

## Wykorzystanie ciągłej analizy przepływowej z segmentowaniem strumienia (SFA) oraz detekcją spektrofotometryczną w oznaczaniu indeksu fenolowego w próbkach środowiskowych

Aleksandra Strugała-Wilczek<sup>1</sup>, Krzysztof Mitko<sup>1</sup>, Małgorzata Bebek<sup>1</sup>



A. Strugała-Wilczek

K. Mitko

M. Bebek

Use of segmented flow analysis (SFA) with photometric detection for determination of phenol index in environmental samples. *Prz. Geol.*, 57: 1096–1100.

*A b s t r a c t.* Phenols belong to the most important contaminants that are present in natural environment due to many industrial processes (e.g. petrochemical, paper, plastics, dyes and pesticides by-products). Phenol compounds can have an important physiological influence on living organisms, in high concentrations even becoming the cause of acute poisoning or death (according to Paracelsus' statement that *Dosis facit venenum*). Because of high toxicity, some of them have been included into the national priority lists of pollutants and required to be determined.

*In this paper, segmented flow analyzer with photometric detector has been tested for the possibility to determine phenol index determination in water and wastewater environmental samples with complex composition in a precise and safe way. Some validation parameters of established method (fixed under evaluated analytical parameters including e.g. optimized measurement conditions and appropriate sample pre-treatment) were presented. Linearity, limit of detection, precision and accuracy of presented procedure was determined. Finally, the proposed method was applied to the analysis of real samples of water and sewage that were examined due to its contamination with phenols and matrix differentiation.*

*The described full automatic method may be used to determine total content of phenols, called as phenol index. It shows low detection limit, high accuracy and good correctness. Proposed continuous flow system comply with requirements and, therefore, it may be applied in monitoring studies as well as in the routine analysis of real samples of water and wastewater from different sources.*

**Keywords:** phenol index, continuous flow analysis, segmented flow, photometric detection, water and sewage

Fenolami nazywa się pochodne węglowodorów aromatycznych, w których grupa hydroksylowa jest związana z atomem węgla pierścienia aromatycznego, przy czym obecność w pierścieniu dodatkowych grup może znacznie podnosić bądź obniżać toksyczność fenoli.

W myśl XVI-wiecznego stwierdzenia Paracelsusa, że to dawka, nie substancja, czyni trucizną (łac. *Dosis facit venenum*), związki fenolowe obecne w organizmach roślinnych i zwierzęcych mogą albo spełniać istotną rolę fizjologiczną, albo przyczyniać się do ich śmierci (zjawisko hormezy) (Burns, 1998; Dobrzyński, 2006). Tym bardziej istotna wydaje się więc możliwość bezpiecznej i precyzyjnej oceny zawartości fenoli w środowisku. Do grup, które powodują wzrost toksycznego działania fenoli, należą przede wszystkim: grupa hydroksylowa (wprowadzenie drugiej grupy w położenie *orto* lub *para* wywołuje działanie methemoglobinotwórcze), nitrowa (druga grupa podstawiona w pozycji *para* może generować efekty muta- i kancerogenne oraz cyto- i embriotoksyczne), metylowa, aminowa oraz chlorowa (powstające chlorofenole już w stężeniu 2 µg/l powodują znaczne pogorszenie smakowych i zapachowych właściwości wody) (Bogdanik, 1988; Annachhatre & Gheewala, 1996; *Standard Methods*,

1998). Toksyczność fenoli zmniejsza się wraz z wprowadzeniem grupy karboksylowej (ułatwiającej metabolizm i przyspieszającej wydalanie toksyny), a także grup: sulfonowej, tiolowej, metoksyłowej oraz acetylowej (Wojciszewska & Wilczek, 2006).

W niniejszej pracy przedstawiono możliwości wykorzystania ciągłego analizatora przepływowego z segmentowaniem strumienia (SFA — *Segmented Flow Analyzer*) oraz detekcją spektrofotometryczną do oznaczania indeksu fenolowego (*orto*- i *meta*- podstawionych fenoli) metodą destylacji *in-line* (moduł destylacyjny wbudowany w tor transportu próbki) w próbkach wód i ścieków różnego pochodzenia, charakteryzujących się zmiennością składu matrycy. Rutynowa analiza indeksu fenolowego w próbkach rzeczywistych, często o złożonym bądź nietypowym składzie (ze szczególnym uwzględnieniem ścieków pochodzących z przemysłu koksowniczego), okazała się możliwa dzięki odpowiedniemu przygotowaniu próbek do badań oraz zoptymalizowaniu warunków analityczno-pomiarowych w układzie przepływowym.

