

Badanie zawartości miedzi w strumieniach technologicznych procesu wytwarzania poli(tlenku fenylenu)

Dorota Kolasa^{1), *)}, Włodzimierz Ratajczak¹⁾, Marzena Talma-Piwowar¹⁾, Joanna Krakowiak¹⁾, Edyta Majewska¹⁾, Katarzyna Polarczyk¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.4.6](https://doi.org/10.14314/polimery.2018.4.6)

Streszczenie: Przedstawiono wyniki oznaczania zawartości miedzi w strumieniach technologicznych pochodzących z procesu otrzymywania poli(tlenku fenylenu) (PPO) metodą polimeryzacji strąceniowej 2,6-dimetylofenolu z użyciem soli miedzi(II) jako kokatalizatora. Technika FAAS (płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa) badano mineralizaty próbek pochodzących z węzła odzysku rozpuszczalników (metanol lub etanol, toluen) i z węzła odzysku składników układu katalitycznego [jony miedzi(II), morfolina]. Zaproponowano procedurę analityczną obejmującą, na etapie przygotowania roztworów do badań, mineralizację próbek za pomocą nowoczesnego systemu do roztwarzania mikrofalowego UltraWAVE (Milestone). Metoda ta (w połączeniu z techniką FAAS) pozwala na szybkie i sprawne oznaczanie zawartości miedzi w ciekłych próbkach z matrycą organiczną (metanol/etanol – toluen, morfolina) i wodno-organiczną.

Słowa kluczowe: poli(tlenek fenylenu), skład strumieni technologicznych, oznaczanie miedzi, mineralizacja próbek.

Analysis of copper content in the poly(phenylene oxide) production process streams

Abstract: Results of copper determination in process streams coming from the poly(phenylene oxide) (PPO) production by precipitation polymerization of 2,6-dimethylphenol using the copper(II) salt as a co-catalyst have been presented. A microwave-assisted sample preparation analytical procedure for the determination of copper in stream samples from the organic solvents (methanol or ethanol, toluene) and the catalyst components [copper(II) ions, morpholine] recovery nodes using a modern Milestone UltraWAVE digestion system combined with the FAAS technique has been proposed. The method is useful for quick and efficient determination of copper in liquid samples with organic (methanol/ethanol – toluene, morpholine) mixtures and aqueous-organic matrix.

Keywords: poly(phenylene oxide), process streams composition, determination of copper, sample digestion.

Obowiązujące przepisy odnoszące się do zagadnień ochrony środowiska [1–14] narzucają konieczność przestrzegania ustanowionych dopuszczalnych norm emisji szkodliwych substancji do powietrza, środowiska wodnego i gleby. W wykazie szkodliwych substancji, w odniesieniu do których są ustanawiane dopuszczalne wartości emisji do środowiska naturalnego, dużą grupę stanowią metale [15]. Wśród nich do szczególnie toksycznych substancji, oprócz ołowiu i niklu (należących do grupy tzw. substancji priorytetowych [2, 9], których emisje do wód należy stopniowo ograniczać), zalicza się także kadm i rtęć – pierwiastki zidentyfikowane jako tzw. priorytetowe substancje

niebezpieczne, które należy stopniowo usuwać ze środowiska wodnego w celu ich całkowitego wyeliminowania, ze względu na ich trwałość, dużą toksyczność i podatność na bioakumulację. Ustanowione dla substancji priorytetowych oraz innych zanieczyszczeń środowiskowe normy jakości (EQS – *Environmental Quality Standards*) określa załącznik nr 9 do rozporządzenia [6]. Inne, odnoszące się do zawartości metali, regulacje w zakresie wartości granicznych wskaźników jakości wód (załącznik nr 6 do rozporządzenia [6]) oraz najwyższych dopuszczalnych wartości wskaźników zanieczyszczeń dla ścieków przemysłowych (załącznik nr 4 do rozporządzenia [7]) dotyczą także pierwiastków, takich jak: arsen, bar, bor, chrom, cynk, miedź, glin, molibden, selen, srebro, tal, tytan, wanad, antymon, beryl, kobalt, cyna. W odniesieniu do miedzi najwyższe dopuszczalne wartości zanieczyszczeń wprowadzanych do

¹⁾ Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

*) Autor do korespondencji; e-mail: dorota.kolasa@ichp.pl

wód wynoszą: 0,1 mg Cu/dm³ w wypadku ścieków z przemysłu ceramicznego oraz 0,5 mg Cu/dm³ – w wypadku pozostałych rodzajów ścieków [7].

