

WIERA DOŻAŃSKA

BADANIA NAD KOLORYMETRYCZNYM OZNACZANIEM MIEDZI W ŚCIEKACH

Z Zakładu Higieny Komunalnej PZH w Warszawie

Przeprowadzono badania porównawcze nad kolorymetrycznymi metodami oznaczania miedzi w ściekach i po odpowiednich modyfikacjach za najlepszą uznano odmianę wersenianową metody dwuetylodwutiokarbaminianowej.

I. W S T Ę P

Związki miedzi występują w ściekach pochodzących z kopalni rudy miedzianej, z zakładów wzbogacania rudy, z zakładów galwanizerskich, przemysłu barwników, włókien sztucznych itd. Ponadto siarczan miedziowy stosowany bywa często do niszczenia glonów w zbiornikach wód powierzchniowych. Zawartość miedzi w ściekach waha się w szerokim zakresie.

Miedź może występować w ściekach w postaci różnych związków nieorganicznych i organicznych, prostych lub złożonych. Dopuszczalne jej ilości w wodzie do picia wahają się dla różnych krajów w znacznych granicach od 0,3 do 3,0 mg l/Cu (1, 2, 3, 4). Chociaż powyższe stężenia miedzi nie wpływają szkodliwie na organizm człowieka (miedź bowiem nie ulega kumulacji w ustroju ludzkim), to jednak z powodu silnego toksycznego działania na różne organizmy wodne, jak np. ryby, a zwłaszcza glony i bakterie (3), wywiera ona ujemny wpływ na procesy samooczyszczania w zbiornikach wód powierzchniowych oraz na pracę oczyszczalni biologicznych.

W związku z powyższym według niektórych autorów (3, 5) graniczne stężenie miedzi w odbiornikach po odprowadzeniu ścieków nie powinno przekraczać 0,1 mg/l Cu.

Wpływ miedzi na BZT ilustrują następujące dane:

Według Kleina (3) zawartość 0,01 mg/l Cu redukuje BZT ok. 5%, 0,05 — ok. 23%, 1 mg — ok. 66%, wg Miterewa (5) 0,001 mg/l — 7%, 0,05 mg/l — 24%, 0,1 — 37%, 0,5 — 46%.

Ze względu na wymieniony wyżej ujemny wpływ miedzi opracowanie dokładnych metod rejestracji jej zawartości w ściekach jest bardzo ważne zarówno ze względów sanitarno-higienicznych, jak technologicznych.

II. METODY OZNACZANIA MIEDZI W ŚCIEKACH

W ostatnich latach ukazało się dużo prac na temat oznaczania miedzi w różnych materiałach dla rozmaitych zakresów jej stężeń.

Należy jednak podkreślić, że jeśli oznaczanie samej miedzi nie sprawia obecnie większych trudności, to określanie jej zawartości w ściekach, a zwłaszcza przemysłowych wobec licznych czynników przeszkadzających,

dzających jest bardzo skomplikowane i nie zostało dotychczas zadowalająco rozwiązane.

Celem niniejszej pracy była krytyczna ocena kolorymetrycznych metod oznaczania miedzi pod względem ich przydatności do badania ścieków oraz odpowiednia modyfikacja i adaptacja metod wybranych dla powyższych potrzeb. Metody bowiem kolorymetryczne, stosowane do oznaczania małych ilości miedzi, posiadają szczególne znaczenie przy ustaleniu ważnych z punktu widzenia sanitarno-higienicznego dopuszczalnych jej stężeń.

Miedź należy do chromogennych pierwiastków i bardzo liczne związki organiczne dają z nią barwne reakcje.

Spośród metod kolorymetrycznych najczęściej stosowanych lub najnowszych można wymienić głównie następujące: merkaptobenzotiazolową (2), dwuetylodwutiokarbaminianową oraz bardzo liczne jej modyfikacje (2,6 — 17), ditizonową (1, 2, 7), metody z pochodnymi dwu-pirydyny i fenantroliny, jak np. 2, 2-dwuchinoliną — kuproiną (2, 6, 7, 18), 2,9'-dwumetylo- 1,10' fenantroliną — neokuproiną i inne (7, 14).

