

Anna Krasieńska, Anna Król, Marta Dobrzańska
Institut Nafty i Gazu, Kraków

Wstępne przygotowanie próbek o skomplikowanej matrycy do badań metodą chromatografii jonowej

Wprowadzenie

Przygotowanie próbek do badań jest nieodłącznym elementem metody analitycznej i może mieć istotny wpływ na wynik oznaczenia. Wybór techniki oczyszczania badanej próbki zależy od celu badania, oczekiwań klienta oraz możliwości laboratorium i powinien być rozsądnym kompromisem między oczekiwaniami a zaangażowanym czasem, pracą i kosztami. Stosowanie bardzo wymagających, zaawansowanych technik przygotowania próbek do badań tylko w niektórych przypadkach jest niezbędne i ekonomicznie uzasadnione.

Zakład Ochrony Środowiska INiG zajmuje się badaniami wód złożowych, ścieków, gleb i odpadów (w tym odpadów wytwarzanych podczas poszukiwania złóż węglowodorów), które należą do materiałów analitycznie trudnych. Są to niejednorodne, skomplikowane mieszaniny, zawierające szereg organicznych i nieorganicznych związków chemicznych, różniące się zawartością wody oraz poziomami stężeń substancji w nich występujących. Poddawanie ich różnym zabiegom, w tym procesom uśrednienia i przygotowania tzw. próbek analitycznych, oczyszczania, separacji, niekiedy zateżania lub rozcieńczenia, ma na celu ograniczenie wpływu matrycy na wynik oznaczenia analitycznego.

Próbki odpadów (w tym odpady powstające w trakcie poszukiwania złóż węglowodorów – tzw. odpady wiertnicze) najczęściej badane są pod kątem oceny ich szkodliwości dla środowiska i zaklasyfikowania do składowania w odpowiednim obiekcie unieszkodliwiania odpadów. Stąd oznaczane w nich zanieczyszczenia powinny być zgodne z wymaganiami odpowiednich aktów prawnych.

Wśród ocenianych parametrów wymieniana jest między innymi zawartość fluorków, chlorków i siarczanów (VI). Wody złożowe dodatkowo analizowane są na zawartość bromków i jodków. Niekiedy zdarza się, że zlecenie obejmuje wykonanie badania na zawartość azotanów (V) [1, 2, 3, 7].

We współczesnej analityce chromatografia jonowa jest metodą rekomendowaną do oznaczania anionów nieorganicznych w próbkach środowiskowych. Chromatograf jonowy z detekcją konduktometryczną, stanowiący wyposażenie laboratorium, pozwala na jednoczesną analizę próbki na zawartość jonów fluorkowych (F^-), chlorkowych (Cl^-), bromkowych (Br^-), azotanowych (III) (NO_2^-), azotanowych (V) (NO_3^-), siarczanowych (VI) (SO_4^{2-}) i fosforanowych (PO_4^{3-}). Technika ta jest szybka, dokładna i pozwala na oznaczenie stosunkowo niskich stężeń anionów. Zastosowanie tej techniki wymaga przeprowadzenia oznaczanych analitów do roztworu wodnego, gdyż tylko takie roztwory mogą być dozowane do aparatu. Badania próbek, takich jak wody czy niezbyt zanieczyszczone ścieki/odcieki, nie sprawiają na ogół większych trudności. Próbki tego typu mogą być zwykle dozowane bezpośrednio do aparatu i nie wymagają wstępnej obróbki poza filtracją i ewentualnym rozcieńczeniem. Atutem posiadanego aparatu, wyposażonego dodatkowo w supresor tłumiący sygnały tła, jest możliwość badania próbek o trudniejszych matrycach. Z tego względu, jak również z uwagi na zalety metody, podjęto próbę zastosowania jej w badaniach próbek wód złożowych i wyciągów wodnych odpadów wytwarzanych

podczas poszukiwania złóż węglowodorów. Próbkę te zawierają związki organiczne, które należy usunąć, stosując odpowiednie filtry dedykowane do usuwania tego typu substancji. Ponadto, charakteryzują się one znaczącą dysproporcją stężeń oznaczanych anionów, najczęściej są to próbki o bardzo wysokim stężeniu jonów chlorkowych (rzędu 100 000 mg/l lub większym), przy równoczesnej zawartości fluorków czy siarczanów (VI) rzędu kilku lub kilkunastu mg/l. W próbkach o dużym stężeniu chlorków (powyżej 500 mg/l) istnieje prawdopodobieństwo zanieczyszczenia kolumny chromatograficznej, jak również niebezpieczeństwo „nakładania się” sygnału pochodzącego od jonów chlorkowych z sygnałem pochodzącym od jonów azotanowych (III), a nawet bromkowych [4].

W przypadku analizy bardzo zanieczyszczonych próbek na zawartość anionów może się okazać, że bardziej zasadne będzie zastosowanie do ich badania klasycznych metod analitycznych. Metody te, chociaż mniej czułe i bardziej czasochłonne, mogą dawać lepsze rezultaty. Należy jednak zaznaczyć, że chociaż klasyczna, miareczkowa metoda oznaczania chlorków (metoda Mohra) jest stosunkowo prosta i tania, to ma także swoje ograniczenia.

Przeprowadzenie testów rozcieńczenia i oczyszczania dla próbek wód złożowych i wyciągów wodnych odpadów wiertniczych

Wyciągi wodne odpadów przygotowywane są do badań w wyniku ekstrakcji ciała stałe – ciecz, gdzie rozpuszczalnikiem jest woda [5, 6]. Ekstrakcja wodą prowadzona jest przy określonym stosunku fazy stałej do fazy ciekłej (najczęściej 1:10), w warunkach otoczenia, przy okresowym lub ciągłym mieszaniu faz (wytrząsanie) i w ustalonym czasie. Ekstrakcja ta może być prowadzona jedno- lub wieloetapowo. Oddzielenie ekstraktu od matrycy następuje przez filtrację lub wirowanie, a uzyskane ekstrakty wodne traktowane są jak próbki ciekłe i – zgodnie z potrzebami – poddawane dalszej obróbce.

Stosowana w laboratorium metoda chromatografii jonowej została już wcześniej zwalidowana dla próbek, które nie wymagały skomplikowanego oczyszczania. Dla poszczególnych anionów wyznaczono rozszerzone względne niepewności metody badawczej w określonych zakresach pomiarowych z uwzględnieniem rozcieńczenia próbki w przypadku wysokiego stężenia anionu.