Akty prawne określające wymagania w zakresie środowiskowych norm jakości narzucają konieczność oczyszczania odprowadzanych do wód i gruntu ścieków oraz obligują do podejmowania działań w kierunku zmniejszenia szkodliwości dla środowiska produkowanych odpadów (niezwykle ważna w kontekście gospodarki odpadami jest kontrola zawartości szkodliwych substancji w materiałach i produktach [16]). Zgodnie z zapisami ustawy [10], dotyczącymi hierarchii sposobów postępowania z odpadami (art. 18 ustawy), w pierwszej kolejności należy zapobiegać powstawaniu odpadów lub ograniczać ich ilość oraz negatywne oddziaływanie na życie i zdrowie ludzi, a także na środowisko. Odpady, których powstaniu nie udało się zapobiec, zgodnie z przepisami należy poddać procesom odzysku, a w razie braku takiej możliwości (z przyczyn technologicznych, także w wypadku braku uzasadnienia z przyczyn ekologicznych lub ekonomicznych) – unieszkodliwiać w sposób bezpieczny, przyjazny dla środowiska i zdrowia ludzkiego.

W ramach realizowanego w IChP w latach 2009–2015 projektu pn. „Kompleksowa technologia wytwarzania polimerów konstrukcyjnych na bazie poli(tlenku fenylenu)” (zakończonym opracowaniem nowych rozwiązań procesowych i technologicznych otrzymywania monomeru [17–23], polimeru [24–30] oraz produktów modyfikowanych [31, 32]) opracowano technologie odzysku zużytych rozpuszczalników organicznych oraz poreakcyjnych układów katalitycznych z produkcji poli(tlenku fenylenu) (PPO), otrzymywanego metodą polimeryzacji strąceniowej 2,6-dimetylofenolu z użyciem soli miedzi(II) jako kokatalizatora. Uzyskany [33, 34] wysoki stopień odzysku rozpuszczalników organicznych (metanol/etanol, toluen) oraz składników układu katalitycznego [bromek miedzi(II), morfolina] ma, oprócz aspektu ekonomicznego, istotne znaczenie ekologiczne, ponieważ znacznie mniejsza niekorzystne oddziaływanie na środowisko szkodliwych odpadów z wytwórni PPO.

W ramach opracowywania technologii regeneracji zużytych rozpuszczalników organicznych oraz poreakcyjnych układów katalitycznych z produkcji PPO badano skład strumieni technologicznych z węzła odzysku rozpuszczalników (metanol/etanol, toluen) oraz z węzła odzysku katalizatora miedziowego [wydzielanie miedzi z ekstraktu wodno-alkoholowego pochodzącego z węzła ekstrakcji wodą mieszanin zużytych rozpuszczalników (MZR)]. W badanych strumieniach technologicznych określano zawartość metanolu/etanolu, toluenu, morfoliny, octanów, bromków i wody, a także miedzi. Składniki organiczne oznaczano metodą chromatografii gazowej, bromki – metodą potencjometryczną (miareczkowanie argentometryczne), a wodę – metodą Karla Fischera. W ramach wstępnego przygotowania próbek do badań na zawartość miedzi techniką FAAS, zastosowano metodę ich mineralizacji za pomocą energii mikrofal. Wykorzystano mineralizator UltraWAVE

(Milestone) – jeden z bardziej zaawansowanych technologicznie systemów do mikrofalowego roztwarzania próbek. Ten pracujący w technologii SRC (*Single Reaction Chamber*) aparat znacznie różni się pod względem konstrukcyjnym od klasycznych mineralizatorów mikrofalowych z naczyniami zamkniętymi. Proces mineralizacji przebiega w szczelnie zamkniętej komorze ciśnieniowej w atmosferze gazu obojętnego (azot). Umieszczone w karuzeli naczynia (próbki ze szkła, teflonu bądź kwarcu, z luźno nałożonymi pokrywkami z teflonu) w trakcie procesu są zanurzone w cieczy, dzięki czemu wszystkie próbki z serii są mineralizowane w takich samych warunkach ciśnienia i temperatury. Wykonana ze stali kwasoodpornej (z osłoną PTFE) komora reaktora umożliwia utrzymanie w niej ekstremalnych warunków temperatury (do 300 °C) i ciśnienia (199 · 10³ hPa) [35]. Liczne opublikowane w ostatnim czasie prace nt. zastosowania w analizie chemicznej mineralizatora UltraWAVE dotyczą badania zawartości metali w próbkach z różnorodną matrycą (produkty spożywcze [36–38], tkanki zwierzęce [38, 39], materiał roślinny [38, 40], osad morski [41], węgiel [42], materiał polimerowy [43]). Przedmiotem pracy jest procedura analityczna oznaczania miedzi w ciekłych próbkach z matrycą organiczną (metanol/etanol, toluen, morfolina) i wodno-organiczną, obejmująca mineralizację próbek za pomocą systemu do roztwarzania mikrofalowego UltraWAVE w połączeniu z techniką FAAS. Głównym celem opracowania było określenie warunków mineralizacji mikrofalowej za pomocą aparatu UltraWAVE ciekłych strumieni technologicznych z procesu wytwarzania poli(tlenku fenylenu). Podstawę weryfikacji poprawności opracowanej procedury analitycznej, obejmującej mineralizację mikrofalową, stanowiła wykonana równolegle analiza wykorzystująca klasyczny sposób przygotowania roztworów do badań metodą mineralizacji na sucho (spielania).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

