

## Oznaczanie adsorbowalnych organicznie związanych chlorowców (AOX) w wodzie i ściekach

Danuta Juszczak<sup>1</sup>, Małgorzata Bebek<sup>1</sup>, Krzysztof Mitko<sup>1</sup>



D. Juszczak

M. Bebek

K. Mitko

**Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX) in water and wastewater.** Prz. Geol., 58: 65–68.

*Abstract.* The increasing use of industrially produced synthetic organohalogen (mainly chlorine) compounds has led to serious adverse effects. DDT and its metabolites as well as many other pesticides and polychlorinated biphenyls (PCB) may serve here as the best examples. The parameter called AOX was introduced as an alternative to individual determination of each of these compounds. AOX is the abbreviation of the sum parameter for water soluble, on-coal adsorbable organically bound halogens — chlorine, bromine and iodine. In the study conducted by the authors, determinations of the validation of AOX determination in water and

wastewater were validated using column procedure and microcoulometry with the titration module and in accordance with the National Normative Aspects PN-EN ISO 9562 of June 2007. The studies made it possible to estimate the limit of determination, precision, accuracy, correctness and standard recoveries. The tests covered industrial wastewaters, municipal sewage and paper mill wastewaters. The multiX 2000 AOX analyzer and two-channel injection pump AP-2P were used in these analyses.

**Keywords:** water; wastewater; AOX, analytical chemistry

Działalność gospodarza człowieka, stosowanie środków ochrony roślin, dezynfekcja wody poprzez chlorowanie (Olsińska & Figna, 2007a, b; Czarniecka i in., 2007) powoduje przedostawanie się do środowiska wodnego wielu związków chemicznych. Dużą grupę wśród nich stanowią związki chlorowcoorganiczne, m.in. polichlorobifenyle (PCBs), polichloroterfenyle (PCTs), chlorowane pestycydy, dioksyny czy trihalometany (THM). Oznaczanie sumarycznej zawartości adsorbowalnych organicznie związanych chlorowców (AOX) w wodzie, a zwłaszcza w ściekach, jest często wykorzystywane jako alternatywa w stosunku do oznaczania poszczególnych rodzajów związków organicznych (Muller, 2003). Parametr AOX określa całkowitą zawartość obecnych w próbce organicznie związanych chlorowców (chloru, bromu i jodu), adsorbujących się na węglu aktywnym w określonych warunkach wykonania oznaczenia.

Większość związków chlorowcoorganicznych wykazuje właściwości toksyczne, mutagenne i kancerogenne, co znalazło odzwierciedlenie w obowiązujących aktach normatywno-prawnych, w których określono dopuszczalną ich zawartość. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełniać przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego* (Dz.U. z 2006, nr 137 poz. 984) podaje najwyższą dopuszczalną wartość AOX na poziomie od 0,5 mg/l Cl do 5 mg/l Cl w zależności od rodzaju przemysłu, z którego pochodzi ściek. W ściekach wprowadzanych do urządzeń kanalizacyjnych (*Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych...* — Dz.U. z 2006, nr 136, poz. 964) dopuszczalna wartość AOX wynosi 1 mg/l Cl. Natomiast dla wód

powierzchniowych (*Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych* — Dz.U. z 2008, nr 143, poz. 896) ustalono wartości graniczne AOX od 0,01 mg/l do powyżej 0,3 mg/l Cl, odpowiednio dla klas czystości wody I–V.

W literaturze zaproponowano różne sposoby przeprowadzenia adsorpcji na węglu aktywnym. Stosuje się procedurę z wstrząsaniem, procedurę z mieszaniem (metoda z krążkami węglowymi), a także metodę kolumnową (Bellok, 1997, 1998). Najczęściej stosowaną metodą detekcji AOX jest metoda mikrokulometryczna (Torrades i in., 1996; Bornhardt i in., 1997; Drewes & Jekel, 1998; Schulz & Hahn, 1998).

