

CELINA SIKOROWSKA, BOGNA WICHROWSKA

BADANIA PORÓWNAWCZE OZNACZANIA CYNKU W WODZIE
METODAMI KOLORYMETRYCZNYMIZ Zakładu Higieny Komunalnej Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie
Kierownik: prof. dr J. Just

Przeprowadzono badania porównawcze metod oznaczania cynku w wodzie przeznaczonej do picia. Po wprowadzeniu odpowiednich modyfikacji uznano za najlepszą metodę ditizonową dwubarwną przy użyciu chloroformu lub czterochlorku węgla w zależności od stężenia cynku w wodzie.

WSTĘP

Cynk w przyrodzie jest pierwiastkiem dość pospolitym i występuje w postaci licznych minerałów. Sole cynku są na ogół dobrze rozpuszczalne w wodzie i fakt ten powoduje przenikanie ich do wód w pobliżu pokładów rud bogatych w związki cynku. Prócz tego sole cynku dostają się do wody ze ściekami pochodzącymi z zakładów metalurgicznych, elektrotechnicznych, farmaceutycznych, chemicznych, kopalni rud cynkowych, wytwórni farb i lakierów itp. Cynk w wodach naturalnych występuje w stężeniach od kilku setnych do kilkunastu mg/l Zn [1, 2]. W przypadku, gdy do przesyłania lub magazynowania wody służą rury i zbiorniki cynkowe lub ocynkowane, w wodach wodociagowych cynk często występuje w większych ilościach niż w wodach naturalnych. Spowodowane jest to tym, że wody zawierające CO_2 i większe ilości chlorków są agresywne w stosunku do powierzchni ocynkowanych.

Istnieją różne poglądy na temat jakie stężenia cynku w wodzie do picia są szkodliwe dla zdrowia. Williams (USA) stwierdził, że picie wody zawierającej 50 mg/l Zn przez całe lata nie wywołało żadnych objawów zatrucia. Z drugiej strony ten sam autor podaje przypadki zatrucia wodą o zawartości 57 mg/l Zn [3].

Według ostatnio publikowanych poglądów higienistów USA, zajmujących się zagadnieniami wodnymi, już 5 mg/l Zn może być przyczyną zaburzeń jelitowych [4]. Rozbierność tych obserwacji powoduje trudności w ustaleniu szkodliwej dawki cynku w wodzie do picia. Pewne jest, że stężenie ponad 30 mg/l wywołuje powstanie mętności i przykrego posmaku metalicznego, dyskwalifikującego wodę pod względem organoleptycznym [5].

Prawodawstwo polskie dopuszcza w wodzie do picia 5 mg/l Zn (Dz. U. PRL z dnia 21.XII.1961 r. nr 59, poz. 333).

Normy innych krajów do niedawna dopuszczały nawet 15 mg/l Zn, wychodząc z założenia, że w wielu przypadkach trudno uniknąć takich ilości. Obecnie jednak na całym świecie zarysowują się tendencje do zaostrzania norm i tak ostatnio opublikowane w ZSRR i USA normy

ograniczyły zawartość cynku w wodzie do picia do 1 mg/l, w Bułgarii do 3,0 mg/l (BDC — 2823 — 67).

W wodach powierzchniowych zawartość cynku (według Dz. U. PRL z 1970 r. nr 17, poz. 114) nie powinna przekraczać od 0,01 do 0,2 mg/l w zależności od klasy czystości wody, ze względu na toksyczne działanie na plankton i ryby, a szczególnie na zarybek.

Cynk ma słabe właściwości bakterjobójcze. Stężenia powyżej 10 mg/l Zn hamują działanie bakterii w oczyszczalniach biologicznych, a zawartości ponad 5 ml/l Zn są niedopuszczalne w przemyśle fermentacyjnym.

Cynk należy do mikroelementów niezbędnych do życia i występuje we wszystkich tkankach [6]. Razem z wodą i pokarmem człowiek przyjmuje od 6 do 16 mg Zn dziennie. Zapotrzebowanie na cynk jest rozmaite w różnych krajach — dotychczas nie wyjaśniono tego zjawiska. Ponadto obserwuje się różne zapotrzebowanie u poszczególnych osobników.

