

ÚPRAVA VZORKU PRO STANOVENÍ ANIONTŮ V DŮLNÍ VODĚ S VYSOKÝM OBSAHEM ŽELEZA

PAVEL KURÁŇ^{a,b,c}, JIŘÍ ČMELÍK^{a,b}, VĚRA PILAŘOVÁ^c, MICHAELA KREJČOVÁ^{a,b}
a PAVEL JANOŠ^c

^a Technická univerzita v Liberci, Studentská 1402/2, 461 17 Liberec, ^b Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Revoluční 84, 400 01 Ústí nad Labem, ^c Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Fakulta životního prostředí, Králova Výchina 3132/7, 400 96 Ústí nad Labem
pavel.kuran@vuanch.cz

Došlo 9.3.12, přijato 29.3.12.

Klíčová slova: důlní voda, HPLC-DAD, úprava matrice

Úvod

Pro stanovení běžných anorganických aniontů jako jsou chloridy, fluoridy, dusičnany, dusitany a sírany v povrchových a pitných vodách mohou být použity tradiční analytické metody jako např. potenciometrická titrace¹, potenciometrie², spektrofotometrie^{3–6} či turbidimetrie⁷. Stejně tak mohou být použity moderní instrumentální metody jako je např. kapalinová chromatografie⁸. Pokud se však jedná o simultánní stanovení zmíněných aniontů, hrají různé varianty kapalinové chromatografie, zejména iontová chromatografie^{9,10}, dominantní roli. Obtíže mohou nastat u vzorků s komplexní maticí, jako jsou důlní vody. Vysoký obsah železa v některých důlních vodách ovlivňuje nejen stanovení aniontů pomocí iontové chromatografie, ale projeví se také u některých normovaných metod klasické chemické analýzy, které jsou použitelné pro pitné a odpadní vody. Vysoký obsah železa například zcela znemožňuje spektrofotometrické stanovení dusičnanů s kyselinou sulfosalicylovou podle ČSN ISO 7890-3, stejně tak jako argentometrické stanovení chloridů s chromanovým indikátorem podle ČSN ISO 9297. U kapalinové chromatografie hrozí zhoršení separační účinnosti nebo dokonce ucpaní kolony. K eliminaci těchto nepříznivých vlivů matrice se jeví jako vhodné provést předúpravu vzorku vedoucí ke snížení koncentrace matričních prvků na přijatelnou úroveň.

Lokalita Kaňk u Kutné Hory je bývalá důlní oblast bohatá na rudy zinku a arsenu, kde již došlo k ukončení aktivní těžby. Důlní voda z této lokality je kyselá voda s vysokým obsahem železa a síranů, která je kontinuálně zpracovávána na čističce odpadních vod, což vyžaduje trvalou analytickou kontrolu. Vysoký obsah železa ve vodě (cca 3 g l⁻¹) velmi znesnadňuje přímé stanovení anorga-

nických aniontů (F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, NO₂⁻) jak klasickými chemickými metodami, tak metodami kapalinové chromatografie. Cílem práce bylo prozkoumat vliv matrice důlní vody z lokality Kaňk na stanovení jednotlivých aniontů jak klasickými metodami titračními a spektrofotometrickými, tak metodou kapalinové chromatografie s nepřímou fotometrickou detekcí s využitím detektoru s diodovým polem (HPLC-DAD) a metodou iontové chromatografie (IC) s konduktometrickou detekcí, a případně najít vhodný způsob odstranění matričních vlivů.

