

JEDNOCZESNE OZNACZANIE JONÓW AZOTYNOWYCH I SIARCZYNOWYCH W PRÓBKACH WODY DESZCZOWEJ

RAJMUND MICHALSKI

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze

Keywords: nitrite, sulfite, rainwater, ion chromatography.

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF NITRITE AND SULFITE IN RAIN WATER SAMPLES

The main inorganic anions present in rain water as well as in other atmospheric precipitation are: F^- , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} . Other anions formed from nitrogen and sulfur oxides such as NO_2^- and SO_3^{2-} are unstable and rapidly oxidise to NO_3^- and SO_4^{2-} , respectively. This article describes simultaneous determination of 7 anions (including nitrite and sulfite) in rain water collected in May 2002 at Zabrze. Analyses were carried out in isocratic mode using Dionex ion chromatograph DX 120 equipped with standard anion-exchange column AS 4A SC and conductivity detector. Owing to difficulty in simultaneous separation of chloride and nitrite anions, as well as sulfite and sulphate ions optimization of this procedure was performed. The described method allows determining of 7 anions in rain water on a few dozen $\mu g/dm^3$ levels in 20 minutes.

Streszczenie

Głównymi nieorganicznymi anionami obecnymi w próbkach wody deszczowej, jak również innych opadów atmosferycznych są: F^- , Cl^- , NO_3^- i SO_4^{2-} . Inne aniony tworzące się z tlenków azotu i siarki, takie jak NO_2^- i SO_3^{2-} są niestabilne i szybko utleniają się odpowiednio do jonów NO_3^- i SO_4^{2-} . Niniejszy artykuł opisuje jednoczesne oznaczanie 7 anionów (w tym azotynów i siarczynów) w próbkach wody deszczowej pobieranych na terenie Zabrze w maju 2002. Analizy wykonano w układzie izokratycznym za pomocą chromatografu jonowego firmy Dionex, model DX 120 wyposażonego w standardową kolumnę anionowymienną AS 4A SC oraz detektor konduktometryczny. Biorąc pod uwagę trudności w jednoczesnym rozdzielaniu jonów chlorkowych i azotynowych oraz siarczynowych i siarczanowych, przeprowadzono optymalizację procesu. Opisana metodyka pozwala na oznaczanie 7 anionów w wodzie deszczowej na poziomie stężeń kilkudziesięciu $\mu g/dm^3$ w czasie 20 minut.

WPROWADZENIE

Do najważniejszych zanieczyszczeń powietrza należą tlenki azotu i siarki powstające w procesach spalania paliw stałych i ciekłych. Przedostają się one do atmosfery, skąd po reakcji z wodą wracają na ziemię w postaci tzw. „kwaśnych deszczy”.

Głównymi jonami obecnymi w opadach atmosferycznych są aniony: chlorkowe, azotanowe i siarczanowe oraz towarzyszące im kationy takie jak: potasowy, sodowy, magnezowy i wapniowy. Ich obecność i stężenie może świadczyć o stanie zanieczyszczenia atmosfery, fazie opadu oraz migracji w środowisku. W mniejszym stopniu w opadach

występują jony NO_2^- oraz SO_3^{2-} , które w obecności utleniaczy (m.in. Fe^{2+} i Mn^{2+}) utleniają się szybko do odpowiednio azotanów i siarczanów.

Istnieje wiele klasycznych, manualnych metod oznaczania anionów i kationów, w tym nieorganicznych jonów azotu i siarki [21]. Biorąc pod uwagę szybkość analiz oraz ich koszt, jak również objętość próbki niezbędnej do wykonania oznaczenia oraz ich precyzję i czułość, w minionych latach dominującą techniką instrumentalną w analizie jonów nieorganicznych i organicznych stała się chromatografia jonowa [4–6, 16, 22].

W początkowym okresie stosowana głównie do oznaczania nieorganicznych i organicznych jonów w próbkach ciekłych, szybko została wykorzystana również do badań jakości powietrza [12, 14].

W literaturze opisano wiele przykładów zastosowań chromatografii jonowej do badań wód deszczowych m.in. na terenie Polski [13, 19, 20], Niemiec [2] i Wenezueli. Ogólne informacje dotyczące sposobu pobierania próbek wody deszczowej i ich konserwacji, a także pomiaru przewodnictwa właściwego i zmian pH opisano w pracy [8]. Seymour i Stout [15] opisali zmiany składu chemicznego wody deszczowej w czasie opadu. Dokonano analizy zawartości jonów SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} oraz pH i przewodnictwa właściwego. W początkowej fazie deszczu, w jego pierwszych porcjach stwierdzono szybkie obniżanie się stężeń mierzonych składników.