Wybór metod, poza efektywną ich wartością, uzależniony był od możliwości odczynnikowych i aparaturowych. W wyniku wstępnych badań uznano za ewentualnie przydatne do oznaczania małych ilości miedzi w ściekach metodę merkaptobenzotiazolową i dwuetylodwutiokarbaminianową. Ostateczna ich ocena w świetle wykonanych badań oraz rodzaje wprowadzonych modyfikacji zostały podane przy omawianiu każdej z metod.

Należy podkreślić, że skład ścieków bywa bardzo różnorodny, do wyboru więc metod oddzielania i oznaczania miedzi konieczna jest wstępna znajomość badanego materiału.

KONSERWACJA ORAZ PRZYGOTOWYWANIE PRÓB DO BADANIA

Ze względu na adsorpcję jonów miedzi przez powierzchnię naczyń ścieki powinny być jak najszybciej poddane badaniu. W przeciwnym razie należy je utrwalić przez zakwaszenie kwasem solnym (I + I). Przed przystąpieniem do oznaczania miedzi ścieki powinny być zmineralizowane. Ma to na celu, między innymi, rozłożenie organicznych połączeń miedzi. Jak wykazały przeprowadzone w pracy badania, do całkowitego spalania ścieków o średnim stężeniu wystarcza w większości przypadków mieszanina stężonego kwasu azotowego i siarkowego w ilości po 5 ml. Gdy ścieki są bardzo stężone lub zawierają związki organiczne trudno spalające się należy stosować kwas azotowy i nadchlorowy (60%), zachowując odpowiednie ostrożności. Szczegółowy sposób spalania podano w pracy: W. Dożańska i H. Czarnodolowa (19).

Po spaleniu i całkowitym usunięciu tlenków azotu, rozcieńczano zawartość kolby ok. 50 ml wody redystylowanej i w razie obecności osadu przesączano przez tygiel szklany G-3. Przesącz i wodę po płukaniu kolby i tygla zbierano do kolby miarowej o pojemności od 100 — 250 ml zależnie od przewidywanej ilości miedzi.

1. METODA MERKAPTOBENZOTIAZOŁOWA (MBT)

Metoda MBT posiada zastosowanie do oznaczania miedzi w zakresie od 0,02 do 0,15 mg w próbce. Ścieki przed badaniem muszą być pod-

dane mineralizacji, a ewentualnie obecne ołów i srebro należy usunąć w postaci siarczynu i chlorku przez odsączenie lub odwirowanie.

Zasada oznaczania polega na ekstrakcji miedzi przy pH 3,5 za pomocą MBT i chloroformu oraz kolorymetrycznym jej określeniu w wyciągu chloroformowym po dodaniu alkoholowego roztworu dwuetylodwutiokarbaminanu sodu (DDTKNa). Oznaczanie wykonywano w cylindrach miarowych na 25 ml, porównując wizualnie powstałe żółto-brązowe zabarwienie $(DDTK)_2Cu$ ze skalą wzorców, uwzględniając zawsze wartość próby kontrolnej. Czynniki przeszkadzające stanowią tu głównie Bi, Hg, Ag i Pb, gdyż są to prawie jedyne metale, które tworzą z MBT kompleksy podobne do Cu w warunkach ekstrakcji chloroformem. Dwa ostatnie pierwiastki usuwa się łatwo we wstępnej obróbce.