Experimentální část

Pro stanovení aniontů pomocí HPLC-DAD a IC byly jednotlivé standardní roztoky aniontů připraveny rozpuštěním draselných solí chloridu, dusitanu, dusičnanu a síranu a rozpuštěním sodné soli v případě fluoridu (všechny chemikálie čistoty p.a., Lach-Ner, Neratovice). Kalibrační roztoky byly připraveny s použitím deionizované vody (systém Demi Ultra20 – Goro, Praha). Zásobní roztoky byly o koncentraci 1000 mg l⁻¹, na konečnou koncentraci byly ředěny destilovanou vodou (v případě IC), resp. mobilní fází (v případě HPLC-DAD). Pro přípravu mobilní fáze pro HPLC-DAD byl použit hydrogenftalan draselný (Sigma-Aldrich). Mobilní fáze pro IC byla připravena z koncentrátu AS22 (Dionex, Sunnyvale, CA, USA) ředěním deionizovanou vodou. Pro metody základní chemické analýzy byly použity běžné chemikálie čistoty p.a.

Analýza HPLC-DAD byla provedena na systému LaChrom s gradientovou pumpou v isokratickém módu (Merck-Hitachi). Iontová chromatografie byla provedena na systému ICS-1000 (Dionex). Z metod základní chemické analýzy byly použity: argentometrická titrace pro stanovení chloridů (ČSN ISO 9297), potenciometrická titrace s fluoridovou elektrodou pro stanovení fluoridů (ČSN ISO 10359-1), spektrofotometrická metoda s kyselinou sulfosalicylovou pro stanovení dusičnanů (ČSN ISO 7890-3), spektrofotometrická metoda po reakci s 4-aminobenzen-sulfonamidem pro stanovení dusitanů (ČSN EN 26777). Bližší specifikace použité instrumentace je uvedena v tabulce I.

Příprava vzorku

Reálné vzorky důlní vody byly odebírány do plastových nádob a uchovávány v temnu při pokojové teplotě. Vzorky byly následně upraveny níže popsanými způsoby odstranění iontů železa.

Odstranění iontů železa sorpcí na Chelex 100

Pro odstranění iontů železa iontovou výměnou byla použita kolonka naplněná iontoměničem Chelex 100 (Sigma, USA). Na iontoměničích dojde k zachycení iontů železa, přičemž sledované anionty prochází kolonkou bez zachytu. Pro zachyt železa z reálného vzorku důlní vody byla použita kolonka o průměru 1,2 cm a délce 18 cm, která byla naplněna 20 cm³ iontoměniče. Na kolonku bylo

Tabulka I

Specifikace použité instrumentace

HPLC-DAD

Systém HPLC:	LaChrom (Merck – Hitachi), L-7100 gradientová pumpa, interface D 7000, Degasys DG-1310 (v isokratickém módu)
Detektor:	diode array L – 7450A (Merck – Hitachi)
Detekce:	nepřímá UV (260 nm)
Kolona:	HEMA-S 1000 QL 10 mm, 4 × 40 mm (Tessek Praha), termostatovaná na 20 °C
Mobilní fáze:	1 mM KH ₂ F ₄ : 10 mM NaClO ₄ (85:15, v/v)
Průtok:	0,3 ml min ⁻¹
Nástřik vzorku:	20 µl, manuálně
Čas analýzy:	25 min

Iontově výměnná chromatografie (IC)

Systém IC:	Dionex ICS-1000 (DIONEX)
Předkolona:	IonPac® AG22 Guard, 4 × 50 mm (DIONEX)
Kolona:	IonPac® AS22, 4 × 250 mm (DIONEX) termostatovaná na 30 °C
Mobilní fáze:	4,5 mM Na ₂ CO ₃ / 1,4 mM NaHCO ₃
Průtok:	1,2 ml min ⁻¹
Detektor:	DS 6 vyhřívaná vodivostní cela
Teplota detektoru:	35 °C
Nástřik vzorku:	50 µl
Čas analýzy:	15 min

Základní chemické metody*Argentometrická titrace*

Digitální bireta Solarus (Eberstadt, Germany)