Piśmiennictwo podaje szereg metod służących do oznaczania cynku: metody wagowe [7, 8]; miareczkowe [5, 8, 9, 10, 11, 12, 13]; metody kolorymetryczne: kilka modyfikacji metody ditizonowej [4, 5, 10, 12, 14, do 17], cynkową [4, 17, 18] dwuetyłodwutiokarbaminową [19, 20], z dwu-p-naftylotiokarbazonom [16], z różnego typu barwnikami wchodzącymi w kompleksowe związki z cynkiem [5, 14, 18, 12, 13], metody polarograficzne [4, 8, 15 do 17, 22] metody chromatografii bibułowej [23]; metody oznaczania radioaktywnego Zn^{65} [17, 24, 25].

Metody wagowe i miareczkowe, ze względu na oznaczanie dużych ilości cynku, nie są używane w analizie wody. Metody polarograficzne, chromatograficzne, a szczególnie analiza aktywacyjna ze względu na koszt i możliwości aparaturowe nie nadają się do badań seryjnych. Spośród wszystkich wyżej wymienionych metod najbardziej przydatne w analizie wody są metody kolorymetryczne. Stosowane dotychczas metody oznaczania cynku za pomocą fioletu krystalicznego i modyfikacji metody ditizonowej [14] okazały się w praktyce stacji sanitarno-epidemiologicznych nie dość specyficzne i dokładne w zakresie stężeń występujących w wodzie.

Celem pracy było porównanie metod oznaczania małych ilości cynku oraz adaptacja i modyfikacja metody wybranej do oznaczania cynku w wodzie.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Po wstępnych badaniach za ewentualnie przydatne uznano różne modyfikacje metody ditizonowej z zastosowaniem chloroformu [4] lub czterochlorku węgla [4, 8, 15] oraz metodę cynkową [4].

METODA CYNKOWA

Cynk tworzy niebiesko zabarwione kompleksy z cynkonem (2-karboksy-2'-hydroksy-5'-sulfoformazylo-benzen)) w roztworze o pH = 9. Intensywność zabarwienia jest proporcjonalna do stężenia cynku. Metoda ta posiada zastosowanie do oznaczania cynku w zakresie od 0 do 70 μ g w próbce. Absorbencję mierzy się za pomocą fotokolorymetru przy długości fali 620 m μ .

Cały szereg innych metali także tworzy z cynkonem barwne kompleksy przeszkadzające w wykonaniu oznaczenia. Aby usunąć wpływ przeszkadzających jonów dodaje się cyjanek potasowy (KCN). Tylko dwuwartościowe jony żelaza i magnezu mogą być związane przez KCN. Dlatego należy je zredukować za pomocą askor-

binianu sodowego. Cynk również tworzy kompleks z KCN, z którego uwalnia się go przy pomocy wodzianu chloralu. Otrzymany końcowy produkt jest nietrwały, w związku z tym w wyniku przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że najlepiej jest wykonywać mierzenie absorpcji dokładnie w 5 min. po dodaniu wodzianu chloralu.

W metodzie tej wprowadzono następującą modyfikację: zamiast zalecanego, a niedostępnego na rynku, askorbinianu sodu zastosowano kwas askorbinowy, a następnie badaną próbkę alkalizowano do właściwego $\text{pH} = 9$, za pomocą wodorotlenku sodowego. Różnice w wynikach przy użyciu obu odczynników są nieznaczne. Zobojętnianie wodorotlenkiem sodowym jest dość kłopotliwe, ponieważ nawet nieznaczne odstępianie od właściwego pH zmienia intensywność zabarwienia. Następnie przeprowadzono badania jakie stężenia czynników przeszkadzających nie dają się już wyeliminować za pomocą KCN, a więc, kiedy oznaczanie cynku nie może być przeprowadzone. Wyniki badań zestawiono w tabeli I.