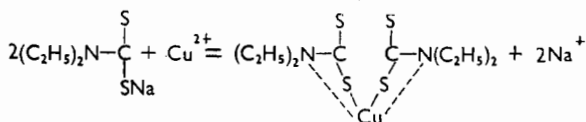
Oceniając metodę MBT w świetle wykonanych badań należy zaznaczyć, że jest ona dość zmużna. Wskutek kilkakrotnego przelewania małych objętości $CHCl_3$ powstaje możliwość strat. Z reguły otrzymywano wyniki nieco niższe od rzeczywistych. Ponadto wytrącał się niekiedy biały osad utrudniający ekstrakcję i oddzielanie $CHCl_3$.

Metoda ta jest również nieekonomiczna z powodu dużego zużycia etanolu. Ustępuje ona metodzie DDTK w jej modyfikacji wersenianowej i dlatego nie została zalecona do szerszych badań.

2. METODA DWUETYLODWTIOKARBAMINIANOWA (DDTK), MODYFIKACJA WERSENIANOWA

Metoda ta posiada zastosowanie do oznaczania miedzi w granicach od 0,01 — 0,20 mg w próbce. Przy większych ilościach miedzi pobiera się do badania odpowiednio mniejszą próbkę.

DDTKNa daje z jonem miedziowym nierozpuszczalny w wodzie żółto-brunatny koloidalny związek chelatowy:



Przy mniejszych ilościach miedzi powstaje koloidalny roztwór, przy większych — brunatna zawiesina. Trudności związane z koloidalnym charakterem $(DDTK)_2Cu$ usuwa się stosując koloidy ochronne np. gumę arabską, żelatynę itp. lub ekstrakcję za pomocą różnych rozpuszczalników.

DDTKNa nie jest odczynnikiem specyficznym dla miedzi i daje z wielu innymi metalami związki zabarwione (Fe, Ni, Co, Bi, Mn itd.) lub bezbarwne, ewentualnie białe osady (Zn, Pb, Al, Cd, Sn i inne). W pewnych jednak warunkach metoda DDTK może stać się wysoce selektywna, a mianowicie po zastosowaniu kwasu wersenianowego lub wersenianu sodowego (EDTA), gdyż EDTA tworzy rozpuszczalne chelatowe kompleksy o różnym stopniu stabilności z wielu dwu- i trójwartościowymi metalami, oraz ekstrakcji $(DDTK)_2Cu$ rozpuszczalnikiem organicznym.

Należy przypuszczać, że kompleks wersenianu z miedzią jest mniej stały niż $(DDTK)_2Cu$, dla większości zaś innych metali przeciwnie.

W badaniach wstępnych przy użyciu metody DDTK oraz zachowaniu warunków jej specyficzności otrzymano zadowalające wyniki.

a. Zasada oznaczania polega na ekstrakcji miedzi z uprzednio zmineralizowanych ścieków za pomocą chloroformu w postaci $(DDTK)_2Cu$ z roztworu buforowego cytrynianu amonu (pH ok. 8,5), po uprzednim związaniu wersenianem przeszkadzających kationów.

Otrzymane żółtobrazowe zabarwienie warstwy $CHCl_3$ oznacza się wizualnie przez porównanie ze skalą wzorców.

b. Wpływ różnych czynników. W celu określenia optymalnych warunków oznaczania przeprowadzono następujące badania: wyjaśnienie wpływu związków utleniających i redukujących, ilości odczynników, wybór wskaźnika, ustalenie wpływu pH, rozpuszczalników organicznych, siarczków, cyjnaków, fosforanów oraz szeregu kationów. Opracowano również skalę wzorców.

Związki redukujące. Siarczyn sodowy 1%-owy i chlorowodorek hydroksylaminy 20%-owy użyte w ilości po 5, 10 i 20 ml (w oznaczonej próbce) wywierały pewne hamujące działanie na przebieg ekstrakcji (4-krotna zamiast 3-krotnej), nie wpływając na wynik końcowy.

Wpływ różnych ilości odczynników. Wersenian sodowy powinien być użyty w ilości wystarczającej do skompleksowania jonów przeszkadzających. Dodany w dużym nadmiarze hamuje szybkość ekstrakcji.

