

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

## **Wpływ procedury przygotowania próbki ścieków koksowniczych na chromatograficzne oznaczenie wybranych Wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA)**

***The influence of sample preparation procedures coking wastewater for chromatographic determination of selected PAHs***

Karolina Swaczyna, Ewa Niewiara

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

---

**ABSTRAKT:** W niniejszej pracy przedstawiono wpływ procedur przygotowania próbki ścieków koksowniczych na oznaczenie WWA metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Przedstawiono procedury ekstrakcyjne próbki ścieków koksowniczych dwiema technikami z zastosowaniem różnych rozpuszczalników. Przygotowanie materiału do oznaczenia metodą HPLC, obejmowało także dobór odpowiednich kolumnienek oraz oczyszczanie wszystkich próbek za pomocą ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Analizowano wpływ rozcieńczenia, mieszanin rozpuszczalnikowych, a także rozdział WWA między fazę wodną a organiczną. Badania realizowano dla 18 próbek ekstrakcyjnych, dokonując chromatograficznego oznaczenia wybranych WWA tj. naftalenu, fenantrenu, benzo(a)pirenu, acenaftenu, indeno(1,2,3)pyrenu, , antracenu, chryseny, fluorenu, fluorantenu, pyrenu. Dodatkowo zbadano wpływ matrycy próbki na oznaczenie trzech wybranych WWA. Stwierdzono, że dobór metody przygotowawczej ma kluczowe znaczenie w oznaczaniu WWA i zależny jest od rodzaju zastosowanych rozpuszczalników. Bardziej efektywną techniką do izolowania WWA okazała się być ekstrakcja poprzez wytrząsanie. Rozpuszczalnik, który umożliwił relatywne wyekstrahowanie dużej liczby związków to 2-propanol oraz cykloheksan : dichlorometan (5:1). Żadna z użytych procedur ekstrakcyjnych nie pozwoliła na wyizolowanie wszystkich analitów. Związek, który wykazywał wysoką efektywność ekstrakcji to naftalen. Rozcieńczenie próbki również wpływa korzystnie na wynik analizy. Dodatkowo badanie wykazało, że matryca wykazuje silnie tłumiący efekt na oznaczenie wybranych WWA.

**ABSTRACT:** The thesis presents the impact of coke wastewater treatment procedures on the PAH determination by high-performance liquid chromatography. Coke-wastewater sample extraction procedures were prepared by two techniques using different solvents. The preparation of the material for HPLC determinations also included the selection of appropriate columns and the purification of all samples by solid phase extraction (SPE). The effect of dilution, solvent mixtures and separation of PAH between water and organic phase was analyzed. The research were carried out for 18 different extraction samples by chromatographic determination of selected PAHs. i.e. naphthalene, phenanthrene, benzo (a) pyrene, acenaphthene, indene (1,2,3) pyrene, anthracene, chrysen, fluorene, fluoranthene, pyren. In addition, the effect of the sample matrix on the determination of three selected PAHs was checked. The study demonstrates that the selection of an appropriate preparatory method has an important role in the determination of PAHs and depends on the type of solvents used. The most effective extraction technique is by using shaker. The solvent that allowed to extract a large number of compounds are 2-propanol and cyclohexane: dichloromethane (5:1). None of the extraction procedures used allowed to isolate all PAHs. The compound that showed high extraction efficiency is naphthalene. Dilution of the sample also has a positive effect on the result of the analysis. The matrix shows a strong suppressive effect on the determination of selected PAHs.

---

**Słowa kluczowe:** WWA, ścieki koksownicze, wysokosprawna chromatografia cieczowa.

## 1. Wstęp

W ostatnim czasie coraz większe znaczenie dla środowiska zajmuje problem trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO), z uwagi na ich toksyczność oraz wysoką stabilność. Do tych związków należą m.in. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)- ogromna grupa pierścieniowych substancji, obecna w całej biosferze. Wraz ze ściekami komunalnymi czy przemysłowymi oraz ze względu na podatność na różne przemiany fizyczne i procesy, przedostają się do gleb, powietrza oraz wód. Uwalniane są wciąż jako uboczne produkty procesów przemysłowych tj. zakładów odgazowania węgla, rafineryjnych, gazowni oraz koksowni.