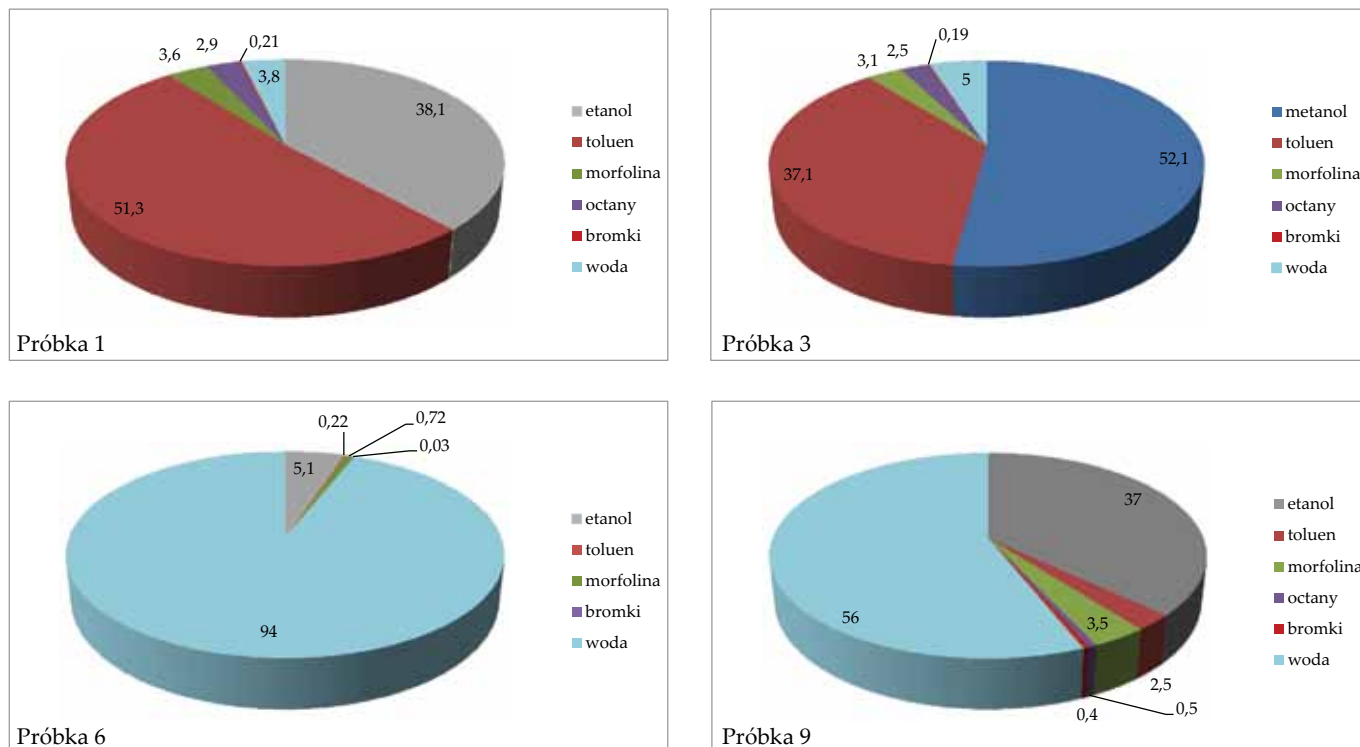
Materiał do badań

Przedmiotem badań były strumienie technologiczne (rys. 1):

- z procesu przemywania PPO (po syntezie) – próbki mieszanin zużytych rozpuszczalników (MZR) zawierające metanol lub etanol, toluen, morfolinę (w postaci octanu i bromowodorku), bromek miedzi(II) oraz wodę; próbki 1–4;
- z węzła odzysku rozpuszczalników (metanol/etanol, toluen) – próbki z węzła ekstrakcji MZR wodą; próbki 5–8;
- z węzła odzysku składników układu katalitycznego – próbki z węzła wydzielania jonów miedzi (sorpcja na złożu żywicy jonowymiennej) z uzyskanego z MZR ekstraktu wodno-alkoholowego; próbki 9–12.