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań uzyskane w procesie walidacji metody oznaczania AOX w wodzie i ściekach z wykorzystaniem procedury kolumnowej. Do detekcji produktów wysokotemperaturowego rozkładu zaadsorbowanych związków chloroorganicznych zastosowano metodę mikrokulometrycznego miareczkowania argentometrycznego. Miareczkowanie odbywa się w naczynku kulometrycznym, którego dno stanowi elektroda (anoda) srebrna, a elektroda kombinowana (katoda) jest zanurzona w elektrolicie wypełniającym naczynko. Halogenki powstałe w procesie wysokotemperaturowego rozkładu reagują z jonami srebra wytworzonymi elektrolitycznie przy anodzie. Po całkowitym związaniu halogenków stężenie jonów srebra zaczyna rosnąć. Jest to końcowy punkt miareczkowania. Ilość halogenków zostaje obliczona z zastosowaniem prawa Faradaya, na podstawie wielkości ładunku pochłoniętego do chwili zakończenia reakcji. Metoda jest zalecana jako referencyjna do oznaczania AOX w wodzie i ściekach (PN-EN ISO 9562: 2007).

Przedmiotem badań były rzeczywiste próbki wód powierzchniowych, surowych i oczyszczonych ścieków przemysłowych oraz socjalno-bytowych. Probki pobierano do naczyń ze szkła, gdy przewidywana zawartość AOX była mniejsza niż 50 µg/l lub do pojemników z tworzywa sztucznego, przy spodziewanej większej zawartości AOX, w ilości ok. 500 ml i zabezpieczano. Wykorzystano próbki dostarczone do rutynowej analizy w laboratorium w latach 2008–2009.

<sup>1</sup>Laboratorium Analiz Wód i Ścieków, Zakład Monitoringu Środowiska, Główny Instytut Górnictwa, pl. Gwarków 1, 40-166 Katowice; djuszczak@gig.katowice.pl, mbebek@gig.katowice.pl, kmitko@gig.katowice.pl

## Material i metody

W badaniach zastosowano analizator AOX typu *multiX 2000* (Analytik Jena, Niemcy), wyposażony w rurę kwarcową do spalania w temperaturze 950°C, celkę mikrokolumnową oraz urządzenie do adsorpcji metodą kolumnową (AP-2P). Urządzenie to pozwalało na równoczesne przygotowywanie dwóch próbek (adsorpcja na węglu aktywnym wypełniającym rurki kwarcowe, dostarczone przez producenta analizatora).

Zawarte we wstępnie przesączonej próbce związki chlorowcopochodne adsorbowano na dwóch szeregowo połączonych kolumnkach. W przypadku, gdy wymagano oznaczenia zawartości AOX również w zawieszynie, do układu dołączano trzecią kolumnkę wypełnioną watą szklaną.

Po przetłoczeniu próbki kolumnki były przemywane roztworem azotanu (V) sodu w celu usunięcia nieorganicznych halogenków, przede wszystkim chlorków. Kolumnki wprowadzano kolejno do analizatora, uzyskując sumaryczny wynik oznaczenia.

Do sporządzania roztworów wzorcowych wykorzystano dostępny w handlu roztwór 4-chlorofenolu (*Merck*) o stężeniu 200 mg/l Cl i wodę dejonizowaną o oporności 18,2 MΩ cm (*Millipore*, USA). Wykorzystane w procesie walidacji handlowe roztwory 4-chlorofenolu pochodziły od jednego producenta (*Merck*), ale z różnych serii produkcyjnych.

Próbki po pobraniu utrwalano poprzez dodanie do nich stężonego kwasu azotowego (V), aż do uzyskania odczynu pH < 2. Do czasu przeprowadzenia analizy próbki przechowywano w naczyniach z tworzywa sztucznego lub ze szkła, w temperaturze 2–6°C. Maksymalny czas przechowywania próbek wynosił 14 dni. Próbki zawierające cząstki stałe przed analizą homogenizowano.

