ubocznym składnikiem eksploatacji złoża węglowodorów.

Z przeprowadzonych analiz wynika, że badane wody zawierały znaczny ładunek substancji organicznych i łatwotnych nieorganicznych, mierzonych różnicą suchej masy i pozostałości po prażeniu. Największe ich wartości oznaczono w wodach pobranych z separatorów odwiertów: G-2 (15 720 mg/dm^3 , co stanowi 59,8% suchej masy), L-4 (8852 mg/dm^3 , co stanowi 85,5% suchej masy) oraz S-1 (7524 mg/dm^3 , co stanowi 69,5% suchej masy).

W próbkach wód z odwiertów G-1 i M-5 stwierdzono podwyższoną zawartość substancji nierozpuszczonych (138÷224 mg/dm^3). Ważne zatem było poprzedzenie analiz

Tablica 4. Wyniki analizy fizykochemicznej próbek gleby pobranych z dołu urobkowego Graby-25

Oznaczenie	Jednostka	Miejsce poboru próbek		
		Graby-25 – gleba z powierzchni	Graby-25 – gleba z warstwy ilowej	
Sucha pozostałość gleby (105°C)	g/kg	1 681,393	1 636,817	
Pozostałość po prażeniu (600°C)	g/kg s.m.	842,9819	864,3116	
pH ekstraktu wodnego gleby 1:10		7,85	7,92	
ChZT _(cr) gleby	gO ₂ /kg s.m.	428,400	449,111	
ChZT _(cr) ekstraktu wodnego gleby 1:10	gO ₂ /kg s.m.	0,960	0,980	
Ekstrakt chloroformowy	mg/kg s.m.	58 352	67 056	
Zawartość substancji ropopochodnych (TPH)	mg/kg s.m.	53 798	66 776	
Fenole	mg/kg s.m.	13,6	20,5	
Zawartość jonów Cl ⁻	mg/kg s.m.	35,5	22,3	
Zawartość jonów SO ₄ ²⁻	mg/kg s.m.	1 021	838	
Zawartość jonów NH ₄ ⁺ (ekstrakt wodny gleby)	mg/kg s.m.	28,3	15,4	
Zawartość jonów NO ₃ ⁻ (ekstrakt wodny gleby)	mg/kg s.m.	2,0	1,5	
Zawartość jonów NO ₃ ⁻	mg/kg s.m.	1 247	293	
Zawartość jonów PO ₄ ³⁻ (ekstrakt wodny gleby)	mg/kg s.m.	0,4	0,3	
Zawartość jonów PO ₄ ³⁻	mg/kg s.m.	612	940	
Zawartość krzemu	mg/kg s.m.	274 219	283 268	
Zawartość glinu	mg/kg s.m.	96 432	109 339	
Zawartość żelaza	mg/kg s.m.	11 383	7 195	
Zawartość wapnia	mg/kg s.m.	6 627	32 289	
Zawartość magnezu	mg/kg s.m.	7 791	5 315	
Zawartość toksycznych metali ciężkich	Zn	mg/kg s.m.	149,2	33,6
	Cr	mg/kg s.m.	6,7	7,9
	Pb	mg/kg s.m.	35,1	14,8
	Cu	mg/kg s.m.	17,8	5,2
	Mn	mg/kg s.m.	253	202
	Cd	mg/kg s.m.	14,7	13,3
	Ni	mg/kg s.m.	15,6	16,8
	Co	mg/kg s.m.	32,3	93,0

wykonywanych na chromatografii jonowej filtracją wód przez filtr o średnicy porów 0,45 μm .

Analiza chromatograficzna dowiodła, że zawartość chlorków w badanych wodach koreluje z ich masą suchej pozostałości i zawiera się w granicach 53÷6735 mg/dm^3 .

Ponadto analiza chromatograficzna wód wykazała brak jonów Fe^{2+} przy jednoczesnej podwyższonej zawartości żelaza(III), sięgającej wartości 40,8 mg/dm^3 w wodzie z odwiertu G-2. Tak wysokie stężenie żelaza(III) świadczy o niedostatecznej ochronie armatury odwiertu przed korozją.