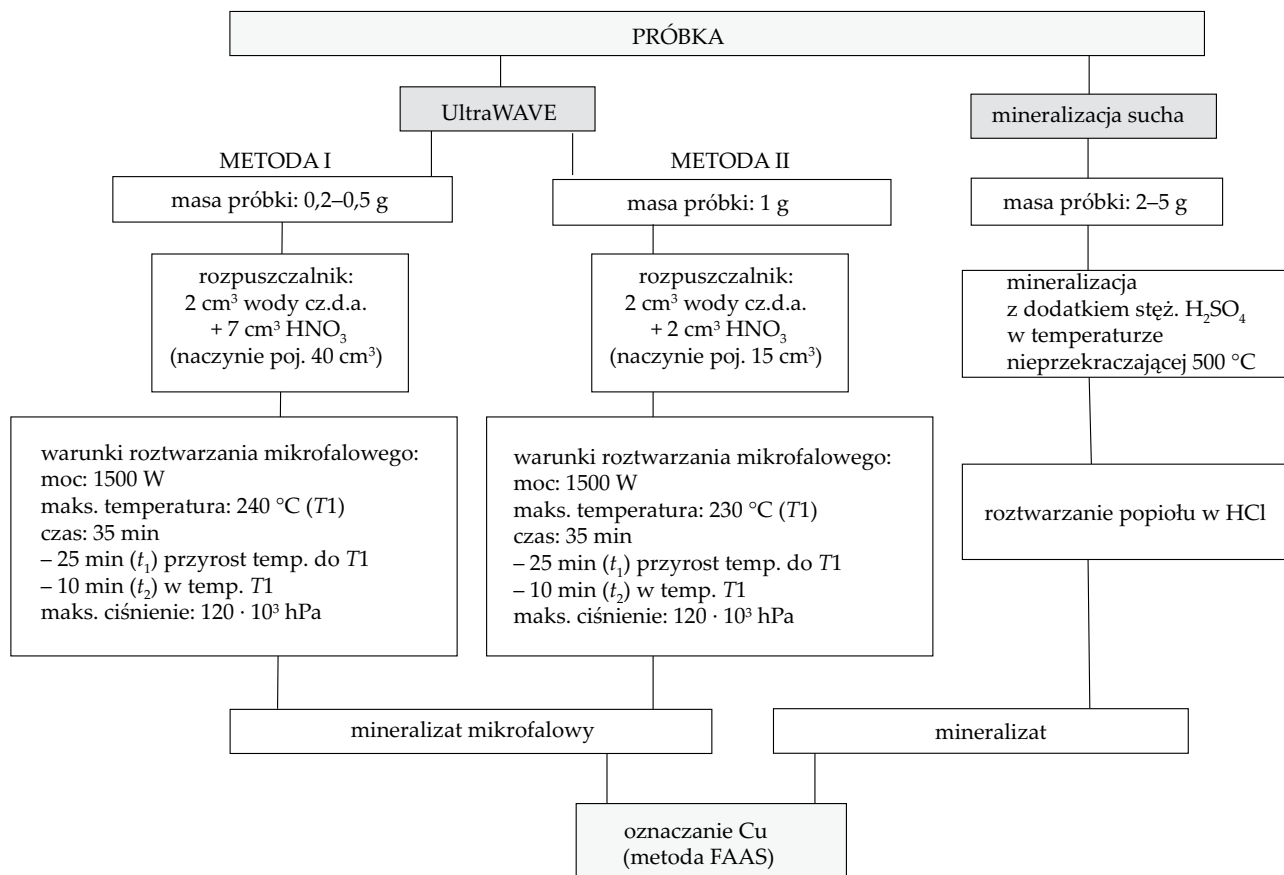
Metodyka badań

Roztwory do badań przygotowywano zgodnie z podanym schematem (rys. 2). Probki mineralizowano dwiema



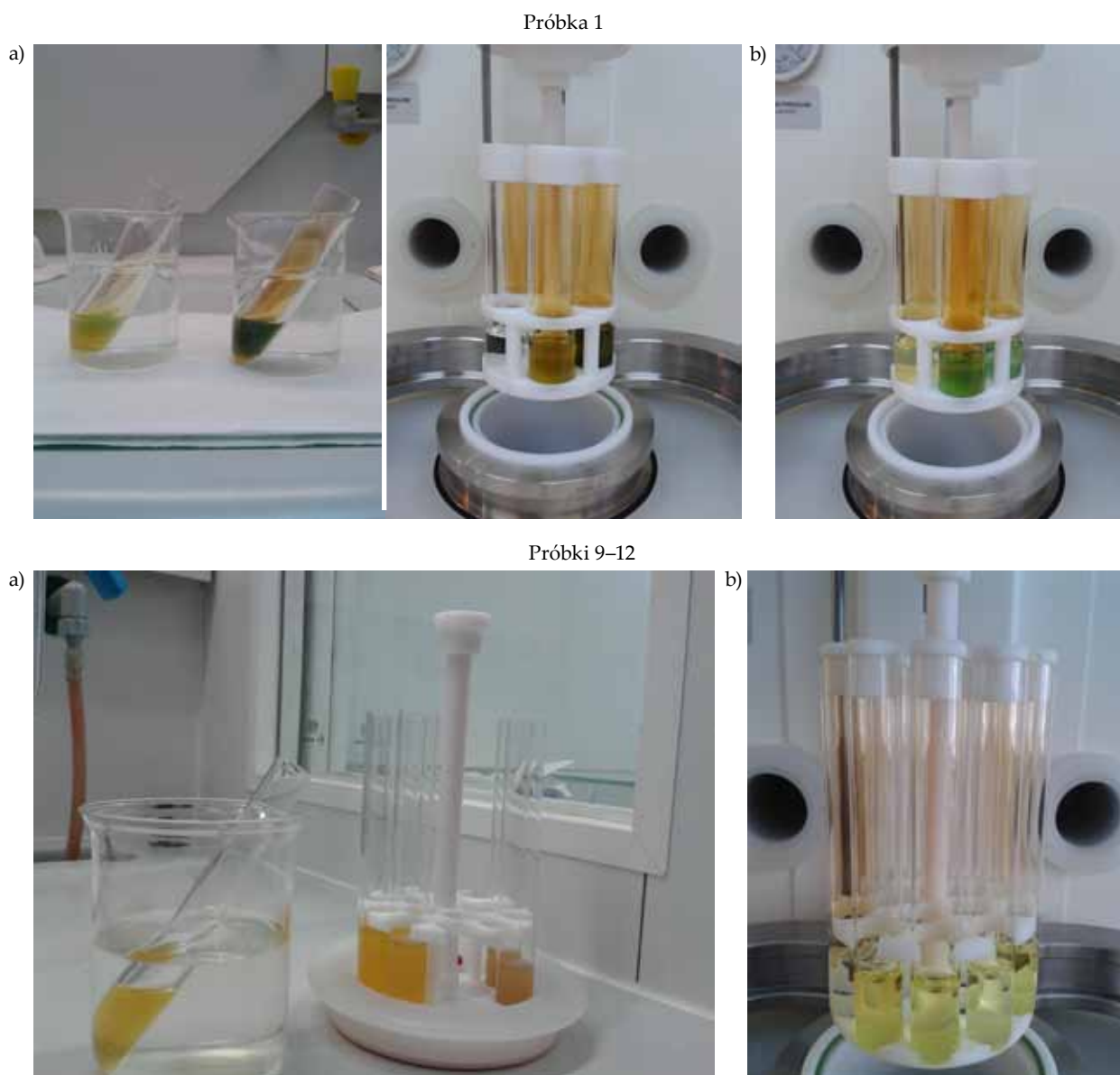
Rys. 1. Przykładowy skład (%) badanych strumieni technologicznych