Występowanie WWA w ściekach koksowniczych potwierdzają dane literaturowe oraz własne badania. Najbardziej narażone na obecność tych związków są ścieki powstające podczas przeróbki paliw tj. koksownicze czy petrochemiczne. Dodatkowo potwierdzono obecność WWA w ściekach bytowych i komunalnych, z tego względu udział ścieków przemysłowych wpływa na zawartość WWA w ściekach dopływających do oczyszczalni. W obowiązujących przepisach prawnych obejmujących ścieki przemysłowe i bytowe nie podano dopuszczalnych stężeń WWA. Mimo tego z uwagi na potwierdzone właściwości rakotwórcze i mutagenne, zalicza się te związki do szczególnie szkodliwych dla środowiska, które powinny być eliminowane. Z powodu na ich szkodliwość, Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US-EPA) z ponad 200 tych związków w latach 70 XX wieku, wskazała listę 16 niezbędnych do monitorowania poziomu stężenia w środowisku [1-3,7].

Ścieki koksownicze należą do materiału, który jest bardzo złożony oraz zmienny w swoim składzie, zależny od warunków technologicznych produkcji koksu, rodzaju stosowanego węgla, metod odzysku produktów ubocznych czy temperatury procesu. Z powyższych względów znikomy, opublikowany zbiór danych jest trudny do porównania.

Źródła literaturowe zawierają szereg metod przygotowania osadów ściekowych do analizy, natomiast niewiele jest prac opisujących procedury przygotowawcze do oznaczania WWA w cieczach nadosadowych ścieków koksowniczych. Dodatkowo brak jednolitej metody oznaczania, jednak za referencyjną uważa się wysokosprawną chromatografię cieczową. Zadaniem pracy jest więc badanie WWA w surowcu pochodzącego z koksowni, pod kątem zróżnicowania procedur przygotowania próbek. Celem eksperymentu jest zestawienie występowania tych analitów oraz wyróżnienie dogodnej procedury przygotowania próbek.

## 2. Ścieki koksownicze - wytwarzanie, skład i oczyszczanie

Koksowanie węgla jest procesem, który generuje szereg odpadów- ścieków mające szereg substancji niebezpiecznych, a w szczególności wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Koksowanie to inaczej odgazowanie węgla oparte na wysokotemperaturowej pirolizie (do 1000 °C), tak więc zachodzący bez dostępu tlenu. Stałe produkty takiej jak karbonizat i koks wykazują wysoką wytrzymałość oraz reaktywność chemiczną. Zawartość produktów stanowi 65% koks, a 20% gaz koksowniczy o procentowym składzie: 50% wodór, 34% metan, tlenek i dwutlenek węgla, azot oraz olefiny. Wśród produktów odpadowych wyróżnia się też smołę i wodę pogazową. Podczas jego wytwarzania powstają zanieczyszczenia:

organiczne:

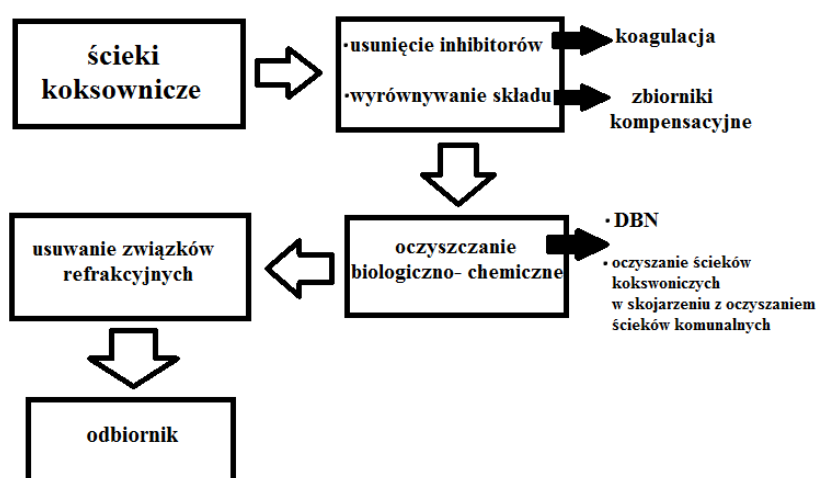
- **Wielopierścieniowe Węglowodory Aromatyczne (WWA),**
- Substancje smoliste i oleje,
- Zawiesiny,

substancje nieorganiczne:

- Amoniak w formie związanej oraz wolnej,
- Lotne i nielotne związki fenolowe,

- Tiosiarczany,
- Siarkowodór,
- Substancje toksyczne: cyjanki i rodanki,
- Metale ciężkie [4].