## Omówienie wyników

Uzyskanie wiarygodnych wyników oznaczeń wymaga opracowania właściwych dla danej procedury warunków pomiarowych, koniecznych do prawidłowego przebiegu procesu adsorpcji związków chloroorganicznych na węglu aktywnym, wysokotemperaturowego rozkładu oraz adsorpcji chlorowców w elektrolicie. W tabeli 1 przedstawiono, ustalone na podstawie badań, optymalne wartości parametrów procesu pomiarowego. W procedurze sprawdzania wstępnego, która jest niezbędna podczas uruchamiania aparatu, wykorzystano roztwory wzorcowe o stężeniach 10–250 µg/l Cl sporządzone z roztworu 4-chlorofenolu o stężeniu 200 mg/l Cl (*Merck*). Uzyskany współczynnik korelacji (równy 1) spełnia wymagania normy PN-EN ISO 9562: 2007.

**Tab. 2. Wyniki oznaczeń AOX w roztworze wzorcowym (4-chlorofenol, *Merck*)**

Table 2. Results of analysis of AOX reference standard (4-chlorophenol, *Merck*)

Wartość oczekiwana <i>Expected value</i> [µg/l]	Wartość uzyskana <i>Received value</i> [µg/l]	<i>s</i> [µg/l]	<i>s<sub>r</sub></i> (%)	$\pm t \times s_x$ [µg/l]	$\pm t \times s_x$ (%)	Poprawność <i>Correctness</i> (%)
20	18	2,15	12	3,42	19	10
50	45	1,50	3,3	2,39	4,8	10
100	92	1,63	1,8	2,60	2,8	8,0
200	185	2,50	1,4	3,98	2,2	7,5
250	231	6,22	2,7	9,90	4,3	7,6

*s* — odchylenie standardowe pojedynczego wyniku w zbiorowości próbnej, *standard deviation of a single measurement in data cluster*

*s<sub>r</sub>* — względne odchylenie standardowe, *relative standard deviation*

$t \times s_x$  — połowa przedziału ufności, *half of confidence interval*

*s<sub>x</sub>* — odchylenie standardowe średniej, *average standard of the mean*

*t* — współczynnik odczytany z tablicy rozkładu Studenta dla poziomu ufności 0,95, *coefficient from Student's distribution on confidence level 0,95*

**Tab. 1. Parametry pracy analizatora AOX *multiX 2000***

Table 1. Analytical parameters of *multiX 2000* AOX analyzer

Ciśnienie na reduktorze butli z tlenem <i>Gas pressure</i>	3 b ( $3 \times 10^5$ Pa)
Przepływ gazu w analizatorze <i>Gas flow</i>	20 l/h
Temperatura spalania <i>Combustion temperature</i>	950°C
Objętość pobieranej próbki w urządzeniu AP-2P <i>Sample volume in AP-2P</i>	53 ml
Objętość roztworu przemywającego kolumnki w urządzeniu AP-2P <i>Volume of columns washing solution in AP-2P</i>	25 ml
Objętość roztworu przemywającego układ wężyków w urządzeniu AP-2P <i>Volume of tube washing solution in AP-2P</i>	20 ml

Do wyznaczenia zakresu roboczego metody przygotowano 4 serie roztworów wzorcowych zawierających 10, 20, 50, 100, 200 i 250 µg/l Cl. Przed każdą serią pomiarową sprawdzano prawidłowość funkcjonowania aparatu, analizując roztwór wzorcowy o stężeniu 100 µg/l Cl. Uzyskane wartości AOX spełniały wymagania normy (PN-EN ISO 9562: 2007). Za ostateczny zakres roboczy metody przyjęto przedział 20–250 µg/l Cl, dla którego wartości odzysków mieściły się w zakresie 90–110%. Natomiast dla roztworu wzorcowego o stężeniu 10 µg/l Cl poprawność wynosiła 36%, a precyzja 17%. Dolną i górną wartość zakresu roboczego wyznaczają możliwości techniczne zastosowanego analizatora.

Granice wykrywalności i oznaczalności metody określono na podstawie pomiarów przeprowadzonych dla 10 niezależnie przygotowanych próbek ślepych. Wyznaczono wartość średnią oraz odchylenie standardowe średniej. Jako miarę granicy wykrywalności i oznaczalności przyjęto odpowiednio trzykrotną oraz dziesięciokrotną wielokrotność odchylenia standardowego. Uzyskane wartości wynosiły 6 µg/l Cl (granica wykrywalności) oraz 18 µg/l Cl (granica oznaczalności). Za ostateczną granicę oznaczalności przyjęto dolną wartość zakresu roboczego metody — 20 µg/l Cl.