Możliwe jest również jednoczesne oznaczanie wybranych anionów i kationów w opadach atmosferycznych [3, 17]. Oikawa i wsp. [11] opisali automatyczny układ umożliwiający ciągłe badanie składu wody deszczowej w okresie do 2 tygodni, bez konieczności jego stałego nadzoru. Układ składał się z dwóch urządzeń – aparatu do pomiaru pH opadów atmosferycznych w określonych odstępach czasu, oraz chromatografu jonowego umożliwiającego pomiary stężeń jonów takich jak: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} . Podobny układ, lecz w zastosowaniu do głównych nieorganicznych jonów w próbkach mgły zastosował Achilli i wsp. [1] oraz Nguyen [10]. W wymienionych pracach autorzy zajmowali się oznaczaniem przede wszystkim głównych nieorganicznych jonów. Jednoczesne oznaczanie kilku anionów, w tym par jonów $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ oraz $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ jest trudne m.in. ze względu na ich niestabilność, niskie stężenia oraz wpływ substancji przeszkadzających.

Jony azotynowe i siarczynowe obecne w wodzie deszczowej są szybko utleniane odpowiednio do azotanów i siarczanów. W celu zapobiegania ich katalitycznemu utlenianiu, próbki po pobraniu można utrzymywać m.in. za pomocą TEA lub EDTA [18]. Tak stabilizowane jony siarczynowe są trwałe przez okres jednego tygodnia. Wadą tej metody jest pojawianie się na chromatogramie pików pochodzących od dodanych substancji.

Niniejsza praca dotyczy optymalizacji rozdzielności i jednoczesnego oznaczania anionów fluororkowych, chlorkowych, azotynowych, azotanowych, bromkowych, siarczynowych i siarczanowych w próbkach wody deszczowej na poziomie kilkudziesięciu $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ z zastosowaniem techniki chromatografii jonowej w układzie izokratycznym i detekcji konduktometrycznej.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Aparatura

W pracy wykorzystano chromatograf jonowy firmy Dionex model DX 120 wyposażony w:

- kolumnę ochronną, AG 4A-SC, (4 x 50 mm);

- kolumnę analityczną AS 4A-SC, (4 x 250 mm);
- detektor konduktometryczny CD 20;
- pętla probierczą o objętości $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$;
- supresor SRS ULTRA;
- program obsługujący PeakNet wersja 5.1.

oraz pH-metr i konduktometr firmy Multilab (model 540 WTW, Darmstadt, Niemcy) i dejonizator wody firmy Labconco (model Water Pro/RO, Labconco, USA).

Odczynniki

Do przygotowania eluentów użyto Na_2CO_3 oraz NaHCO_3 firmy Merck o czystości odpowiadającej „cz.d.a”. Wzorce anionów: F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_3^{2-} oraz SO_4^{2-} przygotowano z wodnych roztworów firmy Merck o stężeniu $1,000 \pm 0,002 \text{ g/dm}^3$ każdy. Do przygotowania eluentów oraz roztworów wzorcowych do kalibracji stosowano wodę dejonizowaną o przewodności elektrycznej właściwej $< 18 \text{ M}\Omega/\text{m}$ uzyskiwaną z dejonizatora firmy Labconco.

Optymalizacja procesu rozdzielania

Kolejność elucji jonów w chromatografii jonowej zależy głównie od ich selektywności względem żywicy w kolumnie rozdzielającej, wartościowości jonu oraz pH eluentu. Dla zdecydowanej większości kolumn jonowymiennych dostępnych w handlu (w tym dla stosowanej w niniejszej pracy kolumny firmy Dionex serii IonPac AS 4A-SC) w odniesieniu do głównych nieorganicznych anionów jest ona następująca: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} i SO_4^{2-} .

W próbkach środowiskowych pomiędzy pikami jonów fluorkowych i chlorkowych pojawiać się mogą niewielkie piki pochodzące od jonów kwasów karboksylowych takich jak: mrówkowy, octowy czy szczawiowy. Duże aniony nieorganiczne takie jak jon CrO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ czy I^- , są eluowane z kolumny po jonie SO_4^{2-} . Niezwykle istotnym problemem w chromatografii jonowej jest oznaczanie par jonów, które trudno się rozdzielają. Należą do nich m.in. jony $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ oraz $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$.