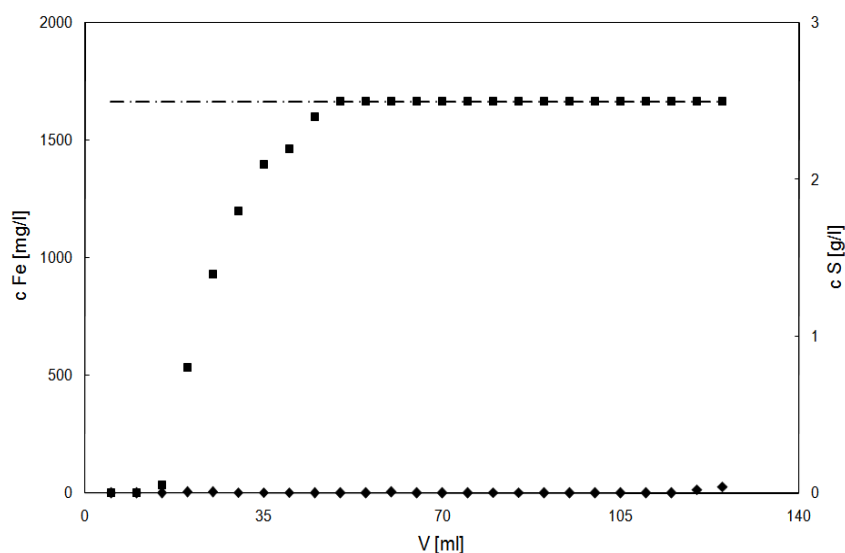
pH metr: INO LAB (Weilheim, Germany)

Potenciometrie

ION 85 – ION ANALYZER s fluoridovou elektrodou Monokrystal (Trutnov, ČR)

Spektrofotometrie

Spektrometr UV-VIS UNICAM 8625



Obr. 1. Optimalizace elučního pracovního okna pro odběr eluátu k analýze aniontů s koncentrací zbytkového železa pod 10 mg l⁻¹ a stabilizovanou koncentrací síranů na koloně o délce 180 mm s vnitřním průměrem 12 mm naplněné 20 cm³ iontoměnič Chelex 100 (Sigma, USA), průtok vzorku 20 ml min⁻¹

nadávkováno 100 ml reálného vzorku žlutohnědé důlní vody. Eluát vycházející z kolonky byl bezbarvý. Eluát byl jímán po 5 ml frakcích. V jednotlivých frakcích byla poté stanovena síra a železo metodou ICP-AES. Výsledkem této předúpravy vzorku je eluát, ve kterém je koncentrace železa snížena z 2 g l^{-1} na 5 mg l^{-1} . Současně byly také určeny frakce, ve kterých je již koncentrace aniontů stálá a obsah železa nižší než 5 mg l^{-1} , po určitém počtu frakcí se již ve frakcích opět objevila zvyšující se koncentrace železa v důsledku nasycení iontoměniče. Z těchto údajů bylo určeno pracovní okno dané objemem eluátu 45 až 115 ml (viz obr. 1). Pro další analýzy bylo tedy použito 70 ml eluátu.

Odstranění iontů železa zalkalizováním

Tento způsob úpravy vzorku je založen na vysrážení iontů železa v alkalickém prostředí. Zalkalizování vzorku bylo prováděno koncentrovaným (ca 10M) NaOH, aby nedocházelo k přílišnému ředění vzorku, za intenzivního míchání. Nejprve bylo 500 ml vzorku zalkalizováno 5 ml 10M NaOH, čímž došlo k úplnému vysrážení železa ve formě hydroxidu železitého. Poté se roztok nechal 12 hodin stát, čímž došlo k usazení sraženiny, pro stanovení aniontů byl poté použit roztok nad sraženinou. Konečné pH tohoto roztoku bylo 12.