Pracą chromatografu jonowego steruje program, który umożliwia integrację sygnałów analitycznych, tzw. pików, oblicza pole ich powierzchni, a w przypadku pól pików znacznie przekraczających wartości otrzymane dla wzorców

Natomiast klasyczne metody analizy siarczanów (VI) i azotanów (V) są bardziej skomplikowane, wieloetapowe, pracochłonne i czasochłonne, a duża ilość trudnych operacji wykonywanych podczas badania jest źródłem znaczących błędów. Ponadto, granica oznaczalności dla siarczanów (VI) jest wysoka (10 mg/l). W przypadku fluorków i bromków obecnie do ich oznaczania zaleca się metodę chromatografii jonowej, ponieważ nie ma dobrych klasycznych metod ich analizy. Klasyczne metody, w których jest zbyt duża liczba czynników zakłócających (interferentów), obciążone są bardzo dużą niepewnością.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań, których celem było przetestowanie sposobów wstępnego przygotowania próbek o skomplikowanych analitycznych matrycach do badań metodą chromatografii jonowej. Sprawdzone możliwości zastosowania rozcieńczenia i oczyszczania z wykorzystaniem dostępnych w handlu filtrów oraz ich kombinacji. Analiza otrzymanych wyników stworzyła podstawy do opracowania algorytmów postępowania podczas przygotowania próbek wód złożowych oraz wyciągów wodnych odpadów wiertniczych do badań na zawartość wybranych anionów.

dokonyje ich ekstrapolacji i podaje wynik. Należy zwrócić uwagę, że tak otrzymany wynik (spoza zakresu krzywej wzorcowej) jest tylko oszacowaniem zawartości danego anionu i nie może być traktowany jako wynik ilościowy. Wyniki te są wykorzystywane w laboratorium jedynie do dalszego przygotowania próbki do badań. W trakcie badań opisanych w artykule skorzystano również z tych wyników w celu pokazania specyfiki matrycy i efektów, jakie daje jej oczyszczanie i rozcieńczenie.

Zastosowanie tej samej kolumny chromatograficznej do badania próbek o bardzo zróżnicowanych matrycach stwarza ryzyko jej zanieczyszczenia i popełnienia błędów analitycznych. Sporadyczne analizy takich próbek nie powodują istotnych zmian w charakterystyce kolumny, jednak częste wprowadzanie do kolumny próbek, które nie zostały wstępnie oczyszczone i/lub próbek o dużych stężeniach anionów (powyżej 500 mg/l) wpływa niekorzystnie na jej charakterystykę.

Z praktyki wiadomo, że analizowane próbki wód złożowych i wyciągów wodnych odpadów wiertniczych zawierają substancje organiczne, często duże ilości chlorków oraz niekiedy również zawiesiny, a więc konieczne jest

ich wstępne przygotowanie przed podaniem na kolumnę. W związku z tym, wszystkie analizowane próbki poddawano filtracji na sączkach (usunięcie zawiesin) i oczyszczaniu na filtrach dedykowanych do usuwania substancji organicznych zawartych w próbkach. Do oczyszczania próbek z substancji organicznych stosowano dostępny w handlu filtr o nazwie OnGuard II P, który w dalszej części artykułu nazywano skrótowo filtrem organicznym.

Tablica 1. Wyniki badania stężenia anionów w roztworach kontrolnych – analiza próbek bez i z zastosowaniem oczyszczania na filtrze organicznym

Stężenie teoretyczne	Stężenie oznaczone	
	bez filtra	z filtrem
[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Fluorki		
0,2	0,21	0,21
0,4	0,44	0,42
2	2,10	2,07
4	4,15	4,21
10	10,8	10,3
Chlorki		
1	1,04	1,05
2	2,20	2,15
10	12,1	11,9
20	21,2	21,4
50	52,9	50,6
Azotany (V)		
1	1,03	1,10
2	2,15	2,15
10	12,3	12,0
20	21,9	22,0
50	52,3	50,0
Bromki		
1	1,08	1,03
2	2,14	2,16
10	11,6	11,4
20	21,1	21,2
50	52,2	50,7
Siarczany (VI)		
1	1,09	1,05
2	2,14	2,15
10	11,5	11,4
20	21,1	21,4
50	53,4	51,5

Do usuwania/zmniejszenia zawartości jonów chlorkowych stosowano filtr o nazwie OnGuard II Ag/H, zwany w dalszej części artykułu filtrem srebrowym (oznaczanym w tablicach symbolem F). Filtr jest dwuwarstwowy i posiada bardzo wysoką selektywność wobec wielowartościowych kationów (np. soli wapnia i metali grup przejściowych). Łatwo usuwa chlorki, bromki i jodki ze stężonych matryc takich jak solanki.

W badanych próbkach wód złożowych i wyciągów wodnych odpadów wiertniczych oznaczano stężenia anionów takich jak: F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- oraz dodatkowo Br^- w wodach złożowych, zrezygnowano natomiast z oznaczania zawartości azotanów (III) i fosforanów, gdyż w tego typu próbkach, standardowo, takich analiz się nie wykonuje.

Ze względu na fakt, że wszystkie badane próbki były oczyszczane wstępnie na filtrze organicznym, filtr ten przed zastosowaniem poddano testom sprawdzającym w celu określenia jego selektywności względem oznaczonych anionów. Po przeprowadzeniu aktywacji filtra (w tym celu producent zaleca przepuszczenie 5 ml wody redestylowanej) w pierwszej kolejności jego działanie sprawdzono dla wody redestylowanej. Otrzymany chromatogram nie różnił się od chromatogramu uzyskanego dla wody redestylowanej podanej bezpośrednio na kolumnę, wcześniej nieprzepuszczanej przez filtr. Następnie wykonano testy dla roztworów kontrolnych o znanych stężeniach anionów. Wyniki testów zamieszczono w tablicy 1.

Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że wpływ zastosowania filtra organicznego na wyniki oznaczeń jest niewielki. Dla wszystkich anionów wyniki oznaczenia uzyskane bez i z zastosowaniem filtra są porównywalne lub zbliżone bez wyraźnych tendencji i mieszczą się w zakresie niepewności metody badawczej. W związku z tym, filtr organiczny do oczyszczania badanych w laboratorium próbek o trudnej matrycy można stosować bez podejmowania dodatkowych działań.

Analogiczne testy sprawdzające wykonano dla filtra srebrowego. Wyniki pierwszego sprawdzianu dla wody redestylowanej po aktywacji filtra zalecaną objętością wody (15 ml) były niezadowolające. Na rysunku 1 przedstawiającym chromatogram dla wody poddanej oczyszczaniu na filtrze srebrowym widoczne są dwa piki, identyfikowane jako azotany (V) i siarczany (VI), wskazujące, że podczas aktywacji filtra nie zostały z niego usunięte substancje, które mogą przeszkadzać lub zakłócać wykonywane badania. Piki te mogą powstawać na skutek wymywania z filtra jonów NO_3^- i SO_4^{2-} . Odpowiadają one stężeniom 0,46 mg NO_3^-/l i 1,58 mg SO_4^{2-}/l . Nakładanie się ich na piki