Bez względu na zastosowaną kolumnę, eluent i szybkość jego przepływu jony te eluują w zbliżonych czasach retencji, co poważnie utrudnia ich rozdzielanie i prawidłowe oznaczanie. Pokrywanie się pików ma miejsce szczególnie wtedy, gdy w próbce jeden z nich występuje w wyraźnym nadmiarze. W próbkach środowiskowych dotyczy to m.in. rozdziału jonów Cl^- wobec NO_2^- oraz SO_3^{2-} wobec SO_4^{2-} , których stężenia często są w stosunku 1:100, a nawet 1:10 000.

Zastosowana w niniejszej pracy kolumna rozdzielająca firmy Dionex serii IonPac AS 4A-SC jest klasyczną kolumną anionowymienną przeznaczoną do szybkiego izokratycznego rozdziału głównych nieorganicznych anionów. Jest odporna na działanie organicznych rozpuszczalników. Jej wypełnienie stanowi kopolimer etylobenzenowinyli i diwinylobenzenu (45%:55%) z dodatkami lateksu i czwartorzędowych grup amonowych, jako grup funkcyjnych. Do izokratycznej elucji zlecane są wodne roztwory węglanu i wodorowęglanu sodowego, a w przypadku elucji gradientowej stosować można m.in. wodne roztwory czteroboranu sodowego. Maksymalne dopuszczalne ciśnienie wsteczne dla tej kolumny wynosi 275 bar, zakres pH stosowanych eluentów i próbek wynosi od 0 do 14, a jej

pojemność 20 miligramorównoważników. Obudowa kolumny wykonana jest z tworzywa sztucznego PEEK, dzięki czemu jest ona odporna chemicznie i mechanicznie.

Biorąc pod uwagę powyższe przygotowano 5 różnych eluentów węglanowo-wodorowęglanowych i przeprowadzono optymalizację procesu rozdzielania próbki wzorcowej anionów o składzie: F^- – 10 mg/dm³, Cl^- – 30 mg/dm³, NO_2^- – 10 mg/dm³, Br^- – 10 mg/dm³, NO_3^- – 10 mg/dm³, SO_3^{2-} – 5 mg/dm³ i SO_4^{2-} – 30 mg/dm³.

Warunki analityczne

- chromatograf jonowy – DX 120 (Dionex, USA);
- kolumna ochronna – AG 4A-SC, (4 × 50 mm);
- kolumna analityczna – AS 4A-SC, (4 × 250 mm);
- supresor – SRS ULTRA;
- detektor konduktometryczny – CD 20;
- szybkość przepływu eluentu – 1,2 cm³/dm³;
- ciśnienie wsteczne – od 120 - 122 bar;
- pętla probierczą o objętości – 1 • 10⁻⁹ m³;
- program obsługujący PeakNet – wersja 5.1.

Uzyskane czas retencji rozdzielanych jonów w zależności od zastosowanego eluentu podano w tabeli 1.

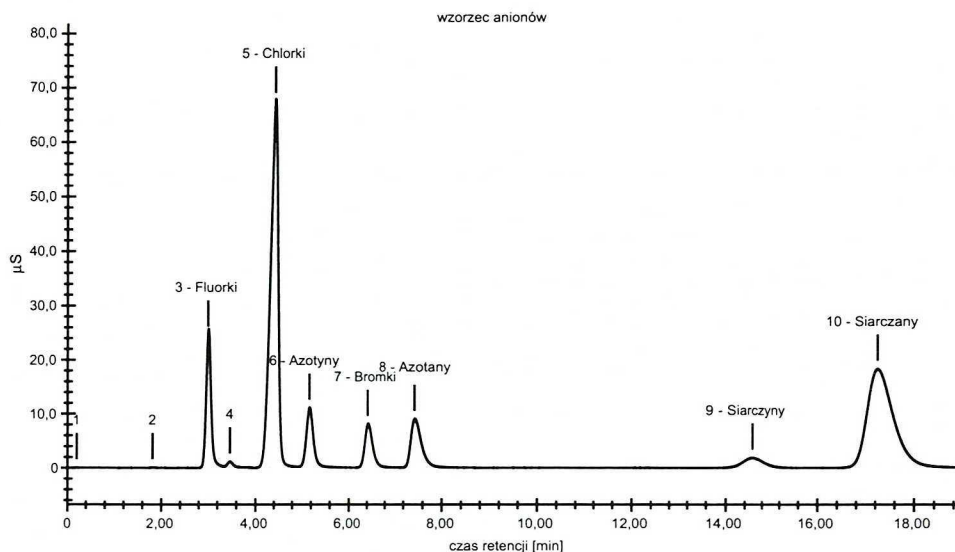
Tabela 1. Optymalizacja rozdziału anionów w próbce wzorcowej
Optimization procedure of separation of anions in standard sample