Cytrynian amonu zapobiega wytrącaniu się wodorotlenków niektórych metali w roztworze amoniakalnym. Ponadto wiąże żelazo i uniemożliwia powstawanie brązowego zabarwienia $(DDTK)_3Fe$. Z pięcioma ml buforu otrzymywano na ogół dobre wyniki.

Użycie w razie konieczności (wyższa od dopuszczalnej ilość kationów — tab. I, ich hydroliza itd.) większych jego ilości np. 10 lub 20 ml hamowało nieco szybkość ekstrakcji, nie wpływając na ostateczny rezultat.

DDTKNa. Przebadano wpływ 1, 3, 5, 10, 15 i 20 ml 0,1%-owego wodnego roztworu DDTKNa. Stwierdzono znaczną zależność wyników od jego ilości. Wobec 1 ml wykrywano tylko ok. 20% Cu, przy 3 ml ok. 60 do 80%, dopiero użycie 5 — 15 ml dawało dobre rezultaty.

Należy zwrócić szczególną uwagę by ilość DDTKNa była dostateczna w stosunku do stężenia miedzi i EDTA.

Wybró wskaźnika. Porównano przydatność trzech wskaźników, stosowanych zwykle przy alkalizowaniu badanych próbek: lakmusu, fenoloftaleiny i czerwieni krezolowej. Stwierdzono, że czerwień krezolowa jest najlepsza.

pH. Przebadano wpływ odczynu na przebieg reakcji kompleksowych i ekstrakcji w granicach pH od 2 do 10. Stwierdzono, że zbyt wysoki odczyn wpływa na obniżenie wyników i utrudnia ekstrakcję. Przy pH = 9,0 ekstrakcja była nieco zahamowana, ale ostateczny wynik dobry, przy pH = 10,0 prawie nie zachodziła. W miarę obniżania pH (za pomocą kwasu siarkowego), następował wzrost szybkości ekstrakcji.

Przy pH 2,0 wytrącał się często biały osad, komplikujący oznaczenie. Jak wykazały badania pH 8,5 w środowisku amoniakalnym można uznać za najlepsze. W warunkach powyższych większość metali łatwiej ulega skompleksowaniu przez EDTA oraz żelazo nie reaguje z DDTKNa, gdy ilości jego nie są zbyt duże.

Organiczne rozpuszczalniki. Jako reguła nie mogą one zawierać metalicznych zanieczyszczeń. Rozpuszczalniki stosowane są do ekstrakcji $(DDTK)_2Cu$ w celu wyeliminowania wpływu mętności oraz zwiększenia intensywności zabarwienia i czułości reakcji. Gdy ekstrakty są mętne stosuje się w celu ich sklarowania bezwodny Na_2SO_4 (1g) lub metanol (0,5 ml). Spośród szeregu rozpuszczalników stosowanych do ekstrakcji $(DDTK)_2Cu$ przeprowadzono badania porównawcze nad omówionymi niżej. Alkohole amyłowy i izoamyłowy o c. wł. < 1 tworzą górną warstwę zabarwioną, co utrudnia jej oddzielenie. Ksylen dawał wyniki znacznie niższe o ok. 40%. Porównując CCl_4 i $CHCl_3$ stwierdzono, że ekstrakcja z CCl_4 przebiega wolniej, zabarwienie ekstraktu jest bardzo wrażliwe na światło słoneczne i szybko znika. Zabarwienie natomiast warstwy chloroformowej utrzymuje się bardzo długo. Ponadto $CHCl_3$ rozpuszcza więcej $(DDTK)_2Cu$ niż CCl_4 . W wyniku badań uznano $CHCl_3$ za najlepszy rozpuszczalnik.

Procent wyekstrahowanej miedzi nie był stały i dla poszczególnych frakcji wahał się w różnych granicach zależnie od jej stężenia, ilości użytych odczynników i substancji przeszkadzających. Jednak trzykrotna ekstrakcja była na ogół wystarczająca.