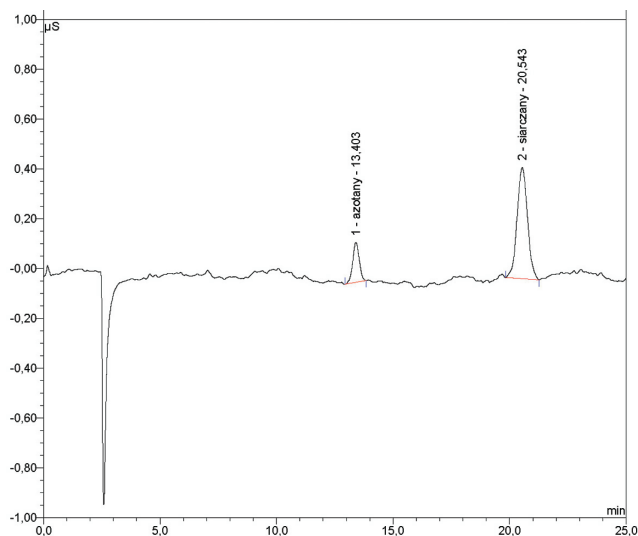
analizowanych próbek mogłoby spowodować zawyżenie wyników badań dla azotanów (V) oraz siarczanów (VI). Do aktywowania filtra srebrowego konieczna jest więc większa objętość wody. Sytuację poprawia użycie dwa razy większej objętości wody (30 ml): całkowitemu wymyciu ulegają azotany (V) (brak pików charakterystycznych dla nich na chromatogramie), a stężenie siarczanów (VI) obniża się o połowę (0,78 mg/l). Zastosowanie do aktywacji filtra jeszcze większej objętości wody (50 ml) powoduje wprawdzie dalsze obniżenie stężenia siarczanów (VI) (0,25 mg/l), ale nie pozwala na ich całkowite usunięcie. Dalsze zwiększanie objętości wody używanej do aktywacji filtra uznano za bezcelowe. Sposób przygotowania filtra srebrowego nie wpływa na wyniki oznaczenia fluorków.

Testy dla roztworów kontrolnych o znanych stężeniach anionów z zastosowaniem filtra srebrowego wykonano dla filtrów aktywowanych za pomocą 50 ml wody. Wyniki badań przedstawiono w tabelicy 2.

Tablica 2. Wyniki badania stężenia anionów w roztworach kontrolnych – analiza próbek bez i z zastosowaniem oczyszczania na filtrze srebrowym

Stężenie teoretyczne	Stężenie oznaczone	
	bez filtra	z filtrem
[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Fluorki		
0,2	0,22	0,21
0,4	0,45	0,42
0,4	0,45	0,41
2	2,21	2,18
10	11,0	10,7
Azotany (V)		
1	1,07	1,10
2	2,16	2,17
2	2,16	2,27
10	10,2	10,7
50	55,7	58,8
Siarczany (VI)		
1	1,03	1,41
2	2,12	2,52
2	2,12	2,37
10	11,9	13,1
50	55,4	57,2

Analizując otrzymane rezultaty, należy stwierdzić, że zastosowanie filtra srebrowego do oczyszczania pró-



Rys. 1. Chromatogram dla wody redestylowanej oczyszczonej na filtrze srebrowym aktywowanym 15 ml wody

bek może mieć wpływ na wyniki analizy. Zaobserwowano wyraźną tendencję „zanizania” wyników stężenia uzyskanych dla fluorków oznaczonych w próbkach wstępnie oczyszczanych na filtrze srebrowym. Odwrotny efekt (zawyżania wyników) obserwowano dla jonów NO_3^- i SO_4^{2-} .

Zaznaczyć należy, że wyniki oznaczenia zawartości siarczanów (VI) w roztworach kontrolnych o niskich stężeniach są obarczone dużym błędem wynikającym z obecności niewielkich ilości jonów SO_4^{2-} pozostałych na filtrze mimo jego aktywacji. W związku z tym, zdecydowano o przesunięciu granicy oznaczalności siarczanów (VI) z 0,1 mg/l do 2 mg/l.

Uzyskane wyniki dla fluorków, azotanów (V) oraz dla wyższych stężeń siarczanów (VI) mieszczą się w zakresie niepewności metody badawczej, ale z uwagi na grupowanie się wyników (wszystkie niższe lub wszystkie wyższe od wartości stężeń otrzymanych dla roztworów kontrolnych nieoczyszczanych na filtrze srebrowym) wprowadzono do budżetu niepewności metody badawczej dodatkową składową, związaną ze stosowaniem filtra srebrowego. Działanie to ma ograniczyć możliwość popełnienia błędów przy ocenie wyników badań próbek o trudnych matrycach, wymagających stosowania (we wstępnym przygotowaniu próbek) tego filtra.

W tabelicy 3 przedstawiono wartości względnej niepewności oznaczania fluorków, azotanów (V) i siarczanów (VI) metodą chromatografii jonowej, dla próbek przygotowanych do badań bez stosowania oczyszczania na filtrze srebrowym i z jego zastosowaniem.

Tablica 3. Względne niepewności oznaczania anionów metodą chromatografii jonowej – próbki wstępnie oczyszczane bez i z zastosowaniem filtra srebrowego (niepewność rozszerzona dla poziomu ufności 95%, współczynnik rozszerzenia $k = 2$, odchylenie standardowe obliczone dla 5 do 10 powtórzeń)

Fluorki			Azotany (V)			Siarczany (VI)		
Zakres stężeń	Niepewność metody		Zakres stężeń	Niepewność metody		Zakres stężeń	Niepewność metody	
	bez filtra	z filtrem		bez filtra	z filtrem		bez filtra	z filtrem
[mg/l]	[%]	[%]	[mg/l]	[%]	[%]	[mg/l]	[%]	[%]
0,1÷4,0	12,8	14,1	0,1÷3,0	32,7	33,0	0,1÷7,0	25,0	
4,0÷16,0	4,2	7,2	3,0÷15,0	9,9	10,8	2,0÷7,0		28,9
			15,0÷80,0	9,4	10,7	8,0÷80,0	16,5	18,4
16,0÷20,0*	14,7	15,8	80÷100*	12,3	13,0	80÷1000*	20,1	21,7

* Próbkę o takich stężeniach anionu muszą być przed oznaczeniem rozcieńczane, ten etap przygotowania próbki do badań jest uwzględniony w niepewności metody.

Alternatywą dla korekty wartości niepewności metody badawczej byłoby wykonanie nowej krzywej wzorcowej, gdzie roztwory wzorcowe byłyby potraktowane w identyczny sposób jak badane próbki, czyli poddane oczyszczaniu na filtrze srebrowym. Dla takiego postępowania brak jest jednak uzasadnienia ekonomicznego, gdyż koszt jednego filtra srebrowego wynosi około 50 PLN, a przeprowadzenie walidacji metody badawczej z zastosowaniem filtra i ustalenie nowego budżetu niepewności wymagałoby zużycia wielu filtrów. Ponadto, dodatkowe koszty powodowałyby okresowe sprawdzanie i/lub powtarzanie krzywej wzorcowej.

Innym rozwiązaniem byłby zakup chromatografu jonowego z detekcją UV, dedykowanego do próbek silnie zasolonych. Jednak to rozwiązanie byłoby ekonomicznie uzasadnione tylko w przypadku, gdyby laboratorium wykonywało bardzo dużo analiz takich próbek.