Z uwagi na toksyczny skład wód koksowniczych stosuje się oczyszczalnie przyzakładowe, pozwalające usunąć zanieczyszczenia do poziomu akceptowalnego przez Ministerstwo Ochrony Środowiska. Oczyszczalnie te wykorzystują tzw. kaskadę procesów opartą na wieloetapowej procedurze oczyszczania: wyrównywania składu, usuwania inhibitorów, oczyszczania biologiczno-chemicznego oraz usuwania związków nierozkładalnych (refrakcyjnych). Do metod biologiczno-chemicznych należy: DBN (denitryfikacja, biodegradacja, nitryfikacja) lub też oczyszczanie biologiczne w połączeniu z usuwaniem zanieczyszczeń w ściekach komunalnych. Na schemacie 1 przedstawiono skrócony opis wielostopniowego oczyszczania ścieków koksowniczych [4, 5].



Rysunek 1. Schemat oczyszczania ścieków koksowniczych [4].

### 3. Metodyka

Analiza WWA obejmowała wstępne przygotowanie próbek oraz jakościowe oznaczenie metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Dodatkowo zbadano wpływ matrycy próbki na oznaczanie trzech wybranych WWA.

#### 3.1. Przygotowanie próbek do badań

Przygotowanie próbek do badań jest kluczowym elementem w analizie WWA za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

Pierwszym etapem przygotowania próbek była ekstrakcja WWA ze ścieków koksowniczych. Porównano dwie techniki ekstrakcyjne (ekstrakcja z użyciem wytrząsarki laboratoryjnej i sonifikacja), stosując różne rodzaje rozpuszczalników. Do badania każdorazowo pobierano 20 ml ścieków koksowniczych oraz wykonywano po dwie próby laboratoryjne.

Drugi etap przygotowania próbek do badań obejmował oczyszczanie ekstraktów za pomocą ekstrakcji do fazy stałej (SPE). W zależności od użytych rozpuszczalników, oczyszczanie prowadzono na kolumnkach wypełnionych żelem krzemionkowym lub żelem modyfikowanym grupami oktadecylowymi. Otrzymany ekstrakt zatężano acetonitrylem do objętości 1 ml.

### 3.1.1 Procedura ekstrakcji

W przypadku techniki ekstrakcyjnej z zastosowaniem wytrząsarki laboratoryjnej wykonano następujące ekstrakcje:

- Mieszaniną metanolu : cykloheksanu : dichlorometanu (20:5:1),
- Mieszaniną cykloheksanu : dichlorometanu (5:1),
- 2-propanolem,
- Metanolem – ścieki rozcieńczone,
- Podwójną ekstrakcję - mieszaniną metanolu : cykloheksanu : dichlorometanu (20:5:1), następnie cykloheksanem i dichlorometanem.

Natomiast w ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami zastosowano te same rozpuszczalniki za wyjątkiem 2-propanolu i podwójnej ekstrakcji.

W przypadku ekstrakcji metanolem, ścieki rozcieńczono 10- krotnie. Do ekstrakcji 2-propanolem na 20 ml ścieków koksowniczych zastosowano 3.5 ml 2-propanolu.

### 3.1.2 Sposób oczyszczania próbek za pomocą ekstrakcji do fazy stałej (SPE)

Kolumnienki SPE **Silica Gel** stosowano do oczyszczania próbek, po ekstrakcji rozpuszczalnikiem:

- Metanol : cykloheksan : dichlorometan (20:5:1),
- Cykloheksan : dichlorometan (5:1)
- Metanol : cykloheksan : dichlorometan (20:5:1), a następnie cykloheksan i dichlorometan.