W celu określenia wewnątrzlaboratoryjnej poprawności oraz odtwarzalności metody oznaczania AOX, przez miesiąc zanalizowano 4 serie roztworów wzorcowych, każda dla pięciu poziomów stężeń odpowiadających ustalonym zakresowi roboczemu walidowanej metody. Obliczone wartości poprawności i precyzji zestawiono w tabeli 2.

Poprawność metody wyznaczono także na podstawie wyników analiz uzyskanych w międzylaboratoryjnych badaniach porównawczych, zorganizowanych w 2008 r. przez Laboratorium Ochrony Środowiska Instytutu Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi. Uzyskano bardzo dobrą zgodność wyników oznaczenia AOX z wartościami oczekiwanymi (tab. 3). Wyniki międzylaboratoryjnych badań porównawczych wykorzystano również do szacowania niepewności oznaczania AOX. Zastosowano szacowanie niepewności łącznej systematycznej i przypadkowej, w której poprawka jest uwzględniona w niepewności, techniką opisaną w materiałach szkoleniowych CE2

(Sierzputowski, 2008, str. 21–22). Niepewność rozszerzona (dla  $k = 2$  i poziomu ufności 95%) nie przekraczała 10% dla roztworów wzorcowych o stężeniu 400 i 800  $\mu\text{g/l Cl}$ .

Natomiast niepewność pomiarów AOX uzyskana w trakcie procesu walidacji dla roztworów wzorcowych i próbek rzeczywistych, oszacowana na podstawie połowy szerokości przedziału ufności na poziomie 95%, nie przekraczała 20% dla stężeń poniżej 50  $\mu\text{g/l Cl}$  oraz 10% dla stężeń  $\geq 50 \mu\text{g/l Cl}$  (tab. 2 i 4).

W tabeli 4 zestawiono wyniki związane z wyznaczeniem precyzji (w warunkach powtarzalności) walidowanej metody w rzeczywistych próbkach wód i ścieków.

**Tab. 3. Wyniki międzylaboratoryjnych badań porównawczych (Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych, Łódź)**

Table 3. Results of interlaboratory comparisons (Institute of Biopolymers and Chemical Fibres, Łódź)

Próbka Sample	Wartość prawdziwa True value [mg/l]	Wartość uzyskana w laboratorium GIG ( $n = 3$ ) GIG Laboratory value ( $n = 3$ ) [mg/l]	Poprawność Correctness (%)	Z-score*
Roztwór wzorcowy 1 Standard solution 1	0,4	0,40	0	0
Roztwór wzorcowy 2 Standard solution 2	0,8	0,80	0	0
Ścieki z przemysłu papierniczego Paper mill wastewater	1,72**	1,84	6,9	0,46

\*wskaźnik obliczony ze wzoru:  $(x_{lab} - X)/s$ , gdzie:  $x_{lab}$  — wynik uczestnika,  $X$  — wartość przypisana,  $s$  — wartość odchylenia standardowego dla wyników uzyskanych przez uczestniczące laboratoria, *index calculated from formula:  $(x_{lab} - X)/s$ , where:  $x_{lab}$  — participant's result,  $X$  — true value,  $s$  — standard deviation of results obtained by all laboratories*

\*\*wartość obliczona jako średnia z wyników podanych przez uczestniczące laboratoria, *value calculated as mean value of results obtained by all laboratories*