Pierwsze badania trudnych analitycznie próbek na zawartość anionów z zastosowaniem chromatografii jonowej przeprowadzono dla wód złożowych. Próby filtrowano, rozcieńczano i oczyszczano na filtrze organicznym. Krotność rozcieńczenia dobierano wstępnie w oparciu o wynik klasycznego oznaczenia chlorków (metoda miareczkowa), ale w taki sposób, aby możliwe było oznaczenie bromków i siarczanów (VI). Otrzymane wyniki badań zamieszczono w tablicy 4. Stężenia bromków i siarczanów (VI) w badanych próbkach wód złożowych były znaczące/wysokie, dlatego możliwe było ich oznaczenie w próbkach znacznie rozcieńczonych, bez nadmiernego obciążania kolumny chromatograficznej. Zawartość chlorków w próbkach wód złożowych, nawet rozcieńczonych (50-krotnie lub 100-krotnie), była wysoka (rzędu kilkuset mg/l). Należy jednak zwrócić uwagę, że

Tablica 4. Wyniki badania stężenia anionów w wodach złożowych – analiza próbek rozcieńczonych

Numer próbki	Krotność rozcieńczenia	Bromki			Siarczany (VI)			Chlorki			Chlorki, met. klasyczna
		Wynik analizy IC	Stężenie w próbce	Wartość średnia	Wynik analizy IC	Stężenie w próbce	Wartość średnia	Wynik analizy IC	Stężenie w próbce	Wartość średnia	Wartość średnia
		[mg/l]			[mg/l]			[mg/l]			[mg/l]
W1	50	0,89	44,4	44,1	25,8	1290	1290	453	22 600	22 600	22 700
	50	0,87	43,7	±2,06	25,7	1290	±259	453	22 600	±4106	±1090
W2	50	0,61	30,7	30,9	26,2	1310	1320	406	20 300	20 400	19 600
	50	0,62	31,2	±1,45	26,4	1320	±265	408	20 400	±3707	±941
W3	50	0,45	22,6	22,8	31,8	1590	1590	263	13 100	13 100	12 600
	50	0,46	22,9	±1,07	31,5	1580	±320	263	13 100	±2380	±605
W4	100	5,74	574	575	1,13	113	112	742	74 200	74 300	74 700
	100	5,75	575	±26,9	1,11	111	±22,5	743	74 300	±13500	±3586

Tablica 5. Wyniki badania stężenia anionów w wyciągach wodnych odpadów – analiza próbek bez rozcieńczania

Numer próbki	Krotność rozcieńczenia	Fluorki			Siarczany (VI)			Chlorki			Chlorki, met. klasyczna
		Wynik analizy IC	Stężenie w próbce	Wartość średnia	Wynik analizy IC	Stężenie w próbce	Wartość średnia	Wynik analizy IC	Stężenie w próbce	Wartość średnia	Wartość średnia
		[mg/l]			[mg/l]			[mg/l]			[mg/l]
O1	1	0,49	0,49	0,49	11,3	11,3	11,3	21,9	21,9	21,9	20,3
	1	0,49	0,49	±0,06	11,2	11,2	±1,9	21,8	21,8	±2,6	±0,97
O2	1	0,059	0,059	0,060	36,7	36,7	36,6	9,82	9,82	9,8	10,8
	1	0,061	0,061	±0,01	36,4	36,4	±6,0	9,81	9,81	±1,2	±0,52
O3	1	0,66	0,66	0,67	31,4	31,4	31,5	1416	1420	1420	1100
	1	0,67	0,67	±0,09	31,5	31,5	±5,2	1421	1420	±258	±52,8
O4	1	0,73	0,73	0,73	21,1	21,1	21,3	1250	1250	1260	1190
	1	0,72	0,72	±0,09	21,5	21,5	±3,5	1260	1260	±229	±57,1
O5	1	0,20	0,20	0,20	9,06	9,06	9,2	2115	2120	2120	1750
	1	0,19	0,19	±0,03	9,26	9,26	±1,5	2116	2120	±385	±84,0
O6	1	0,27	0,27	0,27	8,04	8,04	8,1	746	746	746	646
	1	0,27	0,27	±0,03	8,10	8,10	±1,3	745	745	±136	±31,0

oszacowana zawartość chlorków na podstawie analizy chromatograficznej jest bardzo zbliżona do wyników otrzymanych metodą klasyczną. Oznaczenie zawartości fluorków w badanych próbkach nie było możliwe (zbyt duże rozcieńczenie, czynniki przeszkadzające).

W tablicy 5 przedstawiono wyniki badań wyciągów wodnych odpadów wiertniczych uzyskanych metodą chromatografii jonowej, w których wstępne przygotowanie prób do badań ograniczało się do oczyszczenia próbki na filtrze organicznym; próbek nie rozcieńczano. Postępowanie takie pozwoliło na oznaczenie w wyciągach wodnych odpadów niewielkich zawartości fluorków (0,16 do 0,73 mg/l) i siarczanów (VI) na poziomie od kilku do kilkudziesięciu mg/l.

Wyznaczone stężenia jonów chlorkowych w dwóch pierwszych próbkach (oznaczonych symbolami O1 i O2) były niskie i mieściły się w zakresie krzywej wzorcowej, pozostałe próbki charakteryzowały się wysokimi (rzędu tysiąca mg/l) zawartościami jonów chlorkowych. Oszacowane stężenia jonów Cl⁻ na ogół nie odbiegały znacząco od stężeń wyznaczonych metodą klasyczną (metodą miareczkową).

Tablica 6 zawiera wyniki analiz chromatograficznych dla siedmiu prób wyciągów wodnych odpadów wiertniczych, które przed badaniem rozcieńczano; przy czym w celach

porównawczych dla trzech próbek wykonano także badania bez rozcieńczania. Próbki rozcieńczano dziesięcio-, dwudziesto- lub dwudziestopięciokrotnie – w taki sposób, aby oznaczane w nich stężenie chlorków mieściło się w zakresie krzywej wzorcowej. W próbkach oznaczono również zawartości siarczanów (VI) i fluorków. Stężenia siarczanów (VI) były na poziomie kilkudziesięciu mg/l, a więc oznaczenie ich w próbkach rozcieńczonych nie sprawiało kłopotów, chociaż zaobserwowano, że dla jednej próbki (oznaczonej symbolem O8) uzyskane rezultaty różniły się znacznie, w zależności od tego, czy wynik otrzymano badając próbkę rozcieńczoną, czy próbkę bez rozcieńczania. Obserwowany efekt prawdopodobnie jest związany z wpływem matrycy. W przypadku fluorków praktycznie we wszystkich rozcieńczonych próbkach ich stężenie było niższe od stężenia 0,1 mg/l, czyli znajdowało się poza granicą oznaczalności metody badawczej. Dla wykrywanych niskich stężeń program sterujący pracą aparatu (podobnie jak przy wyższych stężeniach) dokonuje odpowiednich obliczeń i podaje wyniki. Tak wyznaczone rezultaty, nawet w przypadku, gdy są zbliżone do granicy oznaczalności metody, należy traktować jako orientacyjne, gdyż niepewność ich wyznaczenia może być większa niż niepewność wyniku mieszczącego się w zakresie krzywej wzorcowej.