Fig. 1. The average composition (%) of the analyzed process streams



Rys. 2. Schemat zastosowanej w badaniach procedury analitycznej (mineralizacja mikrofalowa, mineralizacja sucha)

Fig. 2. Flow chart of analytical procedure used (microwave digestion, dry ashing digestion)



Rys. 3. Próbki strumieni technologicznych: a) przed, b) po mineralizacji mikrofalowej za pomocą aparatu UltraWAVE (Milestone)
 Fig. 3. Samples of the analyzed process streams: a) before, b) after microwave digestion in Milestone UltraWAVE system

metodami: przy użyciu mineralizatora mikrofalowego UltraWAVE (Milestone) oraz porównawczo – z zastosowaniem klasycznego sposobu mineralizacji na sucho (w temperaturze nieprzekraczającej 500 °C, z późniejszym roztwarzaniem otrzymanego popiołu). Druga z procedur badawczych, testowana w ramach udziału laboratorium IChP w badaniach PT/ILC [44], pozytywnie oceniona w zakresie jakości badań (oznaczanie śladowych ilości metali, m.in. miedzi, w matrycy organicznej i mieszanej organiczno-nieorganicznej) stanowiła podstawę weryfikacji poprawności procedur analitycznych, obejmujących mineralizację mikrofalową ciekłych mieszanin.

Mineralizacja mikrofalowa

Mineralizację próbek za pomocą aparatu UltraWAVE prowadzono z użyciem kwasu azotowego(V) jako rozpuszczalnika (rys. 2), stosując szklane bądź kwar-

cowe naczynia (stanowiące wyposażenie mineralizatora) o pojemności 40 cm³ (METODA I) lub 15 cm³ (METODA II).

Proces mineralizacji mikrofalowej mieszanin metanolu lub etanolu z toluenem (próbki 1–4) prowadzono w warunkach podanych w tabeli 1. Próbki mieszanin (o objętości 0,2 cm³ lub 0,5 cm³) przed mineralizacją umieszczano w szklanych bądź kwarcowych naczyniach (rys. 2 – METODA I [45]). W celu rozcieńczenia matrycy, do cieczy dodawano po 2 cm³ wody cz.d.a. o stopniu czystości 2 wg PN-EN ISO 3696 [46], a następnie stężony kwas azotowy(V). Ze względu na gwałtowny przebieg reakcji (reakcja egzotermiczna, z wydzieleniem tlenków azotu) kwas dodawano porcjami po 2–3 cm³, chłodząc naczynia z próbkami w łaźni wodnej (rys. 3). Po upływie 1 h wymieszane cieczy mineralizowano za pomocą aparatu UltraWAVE. W sposób analogiczny, pobierając do badań większą objętość próbki (1 cm³), postępowano w wypadku próbek 5–12 (próbki z węzła eks-

T a b e l a 1. Warunki mineralizacji mikrofalowej badanych próbek strumieni technologicznych [aparatura UltraWAVE (Milestone)]
T a b l e 1. Microwave digestion conditions for the analyzed process stream samples (Milestone UltraWAVE system)

Próbka	Masa próbki, g	Rozpuszczalnik	t_1 , min	t_2 , min	E , W	T_1 , °C	T_2 , °C	p , hPa
1-4	0,2-0,5	2 cm ³ wody cz.d.a. + 7 cm ³ HNO ₃	25	10	1500	240	60	120 · 10 ³
5-12	~ 1,0	2 cm ³ wody cz.d.a. + 2 cm ³ HNO ₃	25	10	1500	230	60	120 · 10 ³