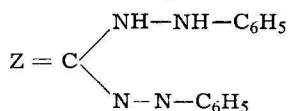
Tabela I

Maksymalnie dopuszczalne stężenie jonów przeszkadzających w metodzie cynkonowej

Jon	Cd^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Cr^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	CrO_2^{2-}
Stężenie (mg/l)	1	5	5	7	9	10	20	30	30	50

Wyniki pomiarów uzyskiwano z dokładnością $\pm 0,0005$ mg Zn w 10 mililitrowej próbce czyli $\pm 0,05$ mg/l Zn. Wysoka czułość metody wymaga użycia odczynników o najwyższej czystości. Ogólnie ta metoda wymaga kosztownych i trudno dostępnych odczynników oraz dużej wprawy analitycznej przy wykonywaniu. Dlatego możliwość zastosowania jej do seryjnych badań jest raczej ograniczona.

METODA DITIZONOWA



Ditizon (dwufenylotiokarbazon z cynkiem w środowisku słabo kwaśnym, obojętnym lub słabo alkalicznym tworzy kompleks $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ o różowoczerwonym zabarwieniu, rozpuszczalny w chloroformie lub czterochlorku węgla. Intensywność zabarwienia roztworu jest proporcjonalna do stężenia cynku w próbce i może być określona przez porównanie ze skalą wzorców względnie spektrofotometrycznie. Kilkaście innych metali jest zdolnych reagować z ditizonem tworząc również kolorowe koordynacyjne związki.

Reakcja z cynkiem jest wyjątkowo czuła, ale z powodu swojej niespecyficzności wymaga dużej staranności w doborze warunków oznaczania, pozwalających na eliminację licznych czynników przeszkadzających. Metody różnią się dodawanymi odczynnikami maskującymi i wymywającymi oraz doбором warunków pH . Doświadczenie przeprowadzono metodą jednobarwną i dwubarwną. Metoda jednobarwna polega na pomiarach zabarwienia samego ditizonianu cynku uwolnionego od nadmiaru ditizonu. Metoda dwubarwna polega na pomiarach barwy mieszaniny kompleksu ditizonianu cynku z ditizonem.

1. Metody jednobarwne

a) Przebadano metodę ditizonową podaną przez Marczenkę [8]. Oznaczenie wykonywano przy pH 4—5. W próbce mililitrowej można oznaczyć do 40 μg Zn. Jako czynnika kompleksującego przeszkadzające metale (Cu, Ag, Hg, Bi, Pb, Cd, Ni) używano tiosiarczanu sodu, tworzącego z tymi metalami rozpuszczalne w roztworze wodnym związki, a więc usuwane z wartwy czterochlorku węgla (CCl_4) do warstwy wodnej. Nie związany ditizon usuwano przy pomocy rozcieńczonego amoniaku. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że metoda ta ma następujące wady: — związki organiczne powodują mętnienie roztworu, — amoniak używany do wymywania niezwiązanego ditizonu wymaga bardzo dokładnego oczyszczenia, ponieważ zawiera ślady cynku.

b) Przebadano metodę ditizonową podaną przez Komitet RWPG [15]. Kompleks cynku z ditizonem powstaje w roztworze o pH = 5. Aby usunąć przeszkadzający wpływ innych pierwiastków, ekstrakcję prowadzi się z dodatkiem tiosiarczanu sodu i KCN. W próbce 10 mililitrowej można oznaczyć od 5 do 30 μg cynku. Ekstrakcję nadmiaru ditizonu przeprowadza się przy pomocy siarczku sodu. Stwierdzono, że metoda ta jest uciążliwa, gdyż zarówno kilkakrotna ekstrakcja małymi ilościami, jak i większa porcja powoduje częściowy rozkład ditizonianu cynku. Ponadto KCN wiąże również częściowo cynk.

Dla otrzymania właściwych wyników należy więc równolegle przygotować skalę wzorców, dodając bardzo dokładnie te same ilości odczynników, które użyto przy badaniu próbek.

Metoda ta jest opracowana przede wszystkim do badań wód powierzchniowych i ścieków. W związku z tym zalecane jest użycie dużych ilości odczynników maskujących, do przemywania i ekstrakcji, co w przypadku stosunkowo małych zanieczyszczeń czynnikami przeszkadzającymi w wodzie do picia jest zbędne. Stwierdzono, że te same efekty można osiągnąć przy użyciu mniejszych ilości odczynników.