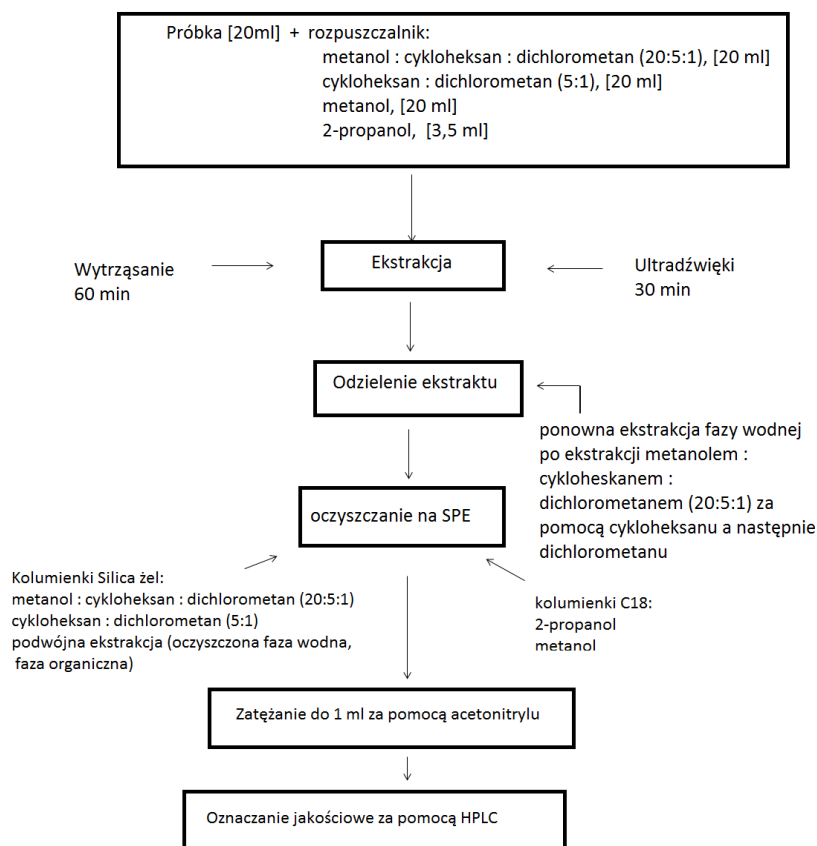
Kondycjonowanie prowadzono mieszaniną cykloheksanu : dichlorometanu (5:1) trzy razy po 3 ml. Dla porównania prowadzono również oczyszczanie fazy wodnej po podwójnej ekstrakcji. Kolumnienki **Oktadecyl C18** stosowano do oczyszczania próbek po ekstrakcji rozpuszczalnikiem:

- 2- propanol - kondycjonowanie prowadzono po 6 ml metanolem oraz wodą destylowaną. Do elucji analitu zastosowano heksan trzy razy po 1 ml.
- Metanol (ścieki rozcieńczone)- do kondycjonowania zastosowano: 5 ml dichlorometanu, 5 ml metanolu, 5 ml wody destylowanej. Etap elucji analitu prowadzono przy użyciu dichlorometanu 7 ml (w porcjach 3 - 2 - 2 ml).

### 3.2. Jakościowa analiza próbek metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC)

Oznaczenia jakościowe prowadzono w oparciu o sporządzane substancje wzorcowe 10 WWA o stężeniu 100 ng/ml oraz mieszaniny tych substancji o stężeniu 200 ng/ml. Analizowano: naftalen, acenaften, indeno(1,2,3)pyren, fenantren, antracen, chrysen, benzo(a)piren, fluoren, fluoranten i pyren. W oznaczeniu wykorzystano układ chromatograficzny firmy Dionex. Zastosowano kolumnę Thermo Scientific Hypersil Gold RP C 18 z kolumną ochronną (uziarnienie 5 µm 150 x 4.6 mm ) oraz detektor UV-Vis UVD 170U.

Na schemacie 2 przedstawiono całą procedurę przygotowania ścieków koksowniczych do oznaczania WWA metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.