Stężenie eluentu Eluent concentration [mM/dm ³]		pH eluentu Eluent pH	Czas retencji Retention time [min.]						
Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃		F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
3,0	0,5	10,85	3,08	4,65	*	6,65	7,74	**	11,83
3,0	1,0	10,55	3,01	4,80	*	6,54	7,80	**	14,05
2,5	0,5	10,66	2,76	4,76	4,97	6,31	7,65	13,80	14,21
1,0	0,5	10,37	2,98	4,58	4,85	6,34	7,44	15,42	16,08
1,7	0,5	10,25	3,00	4,43	5,17	6,42	7,43	14,48	17,48
0,5	1,0	9,89	3,27	4,58	4,98	6,50	8,01	23,87	25,08
0,5	2,5	9,69	3,36	4,77	5,01	6,91	8,12	**	30,08

W przebadanych warunkach analitycznych najlepsze rozdzielanie wszystkich oznaczanych jonów uzyskano dla eluentu 1,7 mM/dm³ Na₂CO₃ + 0,5 mM/dm³ NaHCO₃ i taki eluent stosowano w dalszych badaniach. Dla innych przebadanych eluentów uzyskane rozdzielania były niekompletne (nakładające się na siebie piki jonów chlorkowych i azotynowych oraz siarczynowych i siarczanowych). Przykładowy chromatogram próbki wzorcowej uzyskany w tych warunkach przedstawiono na rysunku 1.

Kalibracja

4 roztwory do kalibracji anionów przygotowano w oparciu o roztwór zawierający: F^- – 10 mg/dm³, Cl^- – 30 mg/dm³, NO_2^- – 10 mg/dm³, Br^- – 10 mg/dm³, NO_3^- – 10 mg/dm³, SO_3^{2-} – 5 mg/dm³ i SO_4^{2-} – 30 mg/dm³, zastosowany poprzednio do optymalizacji parametrów rozdziału.



Rys. 1. Chromatogram próbki wzorcowej zawierającej: F^- – 10 mg/dm^3 , Cl^- – 30 mg/dm^3 , NO_2^- – 10 mg/dm^3 , Br^- – 10 mg/dm^3 , NO_3^- – 10 mg/dm^3 , SO_3^{2-} – 5 mg/dm^3 i SO_4^{2-} – 30 mg/dm^3
 Chromatogram of standard solution contains: F^- – 10 mg/dm^3 , Cl^- – 30 mg/dm^3 , NO_2^- – 10 mg/dm^3 , Br^- – 10 mg/dm^3 , NO_3^- – 10 mg/dm^3 , SO_3^{2-} – 5 mg/dm^3 and SO_4^{2-} – 30 mg/dm^3

Kolejne roztwory uzyskano poprzez 2, 5 i 10-krotne rozcieńczenie ww. roztworu wodą dejonizowaną. Stężenia anionów w roztworach do kalibracji podano w tabeli 2. Stężenia anionów w roztworach do kalibracji dobrano tak, aby maksymalnie pokrywały się one ze spodziewanymi zakresami stężeń w badanych próbkach wody deszczowej.

Kalibrację wykonano metodą wzorca zewnętrznego i pomiaru pola powierzchni uzyskanych pików, przyjmując liniową zależność pomiędzy powierzchnią pików, a stężeniem jonu w próbce. Obliczone współczynniki korelacji dla wszystkich krzywych wzorcowych wynosiły od 0,9995 do 0,9991, co potwierdza poprawność założenia ich prostoliniowości w badanych zakresach stężeń.