Metody jednobarwne są bardziej kłopotliwe i mniej dokładne niż dwubarwne. Otrzymane zabarwienia ditizonianu cynku są intensywne i możliwość oceny ich natężenia przekracza granice rozróżniania wizualnego. Pomiaru należy więc wykonywać tylko za pomocą fotokolorymetru.

Ogólnie obie metody jednobarwne są czasochłonne i pracochłonne.

2. Metody dwubarwne

Przebadano metodę ditizonową proponowaną przez Standard Methods [4]. Oznaczenie wykonywano przy pH 4—5,5. W próbce 10 mililitrowej można oznaczyć od 0 do 5 μg Zn. Przeszkadzające metale — Bi, Cd, Co, Cu, Au, Pb, Hg, Ni, Ag, Sn — w małych ilościach znajdujące się w wodzie do picia, są eliminowane przez kompleks z tiosiarczanem sodowym ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Cynk także tworzy słaby tiosiarczanowy kompleks, który opóźnia reakcję między Zn a ditizonem i czyni ją niekompletną. Prócz tego obecność Fe, chloru i innych utleniaczy powoduje przejście zabarwienia ditizonu z zielonego do żółto-brązowego koloru.

W wyniku doświadczeń stwierdzono, że reakcja cynku z ditizonem rozpuszczonym w czterochlorku węgla (CCl_4) jest niesłychanie czuła i należy podjąć niezwykle środki ostrożności w celu uniknięcia zanieczyszczeń, a mianowicie:

1. Wszystkie odczynniki należy przygotowywać na wodzie redestylowanej, nie zawierającej cynku i przechowywać w szkłe pyrex lub zastępczym, ponieważ normalne szkło i woda destylowana są zanieczyszczone cynkiem i mogą powodować duże błędy.

2. Całe używane szkło musi być idealnie czyste i przed użyciem przepłukiwane roztworem cytrynianu sodu, a następnie roztworem ditizonianu. Należy używać zawsze tych samych pipet do poszczególnych odczynników.

3. Ditizon i ditizoniany bardzo szybko rozkładają się na świetle, dlatego zarówno przygotowane odczynniki jak i badane próbki trzeba chronić przed bezpośrednim działaniem światła. Jeśli pomiar jest wykonywany przy użyciu fotokolorymetru, należy starać się wykonywać go możliwie szybko.

4. Odczynniki stosowane do oznaczeń muszą być najwyższej czystości, a ponadto po sporządzeniu roztworów powinny być oczyszczone przy pomocy ditizonu.

Zachowanie daleko idącej ostrożności, przy czynnościach przygotowawczych, opiera się z tego względu, że wykonanie oznaczania jest czynnością szybką i nieuciążliwą, w porównaniu z metodami jednobarwnymi, gdyż nie potrzeba tu wykonywać kilkakrotnych ekstrakcji, wymywania wolnego ditizonu i rozdzielenia warstw ekstrakcyjnych. Wprowadzono modyfikację polegającą na wykonaniu ekstrakcji w cylindrach miarowych z korkiem doszlifowanym o pojemności 50 ml z pominięciem ekstrakcji i rozdzielenia warstw w rozdzielaczach. Fakt ten zaoszczędza pracy i czasu, a nie zmienia wyników.

T a b e l a II

Wpływ czynników przeszkadzających oraz ilości dodawanego do maskowania roztworu tiosiarczanu sodowego na oznaczanie cynku dodanego w ilości od 0,010 mg do 10 ml próbki wody

Lp.	Dodane ilości metali w mg						Dodane ilości roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w ml	Wykryte ilości Zn w mg
	Zn	Cu	Mn	Fe	Cd	Pb		
1	0,010	1,0	0,1	0,3	0,05	0,1	0,5	0,030
2	0,010	1,0	0,1	0,3	0,05	0,1	0,8	0,020
3	0,010	1,0	0,1	0,3	0,05	0,1	1,0	0,010
4	0,010	1,0	0,1	0,3	0,05	0,1	5,0	0
5	0,010	1,0	0,1	0,3	0,05	0,1	10,0	0