**Tab. 4. Wyniki oznaczenia AOX w próbkach rzeczywistych**

Table 4. Results of AOX determinations in real samples

Rodzaj próbki Type of sample	Przewodność właściwa Electrical conductivity [ $\mu\text{S/cm}$ ]	RWO DOC [mg/l C]	$x_{sr}$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$s$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$s_r$ (%)	$\pm t \times s_x$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$\pm t \times s_x$ (%)
Woda powierzchniowa Surface water	634	<10	35	2,52	7,19	6,25	15,0
Ścieki papiernicze Paper mill wastewater	1910	648	417	28,9	6,92	71,7	17,2
Ścieki socjalno-bytowe Municipal wastewater	1024 525	124 14	75 116	6,11 1,00	8,15 0,86	15,1 2,48	20,1 2,14
Ścieki po części mechanicznej Wastewater after mechanical treatment	2130	<10	228	6,56	2,88	10,4	4,57
Ścieki surowe Crude sewage	2490	–	254	5,51	2,17	13,7	5,39
	3210	250	78	4,00	5,13	9,94	12,7
	–	300	118	3,46	2,94	8,60	7,29
Ścieki oczyszczone Purified sewage	2800	–	98	7,26	7,41	11,6	11,8
	1690	<10	30	2,00	6,67	4,98	16,6
	2270	12	67	3,83	5,72	6,09	9,09
	–	<10	40	4,00	10,0	9,94	24,9
	–	11	160	6,81	4,26	16,9	10,6
	2010	<10	78	1,53	1,94	3,79	4,80

RWO — rozpuszczony węgiel organiczny, DOC — dissolved organic carbon

$x_{sr}$  — średnia wartość stężenia, average value

$s$  — odchylenie standardowe pojedynczego wyniku w zbiorowości próbnej, standard deviation of a single measurement in data cluster

$s_r$  — względne odchylenie standardowe, relative standard deviation

$t \times s_x$  — połowa przedziału ufności, half of confidence interval

$s_x$  — odchylenie standardowe średniej, average standard of the mean

$t$  — współczynnik odczytany z tablicy rozkładu Studenta dla poziomu ufności 0,95, coefficient from Student's distribution on confidence level 0,95

Tab. 5. Wyniki badania odzysku wzorca w próbkach rzeczywistych

Table 5. Results of standard recoveries in real samples

Rodzaj próbki Type of sample	$x$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$x_1$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$x_2$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	Odzysk Recovery (%)
Ścieki oczyszczone Purified sewage	38	50	87	99
	38	25	66	105
Ścieki po części biologicznej Wastewater after biological treatment	56	50	108	102
	56	100	162	104
Ścieki papiernicze Paper mill wastewater	104	50	151	98
	104	100	214	105

$x$  — stężenie AOX oznaczone w badanej próbce, AOX concentration in tested sample

$x_1$  — stężenie AOX w dodanym wzorcu, AOX concentration of added standard

$x_2$  — stężenie AOX oznaczone w próbce z dodatkiem wzorca, AOX concentration of fortified sample

Analizowano próbki wód powierzchniowych, surowych i oczyszczonych ścieków przemysłowych, ścieków socjalno-bytowych, ścieków technologicznych z fabryki papieru oraz ścieków z elektrowni. Wartości średnie obliczono dla trzech równoległych oznaczeń.

Ponieważ omawiana metoda ma zastosowanie do analizy próbek, w których stężenie chlorków nieorganicznych jest mniejsze niż 1 g/l Cl, a zawartość rozpuszczonego węgla organicznego jest mniejsza niż 10 mg/l, badane próbki ścieków wstępnie rozcieńczano, w zależności od zmierzonej zawartości rozpuszczonego węgla organicznego i wartości przewodności elektrolitycznej właściwej. W analizowanych próbkach, w zależności od rodzaju ścieków, zawartość rozpuszczonego węgla organicznego wahała się od kilku do kilkuset miligramów na litr C, a wartość przewodności elektrolitycznej właściwej od 525  $\mu\text{S/cm}$  do ponad 3000  $\mu\text{S/cm}$ . Rozcieńczano również próbki ścieków, w których zawartość AOX przekraczała zakres roboczy walidowanej metody.

W celu potwierdzenia wiarygodności opracowanej procedury pomiarowej, wykonano również badania odzysku wzorca. Przeprowadzono analizę trzech próbek oryginalnych (niewzbogaconych) oraz trzech próbek wzbogaconych. Zastosowano dwukrotny dodatek wzorca, wykonując po trzy równoległe oznaczenia, których wyniki zestawiono w tabeli 5. Wartości odzysku mieściły się w zakresie 98–105%.