Siarkowódór. Już od 1 mg S^{-2} w próbce jon siarczkowy hamuje częściowo ekstrakcję, od 5 mg — prawie całkowicie. Siarkowódór i siarczki muszą być usunięte w czasie mineralizacji.

Cyjanki rozkładają $(DDTK)_2Cu$ tworząc trwalszy od niego kompleks cyjankowy, który przechodził do warstwy wodnej. Przeszkadza już 0,5 mg CN^- w próbce zaś w obecności ok. 5 mg CN^- ekstrakt jest prawie bezbarwny. W związku z tym cyjanki muszą być rozłożone podczas mineralizacji.

Fosforany w ilości do 1 g PO_4^{3-} w próbce nie posiadają większego znaczenia.

Inne kationy. Określono dopuszczalne ilości szeregu najważniejszych kationów, z obecnością których w ściekach dość często należy się liczyć. Wpływ ich ilustruje tabela I. (Podane wyniki stanowią średnie szeregu oznaczeń).

Jak widać z tabeli dopuszczalne (przy oznaczeniu miedzi do 0,20 mg w próbce) stężenia różnych kationów są indywidualne i dla większości z nich duże, jednak pod warunkiem ścisłego przestrzegania zaleconej ilości odczynników. Ponadto można je podwyższyć wprowadzając dodatkowe ilości buforu lub EDTA.

Od ogółu kationów wybitnie różnią się Bi, Hg, Ag, które przeszkadzają już w bardzo małych stężeniach. Wyjaśnić to można przypuszczalnie niewielką stabilnością związków kompleksowych Ag i Hg z EDTA oraz nie powstawaniem ich z Bi w ogóle, a ponadto mniejszą dysocjacją karbaminianu Hg i Ag niż Cu. Dlatego miedź nie może być wyekstrahowana, nim nie przereagują całkowicie rtęć i srebro. Hg i Bi rzadko występują w ściekach, wpływ ich eliminuje się poddając próbkę specjalnej obróbce (2, 7), Ag można łatwo usunąć przez strącenie na wstępie w postaci $AgCl$. Mangan w ilości powyżej dopuszczalnej zabarwia rozpuszczalnik w czasie ekstrakcji na nietrwały różowy kolor.

c. Odczynniki. Do przygotowania odczynników, wzorców i rozcieńczenia prób powinna być używana wyłącznie woda redestylowana w aparacie pyroksowym wolna od miedzi.

Ia I
 (modyfikacja wersenianowa) wobec różnych kationów

kationów, w mg				Oznaczo- no Cu w mg	U w a g i
Zn	Bi	Ag	Hg		
				0,05—0,20 0,07	Powstaje biały osad, dodać buforu do rozpuszczenia osadu.
				0,05—0,20 0,20	Powstaje biały osad, dodać buforu do rozpuszczenia osadu.
				0,20	
				0,20 0,10	Wyniki za niskie
				0,05—0,20 0,10	
				0,02 0,15	
				0,05—0,20 —	Przeszkadza różowe zabarwienie
				0,20 0,05	Wyniki za niskie
				0,20 0,05	Powstaje biały osad, dodać buforu do rozpuszczenia osadu.
				0,05—0,20	Przy większych ilościach dodać buforu do rozpuszczenia osadu
1000				0,20	
	0,1 - 0,2 0,3 - 1,0 5,0 10 - 100			0,20 0,16 0,04 0,02 - 0,03	> 0,3 przeszkadza
		0,05 0,08—0,1 0,5 1,0		0,05 0,20 0,1 n.w.	> 0,1 przeszkadza
			0,05 0,08—0,1 0,5 1,0	0,05 0,20 0,1 n.w.	> 0,1 przeszkadza

1. Podstawowy roztwór miedzi. Rozpuścić 1,000 g najczystszej elektrolitycznej miedzi w 10 ml kwasu azotowego (1 + 1) w parownicy kwarcowej. Dodać 2 ml stęż. H_2SO_4 , odparować do ukazania się białych dymów SO_3 , dodać wody i ogrzać do całkowitego odparowania tlenków azotu. Przenieść ilościowo do litrowej kolby miarowej, dopełnić wodą do kreski, 1 ml = 1 mg Cu.