### Materiały i metoda badań

Do badań wykorzystano ciągły analizator przepływowy SA5000, model SAN<sup>++</sup> firmy Skalar Analytical B.V. (Holandia), wyposażony w automatyczny podajnik próbek (SA1050 *Random Access*), przystawkę do automatycznego mieszania próbek, moduł chemiczny z kasetą analityczną do oznaczania indeksu fenolowego metodą destylacji

<sup>1</sup>Zakład Monitoringu Środowiska, Laboratorium Analiz Wód i Ścieków, Główny Instytut Górnictwa, pl. Gwarków 1, 40-166 Katowice; a.strugała@gig.katowice.pl, k.mitko@gig.katowice.pl, m.bebek@gig.katowice.pl

*in-line* oraz detektor spektrofotometryczny. Analizator posiada wbudowany dozownik powietrza, który zapewnia regularne wstrzykiwanie pęcherzyków powietrza w strumień przepływającej cieczy. Tzw. segmentowanie strumienia ogranicza dyspersję analitu wzdłuż przewodów transportujących, a tym samym zmniejsza oddziaływanie pomiędzy sąsiednimi próbkami, co pozwala zwiększyć częstość pomiarów (Trojanowicz, 1999). Sterowanie analizatorem i podajnikiem zapewnia oprogramowanie *Flow-Access*.

Oznaczanie indeksu fenolowego (w postaci *orto-* i *meta-* podstawionych fenoli) polega na wprowadzeniu próbki w sposób ciągły do strumienia nośnego, gdzie jest mieszana z kwasem fosforowym (V) i destylowana *in-line* w pH 1,4. Destylat zawierający fenole lotne z parą wodną jest następnie w środowisku alkalicznym mieszany z przepływającymi w sposób ciągły roztworami 4-aminoantypiryny i heksacyjanożelazianu (III) potasu. Związki fenolowe w destylacie ulegają utlenieniu heksacyjanożelazianem (III) potasu, a powstające chinony reagują z 4-aminoantypiryną, tworząc barwne kompleksy, których zawartość jest oznaczana spektrofotometrycznie falą długości 505 nm (PN-ISO 6439: 1994; PN-EN ISO 14402: 2004; *Skalar Methods*, 2006).

Do sporządzenia roztworów do kalibracji wykorzystano podstawowy roztwór wzorcowy fenoli o stężeniu 1000 mg/l, sporządzony w laboratorium przez rozpuszczenie naważki krystalicznego fenolu (*POCh*, Polska) w roztworze płuczającym. Do badania odzysku oraz do kontroli jakości oznaczenia wykorzystano dostępny w handlu roztwór wzorcowy o certyfikowanej zawartości fenoli 1 g/l (*AccuStandard*, USA). Opierając się na badaniach

podstawowego roztworu wzorcowego fenoli przygotowanego w laboratorium stwierdzono, że wzorzec przechowywany w butelce z ciemnego szkła w temp. 2–6°C zachowuje trwałość przez co najmniej 1 rok. Do przygotowania roztworów do kalibracji, rozcieńczania próbek oraz sporządzania roztworów reagentów stosowano wodę dejonizowaną o przewodności elektrycznej właściwej <1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , odgazowaną bezpośrednio przed użyciem przez przepuszczenie gazu obojętnego (helu). Stosowane odczynniki charakteryzowały się czystością cz.d.a. lub lepszą.

Próbki wód i ścieków bezpośrednio po pobraniu zakwaszono do pH ok. 2 przez dodanie stężonego kwasu siarkowego, później sączono pod zmniejszonym ciśnieniem przez sączek średni (*Munktell & Filtrak*, Niemcy), a następnie przechowywano w butelkach z ciemnego szkła w temperaturze 2–6°C aż do czasu przeprowadzenia analizy (*Standard Methods*, 1998; Zhou i in., 2005). Maksymalny czas przechowywania tak utrwalonych próbek wynosił 28 dni.