Výsledky a diskuse

Analýza reálného vzorku důlní vody z lokality Kaňk ukázala, že voda z této oblasti obsahuje velmi vysoké koncentrace železa (cca $3,5 \text{ g l}^{-1}$) a síranů (cca 2 g l^{-1}) – viz tabulka II. Takto vysoká koncentrace železa se projevuje žlutohnědou barvou důlní vody, která znemožňuje použití fotometrických metod pro stanovení aniontů. Dochází také k vylučování žlutohnědého povlaku na stěnách odběrných nádob. RTG analýza prokázala, že sraženina má amorfni charakter a obsahuje zejména železo (50 %) a síru (10 %). Experimenty na modelových vzorcích s různým obsahem sledovaných aniontů ukázaly, že přítomnost síranů v koncentraci 2 g l^{-1} významně neovlivňuje stanovení aniontů u žádné z použitých metod stanovení. Jako problematický se projevil obsah železa ve vzorku, jehož přítomnost znemožňuje použití vybraných metod pro stanovení sledovaných aniontů ve vzorku přímo bez předúpravy. U stanovení chloridů argentometricky dochází ke vzniku žlutooranžové sraženiny, která znemožňuje vizuální určení bodu ekvivalence. Při stanovení dusičnanů spektrofotometricky ovlivňuje stanovení žlutohnědé zbarvení vzorku, jelikož fotometrovaná sloučenina vzniklá reakcí dusičnanů s kyselinou sulfosalicylovou je také žlutá. Při stanovení chromatografickými metodami dochází k ucpávání kolon. Byly vyvinuty a ověřeny dvě různé metody úpravy vzorku, které umožňují snížení obsahu rušivých iontů železa až na koncentraci, při které již k tomuto nedochází. První metoda je založena na iontové výměně, kdy dochází k zachycení železa na iontoměniči. Eluát, který se takto získá, je zbaven železa a je bezbarvý. Při použití kolonky

s měničím iontů Chelex 100 bylo třeba nejprve zjistit tzv. pracovní okno, kdy je koncentrace železa v eluátu již dostatečně nízká a koncentrace aniontů je stabilizována. Vzhledem k vysokému obsahu železa dochází velmi brzy k nasycení iontoměniče. Pro stanovení aniontů chromatografickými metodami je pracovní okno dostatečné, pro stanovení tradičními metodami s ohledem na velkou spotřebu vzorku je však získaný objem eluátu nedostatečný a je třeba provést úpravu několikrát, aby bylo získáno dostatečné množství upraveného vzorku. Druhá metoda je založena na vysrážení železa v alkalickém prostředí koncentrovaným roztokem hydroxidu sodného. Po usazení sraženiny je k analýze použit čirý a bezbarvý roztok nad sraženinou. Touto metodou úpravy vzorku lze připravit najednou větší množství vzorku. Roztok je nutné během přidávání hydroxidu intenzivně míchat, aby nedošlo ke strhávání stanovovaných aniontů z roztoku nad sraženinou. Obsah železa u obou metod úpravy vzorku klesl až na hodnotu pod 5 mg l^{-1} . Tímto snížením došlo k odstranění rušivých vlivů, což bylo ověřeno provedením stanovení sledovaných aniontů zvolenými metodami. Bylo také provedeno ověření metod úpravy, kdy bylo upraveno nezávisle na sobě deset podílů původního vzorku s definovaným přídatkem stanovovaných aniontů. V každém takto upra-

Tabulka II

Analýza reálného vzorku důlní vody z lokality Kaňk

Parametr	Jednotka	Hodnota
pH	–	3,39
vodivost	mS cm	9,68
NL	mg l ⁻¹	141
RL	g l ⁻¹	16,5
Cd	mg l ⁻¹	0,4
Zn	mg l ⁻¹	472
As	mg l ⁻¹	64,3
Be	mg l ⁻¹	< 0,03
Al	mg l ⁻¹	19,4
Cu	mg l ⁻¹	0,6
Ni	mg l ⁻¹	0,4
Na	mg l ⁻¹	153
K	mg l ⁻¹	22,8
Ca	mg l ⁻¹	454
Mg	mg l ⁻¹	338
P	mg l ⁻¹	< 0,5
Cr	mg l ⁻¹	< 0,1
Mn	mg l ⁻¹	84,2
Fe	g l ⁻¹	3,58
SiO ₂	mg l ⁻¹	58,8
N-NO ₂ ⁻	mg l ⁻¹	0,03
SO ₄ ²⁻	mg l ⁻¹	2120
F ⁻	mg l ⁻¹	0,535
ZNK _{8,3}	mmol l ⁻¹	128,5