Tabela 2. Stężenia anionów w roztworach do kalibracji
 Anions concentrations in standard solutions

Roztwór do kalibracji Standard solution	Stężenie jonów w próbce Ion concentration in sample [mg/dm^3]						
	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
1	1	3	1	1	1	0,5	3
2	2	6	2	2	2	1	6
3	5	15	5	5	5	2,5	15
4	10	30	10	10	10	5	30

Badania powtarzalności i oznaczalności

Powtarzalność wyników oznaczania anionów oceniono na podstawie statystycznej oceny wyników uzyskanych dla dziesięciu powtórzeń analiz roztworu do kalibracji nr 2. Wyniki podano w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki badań powtarzalności oznaczeń anionów w próbce wzorcowej 2
Results of repeatability determination in standard sample 2

Parametr / Pomiar Parameter / Measurement	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br	NO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
1	2,08	6,11	1,94	2,03	1,95	1,06	5,92
2	2,11	6,04	2,01	2,10	2,02	1,03	5,96
3	2,04	5,88	2,01	2,02	2,02	1,02	5,99
4	1,98	5,96	1,98	1,98	1,99	1,05	6,08
5	2,01	6,10	1,98	2,03	1,98	1,03	5,96
6	1,98	5,96	1,99	1,98	2,06	0,97	5,98
7	1,96	6,08	2,04	2,08	2,04	1,06	6,02
8	1,95	6,04	2,03	2,02	1,93	1,01	6,03
9	2,01	5,95	1,97	2,02	1,98	1,03	6,04
10	1,98	6,08	2,01	2,02	1,99	1,03	6,02
Wartość oczekiwana [mg/dm ³] Expected value	2,00	6,00	2,00	2,00	2,00	1,00	6,00
Wartość średnia [mg/dm ³] Mean value	2,01	6,02	1,98	2,02	1,99	1,03	5,98
Odzysk [%] Recovery	100,5	100,3	99,4	101,4	99,5	103,0	99,6
Odchylenie standardowe [mg/dm ³] Standard deviation	0,0053	0,0081	0,0062	0,012	0,0042	0,0074	0,0081
Względne odchylenie standardowe [%] Relative standard deviation	0,5	0,2	1,0	1,0	0,5	1,0	0,3

Zgodnie z przyjętą definicją wykrywalność określono jako minimalne stężenie oznaczanego składnika, które wywołuje sygnał w detektorze oszacowano na poziomie 0,005 mg/dm³. Granice oznaczalności dla wszystkich analizowanych anionów określono na poziomie 0,01 mg/dm³ i z taką dokładnością podawano wyniki oznaczeń.

OZNACZANIE WYBRANYCH ANIONÓW W PRÓBKACH WODY DESZCZOWEJ

Próbki wody deszczowej zbierano w dniach 14 i 15 oraz 18 i 19 maja 2002 na terenie Zabrza w trzech punktach pomiarowych:

1. Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34;
2. Skrzyżowanie ulic Wolności i 3. Maja (centrum komunikacyjne miasta);
3. Ogródek działkowy w Zabrzu-Pawłowie przy ul. Gen. W. Sikorskiego 123.

Wybór tych miejsc podyktowany był próbą zróżnicowania punktów pomiarowych od punktu zlokalizowanego w sąsiedztwie zakładu pytek ceramicznych (pkt 1), poprzez uwzględnienie wpływu zanieczyszczeń komunikacyjnych (pkt 2), aż do relatywnie czy-

stego punktu 3, w rekreacyjnej dzielnicy na obrzeżach Zabrze.

W każdym z tych punktów analizowano próbki wody deszczowej zebranych po 1 godzinie opadu oraz po 24 godzinach. Średnie wyniki analiz z trzech kolejnych pomiarów podano w tabelach 4 i 5. Dodatkowo zamieszczono tam wartości pH i przewodnictwa elektrycznego właściwego badanych próbek.

Próbki „godzinne” zostały przeniesione w plastikowych pojemnikach do labora-

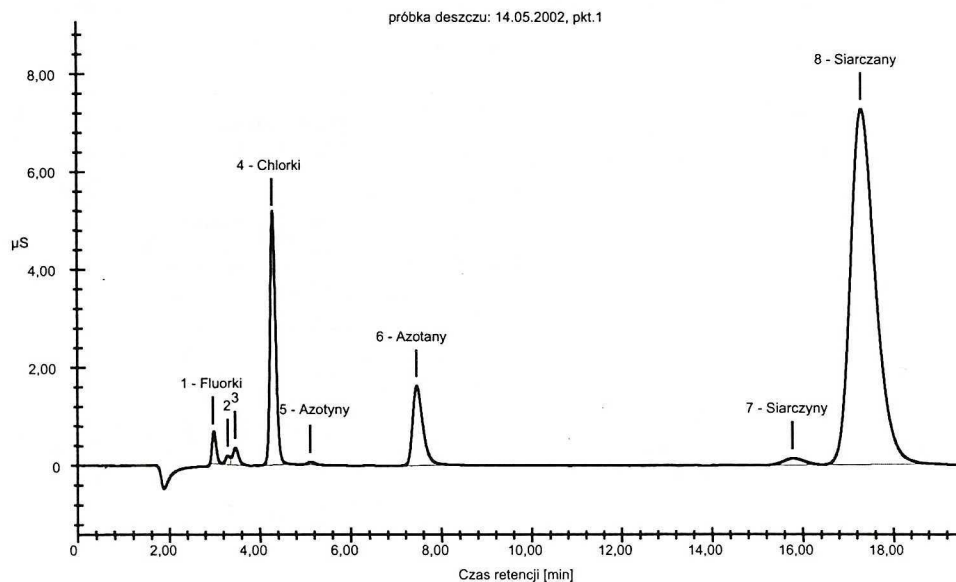
Tabela 4. Wyniki oznaczeń nieorganicznych anionów w próbkach wody deszczowej pobranych na terenie Zabrze w dniach 14–15.05.2002
Results of determination of inorganic anions in rain water collected in 14th–15th May, 2002 at Zabrze