## Wyniki badań

Na podstawie badań ustalono optymalne warunki analityczno-pomiarowe (tab. 1), które zastosowano w trakcie walidacji metody.

W tabeli 2 zestawiono wartości podstawowych parametrów analitycznych metody, uzyskane w trakcie procesu walidacji dla przedstawionych w tabeli 1 warunków analityczno-pomiarowych.

Do przeprowadzenia kalibracji zastosowano świeżo przygotowane roztwory wzorcowe fenoli o znanych zawartościach oznaczanego składnika. Liniową funkcję kalibracyjną wykreślono dla sześciu poziomów stężeń (1, 5, 10, 30, 60 i 100  $\mu\text{g}/\text{l}$ ), dla każdego punktu pomiarowego rejestrując po trzy niezależne powtórzenia.

Granice wykrywalności i oznaczalności wyznaczono na podstawie analizy 10 niezależnie przygotowanych porcji próbki rzeczywistej niezawierającej analitu (woda wodociągowa) oraz roztworów wzorcowych zawierających mierzalną ilość oznaczanego składnika (0,0005  $\mu\text{g}/\text{l}$  indeksu fenolowego). Trzykrotną wartość odchylenia standardowego średniej przyjęto jako granicę wykrywalności. Granicę oznaczalności obliczono jako dziesięciokrotną wartość odchylenia standardowego średniej (tab. 2).

Precyzja oznaczenia w warunkach odtwarzalności i powtarzalności wewnątrzlaboratoryjnej (tab. 2) została wyrażona za pomocą względnego odchylenia standardowego. Precyzję w warunkach odtwarzalności wyznaczono na podstawie analizy roztworów wzorcowych fenoli (roztwór do sterowania jakością oznaczenia oraz roz-

**Tab. 1. Warunki analityczno-pomiarowe oznaczania indeksu fenolowego metodą SFA z detekcją spektrofotometryczną**

Table 1. Analytical and measurement conditions for determination of phenol index by SFA method with photometric detection

Długość drogi optycznej (kuweta przepływowa) <i>Optical path length (flow cell)</i>	50 mm
Długość fali <i>Wavelength</i>	505 nm
Czas próbkowania <i>Sample time</i>	90 s
Czas płukania <i>Wash time</i>	180 s
Czas pompowania powietrza <i>Air time</i>	1 s
Roztwór płuczający <i>Rinsing liquid</i>	woda + $\text{H}_3\text{PO}_4$ (1 mol/l) + $\text{CuSO}_4$ <i>water + <math>\text{H}_3\text{PO}_4</math> (1 M) + <math>\text{CuSO}_4</math></i>
Sposób utrwalenia próbki* <i>Sample preservation*</i>	naczynie z ciemnego szkła lub PTFE, dodatek stęż. $\text{H}_2\text{SO}_4$ do pH ok. 2, filtracja podciśnieniowa przez sączek średni <i>amber glass or PTFE bottle, addition of concentrated <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> till pH circa 2, low pressure filtering over mean filter</i>

\*na podstawie badań stwierdzono, że tak utrwalona próbka, przechowywana w temp. 2–6°C, jest trwała przez co najmniej 28 dni

\*based on researches it is claimed that the preserved sample, stored in 2–6°C, is stable for at least 28 days after collection

twór do kontroli poprawności funkcji kalibracyjnej), jako czynniki zmienności przyjmując czas (badania prowadzono przez 7 miesięcy) oraz kolejne partie roztworów wzorcowych i odczynników reakcyjnych. Precyzja w warunkach powtarzalności została wyznaczona na podstawie wyników analizy kilkudziesięciu próbek rzeczywistych o zróżnicowanym składzie matrycy (woda ze studni, odwiert piezometryczny, woda powierzchniowa, a także próbki ścieków socjalno-bytowych surowych i oczyszczonych oraz ścieków przemysłowych). Każdą próbkę przygotowano tak, by wyniki pochodziły z 3 niezależnych powtórzeń (sączenie kolejnych porcji, różne rozcieńczenia próbki).