T_1 – maksymalna temperatura w komorze reaktora, t_1 – czas przyrostu temperatury w komorze reaktora do wartości T_1 , t_2 – czas utrzymywania temperatury T_1 w komorze reaktora, T_2 – temperatura płaszcza komory, p – maksymalne ciśnienie w komorze reaktora, E – moc. T_1 – maximum operating temperature in the reaction chamber, t_1 – ramp time to temperature T_1 , t_2 – hold time at temperature T_1 , T_2 – external temperature of the chamber, p – maximum operating pressure in the reaction chamber, E – microwave power.

trakcji MZR oraz z węzła wydzielania jonów miedzi z frakcji ekstraktu wodno-alkoholowego). Proces mineralizacji mikrofalowej (rys. 3) prowadzono z zastosowaniem warunków podanych w tabeli 1 (rys. 2 – METODA II).

Otrzymane mineralizaty mikrofalowe przenoszono ilościowo do kolb miarowych. Równolegle przygotowano roztwór ślepej próby.

Mineralizacja sucha (spopielenie)

Proces suchej mineralizacji próbek (por. rys. 2) prowadzono w naczyniach platynowych. Do badań pobierano równolegle po dwie próbki analityczne: o objętości 2,0 cm³ i/lub 5,0 cm³ (masę pobranych próbek wyznaczano na podstawie gęstości badanych cieczy). Do próbek dodawano po 1 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI), po czym ciecze mineralizowano – początkowo ogrzewano je na łaźni piaskowej, a następnie, po ich zwęgleniu, spalano je w piecu muflowym (w warunkach kontrolowanego stopniowego wzrostu temperatury w komorze pieca do wartości 500 °C). Otrzymany po mineralizacji popiół roztwarzano w rozcieńczonym kwasie chlorowodorowym, roztwory przenoszono ilościowo do kolb miarowych. Równolegle przygotowano roztwór ślepej próby zawierający używane odczynniki, dodawane w takiej samej ilości i kolejności.

Oznaczanie miedzi

Zawartość miedzi w otrzymanych mineralizatach (mineralizacja mikrofalowa, mineralizacja sucha) oznaczano metodą FAAS (absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w płomieniu) przy użyciu spektrometrów AAnalyst 300 i AAnalyst 800 (PerkinElmer). Na podstawie otrzymanych wyników obliczano zawartość miedzi w wyjściowych próbkach mieszanin (w mg/dm³ i w % mas.), uwzględniając ślepą próbę pochodzącą od kwasów użytych w trakcie przygotowywania mineralizatów.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W tabeli 2 przedstawiono wyniki oznaczania zawartości miedzi w badanych strumieniach technologicznych.

Uzyskane wyniki w odniesieniu do poszczególnych próbek mineralizowanych dwiema metodami są zbliżone, a różnice mieszczą się w granicach niepewności wyniku oznaczania (tabela 2), co potwierdza poprawność proponowanej procedury analitycznej z wykorzystaniem aparatu UltraWAVE (METODA I, METODA II – rys. 2).

Zastosowanie mineralizatora mikrofalowego zapewnia wysoką jakość mineralizacji próbek i, dzięki znacznemu zautomatyzowaniu pracy, w istotnym stopniu skraca i usprawnia proces wstępnego przygotowania roztworów do badań w porównaniu z długotrwałym i pracochłonnym procesem mineralizacji próbek na sucho. Należy jednak zaznaczyć, że w wypadku badanych mieszanin, przed umieszczeniem próbek w mineralizatorze mikrofalowym, konieczne jest [ze względu na stwierdzony gwał-

T a b e l a 2. Zawartość miedzi w próbkach strumieni technologicznych poddanych mineralizacji mikrofalowej i mineralizacji suchej

T a b l e 2. Copper content in the analyzed process stream samples for two sample digestion methods (microwave digestion, dry ashing digestion)

Próbka	Zawartość miedzi ^{*)}			
	Mineralizacja mikrofalowa		Mineralizacja sucha	
	mg/dm ³	% (m/m)	mg/dm ³	% (m/m)
1	271 ± 27	0,031 ± 0,003	262 ± 26	0,030 ± 0,003
2	357 ± 36	0,042 ± 0,004	349 ± 35	0,041 ± 0,004
3	250 ± 25	0,029 ± 0,003	251 ± 25	0,029 ± 0,003
4	169 ± 17	0,020 ± 0,002	170 ± 17	0,020 ± 0,002
5	151 ± 15	0,016 ± 0,002	149 ± 15	0,016 ± 0,002
6	60,0 ± 6,0	0,0061 ± 0,0006	59,6 ± 6,0	0,0061 ± 0,0006
7	195 ± 20	0,021 ± 0,002	195 ± 20	0,021 ± 0,002
8	9,7 ± 1,0	0,00097 ± 0,00010	9,3 ± 0,9	0,00093 ± 0,00009
9	3,5 ± 0,4	0,00039 ± 0,00004	3,3 ± 0,3	0,00037 ± 0,00004
10	4,9 ± 0,5	0,00054 ± 0,00005	4,7 ± 0,5	0,00052 ± 0,00005
11	16,1 ± 1,6	0,0017 ± 0,0002	15,4 ± 1,5	0,0017 ± 0,0002
12	27,5 ± 2,8	0,0030 ± 0,0003	27,4 ± 2,7	0,0030 ± 0,0003

^{*)} średnia arytmetyczna wyników badania dwóch równoległych próbek analitycznych.