**Rysunek 2.** Schemat postępowania przy analizie ścieków koksowniczych.

### 3.3 Wpływ budowy związku na oznaczanie wybranych WWA

Dodatkowo w niniejszej pracy porównano wpływ budowy związku na oznaczanie wybranych WWA w odniesieniu do zastosowanych różnych metod ekstrakcyjnych. Wybrano 3 związki: 2-pierścieniowy, 3-pierścieniowy oraz 5-pierścieniowy tj. naftalen, benzo(a)piren i fenantren. Dodatkowym kryterium wyboru była częstotliwość występowania związku w badanym materiale. Stąd też wybrano ten, który występuje najczęściej (naftalen), który zidentyfikowano najrzadziej (fenantren) oraz ten, który występował w średnim zakresie (benzo(a)piren).

Porównano te metodyki przygotowania ścieków, które wykazywały efektywne warunki, z uwzględnieniem rodzaju ekstrakcji:

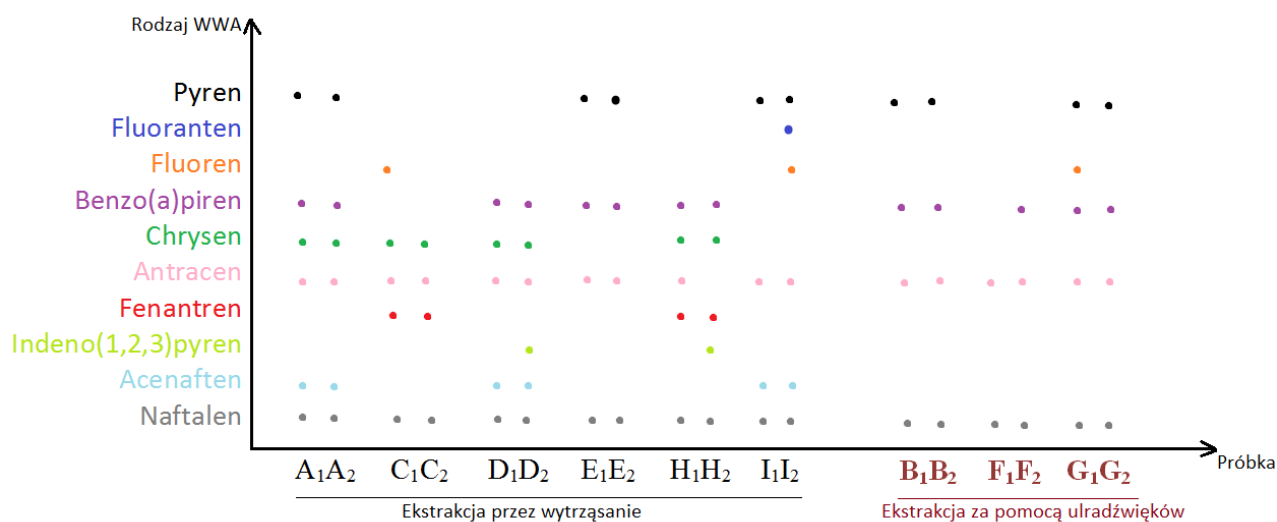
- Dla ścieków rozcieńczonych, ultradźwięki,
- Rozpuszczalnik cykloheksan : dichlorometan (5:1), ultradźwięki,
- Rozpuszczalnik 2-propanol, wytrząsarka.

We wszystkich próbkach porównano stężenie wybranych WWA po ekstrakcji i po oczyszczaniu SPE.

## 4. Wyniki badań

### 4.1. Analiza jakościowa WWA

Przeprowadzono badania 18 próbek laboratoryjnych. Analizę jakościową prowadzono w oparciu o spisane z chromatogramów wartości czasów retencji substancji wzorcowych oraz ich mieszanin. Dodatkowo porównano pola powierzchni pod pikiem. Wyniki (Rys. 2) przedstawiono w postaci wykresu- zależność występowania danych WWA od analizowanych próbek.



**Rysunek 1.** Zależność występowania danych WWA od analizowanych próbek

Wyjaśnienia:

A<sub>1</sub> - próbka numer 1 ścieków rozcieńczonych. Ekstrakcja za pomocą wytrząsarki

A<sub>2</sub> - próbka numer 2 ścieków rozcieńczonych. Ekstrakcja za pomocą wytrząsarki

B<sub>1</sub> - próbka numer 1, ścieków rozcieńczonych. Ekstrakcja za pomocą ultradźwięków.