Współczynnik zmienności metody  $V_{x0}$  (tab. 2) odnosi się do procedury kalibracji (PN-ISO 8466-1: 2003).

Poprawność oznaczenia indeksu fenolowego metodą SFA wyznaczono na podstawie wyników uzyskanych w międzynarodowych porównaniach międzylaboratoryjnych (*Aquacheck*, 2008–2009). Wartość indeksu fenolowego określono w próbce sztucznie przygotowanej wody, obliczając wynik średni dla 8 niezależnie przygotowanych porcji próbki. Uzyskano bardzo

**Tab. 2. Wybrane parametry walidacji oznaczania indeksu fenolowego metodą SFA z detekcją spektrofotometryczną**

Table 2. Some validation parameters for determination of phenol index by SFA method with photometric detection

Parametr <i>Parameter</i>	Wartość <i>Value</i>
Granica wykrywalności <i>Limit of detection</i> [µg/l]	0,14 (roztwór wzorcowy) <i>(standard)</i> 0,28 (matryca: woda wodociągowa) <i>(matrix: tap water)</i>
Granica oznaczalności <i>Limit of quantification</i> [µg/l]	0,46 (roztwór wzorcowy) <i>(standard)</i> 0,93 (matryca: woda wodociągowa) <i>(matrix: tap water)</i>
Zakres roboczy* <i>Working range*</i> [µg/l]	1–100
Równanie funkcji kalibracyjnej** <i>Equation of calibration curve**</i>	$y = 336,59 \times c - 33,97$
Współczynnik korelacji $r$ <i>Correlation coefficient <math>r</math></i>	0,9999
Współczynnik zmienności $V_{x0}$ <i>Coefficient of variation <math>V_{x0}</math></i> [%]	1,41
Precyzja w warunkach odtwarzalności <i>Precision in reproducibility conditions</i> [%]	1,34–4,72 (roztwory wzorcowe) <i>(standards)</i>
Precyzja w warunkach powtarzalności <i>Precision in repeatability conditions</i> [%]	0,44–4,20 (próbki rzeczywiste) <i>(real samples)</i> 1,30–8,57 (roztwory wzorcowe) <i>(standards)</i>
Poprawność <i>Correctness</i> [%]	1,22–4,70

\*dolna granica zakresu roboczego odpowiada granicy oznaczalności (w próbkach obciążonych nieskomplikowaną matrycą)

\*lower limit of concentration range, corresponding to detection limit (in samples with non-complicated matrix)

\*\* $c$  — stężenie oznaczanego składnika (µg/l),  $y$  — wysokość pików [D.U.] (D.U. — zliczenia)

\*\* $c$  — concentration of analysed component (µg/l),  $y$  — peak height [D.U.] (D.U. — display unit)