T a b e l a III

Wpływ czynników przeszkadzających oraz ilości dodanego do maskowania roztworu tiosiarczanu sodowego na oznaczenia cynku dodanego w ilości 0,030 mg do 10 ml próbki wody

Lp.	Dodane ilości metali w mg						Dodane ilości roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w ml	Wykryte ilości Zn w mg
	Zn	Cu	Mn	Fe	Cd	Pb		
1	0,030	0,01	0,001	0,003	0,0005	0,01	0,1	0,035
2	0,030	0,01	0,001	0,003	0,0005	0,01	0,2	0,030
3	0,030	0,01	0,001	0,003	0,0005	0,01	0,5	0,030
4	0,030	0,01	0,001	0,003	0,0005	0,01	1,0	0,025
5	0,030	1,0	0,1	0,3	0,05	0,1	0,2	0,050

Ze względu na ogromną czułość reakcji z ditizonem w czterochlorku węgla wprowadzono jako rozpuszczalnik chloroform. Okazało się, że w tej modyfikacji zanieczyszczenia w mniejszym stopniu utrudniają wykonanie oznaczenia, gdyż chloroform zmniejsza czułość reakcji.

Przebieg doświadczenia jest analogiczny jak przy stosowaniu czterochlorku węgla. Możliwość wykrycia cynku zawiera się w granicach od 10 do 50 μg w 10 mililitrowej próbce.

Ponieważ tiosiarczan sodowy wiąże częściowo cynk, przeprowadzono badania nad ustaleniem jakie ilości roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o zaleconym przez Standard Methods stężeniu 25 g w 100 ml wody nie przeszkadzają w wykonaniu oznaczeń w próbkach zawierających jedynie cynk.

Następnie przebadano ile mililitrów tego odczynnika należy dodać dla związania substancji przeszkadzających: Cu, Mn, Fe, Cd, i Pb, gdy stężenie ich w próbkach wody jest w granicach dopuszczalnych w wodzie przeznaczonej do picia oraz w stukrotnie większych.

Stwierdzono:

a) do próbek 10 ml zawierających wyłącznie cynk można dodać tylko 0,1 ml roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, a próbki w zakresie od 0,010 do 0,050 mg Zn nie będą różnić się od wzorców sporządzonych z dodatkiem 1,0 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

b) dla związania miedzi od 0,01 do 10 mg w 10 ml próbce wystarcza również od 0,1 do 1 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

c) dla związania manganu od 0,001 do 1,0 mg Mn w próbce wystarcza 0,1 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

d) dla związania żelaza od 0,003 do 0,3 mg Fe w próbce wystarcza 0,1 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

e) dla związania kadmu od 0,0005 do 0,5 mg w próbce należy dodać 0,1 ml roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

f) dla związania ołowiu od 0,001 do 0,1 mg Pb w próbce wystarczy 0,1 ml roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Przebadano również próbki wody zawierającej wszystkie wyżej wymienione czynniki przeszkadzające oraz cynk w ilości 0,010 mg Zn w próbce (Tabela II) i w ilości 0,030 mg Zn (Tabela III).

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że metoda dwubarwna pozwala wyeliminować substancje przeszkadzające przy użyciu niewielkich ilości roztworu tiosiarczanu, nie zmieniających zabarwienia kompleksu cynkowego w porównaniu do wzorców przygotowanych z 1 ml roztworu tiosiarczanu sodu.

WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań porównawczych oznaczania cynku w wodzie metodami kolorymetrycznymi stwierdzono:

1. Najlepszą metodą do oznaczania cynku w zakresie od 10 do 50 μg w próbce (1 do 5 mg/l Zn) jest metoda ditizonowa przy użyciu chloroformu.
2. Dla oznaczania ilości cynku od 0 do 5 μg w próbce (0 do 0,5 mg/l Zn) najlepszą metodą jest metoda ditizonowa przy zastosowaniu czterochlorku węgla.
3. Metoda cynkowa nie nadaje się do badań seryjnych.

Ц. Сикоровска, Б. Вихровска

СПРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ВОДЕ ЦИНКА КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Содержание

Сравнивались колориметрические методы определения цинка в питьевой воде (несколько дитизоновых модификаций) и цинковый метод. Определение количества мешающих субстанций, влияние которых на определение можно устранить при помощи маскирующих растворов.