B<sub>2</sub> - próbka numer 2, ścieków rozcieńczonych. Ekstrakcja za pomocą ultradźwięków.

C<sub>1</sub> - próbka ścieków numer 1, (faza organiczna) po ekstrakcji mieszaniną

metanolu : cykloheksanu : dichlorometanu (20:5:1). Ekstrakcja za pomocą wytrząsarki

C<sub>2</sub> - próbka ścieków numer 2 (faza organiczna) po ekstrakcji mieszaniną

metanolu : cykloheksanu : dichlorometanu(20:5:1) Ekstrakcja za pomocą wytrząsarki

D<sub>1</sub> - próbka ścieków numer 1 (faza organiczna + faza wodna razem, nieoddzielone)

po ekstrakcji 2-propanolem. Ekstrakcja za pomocą wytrząsarki

D<sub>2</sub> - próbka ścieków numer 2 (faza organiczna + faza wodna razem, nieoddzielone)

po ekstrakcji 2-propanolem. Ekstrakcja za pomocą wytrząsarki

E<sub>1</sub> - próbka ścieków numer 1, (faza wodna ścieków) po podwójnej ekstrakcji mieszaniną metanolu : cykloheksanu : dichlorometanu (20:5:1), następnie cykloheksanem, dichlorometanem. Ekstrakcja za pomocą wytrząsarki

E<sub>2</sub> - próbka ścieków numer 2, (faza wodna ścieków) po podwójnej ekstrakcji mieszaniną metanolu : cykloheksanu : dichlorometanu (20:5:1), następnie cykloheksanem, dichlorometanem. Ekstrakcja za pomocą wytrząsarki

F<sub>1</sub> - próbka ścieków numer 1 (faza organiczna + faza wodna razem, nieoddzielone), po ekstrakcji mieszaniną metanolu : cykloheksanu : dichlorometanu (20:5:1).

Ekstrakcja za pomocą ultradźwięków

F<sub>2</sub> - próbka ścieków numer 2 (faza organiczna + faza wodna razem, nieoddzielone), po ekstrakcji mieszaniną metanolu : cykloheksanu : dichlorometanu (20:5:1).

Ekstrakcja za pomocą ultradźwięków

G<sub>1</sub> - próbka ścieków numer 1, (faza organiczna) po ekstrakcji cykloheksan : dichlorometan (5:1). Ekstrakcja za pomocą ultradźwięków

G<sub>2</sub> - próbka ścieków numer 2 (faza organiczna) po ekstrakcji cykloheksan : dichlorometan (5:1). Ekstrakcja za pomocą ultradźwięków

H<sub>1</sub> - próbka ścieków numer 1, (faza organiczna) po ekstrakcji cykloheksan: dichlorometan (5:1). Ekstrakcja za pomocą wytrząsarki

H<sub>2</sub> - próbka ścieków numer 2 (faza organiczna) po ekstrakcji cykloheksan : dichlorometan (5:1). Ekstrakcja za pomocą wytrząsarki

I<sub>1</sub> - próbka ścieków numer 1, ( faza organiczna), po ekstrakcji mieszaniną metanolu : cykloheksanu : dichlorometanu (20:5:1), następnie cykloheksanem, dichlorometanem po 30 minut. Ekstrakcja za pomocą wytrząsarki

I<sub>2</sub> - próbka ścieków numer 2, ( faza organiczna), po ekstrakcji mieszaniną metanolu : cykloheksanu : dichlorometanu (20:5:1), następnie cykloheksanem, dichlorometanem po 30 minut. Ekstrakcja za pomocą wytrząsarki

#### 4.2. Analiza wpływu matrycy próbki na oznaczanie wybranych WWA

Dokonując analizy wpływu matrycy próbki na oznaczanie naftalenu fenantrenu i benzo(a)pirenu, przedstawiono w **Tab. 1** o ile razy nastąpił wzrost lub obniżenie stężenia WWA w badanych próbkach B, D i G po SPE.