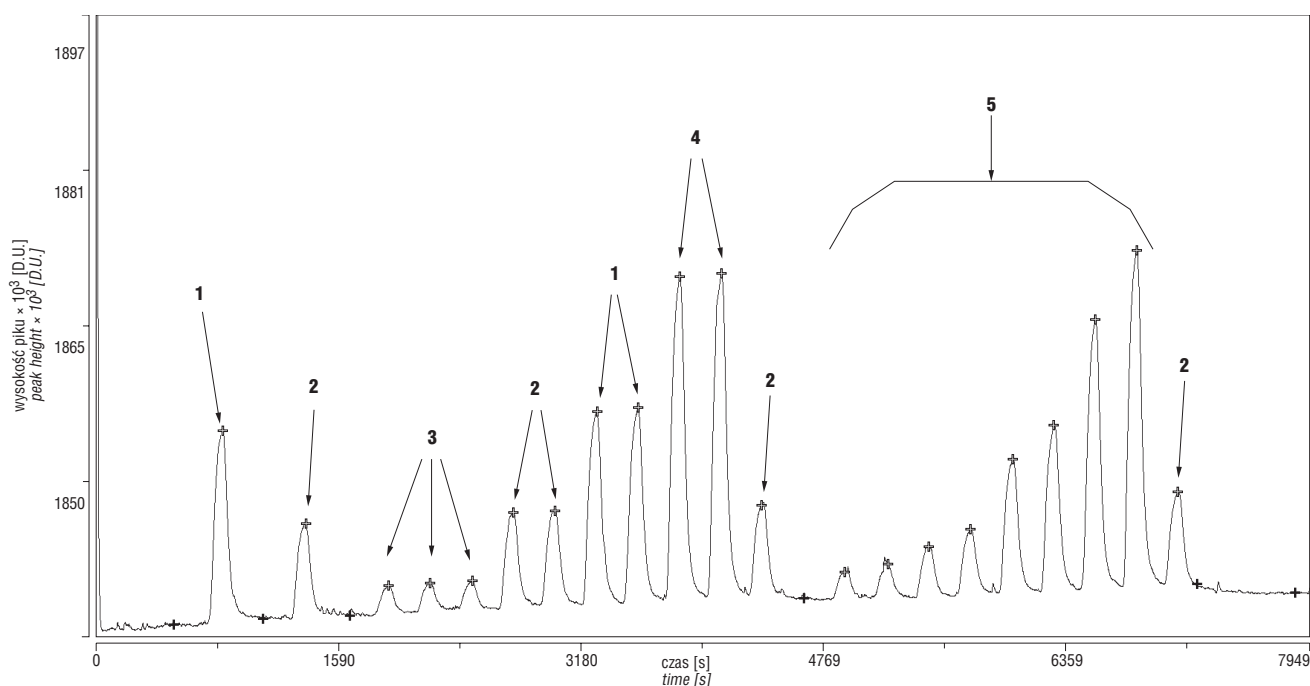
**Tab. 3. Wyniki porównań międzylaboratoryjnych (*Aquacheck*, 2008–2009) oraz analizy certyfikowanego roztworu wzorcowego (*AccuStandard*, USA) — oznaczanie indeksu fenolowego metodą SFA**

Table 3. The results of interlaboratory comparisons (*Aquacheck*, 2008–2009) and analysis of certified reference standards (*AccuStandard*, USA) — determinations of phenol index by SFA method

Źródło wyznaczenia poprawności <i>Source of determining correctness</i>	Wartość oczekiwana <i>Expected value</i> [µg/l]	Wartość uzyskana <i>Received value</i> [µg/l]	Względne odchylenie standardowe <i>Relative standard deviation</i> [%]	Poprawność <i>Correctness</i> [%]	Z-score*
Porównania międzylaboratoryjne <i>Interlaboratory comparison</i>	28,6	28,2	1,51	1,40	–0,14
Certyfikowany roztwór wzorcowy <i>Certified reference standard</i>	15 45	14,3 45,5	2,64 1,30	4,70 1,12	– –

\*wskaźnik obliczony ze wzoru  $(x - X)/s$ , gdzie:  $x$  — wynik uczestnika,  $X$  — wartość przypisana,  $s$  — akceptowalny próg błędów (*Aquacheck*, 2008–2009)

\*index calculated from formula  $(x - X)/s$ , where:  $x$  — participant result,  $X$  — assigned value,  $s$  — standard deviation for proficiency assessment (*Aquacheck*, 2008–2009)



**Ryc. 1.** Przykładowy zapis analizy indeksu fenolowego metodą SFA w roztworach wzorcowych i w próbkach środowiskowych; 1 — wzorzec o stężeniu 60 µg/l, 2 — wzorzec o stężeniu 30 µg/l, 3 — wzorzec o stężeniu 10 µg/l, 4 — wzorzec o stężeniu 100 µg/l, 5 — próbki nieznane  
**Fig. 1.** Exemplary record of phenol index analysis in standards solutions and environmental samples by SFA method; 1 — standard solution 60 µg/l, 2 — standard solution 30 µg/l, 3 — standard solution 10 µg/l, 4 — standard solution 100 µg/l, 5 — unknown samples

**Tab. 4.** Wyniki oznaczania indeksu fenolowego metodą SFA w rzeczywistych próbkach wody i ścieków  
 Table 4. The results of determining phenol index in real samples of water and wastewater by SFA method