Проследили влияние количества маскирующих растворов на результаты определений. Основываясь на проведенных исследованиях констатируется, что для серийных исследований самым пригодным будет двухцветный дитизоновый метод, причем при количествах от 1 до 5 мг/л Zn дитизоновый комплекс надо растворять в хлороформе а при количествах от 0 до 0,5 мг/л Zn — в четыреххлористом углероде.

C. Sikorowska, B. Wichrowska

COMPARATIVE STUDIES ON THE DETERMINATION OF ZINC IN WATER BY COLORIMETRIC METHODS

Summary

Various colorimetric methods used in the determination of zinc in drinking water (several modifications of the dithizone method and a direct zinc method) were compared. The quantity of interfering substances as well as the use of masking solutions to suppress the interference was also investigated. The influence of the volume of masking solution on the results of the assay was specially tested.

The results showed that for the routine determination the best effects were obtained under the two-coloured dithizone method. When the amount of Zn in water ranged from 1 to 5 mg/liter, the dithizone complex was extracted into chloroform while when the quantity of Zn was smaller (0—0,5 mg/liter) the use of carbon tetrachloride was preferable.

PIŚMIENNICTWO

1. O'Connor J. T., Renn Ch. E., Wintner J.: JAWWA, 1964, 56, 280. — 2. Zarodnov S. S., Lobchenko E. E., Fesenko N. G.: *Gidrokhim. Materialy*, 1965, 40, 149. — 3. Williams G. W.: *Trace Elements in Food*, London, 1949. — 4. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, New York, 1965. — 5. Dożańska W., Czarnodolowa H.: *Rocz. PZH*, 1960, 11, 313. — 6. Maksimow A.: *Mikroelementy i ich znaczenie w życiu organizmów*, Warszawa, 1954. — 7. Struszyński M.: *Analiza ilościowa i techniczna*, Warszawa, 1954. — 8. Minczewski J., Marczenko Z.: *Chemia analityczna*, Warszawa, 1965. — 9. Haslam J., Squirrell D., Heskins H.: *Analyst*, 1957, 82, 117. — 10. Hermanowicz W., Dożańska W., Sikorowska C., Kelus J.: *Fizyczno-chemiczne badania ścieków miejskich i osadów ściekowych*, Warszawa, 1967. — 11. Hunter J. A., Miller C. C.: *Analyst*, 1956, 81, 79. — 12. Sandell E. B.: *Colorimetric Determination of Trace of Metals*, N. York, 1959. — 13. Houghton G. V.:

- Proc. Soc. Water Exam, 1957, 6, 60. — 14. *Just J., Hermanowicz W.*: Fizyczne i chemiczne badanie wody do picia i potrzeb gospodarczych, Warszawa, 1964. — 15. Unificirowannyje metody issledowanije kaczestwa wod, SEW cz. III, Moskwa 1966. — 16. *Łazariew N. W.*: Szkodliwe substancje w przemyśle, Warszawa, 1956. — 17. *O'Connor J. T., Renn Ch. E.*: JAWWA, 1963, 55, 631. — 18. *Stewart J. A., Bartlet J. C.*: Anal. Chem. 1958, 30, 404. — 19. *Sadilkowa M.*: Mikrochimica Acta (Wien) 1968, 934. — 20. *Kolesnikova T. K.*: Hidrokhim Materialy, 1961, 32, 165. — 21. *Studlar K., Janonsek I.*: Talanta, 1961, 8, 203. — 22. *Dobrowolskij M. F., Korolewa V. I.*: Gig. i San. 1956, 21, 9, 83. — 23. *Romanowski H.*: Medycyna Pracy, 1965, 16, 461. — 24. *Krieger H. L., Gilchrist J. E., Gold S.*: Talanta, 1960, 6, 254. — 25. *Maeck W. J., Kussy H. E., Rein J. E.*: Anal. Chem. 1961, 33, 235. — 26. *Miller A. D., Libinowa R, J.*: J. Anal. Chem. 1958, 13, 664.

Dn. 27. X.1970 r.

Warszawa, ul. Chocimska Nr 24 P.Z.H.