^a NL – nerozpuštěné látky, ^b RL – rozpuštěné látky, ^c ZNK_{8,3} – zásadová neutralizační kapacita

Tabulka III
Ověření způsobů úpravy vzorků různými analytickými metodami

Parametr ^a	Úprava vzorku iontovou výměnnou														
	IC (koncentrace 20 mg l ⁻¹)					TT (koncentrace 10 mg l ⁻¹)					HPLC-DAD (koncentrace 120 mg l ⁻¹)				
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻
1	20,2	24,8	5,9	20,6	31,5	10,0	9,6	10,3	NA	10,1	114	80	195	143	98
2	21,0	24,8	6,4	20,6	29,6	10,1	10,5	10,2	NA	10,2	132	96	186	147	182
3	20,6	24,9	5,7	20,4	30,1	10,2	9,3	10,5	NA	10,0	126	93	178	118	120
4	23,1	23,8	6,6	20,4	29,1	9,5	9,3	10,6	NA	10,1	121	110	240	138	208
5	22,5	22,5	6,7	20,3	28,8	9,8	10,8	10,8	NA	10,2	127	104	277	158	176
6	22,7	23,9	6,4	20,6	30,3	10,5	10,8	10,1	NA	10,3	79	87	187	107	129
7	23,9	25,0	6,9	20,4	29,3	10,7	9,8	9,8	NA	10,1	114	94	213	131	124
8	22,9	26,8	6,7	20,2	29,0	9,5	9,8	9,9	NA	10,0	122	99	246	120	112
9	22,0	22,8	7,7	20,1	31,0	9,7	10,6	10,8	NA	10,0	115	103	194	165	97
10	23,3	22,4	6,1	20,5	28,6	9,3	10,6	9,5	NA	10,4	130	102	216	138	92
∅	22,2	24,2	6,5	20,4	29,7	9,9	10,1	10,3	–	10,1	118	97	213	136	134
STD	1,2	1,4	0,6	0,2	1,0	0,5	0,6	0,4	–	0,1	15	9	32	18	40
RSD	5,5	5,7	8,7	0,9	3,3	4,6	6,0	4,2	–	1,3	13	9	15	13	30
MD	3,7	4,1	1,7	0,6	2,9	1,4	1,8	1,3	–	0,4	46	26	96	54	121
MS	12,3	13,7	5,7	1,9	9,8	4,5	6,1	4,4	–	1,3	153	88	320	180	404
U	12,5	12,9	19,8	2,1	7,4	10,4	13,6	9,6	–	3,0	29	21	34	30	68
R	111	121	32,5	102	149	99	101	103	–	101	98	81	178	113	112