Stężenie jonu Ion concentration [mg/dm ³]	Próbki pobrane w pierwszej godzinie opadu Samples collected in first fall hour			Próbki zebrane po 24 godzinach Samples collected after 24 hours		
	Punkt 1 Checkpoint 1	Punkt 2 Checkpoint 2	Punkt 3 Checkpoint 3	Punkt 1 Checkpoint 1	Punkt 2 Checkpoint 2	Punkt 3 Checkpoint 3
F ⁻	0,64	0,31	0,17	0,59	0,29	0,15
Cl ⁻	2,78	4,96	2,36	2,54	4,92	2,21
NO ₂ ⁻	0,35	0,62	0,28	< 0,01	0,05	< 0,01
Br ⁻	<0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	<0,01
NO ₃ ⁻	1,94	2,08	1,37	1,68	1,97	1,35
SO ₃ ²⁻	0,35	0,38	0,14	0,02	< 0,01	< 0,01
SO ₄ ²⁻	11,26	18,24	8,32	9,42	17,82	8,28
pH próbki Sample pH	4,65	4,43	5,37	4,66	4,27	5,46
Przewodnictwo elektryczne Electric conductivity [μS/cm]	156	178	112	182	216	127

Tabela 5. Wyniki oznaczeń nieorganicznych anionów w próbkach wody deszczowej pobranych na terenie Zabrze w dniach 18–19.05.2002
Results of determination of inorganic anions in rain water collected in 18th–19th May, 2002 at Zabrze

Stężenie jonu Ion concentration [mg/dm ³]	Próbki pobrane w pierwszej godzinie opadu Samples collected in first fall hour			Próbki zebrane po 24 godzinach Samples collected after 24 hours		
	Punkt 1 Checkpoint 1	Punkt 2 Checkpoint 2	Punkt 3 Checkpoint 3	Punkt 1 Checkpoint 1	Punkt 2 Checkpoint 2	Punkt 3 Checkpoint 3
F ⁻	0,21	0,08	0,08	0,18	0,07	0,06
Cl ⁻	1,16	1,48	0,96	1,12	1,56	0,92
NO ₂ ⁻	0,18	0,22	0,16	<0,01	< 0,01	< 0,01
Br ⁻	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
NO ₃ ⁻	1,13	0,84	0,72	1,06	0,88	0,76
SO ₃ ²⁻	0,20	0,15	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
SO ₄ ²⁻	4,32	6,81	3,26	4,45	6,67	3,10
pH próbki Sample pH	5,14	5,24	5,60	5,28	5,20	5,72
Przewodnictwo elektryczne Electric conductivity [μS/cm]	87	91	47	86	84	49

torium i poddane analizie chromatograficznej tego samego dnia. Pozostałe próbki „24 godzinne” przechowywano w lodówce w temperaturze + 4°C, i analizowano następnego dnia. Próbki nie były utrwalane chemicznie po pobraniu. Na rysunku 2 przedstawiono przykładowy chromatogram próbki wody deszczowej „godzinnej” pobranej w punkcie pomiarowym 1 w dniu 14 maja 2002 r.