Tablica 6. Wyniki badania stężenia anionów w wyciągach wodnych odpadów – analiza próbek rozcieńczanych

Numer próbki	Krotność rozcieńczenia	Fluorki			Siarczany (VI)			Chlorki			Chlorki, met. klasyczna
		Wynik analizy IC	Stężenie w próbce	Wartość średnia	Wynik analizy IC	Stężenie w próbce	Wartość średnia	Wynik analizy IC	Stężenie w próbce	Wartość średnia	Wartość średnia
		[mg/l]			[mg/l]			[mg/l]			[mg/l]
O7	20	0,0066	0,13	0,12	1,16	23,1	23,3	56,9	1140	1140	1170
	20	0,0050	0,10	±0,02	1,18	23,5	±3,8	57,1	1140	±188	±56,2
	1	0,17	0,17	0,17	21,8	21,8	21,9	1214	1210	1210	n.o.
	1	0,16	0,16	±0,02	21,9	21,9	±3,6	1214	1210	±199	n.o.
O8	1	0,95	0,95	0,96	19,6	19,6	19,6	1314	1310	1320	n.o.
	1	0,96	0,96	±0,12	19,6	19,6	±3,2	1322	1320	±217	n.o.
	20	0,053	1,06	1,05	1,53	30,7	31,0	85,7	1710	1720	n.o.
	20	0,052	1,03	±0,13	1,56	31,2	±5,1	85,9	1720	±283	n.o.
O9	10	0,091	0,91	0,91	4,60	46,0	45,7	89,9	899	899	870
	10	0,090	0,90	±0,12	4,53	45,3	±7,5	90,0	900	±148	±41,8
O10	10	0,081	0,81	0,88	2,20	22,0	22,2	114	1140	1150	1190
	10	0,095	0,95	±0,11	2,24	22,4	±3,7	115	1150	±189	±57,1
O11	10	0,088	0,88	0,93	2,17	21,7	21,4	109	1090	1090	1030
	10	0,098	0,98	±0,12	2,10	21,0	±3,5	109	1090	±180	±49,4
O12	1	1,06	1,06		25,2	25,2		1277	1280		1160
	10	0,095	0,95		4,03	40,3		198	1980		n.o.
	25	0,028	0,71	0,85	1,01	25,3	25,8	46,9	1170	1170	n.o.
	25	0,039	0,98	±0,11	1,05	26,3	±4,2	46,9	1170	±193	n.o.
O13	25	n.o.			0,95	23,8	22,1	45,2	1130	1130	1130
	25	n.o.			0,82	20,4	±3,6	45,2	1130	±186	±54,2

n.o. – nie oznaczono

Uzyskane wyniki zawartości fluorków, które są niższe od granicy oznaczalności metody, najczęściej podaje się jako:

- zawartość fluorków w rozcieńczonej próbce wyciągu wodnego odpadu – poniżej 0,1 mg/l,
- zawartość fluorków w próbce wyciągu wodnego odpadu – poniżej ($r \times 0,1$) mg/l, gdzie r jest krotnością rozcieńczenia,
- zawartość fluorków w próbce odpadu – poniżej [$a \times (r \times 0,1)$] mg/kg, gdzie a jest współczynnikiem wynikającym ze sposobu przygotowania wyciągu wodnego, mieszczącym się najczęściej w zakresie od 10,0 do 10,5, jeżeli zawartość wody w odpadzie nie przekracza 50%.

Zwykle wymagane jest określenie zawartości danego zanieczyszczenia w odpadzie w stanie suchym (mg/kg s.m.), a więc konieczne jest uwzględnienie jeszcze jednego mnoż-

nika wynikającego z zawartości wody w odpadzie (najczęściej jego wartość wynosi od 1 do 2).

Analiza rezultatów badań zamieszczonych w tablicach 4–6 wskazuje, że stosowanie rozcieńczania jako metody przygotowania obciążonych próbek do badań metodą chromatografii jonowej jest ograniczone. Z jednej strony, taki sposób wstępnego traktowania próbki powinien pozwalać na oznaczenie fluorków i siarczanów (VI), a w przypadku wód złożowych również bromków – czyli krotność rozcieńczenia nie może być zbyt duża. Jednak z drugiej strony wskazane byłoby zastosowanie takiego rozcieńczenia, które pozwoliłoby, jeżeli nie na ilościowe oznaczenie stężenia chlorków w próbce, to przynajmniej na ograniczenie ich stężenia tak, aby nie przeciążać kolumny chromatograficznej. Wydaje się, że rozcieńczenie może być dobrą metodą wstępnego przygotowania do badań próbek wyciągów wodnych odpadów, w których zawartość

chlorków nie przekracza 2500 mg/l, a krotność rozcieńczenia wynosi maksymalnie 25. W wodach złożowych zarówno stężenie jonów chlorkowych, jak i krotność zastosowanego rozcieńczenia mogą być znacząco większe.

Celem kolejnych badań było wypracowanie sposobu postępowania z próbkami o większych stężeniach jonów chlorkowych i przetestowanie filtra srebrowego. Należy pamiętać, że – stosując filtr srebrowy – nie oznaczamy nie tylko chlorków, ale także bromków.

Efekty działania filtra srebrowego pokazują (zamieszczone w tablicy 7) wyniki badań wyciągów wodnych odpadów poddanych analizie przed i po zastosowaniu tego filtra. Zawartość chlorków w próbce obniża się około 25-krotnie i nie stwarza zagrożenia dla prawidłowego funkcjonowania kolumny. Stężenia siarczanów (VI) w badanych próbkach nie są małe, więc wpływ oczyszczania próbki na filtrze srebrowym na wyniki badania nie jest widoczny; wyniki są zbliżone i mieszczą się w granicach niepewności metody badawczej. W przypadku fluorków ich zawartości są niskie. Zaobserwowane dla jednej próbki rozbieżności wyników większe niż wynika to z niepewności metody badawczej (różnica o około 25%) są spowodowane raczej wpływem matrycy niż użyciem filtra srebrowego.

W celu sprawdzenia działania filtra srebrowego przy większych stężeniach jonów chlorkowych w laboratorium

przygotowano próbkę, w której zawartość jonów chlorkowych wynosiła około 10 000 mg/l. Próbkę sporządzono na bazie wyciągu wodnego jednego z odpadów wiertniczych poprzez dodatek chlorku sodu i oznaczono symbolem S1. Zawartość jonów Cl⁻ w próbce określona metodą klasyczną (miareczkową) wynosiła 9780 mg/l. Próbkę podzielono na dwie części. Jedną część (zwaną dalej próbką S1) poddano badaniom po wstępnym przygotowaniu polegającym na:

- usunięciu jonów chlorkowych z wykorzystaniem filtra srebrowego (S1-F),
- 10-krotnym rozcieńczeniu próbki, a następnie usunięciu jonów chlorkowych przez przepuszczenie próbki przez filtr srebrowy (S1-10-F).