Parametr ^a	Úprava vzorků alkalizací														
	IC (koncentrace 20 mg l ⁻¹)					TT (koncentrace 10 mg l ⁻¹)					HPLC-DAD (koncentrace 120 mg l ⁻¹)				
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻
1	18,8	13,9	18,6	19,2	19,5	10,1	9,8	9,8	NA	9,9	11	35	12	ND	ND
2	20,3	11,6	19,5	19,9	19,0	10,2	9,7	9,9	NA	9,9	10	34	12	ND	ND
3	19,5	12,3	19,4	19,6	20,1	10,0	9,9	9,6	NA	10,0	12	20	6	ND	ND
4	22,0	11,6	19,4	19,7	20,3	10,1	10,5	10,5	NA	10,0	8	15	7	ND	ND
5	20,7	13,6	19,6	19,6	20,1	10,5	10,8	10,1	NA	9,7	15	18	7	ND	ND
6	20,9	11,3	19,5	19,7	19,7	10,2	10,1	9,2	NA	9,5	11	17	8	ND	ND
7	20,6	12,2	19,6	19,8	19,8	10,4	10,0	9,8	NA	9,9	15	16	9	ND	ND
8	21,4	12,0	19,6	19,9	20,4	9,9	9,9	9,6	NA	9,7	15	15	6	ND	ND
9	20,4	11,5	19,6	20,1	19,8	9,9	9,8	9,3	NA	10,0	11	19	6	ND	ND
10	20,7	11,8	19,9	19,9	19,7	10,3	10,5	9,2	NA	10,0	8	14	7	ND	ND
∅	20,5	12,2	19,5	19,7	19,8	10,2	10,1	9,7	NA	9,8	12	20	8	–	–
STD	1,2	0,9	0,3	0,3	0,4	0,2	0,4	0,4	NA	0,2	3	8	2	–	–
RSD	5,5	7,4	1,7	1,3	2,1	1,9	3,5	4,1	NA	1,7	24	39	27	–	–
LD	3,7	2,7	1,0	0,8	1,2	0,6	1,2	1,2	NA	0,6	8	23	6	–	–
LQ	12,3	9,0	3,4	2,5	4,1	2,0	4,0	4,0	NA	2,0	28,0	78,2	21,6	–	–
U	12,5	16,7	4,0	2,9	4,7	4,3	7,9	9,2	NA	3,8	55	88	61	–	–
R	102,2	61	97,5	98,5	99	102	101	97	NA	98	10	17	7	–	–

^a ∅ – průměr / mg l⁻¹, STD – směrodatná odchylka / mg l⁻¹, RSD – relativní směrodatná odchylka / %, MD – mez detekce / mg l⁻¹, MS – mez stanovitelnosti / mg l⁻¹, U – nejistota stanovení / %, NA – neanalyzováno, ND – pod mezí stanovitelnosti, R – výtěžnost

veném vzorku byla stanovena koncentrace aniontů metodami klasické chemické analýzy, iontovou chromatografií a HPLC-DAD. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce III.

Analýza původního vzorku důlní vody bez jakékoli úpravy je neproveditelná. Výsledky získané analýzou po úpravě vzorku iontovou výměnou, ale i po úpravě alkalizací, ukazují na možnost rutinního stanovení aniontů klasickými chemickými metodami i metodami iontové chromatografie. Metody klasické chemické analýzy se jeví jako nejvhodnější pro stanovení uvedených aniontů vzhledem k výtěžnosti, která se pohybuje v rozmezí 97–103 % bez ohledu na použitý způsob úpravy vzorků. Použití alkalizace vzorku se jeví jako vhodnější pro analýzy prováděné IC; zde se s výjimkou chloridů pohybuje výtěžnost v rozmezí 97,5–102,5 %, kdežto v případě úpravy vzorku iontovou výměnou se výtěžnost pohybuje v rozmezí 32,5 až 148,5 %. Dochází zde k významné pozitivní interferenci při stanovení dusičnanů a naopak k negativní interferenci u stanovení dusitanů. Vzhledem k nutnosti ředění vzorku při použití HPLC-DAD se tato metoda jeví jako nevhodná zejména z hlediska vysokých hodnot meze detekce při úpravě vzorku iontovou výměnou nebo nízkými hodnotami výtěžnosti v případě alkalizace vzorku.