Matryca Matrix	Przewodność elektryczna właściwa Electrical conductivity [µS/cm]	Indeks fenolowy Phenol index [µg/l]	s [µg/l]	s <sub>R</sub> [%]	± t × s <sub>x</sub>	
					[µg/l]	[%]
Piezometr z terenu koksowni Piezometer from coking plant area	7050	280	1,24	0,44	3,08	1,10
Piezometr z terenu koksowni Piezometer from coking plant area	7870	13,4	0,23	1,72	0,57	4,28
Woda z gaszenia koksu Water from coke quenching	n.o.* n.d.*	50 330	208	0,41	517	1,03
Woda z kanału Drain water	n.o. n.d.	65,1	0,79	1,22	1,97	3,03
Ścieki bytowe Municipal sewage	997	149	1,00	0,67	2,48	1,67
Ścieki technologiczne (papiernia) Technological waste (paper factory)	1910	457	19,2	4,20	47,7	10,4
Ścieki przemysłowe Industrial waste	1370	271	8,50	3,14	21,1	7,80
Ścieki surowe Crude sewage	775	25,4	0,90	3,54	2,24	8,80
Ścieki wstępnie oczyszczone Pre-purified waste	875	25,8	1,00	3,88	2,49	9,63
Ścieki oczyszczone Purified waste	n.o. n.d.	66,9	0,80	1,20	1,99	2,97
Mieszanka ścieków Mixed waste	953	84,9	1,25	1,47	3,11	3,66

\*n.o. — nie oznaczono

\*n.d. — not determined

s — odchylenie standardowe pojedynczego wyniku w serii pomiarów

s — standard deviation

s<sub>R</sub> — względne odchylenie standardowe, ± t × s<sub>x</sub> — połowa przedziału ufności (α = 0,05)

s<sub>R</sub> — relative standard deviation, ± t × s<sub>x</sub> — half of confidence interval (α = 0,05)

dobrą zgodność wyników oznaczenia z wartością oczekiwaną (tab. 3).

W celu skontrolowania uzyskiwanych wyników i zapewnienia ich odpowiedniej jakości przeprowadzono analizę certyfikowanego roztworu wzorcowego fenoli. Zbadano roztwory o różnych stężeniach oznaczanego składnika, a wartości średnie indeksu fenolowego obliczono dla 6 niezależnie przygotowanych próbek. Przykładowe wyniki analiz zamieszczono w tabeli 3.

Na podstawie przeprowadzonych porównań międzylaboratoryjnych oszacowano również niepewność rozszerzoną wykonania oznaczenia, którą obliczono jako iloczyn złożonej niepewności standardowej i współczynnika rozszerzenia  $k = 2$  (niepewność rozszerzona wyniosła 3,5%). W obliczeniach uwzględniono łączną niepewność systematyczną oraz łączną niepewność przypadkową (Sierżputowski, 2008; *Aquacheck*, 2008–2009).

Na rysunku 1 zaprezentowano przykładowy zapis analizy oznaczania indeksu fenolowego w roztworach wzorcowych i w próbkach rzeczywistych, w warunkach podanych w tabeli 1.

W celu zilustrowania stosowalności proponowanej metody oznaczania indeksu fenolowego w rutynowej analizie próbek rzeczywistych, przedstawiono wyniki badań próbek wody i ścieków różnego pochodzenia (tab. 4). Badane wody charakteryzowała znaczna zmienność składu matrycy. Próbkę ścieków, w których wartość indeksu fenolowego przekraczała zakres roboczy metody, przed wykonaniem oznaczenia rozcieńczono do odpowiedniego poziomu stężeń. Wartość indeksu fenolowego obliczono jako wartość średnią z 3 wyników niezależnie przygotowanych porcji próbek.

### Wnioski

Zaproponowana metoda oznaczania indeksu fenolowego stanowi interesującą alternatywę dla wykorzystywanych zwykle w analizie wód i ścieków technik manualnych. Prezentowana metoda, w porównaniu z klasyczną, nie powoduje obciążenia środowiska naturalnego, propagując zasady tzw. zielonej chemii (Christian, 2003), ponieważ ze względu na krótki czas analizy jednej próbki (ok. 4,5 minuty) oraz niewielką objętość materiału badawczego (rzędu kilkunastu mililitrów) zużycie kosztownych i niejednokrotnie toksycznych odczynników jest znacznie ograniczone. Co więcej, zautomatyzowany pomiar minimalizuje ryzyko popełnienia błędów przez analityka oraz eliminuje potrzebę wykonywania uciążliwych manualnych operacji przetwarzania próbki, takich jak destylacja, która ze względu na różne właściwości próbek może być szkodliwa dla zdrowia (np. próbki pochodzące z przemysłu koksowniczego zawierają znaczne ilości fenoli i cyjaneków) (Strugała-Wilczek i in., 2009).