Do drugiej części próbki dodano azotan (V) srebra w celu usunięcia chlorków tanim sposobem laboratoryjnym, chociaż zdawano sobie sprawę z konsekwencji wprowadzania do próbki dużych ilości azotanów (V). Biorąc pod uwagę stechiometrię zachodzących reakcji, ilość dodanego azotanu srebra powinna spowodować obniżenie stężenia chlorków o 75%. Próbkę oznaczono symbolem S2 i poddano analizie; dodatkowo badania wykonano dla próbki 10-krotnie rozcieńczonej (S2-10). Wyniki tych eksperymentów przedstawiono w tablicy 8, a przykładowe chromatogramy pokazano na rysunkach 2 i 3, odpowiednio dla próbek oznaczonych symbolami S1-F i S2.

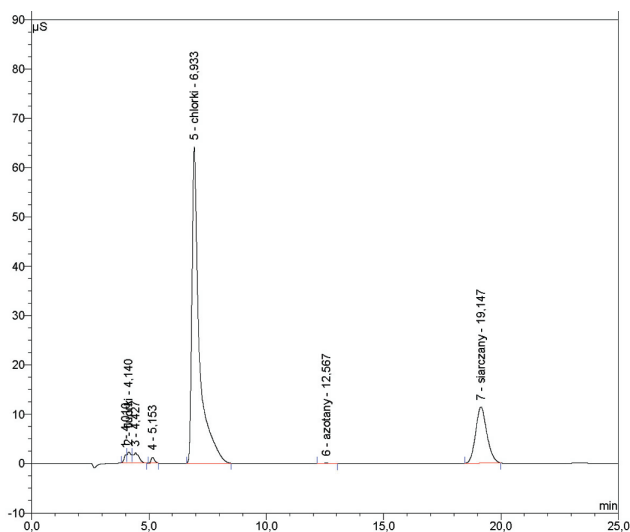
Tablica 7. Wyniki badania stężenia anionów w wyciągach wodnych odpadów – analiza próbek wstępnie oczyszczonych bez i z zastosowaniem filtra srebrowego

Numer próbki	Fluorki			Siarczany (VI)			Chlorki			Chlorki, met. klasyczna
	Wynik analizy IC	Stężenie w próbce	Wartość średnia	Wynik analizy IC	Stężenie w próbce	Wartość średnia	Wynik analizy IC	Stężenie w próbce	Wartość średnia	Wartość średnia
	[mg/l]			[mg/l]			[mg/l]			[mg/l]
O14	0,31	0,31	0,31 ±0,04	29,2	29,2	29,2 ±4,8	1523	1520	1520 ±250	1400 ±67,2
	0,31	0,31		29,1	29,1		1522	1520		
O14-F	0,40	0,40	0,40 ±0,06	32,4	32,4	32,4 ±6,0	63,0	63,0	62,9 ±7,5	
	0,40	0,40		32,4	32,4		62,7	62,7		
O15	0,31	0,31	0,31 ±0,04	11,0	11,0	11,0 ±1,8	612	612	610 ±100	576 ±27,6
	0,31	0,31		10,9	10,9		607	607		
O15-F	0,27	0,27	0,28 ±0,04	12,4	12,4	12,4 ±2,3	28,2	28,2	28,2 ±3,4	
	0,28	0,28		12,4	12,4		28,1	28,1		
O16	n.o.	n.o.		81,7	81,7		12 198	12 200		12 200 ±586
O16-F	0,19	0,19	0,20 ±0,03	85,8	85,8	85,7 ±18,6	n.o.			
	0,20	0,20		85,5	85,5		n.o.			

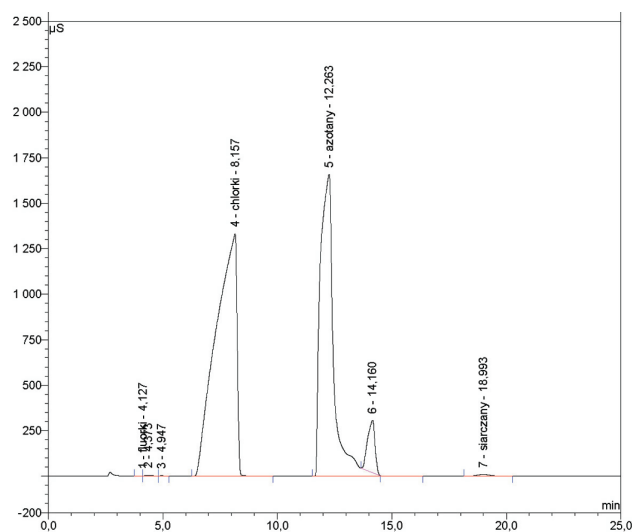
n.o. – nie oznaczono

Tablica 8. Wyniki badania stężenia anionów w próbkach laboratoryjnych (zawartość chlorków około 10 000 mg/l)

Numer próbki	Azotany (V)		Fluorki		Siarczany (VI)		Chlorki	
	Wynik analizy IC	Stężenie w próbce	Wynik analizy IC	Stężenie w próbce	Wynik analizy IC	Stężenie w próbce	Wynik analizy IC	Stężenie w próbce
	[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]	
S1-F	0,36	0,36 ±0,12	1,48	1,48 ±0,21	45,1	45,1 ±8,3	103	103 ±17
	0,35	0,35 ±0,12	1,50	1,50 ±0,21	45,0	45,0 ±8,3	103	103 ±17
S1-10-F	n.o.	n.o.	0,14	1,43 ±0,20	4,45	44,5 ±8,2	1,61	1,61 ±0,39
	n.o.	n.o.	0,14	1,44 ±0,20	4,46	44,6 ±8,2	1,56	1,56 ±0,38
S2	10033	10 000 ±1230	0,80	0,80 ±0,10	44,9	44,9 ±7,4	6045	6050 ±996
	9963	9960 ±1230	0,83	0,83 ±0,11	44,9	44,9 ±7,4	6028	6030 ±993
S2-10	1063	10 600 ±1300	0,17	1,67 ±0,21	4,54	45,4 ±7,5	597	597 ±98
	1057	10 600 ±1300	0,14	1,41 ±0,18	4,54	45,4 ±7,5	594	594 ±98



Rys. 2. Chromatogram dla próbki o zawartości jonów chlorkowych około 10 000 mg/l oczyszczonej na filtrze srebrowym (S1-F)

Rys. 3. Chromatogram dla próbki o zawartości jonów chlorkowych około 10 000 mg/l, która została poddana działaniu AgNO₃ w celu wytracenia jonów Cl⁻ (S2)

Uzyskane rezultaty badań wskazują, że:

- filtr srebrowy dobrze spełnia swoją rolę, stężenie jonów chlorkowych obniża się około 100-krotnie (próbka S1-F bez rozcieńczania), co pozwala na oznaczenie fluorków i siarczanów (VI) bez obciążania kolumny chromatograficznej (rysunek 2),
- 10-krotne rozcieńczenie próbki i zastosowanie filtra srebrowego spowodowało prawie całkowite usunięcie

jonów Cl⁻ (zostało w próbce około 1,6 mg/l), ale stężenie

- fluorków było już w dolnym zakresie krzywej wzorcowej,
- w obu przypadkach uzyskane zawartości jonów siarczanowych (VI) i fluorkowych były bardzo zbliżone i mieściły się w granicach niepewności metody badawczej,
- wprowadzenie azotanu (V) srebra do próbki nie przyniosło oczekiwanych rezultatów, zawartość chlorków w próbce S2 była nadal wysoka (stężenie jonów Cl⁻

obniżyło się tylko o około 30%), a dodatkowym obciążeniem dla kolumny chromatograficznej były azotany (V) (rysunek 3); ponadto wynik oznaczenia fluorków znacząco odbiegał (różnica około 45%) od pozostałych rezultatów,

- rozcieńczenie próbki S2 (10-krotne) niewiele zmieniło sytuację, gdyż stężenia jonów Cl^- i NO_3^- w dalszym ciągu nie pozostają bez ujemnego wpływu na parametry kolumny, ale poprawia się wygląd chromatografu, a interpretacja wyników staje się łatwiejsza.

Reasumując, należy stwierdzić, że tanim sposobem laboratoryjnym nie da się rozwiązać problemu obecności dużych zawartości chlorków w próbkach wyciągów wodnych odpadów czy wód złożowych. Przy zawartości chlorków na poziomie 10 000 mg/l dobre rezultaty daje użycie filtra srebrowego, co jednak znacząco podnosi koszt analizy.

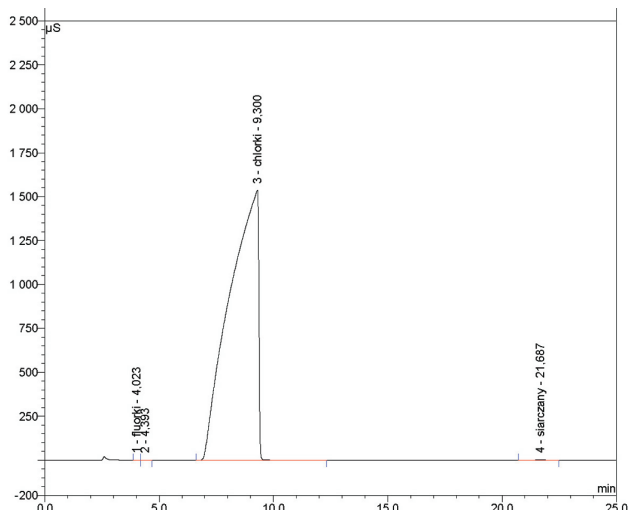
Kolejną próbkę do badań przygotowano na bazie wyciągu wodnego odpadu, który charakteryzował się zawartością chlorków około 1200 mg/l, a siarczanów (VI) i fluorków odpowiednio na poziomie 25 mg/l i 1 mg/l. W próbce podwyższono stężenie tych ostatnich anionów poprzez dodatek odpowiednich wzorców. Otrzymana nowa próbka (oznaczona symbolem S3) zawierała 7 do 8 mg/l jonów F^- i około 50 mg/l jonów SO_4^{2-} . Próbkę tę, analogicznie jak poprzednio, podzielono na dwie części, przy czym jedną z nich wstępnie poddano filtracji, oczyszczaniu na filtrze organicznym oraz usuwaniu jonów chlorkowych za pomocą filtra srebrowego, a następnie wykonano analizę (S3-F). Do drugiej części próbki dodano chlorek sodu w takiej ilości, aby stężenie jonów chlorkowych w próbce wynosiło około 100 000 mg/l (próbka oznaczona symbolem S4); analiza metodą klasyczną (miareczkową) wykazała, że stężenie to było na poziomie 105 000 mg/l. Próbkę przepuszczono przez filtr srebrowy, przezroczysty roztwór po przesączeniu zmienił barwę na mleczną, zmieniła się również barwa wypełnienia filtra srebrowego, co wskazywało na jego przebicie (całkowite

zużycie) i sugerowało, że jony chlorkowe w znaczącej ilości nadal pozostają w próbce. Ze względu na bardzo małą objętość próbki nie udało się oznaczyć chlorków metodą klasyczną. Wobec tego, próbkę rozcieńczono 10-krotnie i wykonano analizę chromatograficzną (próbka S4-F-10). Otrzymane wyniki były niezadowolające; zaskakująco wysoka zawartość jonów Cl^- w próbce oraz odbiegające wyniki dla fluorków i siarczanów (VI) świadczyły o tym, że na filtrze srebrowym mogły zajść trudne do wyjaśnienia wzajemne oddziaływania. Wszystko wskazywało więc na to, że próbek o tak wysokim stężeniu chlorków nie można bezpośrednio podawać na filtr srebrowy, lecz konieczne jest uprzednie ich rozcieńczenie. W związku z tym próbkę S4 najpierw rozcieńczono 10-krotnie, a następnie przepuszczono przez filtr srebrowy i poddano analizie (próbka S4-10-F). Uzyskane rezultaty skłoniły do podjęcia próby zmniejszenia krotności rozcieńczenia; badania wykonano także dla próby rozcieńczonej czterokrotnie i oczyszczonej na filtrze srebrowym (próbka S4-4-F). Wyniki opisanych badań zamieszczono w tablicy 9, a przykładowe chromatogramy przedstawiono na rysunkach 4 i 5.

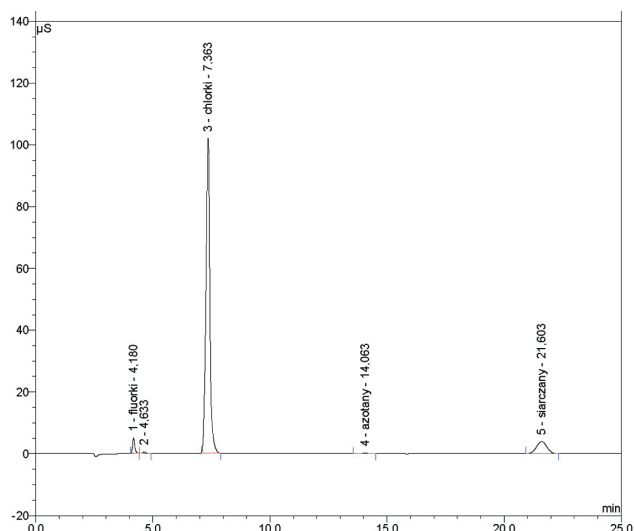
Analiza otrzymanych rezultatów wykazuje, że próbki o bardzo wysokiej zawartości chlorków (rzędu 100 000 mg/l i więcej) muszą być rozcieńczane, a dopiero wtedy poddawane obróbce na filtrach oczyszczających. Wydaje się, że rozcieńczenie pozwalające na obniżenie stężenia jonów Cl^- do około 25 000 mg/l powinno być wystarczające dla skutecznego działania filtra srebrowego. Potwierdzają to wyniki oznaczenia fluorków i siarczanów (VI) (tablica 9) w próbkach o dużej zawartości chlorków rozcieńczanych i oczyszczanych na filtrze srebrowym, które dobrze korelują między sobą (próbki S4-10-F i S4-4-F) oraz z wynikiem uzyskanym dla próbki wyjściowej (próbka S3-F). Wyniki te świadczą również o prawidłowym przygotowaniu (aktywacji) filtra srebrowego do badań.