2. Wzorcowy (roboczy) roztwór miedzi (świeżo przygotowany). Rozcieńczyć 10 ml podstawowego roztworu wodą w kolbie miarowej do objętości 1 l. 1 ml = 0,01 mg Cu.

3. Cytrynian amonu — roztwór buforowy. Zmieszać 210 ml stęż. amoniaku ze 150 ml wody i dodać 200 g kwasu cytrynowego małymi porcjami (dobrze chłodzić). Doprowadzić do pH 8,5 za pomocą amoniaku, dodać 5 ml 0,1% DDTKNa i wyekstrahować zanieczyszczenia miedzią za pomocą kolejnych 10 ml porcji $CHCl_3$ aż do jego odbarwienia. Dopełnić bufor wodą do 500 ml.

4. Wersenian dwusodowy. Rozpuścić w wodzie 10 g w kolbie miarowej na 100 ml. Jeżeli pozostanie mała ilość osadu należy roztwór zdekantować lub przesączyć.

5. DDTKNa 0,1%-owy wodny roztwór. Niewielka mętność nie przeszkadza. Przechowywany w ciemnej butelce jest dość trwały. Odczynnik zabarwiony nie nadaje się do użytku.

6. Czerwień krezolowa 0,4%-owy roztwór w 20%-owym etanolu.

7. Amoniak (1 + 1).

8. Chloroform.

9. Rozdzielacz na 125 ml ze szkła pyreksowego z korkiem doszlifowanym.

10. Cylindry miarowe na 25 ml z korkami doszlifowanymi. Uwaga: Wszystkie naczynia szklane należy wypłukać przed użyciem stężonym kwasem solnym i wodą.

d. Skala wzorców jest najlepsza w zakresie stężeń:

0, 0—0,—01—0, 03—0,05 — 0,10—0,15 — 0,20 mg Cu. Wzorce przygotowuje z 1,0—3,0—5,0—10,0—15,0—20,0 ml wzorcowego roztworu miedzi poddając je kolejno identycznej obróbce jak przy wykonaniu oznaczenia. Cylindry z wzorcami muszą być szczelnie zamknięte z powodu lotności $CHCl_3$. Wzorce trwale są parę miesięcy, jeżeli przechowywane są w ciemności.

e. Wykonanie oznaczenia. Przed przystąpieniem do oznaczania należy uwzględnić podane wyżej uwagi o usuwaniu czynników przeszkadzających. Odpipetować odpowiednią część (od 0,01 do 0,20 mg Cu w próbce) zmineralizowanych ścieków do zlewki na 150 ml. Dodać 5 ml cytrynianu amonu, 5 ml wersenianu, 0,25 ml czerwieni krezolowej (zabarwienie żółte), dopełnić objętość, jeśli trzeba, wodą redest. do ok. 60 ml.

Doprowadzić pH do 8,5 za pomocą amoniaku (zmiana zabarwienia na amarantowe) przy użyciu potencjometru. Przenieść ilościowo próbkę do rozdzielacza, osuszyć rurkę odpływową. Dodać 5 ml DDTKNa, wymieszać. Ekstrahować około 2 minut 10 ml $CHCl_3$ energicznie wstrząsając, a następnie nowymi 5 ml porcjami $CHCl_3$ do zaniku jego zabarwienia. Na ogół 3-krotna ekstrakcja jest wystarczająca. Zebrać wszystkie kolejne ekstrakty w cylindrze i dopełnić chloroformem do 25 ml. Określić zawartość miedzi przez porównanie zabarwienia próbki

ze skalą wzorców. W identyczny sposób przygotować ślepą próbkę i jeśli trzeba wprowadzić poprawkę. Podać wyniki w mg Cu na litr ścieków surowych, uwzględniając przy obliczaniu współczynnik rozcieńczenia. Omówiona wyżej metoda w obecnej swej modyfikacji jest prosta, czuła, dokładna i może być stosowana wobec znacznych ilości szeregu innych związków.