Rys. 2. Chromatogram próbki wody deszczowej „godzinnej” pobranej w punkcie pomiarowym 1
Chromatogram of „1 hour” rain water collected at checkpoint 1

WNIOSKI

Przeprowadzone badania pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Chromatografia jonowa jest szybką i dokładną techniką analityczną pozwalającą w czasie kilkunastu minut oznaczać jednocześnie kilka jonów w próbce na poziomie stężeń $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.
2. Zastosowanie elucji izokratycznej i standardowej kolumny anionowymiennej oraz warunków analitycznych opisanych w pracy, umożliwia rozdział par anionów trudno się rozdzielających takich jak $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ oraz $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$.
3. Jak wynika z danych zawartych w tabeli 1, zmiany pH eluentu węglanowo/wodorowęglanowego w największym stopniu wpływają na czasy retencji jonu siarczanowego. Optymalne warunki rozdzielania uzyskano dla eluentów: $1,7 \text{ mM}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 0,5 \text{ mM}/\text{dm}^3 \text{ NaHCO}_3$ oraz $0,5 \text{ mM}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 1,0 \text{ mM}/\text{dm}^3 \text{ NaHCO}_3$. Czynnikiem decydującym o wyborze do dalszych oznaczeń pierwszego z nich był całkowity czas analizy.
4. Przeprowadzone badania nie dotyczyły określenia trwałości jonów NO_2^- oraz SO_3^{2-} .

w analizowanych próbkach wody deszczowej, ani sposobów ich utrwalania po poborze próbki. Porównując wyniki oznaczeń tych nietrwałych anionów w próbkach „godzinnych” i „24-godzinnych”, stwierdzić można ich niemal całkowite utlenienie po upływie doby, co szczególnie uwidoczniło się w drugiej serii pomiarowej w dniach 18 i 19 maja 2002 roku.

5. Obliczone wartości parametrów powtarzalności oraz granic oznaczalności metody są satysfakcjonujące w odniesieniu do stężeń występujących w opadach atmosferycznych.
6. Porównując stężenia oznaczanych anionów w poszczególnych punktach pomiarowych stwierdzono, że najwyższe zawartości fluorków dotyczą punktu 1, co związane jest najprawdopodobniej z bliskim sąsiedztwem zakładu płytek ceramicznych.
7. Najwyższe stężenia pozostałych jonów odnotowano w punkcie pomiarowym 2. Niemniej różnice te są nieznaczne i dwukrotny pomiar nie upoważnia do jednoznacznej oceny o wpływie czynników komunikacyjnych czy innych na zawartość nieorganicznych anionów w opadzie.
8. Istotne różnice stężeń oznaczanych anionów w porównaniu do wyników z okresu 14–15 maja, zanotowano w drugiej serii pomiarowej w dniach 18 i 19 maja 2002 roku. Wzajemne relacje stężeń dla poszczególnych jonów pozostają takie same, zaobserwowano jednak wyraźne obniżenie sumy stężeń oznaczanych jonów oraz przewodnictwa właściwego badanych prób. Różnice te wynikają najprawdopodobniej z faktu, że opad w dniu 14 maja był pierwszym po okresie kilkunastodniowej bezdeszczowej pogody.
9. Cel pracy, jakim było opracowanie metodyki jednoczesnego oznaczania 7 anionów (w tym par jonów $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ oraz $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$) w prostym układzie izokratycznym z detekcją konduktometryczną został osiągnięty. Zaproponowana metodyka może być stosowana do szybkich i precyzyjnych pomiarów zawartości niestabilnych jonów azotanowych i siarczynowych w opadach atmosferycznych, badania przemian tlenków azotu i siarki, wzajemnych relacji stężeń jonów $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ oraz $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$, a także oceny ich stabilności w układach środowiskowych.
10. Opisana metoda może być stosowana również do oznaczania nieorganicznych anionów w próbkach o bardziej złożonej matrycy, takich jak wody powierzchniowe i ścieki. Pamiętać jednak należy o możliwości pokrywania się pików chlorkowych z azotynowymi, oraz siarczanowych z siarczynowymi, w przypadku dużego nadmiaru tych pierwszych, co zazwyczaj ma miejsce w próbkach środowiskowych.