**Tabela 1.** Krotność obniżenia/ wzrostu stężenia WWA po SPE w próbkach B, D, G.

Krotność obniżenia / wzrostu stężenia WWA po SPE w próbkach						
Próbka	B1	B2	D1	D2	G1	G2
<b>Naftalen</b>	6.5	6.5	4.7	3.7	2.4	1.2
<b>Fenantren</b>	-2.3	-2.0	-1.4	-1.4	2.37	2.37
<b>Benzo(a)piren</b>	25.5	59	1.17	1.4	2.0	2.0

Wyjaśnienia:

**B<sub>1</sub>** i **B<sub>2</sub>**- próbka numer 1 i 2 ścieków rozcieńczonych, ekstrakcja za pomocą ultradźwięków,

**G<sub>1</sub>** i **G<sub>2</sub>**- próbka numer 1 i 2 ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami za pomocą cykloheksanu : dichlorometanu (5:1),

**D<sub>1</sub>** i **D<sub>2</sub>** - próbka numer 1 i 2 ekstrakcji z użyciem wytrząsarki za pomocą 2-propanolu.

## 5. Dyskusja wyników

Efektywna izolacja WWA ze skomplikowanej matrycy stanowi poważny problem do rozwiązania. Badania pracy dotyczące wpływu procedury przygotowania WWA zostały wykonane z myślą, by opracowane zasady postępowania mogły wskazać dogodną metodykę dla oznaczania wybranych związków. Stosowanie ekstrakcji rozpuszczalnikowej pozwoliło na odpowiednie wydzielenie WWA, a zastosowanie ekstrakcji do fazy stałej SPE umożliwiło oczyszczenie i zateżenie materiału. Nie udało się wyodrębnić metody pozwalającej na wyekstrahowanie wszystkich analitów.

Ekstrakcja poprzez wytrząsanie pozwoliła ogółem na wyodrębnienie większej liczby WWA niż sonifikacja. Częstotliwość identyfikacji zależy od masy cząsteczkowej związku i rozpuszczalności. Im masa cząsteczkowa wyższa tym częstotliwość występowania maleje. Wyjątek od tej reguły stanowi benzo(a)piren, który jest bardziej stabilny i dobrze rozpuszcza się w wykorzystanych rozpuszczalnikach organicznych. Ponad to najwyższy stopień ekstrakcji wykazał naftalen. Jest to związek dwupierścieniowy i jego masa cząsteczkowa jest najniższa.

W eksperymencie zastosowano odwrócony układ faz, w którym to faza stacjonarna ma mniejszą polarność w porównaniu do fazy ruchomej. Taki układ wg przeprowadzonych eksperymentów jest efektywniejszy dla związków niepolarnych. Dla związków o wyższych czasach retencji i wyższych masach cząsteczkowych np. indeno(1,2,3)pyren, należałoby zastosować inny typ rozpuszczalników, umożliwiających wyeluowanie opisywanego związku z próbki. Z tego też względu w niniejszym eksperymencie związek indeno(1,2,3)pyren praktycznie nie występuje.

W eksperymencie uwzględniono różne warunki rozdziału analitów tj. zbadano zależność rozcieńczenia, rodzaj rozpuszczalnika, stosowanie mieszanin oraz wpływ fazy wodnej na wynik analizy.

Ścieki koksownicze w przypadku ekstrakcji z metanolem poddano 10-krotnemu rozcieńczeniu (próbki A i B). Metoda ta pozwoliła na wyekstrahowanie dużej liczby związków w obu ekstrakcjach.

W literaturze podaje się wiele substancji, a także mieszanin dwu i trzy składnikowych stosowanych w ekstrakcjach próbek ścieków koksowniczych. Zadaniem niniejszej pracy było więc sprawdzenie rozpuszczalników pod względem efektywności. Związki WWA bardziej polarne mogą być izolowane przez rozpuszczalniki o większym współczynniku polarności i na odwrót. Zastosowanie mieszanin o różnym stopniu polarności w odpowiednich proporcjach pozwala na zwiększenie efektywności izolowania zarówno związków WWA o wysokich jak i mniejszych stopniach polarności. Lepszą mieszaniną okazuje się być cykloheksan : dichlorometan (5:1) niż metanol : cykloheksan : dichlorometan (20:5:1). Jednakże podwójna ekstrakcja jest efektywniejsza niż pojedyncza metanol : cykloheksan : dichlorometan (20:5:1). Efektywną metodą okazała się być również ta, z zastosowaniem 2-propanolu.