^{*)} the average of two test results.

towny przebieg reakcji mieszanin organicznych z dodawanym jako rozpuszczalnik kwasem azotowym (V)] przeprowadzenie dodatkowych operacji analitycznych – rozcieńczanie próbek wodą cz.d.a. i chłodzenie naczyń z próbkami w łaźni wodnej podczas dodawania kwasu. W odniesieniu do próbek mieszanin zużytych rozpuszczalników – MZR (próbki 1–4) – mineralizację mikrofalową (rys. 2 – METODA I, mineralizacja w naczyniach o poj. 40 cm³) należało prowadzić z zastosowaniem próbek analitycznych o małej objętości, nieprzekraczającej 0,5 cm³. Pobranie większej objętości próbki, a jednocześnie użycie mniejszej objętości rozpuszczalnika (rys. 2 – METODA II, mineralizacja w naczyniach o poj. 15 cm³) jest możliwe w odniesieniu do strumieni technologicznych z węzła ekstrakcji MZR wodą oraz z węzła wydzielania jonów miedzi z frakcji ekstraktu wodno-alkoholowego (próbki 5–12). W obu wypadkach (METODA I, METODA II) proces wstępnego przygotowania próbek do badań w zastosowanych warunkach roztwarzania mikrofalowego prowadzi do uzyskania klarownych mineralizatów.

PODSUMOWANIE

– Zastosowanie nowoczesnego mineralizatora mikrofalowego UltraWAVE w analizie ciekłych próbek z matrycą organiczną (metanol/etanol, toluen, morfolina) i wodno-organiczną umożliwia znaczne przyspieszenie i usprawnienie prac analitycznych związanych z przygotowaniem roztworów do badań metodą FAAS. W wypadku badanych strumieni technologicznych jest jednak wymagany niestandardowy sposób postępowania z próbkami przed umieszczeniem ich w aparacie – konieczne jest zastosowanie dodatkowych operacji analitycznych [rozcieńczanie próbek wodą, chłodzenie naczyń z próbkami w łaźni wodnej podczas dodawania kwasu azotowego(V), stosowanego jako rozpuszczalnik].

– Na podstawie wyników badania próbek mineralizowanych metodą klasyczną na sucho potwierdzono poprawność zaproponowanej procedury analitycznej obejmującej mineralizację mikrofalową ciekłych mieszanin.

– Zaproponowana procedura analityczna może być zastosowana na etapie przygotowania roztworów do badań w analizie ścieków i odpadów płynnych z matrycą o składzie zbliżonym do składu omawianych strumieni technologicznych.

Praca wykonana w ramach realizacji projektu rozwojowego nr WND-POIG.01.03.01-14-058/09 „Kompleksowa technologia wytwarzania polimerów konstrukcyjnych na bazie poli(tlenku fenylenu)”, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

LITERATURA

- [1] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (t.j. Dz.U. 2017, poz. 519, z późn. zm.).
- [2] Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. Prawo wodne (Dz.U. 2017, poz. 1566).
- [3] Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków (t.j. Dz.U. 2017, poz. 328, z późn. zm.).
- [4] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 lipca 2004 r. w sprawie dopuszczalnych mas substancji, które mogą być odprowadzane w ściekach przemysłowych (Dz.U. 2004 Nr 180, poz. 1867), zmienione rozporządzeniem z dnia 23 marca 2015 r. (Dz.U. 2015, poz. 521).
- [5] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 10 listopada 2005 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, których wprowadzanie w ściekach przemysłowych do urządzeń kanalizacyjnych wymaga uzyskania pozwolenia wodnoprawnego (Dz.U. 2005 Nr 233, poz. 1988), zmienione rozporządzeniem z dnia 15 grudnia 2008 r. (Dz.U. 2008 Nr 229, poz. 1538).
- [6] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2016, poz. 1187).
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014, poz. 1800).
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 grudnia 2015 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych (Dz.U. 2016, poz. 85).
- [9] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 maja 2016 r. w sprawie wykazu substancji priorytetowych (Dz.U. 2016, poz. 681).
- [10] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (t.j. Dz.U. 2016, poz. 1987 z późn. zm.).
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów (Dz.U. 2013, poz. 523).
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2014 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów (Dz.U. 2014, poz. 1546).
- [13] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Dz.U. 2015, poz. 1277).
- [14] Rozporządzenie Ministra Rozwoju z dnia 21 stycznia 2016 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów



- oraz sposobów postępowania z odpadami powstającymi w wyniku tego procesu (Dz.U. 2016, poz. 108).
- [15] Kolasa D., Arndt B., Bajszczak A.: *Przemysł Chemiczny* **2013**, 92, 606.
- [16] Kolasa D., Samsonowska K.: *Przemysł Chemiczny* **2016**, 95, 1651.
<http://dx.doi.org/10.15199/62.2016.9.2>
- [17] Łysik P., Górska A., Szarlik S.: *Przemysł Chemiczny* **2013**, 92, 685.
- [18] Baron J., Berkowicz G., Żukowski W. i in.: *Przemysł Chemiczny* **2013**, 92, 853.
- [19] Jamanek D., Zielecka M., Wielgosz Z., Cyruchin K.: *Przemysł Chemiczny* **2014**, 93, 388.
<http://dx.medra.org/10.12916/przemchem.2014.388>
- [20] Jamanek D., Zielecka M., Wielgosz Z. i in.: *Chemik* **2014**, 68, 468.
- [21] http://ena.lp.edu.ua:8080/bitstream/ntb/13586/1/61_68-68Volume_6_1.pdf (data dostępu 16.10.2017).
- [22] Żukowski W., Berkowicz G., Baron J. i in.: *Chemistry Central Journal* **2014**, 8, 51.
<http://dx.doi.org/10.1186/s13065-014-0051-6>
- [23] *Pat. PL 227 248* (2017).
- [24] Firlik S., Wielgosz Z., Pawłowski S. i in.: *Polimery* **2014**, 59, 201.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.201>
- [25] Firlik S., Skupiński W., Wielgosz Z., Stasiński J.: *Polimery* **2015**, 60, 372.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.372>
- [26] *Pat. PL 225 823* (2016).
- [27] *Pat. PL 226 279* (2017).
- [28] *Zgłosz. pat. PL 411 642* (2015).
- [29] *Zgłosz. pat. PL 411 645* (2015).
- [30] *Zgłosz. pat. PL 411 646* (2015).
- [31] Jeziórska R., Wielgosz Z., Szadkowska A. i in.: *Polimery* **2016**, 61, 710.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.710>
- [32] *Pat. PL 224 607* (2016).
- [33] *Pat. PL 227 247* (2017).
- [34] *Zgłosz. pat. PL 412 679* (2015).
- [35] <http://www.spectro-lab.pl/mineralizator-ultrawave.html> (data dostępu 16.10.2017).
- [36] Nobrega J.A., Pirola C., Fialho L.L. i in.: *Talanta* **2012**, 98, 272. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.06.079>
- [37] Muller C.C., Muller A.L.H., Pirola C. i in.: *Microchemical Journal* **2014**, 116, 255.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2014.04.013>
- [38] Laird B.D., Chan H.M.: *Food and Chemical Toxicology* **2013**, 58, 381.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2013.04.033>
- [39] Jiang J., Feng L., Li J. i in.: *Molecules* **2014**, 19, 4452.
<http://dx.doi.org/10.3390/molecules19044452>
- [40] Oviedo J.A., Fialho L.L., Nobrega J.A.: *Spectrochimica Acta Part B* **2013**, 86, 142.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2013.02.005>
- [41] Brady J.P., Ayoko G.A., Martens W.N., Goonetilleke A.: *Marine Pollution Bulletin* **2014**, 89, 464.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.09.030>
- [42] Ayouni-Derouiche L., Mejean M., Gay P. i in.: *Carbon* **2014**, 80, 59.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.025>
- [43] Kolasa D., Bajszczak A., Łukomska A. i in.: *Polimery* **2016**, 61, 98.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.098>
- [44] Polskie Centrum Akredytacji. DA-05 Polityka dotycząca uczestnictwa w badaniach biegłości, wyd. 6, Warszawa 22.04.2016 r.
<http://www.pca.gov.pl> (data dostępu 16.10.2017).
- [45] Kolasa D., Ratajczak W., Talma-Piwowar M. i in.: „Badanie ciekłych mieszanin organicznych na zawartość miedzi dla potrzeb zagospodarowania odpadów z procesu wytwarzania polimerów konstrukcyjnych na bazie poli(tlenku fenylenu)”, Materiały XIII Konferencji „Dla Miasta i Środowiska – Problemy Unieszkodliwiania Odpadów”, Warszawa, 28 listopada 2016 r.
- [46] PN-EN ISO 3696:1999 Woda stosowana w laboratoriach analitycznych – Wymagania i metody badań.
Otrzymano 8 III 2017 r.
Wersja skorygowana 18 X 2017 r.

Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że publikujemy artykuły typu **Rapid Communications. Prace oryginalne wyłącznie w języku angielskim** o objętości 4–5 stron maszynopisu z podwójną interlinią (plus ewentualnie 2–3 rysunki lub 1–2 tabele), którym umożliwiamy szybką ścieżkę druku (ok. 4 miesiące od chwili ich otrzymania przez Redakcję). Artykuł należy przygotować wg wytycznych zamieszczonych we wskazówkach dla Autorów.