W pełni zautomatyzowana analiza w warunkach przepływowych pozwala na określenie wartości indeksu fenolowego na poziomie stężeń zgodnym z wymaganiami prawnymi (1 µg/l) (*Rozporządzenie...*, 2002), nawet pomimo obciążenia próbki wyjściowej matrycą. Wyznaczone w trakcie procesu walidacji wartości precyzji (<10%) i poprawności (<5%), jak również bardzo dobry wynik porównań międzylaboratoryjnych (błąd względny <2%), potwierdzają przydatność metody do oznaczania indeksu fenolowego w zróżnicowanych pod względem składu matrycy próbkach wody i ścieków.

### Literatura

- Aquacheck** 2008–2009 — Opis programu badania biegłości 2008–2009. LGC Standards, UK.
- ANNACHHATRE A.P. & GHEEWALA S.H. 1996 — Biodegradation of chlorinated phenolic compounds. *Biotech. Adv.*, 14, 1: 35–56.
- BOGDANIK T. (red.) 1988 — Toksykologia kliniczna. PZWL, Warszawa.
- BURNS D.T. 1998 — Swiss contributions to chemistry: five hundred years of progress, from alchemy to a modern science. *Anal. Chim. Acta.*, 393: 3–10.
- CHRISTIAN G.D. 2003 — Flow Analysis and its role and importance in the analytical sciences. *Anal. Chim. Acta.*, 499: 5–8.
- DOBRYŃSKI L. 2006 — Hormeza — zjawisko powszechne i powszechnie nieznane. *Post. Tech. Jąd.*, 49, 1: 9–15. Źródło: Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Białostockiego, Instytut Problemów Jądrowych Otwock-Świerk, <http://www.ipj.gov.pl/pl/szkolenia/matedu/hormeza.htm>.
- PN-EN ISO 14402: 2004 — Jakość wody. Oznaczanie indeksu fenolowego za pomocą analizy przepływowej (FIA i CFA).
- PN-ISO 6439: 1994 — Jakość wody. Oznaczanie indeksu fenolowego. Metody spektrometryczne z 4-aminoantypiryną po destylacji.
- PN-ISO 8466-1: 2003 — Jakość wody. Kalibracja i ocena metod analitycznych oraz szacowanie ich charakterystyk. Część 1: Statystyczna ocena liniowej funkcji kalibracji.
- Rozporządzenie** Ministra Środowiska z dn. 27.11.2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. *Dz.U.* nr 204, poz. 1728.
- SIERŻPUTOWSKI A. 2008 — Niepewność metod pomiarowych. Centrum Edukacji CE2, Lublin
- Skalar** Methods 2006 — Instrukcja analityczna oznaczania fenolu. Skalar, catnr 497-001/155-006r.
- Standard** Methods for the Examination of Water and Waste Water, 20<sup>th</sup> edition, 1998 — American Public Health Association, Water Environmental Feder.
- STRUGAŁA-WILCZEK A., MITKO K. & BEBEK M. 2009 — Zastosowanie ciągłej analizy przepływowej z detekcją spektrofotometryczną do oznaczania cyjaneków w próbkach środowiskowych. *Ochr. Środ. i Zasob. Natur.*, 38: 357–366.
- TROJANOWICZ M. 1999 — Automatyzacja w analizie chemicznej. WNT, Warszawa
- WOJCIESZYŃSKA D. & WILCZEK A. 2006 — Związki fenolowe pochodzenia naturalnego. *Chem. w Szk.*, 6: 6–12.
- ZHOU F., LI X. & ZENG Z. 2005 — Determination of phenolic compounds in wastewater samples using a novel fiber by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography. *Anal. Chim. Acta.*, 538: 63–70.
- Praca wpłynęła do redakcji 10.08.2009 r.  
Po recenzji akceptowano do druku 20.10.2009 r.