### Wnioski

Uzyskane w trakcie procesu walidacji wartości podstawowych parametrów analitycznych metody oznaczania AOX (granica oznaczalności, precyzja oraz poprawność) spełniają wymagania prawne, co potwierdza przydatność proponowanej metody do analizy wód i ścieków w badaniach środowiskowych.

Precyzja określona na podstawie względnego odchylenia standardowego nie przekracza 10% dla roztworów wzorcowych (o stężeniu 50–250  $\mu\text{g/l}$  Cl), natomiast dla rzeczywistych próbek środowiskowych jest lepsza niż 10%.

Poprawność metody wyznaczona na podstawie analizy roztworów wzorcowych oraz na podstawie wyników uzyskanych w międzylaboratoryjnych badaniach porównawczych jest nie gorsza niż 10%.

Wiarygodność wyników pomiarów udokumentowano poprzez udział w badaniach porównawczych ( $z$ -score od 0

do 0,46) oraz na podstawie badań odzysku wzorca (w próbkach rzeczywistych 98–105%).

### Literatura

- BELLOK A. 1997 — Parametr grupowy AOX jako wskaźnik zanieczyszczenia wód związkami chlorowcoorganicznymi. *Prz. Geol.*, 45, 5: 509–512.
- BELLOK A. 1998 — Oznaczanie parametru sumarycznego AOX w badaniach wód i osadów. *Prz. Geol.*, 46, 9/2: 986.
- BORNHARDT C., DREWES J.E. & JEKEL M. 1997 — Removal of organic halogens (AOX) from municipal wastewater by powdered activated carbon (PAC)/activated sludge (AS). *Water Sci. Tech.*, 35, 10: 147–153.
- CZARNIECKA J., DZIUBEK A. & MAĆKIEWICZ J. 2007 — Badania wpływu jakości wody na powstawanie adsorbowlanych chlorowcopochodnych związków organicznych (AOX). *Ochr. Środ.*, 29, 2: 41–42.
- DREWES J. & JEKEL M. 1998 — Behavior of DOC and AOX using advanced treated wastewater for groundwater recharge. *Water Res.*, 32, 10: 3125–3133.
- MULLER G. 2003 — Sense or no-sense of sum parameter for water soluble “adsorbable organic halogens” (AOX) and “absorbed organic halogens” (AOX-S18) for the assessment of organohalogen in sludges and sediments. *Chemosphere*, 52: 371–379.
- OLSIŃSKA U. & FIGNA E. 2007a — Monitoring adsorbowlanych chlorowcopochodnych związków organicznych (AOX) w wodach powierzchniowych i podziemnych ujmowanych dla celów wodociagowych, cz. I. *Ochr. Środ.*, 1: 16–20.
- OLSIŃSKA U. & FIGNA E. 2007 — Monitoring adsorbowlanych chlorowcopochodnych związków organicznych (AOX) w wodach powierzchniowych i podziemnych ujmowanych dla celów wodociagowych, cz. II. *Ochr. Środ.*, 2: 17–19.
- PN-EN ISO 9562: 2007 — Jakość wody — Oznaczanie adsorbowlanych, organicznie związanych chlorowców (AOX).
- Rozporządzenie** Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych. *Dz.U.* z 2006, nr 136 poz. 964.
- Rozporządzenie** Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. *Dz.U.* z 2006, nr 137 poz. 984.
- Rozporządzenie** Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych. *Dz.U.* z 6.08.2008, nr 143, poz. 896.
- SCHULZ S. & HAHN H.H. 1998 — Generation of halogenated organic compounds in municipal waste water. *Water Sci. Tech.*, 37, 1: 303–309.
- SIERZPUTOWSKI A. 2008 — Niepewność metod pomiarowych, Centrum Edukacji CE2, Lublin: 21–22.
- TORRADES F., RIVA M.C., TORRES S., GARCIA HORTAL J.A., DOMENECH X., PERAL J. & PEREZ M. 1996 — Detection and elimination of the constant error component and the interactive matrix interference in the determination of adsorbable organic halogen (AOX) in bleached kraft paper pulp mill effluents. *Anal. Chim. Acta*, 333, 1-2: 139–146.

Praca wpłynęła do redakcji 12.08.2009 r.

Po recenzji akceptowano do druku 16.11.2009 r.