Celem eksperymentu było również sprawdzenie rozdziału WWA pomiędzy fazę wodną a organiczną, dlatego poddano analizie również fazę wodną po podwójnej ekstrakcji metanolem : cykloheksanem : dichlorometanem (20:5:1), a następnie cykloheksanem i dichlorometanem. Niektóre WWA są też rozpuszczalne w wodzie, a jednym z takich związków częściowo rozpuszczalnym w wodzie jest bezno(a)piren, który pojawił się w analizowanej fazie wodnej.

Badania w pracy nad wpływem budowy wybranych WWA na ich ekstrakcję z matrycy próbki pozwalają na wysnucie wniosku, że zastosowanie ekstrakcji ultradźwiękowej i rozpuszczalnika cykloheksan : dichlorometan (5:1) – próbki G, a także oczyszczenie tej próbki na kolumnie silica żel wpływa korzystnie na wynik analizy, pozwalając na efektywne jej oczyszczenie z substancji bardziej polarnych z badanej grupy WWA.

Jedynie w przypadku fenantrenu zarówno w próbce B i D stężenie po ekstrakcji do fazy stałej maleje. Związek ten mógł wykazać słabe powinowactwo do fazy stacjonarnej C18 lub też mógł być wymyty na etapie płukania kolumnki SPE.

## 6. Podsumowanie

Podsumowując:

- Wyniki analizy jakościowej WWA w nadsączach znacznie różniły się od siebie pod względem zastosowanej procedury analitycznej, a więc wynik analizy jest zależny od zastosowanej procedury przygotowania próbki ścieków koksowniczych,
- Najlepszym rozpuszczalnikiem okazał się być 2-propanol oraz mieszanina cykloheksanu : dichlorometanu (5:1),
- Lepszą metodą izolowania WWA jest ekstrakcja z zastosowaniem wytrząsarki laboratoryjnej,



- Zastosowanie rozcieńczenia i użycie metanolu jako rozpuszczalnika pozwoliło na otrzymanie dobrych rezultatów oznaczania WWA,
- Matryca wykazuje silnie tłumiący efekt na oznaczenie wybranych WWA,
- Budowa związku wpływa na oznaczenie wybranych WWA; związek o największej liczbie pierścieni- bezno(a)piren oraz naftalen (dwupierścieniowy) we wszystkich metodach przygotowania próbki wykazał zwiększone stężenie po ekstrakcji do fazy stałej,
- Procedura, w której zastosowano rozpuszczalnik cykloheksan : dichlorometan (5:1) jest dogodną metodyką do oznaczania wszystkich trzech związków WWA: naftalenu, bezno(a)pirenu oraz fenantrenu.

## Literatura

- [1] Mariusz S. Kubiak, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) – ich występowanie w środowisku i w żywności, *Probl Hig Epidemiol* , 2013, 94(1): 31-36
- [2] M. Włodarczyk-Makuła, K. Kalaga, M. Kipigroch, M. Smol, Oznaczanie WWA w ściekach koksowniczych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2011, t. 14, nr 3, s. 267-274
- [3] P. Sintera, E. FELIS, J. Wiszniowski, Genotoxicity of coke wastewaters, *Scientific Review – Engineering and Environmental Sciences* 2011, No 53, S 217–225
- [4] C. Olczak, G. Ligus, J.M. Miodoński, Contemporary methods for treatment of phenolic coke wastewater, *Chemik* 2013, 67, 10, s 979–984.
- [5] H. Machowska, Przemysł koksowniczy w aspekcie ochrony środowiska, *Proceedings of ECOpole*, 2011, Vol. 5, No. 1
- [6] B. Macherzyński, M. Włodarczyk-Makuła, Ekstrakcja WWA z osadów wydzielonych ze ścieków koksowniczych, 2011, t. 14, nr 4, s. 333-343
- [7] G. Boczkaj, E. Gilgenast, P. Nowicka, A. Przyjazny, Kamiński, Procedura przygotowania próbki do oznaczania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w produktach technicznych, *Camera Separatoria*, 2010, Vol. 2,