Závěr

Anionty ve vzorcích důlní vody z lokality Kaňk s vysokým obsahem železa a síranů není možno přímo stanovovat ani tradičními metodami ani moderními metodami kapalinové chromatografie. Z tohoto důvodu byly vyvinuty a ověřeny dvě metody úpravy vzorků vody s vysokým obsahem železa a síranů. Obě použité metody úpravy vzorků – iontová výměna a srážení železa po alkalizaci vzorku – umožňují stanovení anorganických aniontů v důlní vodě. Na modelových vzorcích bylo ověřeno, že tradičními analytickými metodami je možno stanovit sledované anionty (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , NO_2^-) s výtěžností 97 až 103 % při použití obou metod úpravy vzorků. Jako výhodnější se jeví metoda využívající alkalizaci vzorku, jelikož je méně časově náročná a je zde nižší spotřeba chemikálií než v případě metody využívající iontovou výměnu. Pro vlastní analýzu upravených vzorků se jeví jako nejvhodnější tradiční analytické metody vzhledem k nízké mezi stanovitelnosti pro všechny sledované anionty. Vzhledem ke koncentracím v reálné důlní vodě je možno také použít iontovou chromatografií, která na rozdíl od tradičních analytických metod umožňuje simultánní stanovení aniontů. Stanovení metodou HPLC-DAD je proveditelné, ale vzhledem k vysokým mezím stanovitelnosti a nízkým hodnotám výtěžnosti pro všechny sledované anionty není tato metoda vhodná pro analýzu reálných vzorků.

Autoři děkují za finanční podporu programu Výzkumné centrum Pokročilé sanační technologie a procesy AR-TEC (1M0554) Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

LITERATURA

1. Selig W.: *Microchem. J.* 20, 388 (1975).
2. Ali-Mohamed A. Y., Jamali S. G. A.: *Water Res.* 23, 659 (1989).
3. Kawakami T., Igarashi S.: *Anal. Chim. Acta* 333, 175 (1996).
4. Zhang J. Z., Fischer Ch. J.: *Mar. Chem.* 99, 220 (2006).
5. Monteiro M. I. C., Ferreira F. N., de Oliveira N. M., Ávila A. K.: *Anal. Chim. Acta* 477, 125 (2003).
6. Bajic S. J., Jaselskis B.: *Talanta* 32, 115 (1985).
7. Santelli R. E., Lopes P. R. S., Santelli R. C. L., Wagne A. De L. R.: *Anal. Chim. Acta* 300, 149 (1995).
8. Upadhyaya G., Jackson J., Clancy T. M., Hyun S. P., Brown J., Hayes K. F., Raskin L.: *Water Res.* 44, 4958 (2010).
9. Tanaka K., Ohta K., Haddad P. R., Fritz J. S., Miyanaga A., Hu W., Hasebe K.: *J. Chromatogr., A* 884, 167 (2000).
10. Stefanović Š. C., Bolonča T., Čurković L.: *J. Chromatogr., A* 918, 325 (2001).

P. Kuráň^{a,b,c}, J. Čmelík^{a,b}, V. Pilařová^c, M. Krejčová^{a,b}, and P. Janoš^b (^a*Technical University, Liberec*, ^b*Institute of Inorganic Chemistry, Ústí nad Labem*, ^c*University of J. E. Purkyně, Ústí nad Labem*): **Sample Pretreatment in Determination of Anions in Mine Waters with High Iron Contents**

Reliable analysis of anions in mine waters with high iron and sulfate contents is important for their characterization. However, both traditional and LC methods failed in direct anion analysis. The article describes two sample pretreatments – alkalization and cation exchange. The pretreated water samples were analyzed by potentiometric titration, spectrophotometry, ion chromatography with conductivity detector in suppressed regime and HPLC with diode array detector using indirect UV detection at 260 nm. Both the sample pretreatments enable determination of some anions, the former procedure being more suitable for the purpose. Potentiometric titration and spectrophotometry seem to be the most suitable due to low detection limits for all the selected anions ranging from 0.4 to 1.8 mg l⁻¹. The application of ion chromatography and liquid chromatography with diode array detector for the purpose is also possible. However, due to very high detection limits of samples pretreated by cation exchange (26–121 mg l⁻¹) and low recoveries of samples pretreated by alkalization (<17 %) for all the selected anions, HPLC-DAD is not suitable for analysis of real samples. Validation and analytical characteristics of the methods are given and discussed.