LITERATURA

- [1] Achilli M., L. Romele, W. Martinotti, G. Sommariva: *Ion Chromatographic Determination of Major Ions in Fog Samples*, J. Chromatogr., **706**, 241–247 (1995).
- [2] Bächmann K., K.H. Blaskovitz, H. Bukatsch, S. Pohl, U. Sprenger: *New Development in Ion Chromatographic Methods for Atmospheric Analysis*, J. Chromatogr., **482/2**, 307–316 (1989).
- [3] Dabek-Zlotorzynska E., J. Dlouhy: *Automatic Simultaneous Determination of Anions and Cations in Atmospheric Aerosols by Ion Chromatography*, J. Chromatogr., **640**, 217–226 (1993).
- [4] Franklin G.O.: *Development and Applications of Ion Chromatography*, Am. Lab., **17**, 65–80 (1985).
- [5] Mouli P.Ch., S.V. Mohan, S.J. Reddy: *A study of major inorganic ion composition of atmospheric aerosols at Tirupati*, J. Hazardous Materials, **B96**, 217–228 (2003).
- [6] Jackson P.E.: *Determination of inorganic ions in drinking water by ion chromatography*, Trends in Anal. Chem., **20**, 320–329 (2001).
- [7] Jambers W., V. Dekov, R. van Grieken: *Single Particle and Inorganic Characterization of Rainwater Collected above the North Sea*, Sci. Tot. Environ., **256**, 133–150 (2000).

- [8] Krämer M., M. Schüle, L. Schütz: *A Method to Determine Rainwater Solutes from pH and Conductivity Measurements*, *Atm. Environ.*, **30/19**, 3291–3300 (1996).
- [9] Morales J.A., L.S. Graterol, H. Velasquez, M.G. de Nava, B.S. de Borrego: *Determination by Ion Chromatography of Selected Organic and Inorganic Acids in Rainwater at Maracaibo, Venezuela*, *J. Chromatogr.*, **804**, 289–294 (1998).
- [10] Nguyen V.D.: *Modification of Dionex System 12 Ion Chromatograph for Sequential Determination of the Main Components in Atmospheric Precipitation*, *J. Chromatogr.*, **482**, 413–421 (1989).
- [11] Oikawa K., K. Murano, Y. Enomoto, K. Wada, T. Inomata: *Automatic Monitoring System for Acid Rain and Snow Based on Ion Chromatography*, *J. Chromatogr.*, **671**, 211–215 (1994).
- [12] Perrino C., M. Concetta, M. Scianò, I. Allegrini: *Use of Ion Chromatography for Monitoring Atmospheric Pollution in Background Networks*, *J. Chromatogr.*, **846**, 269–275 (1999).
- [13] Polkowska Ż., A. Astel, M. Grynkiewicz, T. Górecki, J. Namieśnik: *Studies on Intercorrelation Between Ions Co-occurring in Precipitation in the Gdansk-Sopot-Gdynia Tricity (Poland)*, *J. Atm. Chem.*, **41/3**, 239–264 (2002).
- [14] Sawicki E., J.D. Mulik, E. Wittgenstein: *Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants*, Ann Arbor Science Publishers, Michigan, USA, 1979.
- [15] Seymour M.D., T. Stout: *Observations on the Chemical Composition of Rain Using Short Sampling Times During a Single Event*, *Atm. Environ.*, **17/8**, 1483–1487 (1983).
- [16] Small H.: *Ion Chromatography*, Plenum Press, New York 1989.
- [17] Tanaka S.K., K. Ohta, P.R. Haddad, J.S. Fritz, A. Miyanaga, W. Hu, K. Hasebe: *Simultaneous Ion-Exclusion/Cation-Exchange Chromatography of Anions and Cations in Acid Rain Waters on a Weakly Acidic Cation-Exchange Resin by Elution with Sulfosalicylic Acid*, *J. Chromatogr.*, **884**, 167–174 (2000).
- [18] Tanaka S., K. Yamanaka, S. Sato, Y. Hashimoto: *Determination of Sulfite in Rain Water by Ion Chromatography*, *Bunseki Kagaku*, **35**, 465–470 (1986).
- [19] Walna B., Ż. Polkowska, S. Malek, K. Medrzycka, J. Namieśnik, J. Siepak: *Tendencies of Change in the Chemistry of Precipitation at Three Monitoring Stations 1996–1999*, *Pol. J. Environ. Stud.*, **12/4**, 467–472 (2003).
- [20] Walna B., J. Siepak: *Research on the Variability of Physico-Chemical Parameters Characterizing Acid Precipitation at the Jeziory Ecological Station in the Wielkopolski National Park (Poland)*, *Sci. Total. Environ.*, **239/1–3**, 173–187 (1999).
- [21] Williams W.J.: *Oznaczanie anionów*, PWN, Warszawa 1985.
- [22] Woods C., A.P. Rowland: *Applications of anion chromatography in terrestrial environmental research*, *J. Chromatogr.*, **789**, 287–299 (1997).

Wpłynęło: 5 marca 2003, zaakceptowano do druku: 2 lutego 2004.