Tablica 9. Wyniki badania stężenia anionów w próbkach laboratoryjnych (zawartość chlorków około 100 000 mg/l)

Numer próbki	Azotany (V)		Fluorki		Siarczany (VI)		Chlorki	
	Wynik analizy IC	Stężenie w próbce	Wynik analizy IC	Stężenie w próbce	Wynik analizy IC	Stężenie w próbce	Wynik analizy IC	Stężenie w próbce
	[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]	
S3-F	2,38	2,38 $\pm 0,78$	7,53	7,53 $\pm 0,54$	54,3	54,3 $\pm 10,0$	23,7	23,7 $\pm 1,11$
S4-F-10	4,23	42,3 $\pm 4,5$	0,26	2,56 $\pm 0,36$	6,14	61,4 $\pm 11,3$	8670	86 700 $\pm 14 279$
S4-10-F	0,19	1,91 $\pm 0,63$	0,71	7,02 $\pm 0,51$	5,71	57,1 $\pm 10,6$	17,7	177 $\pm 29,2$
S4-4-F	0,58	2,31 $\pm 0,76$	1,84	7,37 $\pm 0,53$	14,0	56,1 $\pm 10,3$	80,1	320 $\pm 52,7$



Rys. 4. Chromatogram dla próbki o zawartości jonów chlorowych około 100 000 mg/l, oczyszczonej na filtrze srebrowym, a następnie rozcieńczonej 10-krotnie (S4-F-10)



Rys. 5. Chromatogram dla próbki o zawartości jonów chlorowych około 100 000 mg/l, rozcieńczonej 4-krotnie i oczyszczonej na filtrze srebrowym (S4-4-F)

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wskazują, że:

- metodę chromatografii jonowej można stosować do badania próbek o skomplikowanych analitycznych matrycach,
- odpady wiertnicze muszą być wstępnie poddane ekstrakcji wodą w celu rozpuszczenia analizowanych substancji chemicznych,
- filtr srebrowy stosowany do oczyszczania próbek o dużej zawartości jonów chlorowych musi być odpowiednio aktywowany,

- rozcieńczanie i oczyszczanie z wykorzystaniem dostępnych w handlu filtrów umożliwia z dobrym skutkiem przygotowanie próbek wód złożowych oraz wyciągów wodnych odpadów wiertniczych do badań na zawartość wybranych anionów.

Analiza uzyskanych wyników pozwoliła na sporządzenie algorytmów postępowania w trakcie przygotowania do badań trudnych analitycznie próbek, które ułatwią pracę laboratorium.

Literatura

- [1] Kluk D.: *Badanie szybkości biodegradacji substancji ropopochodnych w odpadach wiertniczych*. „Nafta-Gaz” 2010, nr 1, s. 27–33.
- [2] Krasieńska A., Król A.: *Ocena szkodliwości odpadów wydobywczych w świetle obowiązujących wymagań prawnych na przykładzie odpadów wytwarzanych podczas konwencjonalnego poszukiwania węglowodorów*. „Nafta-Gaz” 2012, nr 12, s. 1170–1175.
- [3] Kukulska-Zajac E., Dobrzańska M.: *Zarządzanie odpadami wydobywczymi w świetle najnowszych uregulowań prawnych*. „Nafta-Gaz” 2012, nr 12, s. 1183–1189.
- [4] Michalski R.: *Podstawy chromatografii jonowej*. Śląska Wyższa Szkoła Zarządzania im. Gen. Jerzego Ziętka w Katowicach, Katowice 2011.
- [5] PN-EN 12457-2:2006 *Charakteryzowanie odpadów. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 10 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości)*.
- [6] PN-EN 12457-4:2006 *Charakteryzowanie odpadów. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 4: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 10 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości)*.
- [7] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 roku w sprawie kryteriów i procedur dopuszczenia odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu* (Dz.U. z 2005 roku nr 186, poz. 1553, z późn. zm.).
- [8] Stepnowski P. i in. *Monitoring i analityka zanieczyszczeń w środowisku*. Publikacja współfinansowana przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego. Gdańsk 2010.



Mgr Anna KRASIŃSKA – starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Ochrony Środowiska INiG. Brała udział w wielu pracach badawczych na rzecz ochrony środowiska na terenach działalności branży górnictwa nafty i gazu. Współautorka ponad 40 artykułów i referatów wygłoszonych na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych.



Mgr Anna KRÓL – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Pracuje w Zakładzie Ochrony Środowiska INiG w Krakowie na stanowisku starszego specjalisty badawczo-technicznego. Współautorka prac dotyczących ochrony środowiska w górnictwie nafty i gazu oraz autorka publikacji w czasopismach o zasięgu krajowym i międzynarodowym.



Mgr inż. Marta DOBRZAŃSKA – absolwentka Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Ochrony Środowiska INiG. Uczestniczy w badaniach na rzecz ograniczenia szkodliwego wpływu na środowisko działalności górnictwa naftowego i gazownictwa. Współautorka ponad 20 artykułów i referatów.

ZAKŁAD OCHRONY ŚRODOWISKA

Zakres działania:

- analiza zagrożeń środowiska, związanych z działalnością przemysłu naftowego i gazowniczego;
- monitoring jakości środowiska (powietrza, wód i gleby) na terenach przemysłowych;
- badania ścieków i odpadów oraz ocena ich potencjalnej szkodliwości;
- inwentaryzacja emisji, w tym emisji gazów cieplarnianych;
- opracowanie i weryfikacja technologii środowiskowych w przemyśle nafty i gazu;
- ocena jakości paliw węglowodorowych: gazu ziemnego, koksowniczego, gazów wytwarzanych w przemyśle, biogazu, skroplonych gazów węglowodorowych;
- badanie składu morfologicznego odpadów komunalnych, pomiary emisji metanu, ocena produktywności gazowej składowisk i sporządzanie linii bazowych emisji;
- monitoring jakości gazu ziemnego w systemie gazowniczym;
- pomiary i ocena narażenia zawodowego na szkodliwe czynniki chemiczne i fizyczne w środowisku pracy;
- badania odpadowych podkładów kolejowych, wykorzystywane do ich klasyfikacji pod względem bezpieczeństwa dla środowiska;
- identyfikacja środków stosowanych do skażania alkoholu etylowego.

Kierownik: dr Ewa Kukulska-Zajac

Adres: ul. Bagrowa 1, 30-733 Kraków

Telefon: 12 653-25-12 w. 134

Faks: 12 653-16-65

E-mail: ewa.kukulska@inig.pl