Przeprowadzona analiza chromatograficzna nie wykazała obecności w badanych wodach jonów: F^- , NO_2^- , Br^- ani PO_3^- , udowodniła natomiast obecność metali ciężkich (nieprzekraczającą wartości 1 mg/dm^3) w wodach z separatorów odwiertów: L-4 (Cu), L-7H (Cu, Pb), S-1 (Cu, Pb, Ni, Co, Cd), G-1 (Zn, Ni, Co), G-2 (Cu). Woda pobrana z separatora odwiertu M-5 charakteryzowała się podwyższoną zawartością kobaltu (3,1 mg/dm^3) oraz kadmu (12,9 mg/dm^3) – tablica 3.

Wyniki analiz chemicznych próbek wód złożowych pobranych z instalacji kopalni ropy naftowej wskazują na zawarty w nich duży ładunek substancji chemicznych i podkreślają wagę działań zmierzających do łagodzenia zagrożeń, jakie te wody mogłyby stworzyć w warunkach niekontrolowanego przedostania się zarówno do wód powierzchniowych, jak i podziemnych.

Metoda oznaczania składników oparta na chromatografii jonowej została wykorzystana podczas analizowania gleby pochodzącej z zestarzałego dołu urobkowego Graby-25.

Próbki gleby przed wykonaniem oznaczeń metodą chro-

matografii jonowej wymagały przeprowadzenia oznaczanych składników do roztworu, co wykonano poprzez ich mineralizację.

Proces przywracania wartości użytkowych zdegradowanym terenom dołów urobkowych powinien być poparty wiedzą na temat parametrów fizykochemicznych oczyszczonej gleby. Badaniami fizykochemicznymi objęto więc próbki odpadu z dołu urobkowego Graby-25, które zostały pobrane z różnych głębokości na wyodrębnionych obszarach dołu. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 4.

Wykorzystanie chromatografii jonowej do oznaczania składników gleby pod kątem zawartości jonów chlorkowych i siarczanowych wykazało, że ich stężenia w glebie są niewielkie. Zauważyć jednak można wyższe ich nasycenie w glebie z warstwy powierzchniowej niż ilościowej. Oznaczone zawartości jonów Cl^- stanowią jedynie 22,3÷35,5 mg/kg s.m., natomiast jony SO_4^{2-} mieszczą się w granicach 832÷1021 mg/kg s.m.

Podobnie przedstawia się zawartość jonów NH_4^+ , NO_3^- oraz PO_4^{3-} w wodnym ekstrakcie gleb, gdzie wyższe wartości oznaczono w glebie pobranej z warstwy powierzchniowej.

Analiza wykonana metodą chromatografii jonowej, dowodząca obecności metali przejściowych, wykazała wyższe ich zawartości w próbce gleby pobranej z warstwy powierzchniowej. Niemniej jednak, zawartość metali ciężkich w badanych próbkach nie przekracza dopuszczalnych wartości, określonych przez standardy jakości gleby i ziemi, podane w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. (Dz.U. z 2002 r. nr 165, poz. 1359) [7].

Podsumowanie

1. Chromatograf cieczowy firmy Sykam, wyposażony w odpowiednio dobraną kolumnę chromatograficzną oraz detektor konduktometryczny i/lub fotometryczny, umożliwia wykonywanie oznaczeń:
 - anionów: F^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ,
 - kationów (m.in. jonów: NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) oraz kationów metali przejściowych (Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cd, Fe, Mn)
 w odpowiednio przygotowanych roztworach.
2. Wykonane wzorcowanie układu chromatograficznego z wykorzystaniem certyfikowanych roztworów wzorcowych dla poszczególnych jego konfiguracji (rodzaj kolumny i detektora) gwarantuje wysoką dokładność i powtarzalność uzyskanych wyników.
3. Użycie silnych elektrolitów jako eluentów fazy ruchomej w chromatografii jonowej z bezpośrednią detekcją konduktometryczną wymaga zastosowania dodatkowego elementu w układzie, jakim jest supresor – w celu tłumienia przewodnictwa eluentu.
4. Dane analityczne dotyczące składu substancji używanych w górnictwie nafty i gazu lub wytwarzanych odpadów (odpadowe wody złożowe, zanieczyszczona gleba itp.) dostarczają cennych informacji o tym, czy substancje te stanowią zagrożenie dla środowiska naturalnego, szczególnie związane z obecnością w nich kationów metali ciężkich.
5. Metodyka analityczna oznaczania składu substancji z wykorzystaniem chromatografu jonowego z funkcją HPLC, opracowana w ramach realizacji pracy, pozwala na wykonywanie szybkich i precyzyjnych analiz składu zarówno wód, jak i innych materiałów wykorzystywanych w górnictwie nafty i gazu.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej, pt.: *Opracowanie metodyki oznaczania składu substancji z wykorzystaniem chromatografii jonowej* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100-16/13, nr zlecenia wewn. INiG: 16/KE/13.