III. WNIOSKI

1. Wybór metody oznaczania miedzi powinien być ściśle uzależniony do składu badanych ścieków oraz zakresu jej stężeń.
2. W wyniku przeprowadzonych porównawczych badań nad kolorymetrycznymi metodami oznaczania miedzi w ściekach za najlepszą uznano odmianę wersenianową metody dwuetylodwutiokarbaminianowej.
3. Podano sposoby usuwania czynników przeszkadzających.
4. Ustalono dopuszczalne stężenie dla szeregu związków.
5. Określono wpływ pH oraz ilości odczynników.
6. Opracowano optymalne warunki i technikę wykonania oznaczenia.

B. Д о ж а н ь с к а

ИССЛЕДОВАНИЯ НАД КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ МЕДИ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

С о д е р ж а н и е

Проделаны были сравнительные исследования над колориметрическими методами определения меди в сточных водах.

После введения соответствующих модификации — как самый лучший предлагают версеняниновый дистилдйтиокарбаминяниновый метод.

Кроме того представлены способы удаления мешающих элементов. Констатировано допустимые концентрации для целого ряда элементов и соединений, определено влияние pH, а также количество реактивов на результаты определений.

W. D o ż a ń s k a

STUDIES ON COLORIMETRIC DETERMINATION OF COPPER IN SEWAGE

S u m m a r y

Comparative studies on colorimetric methods for copper determination in sewage were done. The versenate modification of diethyldithiocarbamate method is considered to be the best. The effects of different H ions concentrations and of changes in volumes of reagents on the result are discussed and the counteraction against interfering substances with their maximal noninterfering concentrations are given.

PIŚMIENNICTWO

1. Just J., Hermanowicz W.: Fizyczne i chemiczne badanie wody do picia i potrzeb gospodarczych, Warszawa 1955. — 2. Standard methods for the examination of water, sewage and industrial wastes, New York 1955. — 3. Klein L.:

Aspects of river pollution, London 1957. — 4. International standards for drinking water. World Health Organization, Geneva 1958. — 5. Miterew G.: Sanitarnaja ochrana wodojomow ot ragraznijenija promyszlennymi stocznymi wodami. Moskwa 1954. — 6. Butts P. G., Gahler A. R., Mellon M. G.: Sewage and Ind. Wastes 22, 1543, 1950. — 7. Sandell E. B.: Colorimetric determination of traces of metals, New York 1959. — 8. Russell G., Hart P. J.: Analyst 83, 202, 1958. — 9. Jewsbury A.: Analyst 78, 363, 1953. — 10. Forster W. A.: Analyst 78, 614, 1953. — 11. Milner G. W. C.: Analyst 81, 619, 1956. — 12. Recommended methods for the analysis of trade effluents: Analyst 81, 59, 1956. — 13. Šedivec V., Vasac V.: Coll. Chech. Chem. Comm. 15, 260, 1950. — 14. Christie A. A., Kerr J. R. W., Knowles G., Lowdeng F.: Analyst 82, 336, 1957. — 15. Kueng Lu Ceng, Bray R. H.: Anal. Chem. 25, 655, 1953. — 16. Piper C. S.: Analiza gleby i roślin, Warszawa 1957. — 17. Street H. V.: Analyst, 83, 628, 1958. — 18. Klein L.: River pollution. I Chemical analysis, London 1959. — 19. Dożańska W., Czarnodolowa H.: Roczniki PZH, 11, 127, 1960.