Literatura

[1] Blazewicz A.: *Przegląd aktualnych trendów w chromatografii jonowej*. Prace i Studia – Polska Akademia Nauk, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska nr 77. Zabrze 2009.

[2] Krasinska A., Krol A., Dobrzanska M.: *Wstępne przygotowanie próbek o skomplikowanej matrycy do badań metoda chromatografii jonowej*. Nafta-Gaz 2013, nr 4, s. 320–329.

[3] Lamb J. D., Smith R. D., Anderson R. C., Mortensen M. K. J.: *Anion Separations on Columns Based on Transition Metal-macrocycle Complex Exchange Sites*. J. Chromatogr. A. 1994, vol. 671, pp. 55–62.

[4] Michalski R.: *Inorganic and Organic Cations: Ion Chromatography Determination* [w:] *Encyclopedia of Chromatography*, Ed. J. Cazes, Taylor & Francis, CRC Press, Third Edition 2010, vol. II, pp. 1201–1205.

[5] Michalski R.: *Podstawy chromatografii jonowej*. Wydawnictwo Śląskiej Wyższej Szkoły Zarządzania. Katowice 2011.

[6] Nesterenko E. P., Nesterenko P. N., Paull B.: *Simultaneous Separation of Inorganic Anions and Metal-citrate Complexes on a Zwitterionic Stationary Phase with On-column Complexation*. J. Chromatogr. A. 2008, vol. 1213, pp. 62–69.

[7] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi.* (Dz.U. z 2002 roku nr 165, poz. 1359).

[8] Szlek M.: *Światowe trendy analityczne w oznaczaniu składników śladowych zawartych w biogazie*. Nafta-Gaz 2012, nr 11, s. 821–826.



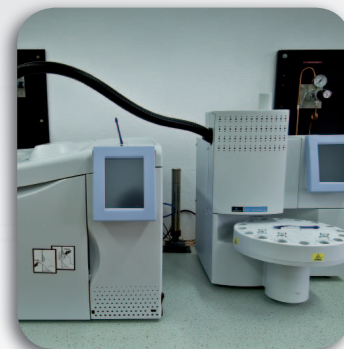
Mgr inż. Dorota KLUK
 Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych. Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy ul. Lubicz 25A 31-503 Kraków
 E-mail: dorota.kluk@inig.pl

OFERTA

ZAKŁAD TECHNOLOGII EKSPLOATACJI PŁYNÓW ZŁOŻOWYCH

Zakres działania:

- optymalizacja procesów wydobycia i przygotowania do transportu ropy i gazu;
- bioremediacja gruntów, odpadów wiertniczych i eksploatacyjnych zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi;
- rekultywacja terenów skażonych substancjami ropopochodnymi;
- opracowanie technologii oczyszczania ścieków eksploatacyjnych i wód złożowych z zanieczyszczeń ropopochodnych;
- badania i dobór inhibitorów parafinowo-hydratowych oraz deemulgatorów stosowanych w procesach eksploatacji złóż węglowodorów;
- monitorowanie zmian zawartości związków siarki w podziemnych magazynach gazu i opracowanie koncepcji działań zapobiegających powstawaniu siarkowodoru w złożu;
- monitorowanie jakości gazu w sieciach przesyłowych;
- wykonywanie kart katalogowych oraz opracowanie opinii bezpieczeństwa użytkowania środków chemicznych stosowanych podczas zabiegów intensyfikacyjnych i eksploatacyjnych w warunkach otworowych;
- analizy płynów złożowych, zanieczyszczeń gleby i ścieków, odpadów wiertniczych i eksploatacyjnych.



Kierownik: prof. dr hab. inż. Teresa Steliga
Adres: ul. Armii Krajowej 3, 38-400 Krosno
Telefon: 13 436 60 29, 13 436-89-41 w. 227
Faks: 13 436-79-71
E-mail: teresa.steliga@inig.pl

