

INSTITUUT VOOR BODEMVRUCHTBAARHEID

RAPPORT 2-1973

BEPALING VAN TOTAAL-LOOD IN GROND MET
ATOOMABSORPTIESPECTROFOTOMETRIE

door

B.D. BALRAADJSING

1973

Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Oosterweg 92, Haren(Gr.)

Inst. Bodemvruchtbaarheid, Rapp. 2-1973

INHOUD

INLEIDING	3
De dithizonmethode	4
De carbaminaatmethode	4
Atoomabsorptie	4
ONTSluitING VAN DE GROND	6
De afrookmethode	7
EXTRACTIE EN CONCENTRERING VAN LOOD	9
PROCEDURE	11
Meetgegevens	12
Storingen	12
Reproduceerbaarheid van de metingen	13
Reproduceerbaarheid van de bepaling	14
Recoveryproeven	14
Meetbereik	14
CONCLUSIE	16
LITERATUUR	17

ontvangen: 21-9-72

O 173-1973

INLEIDING

Voor de bepaling van sporen lood zijn enkele colorimetrische bepalingsmethoden beschikbaar, waarvan de bekendste zijn de dithizonmethode en de carbaminaatmethode.

De dithizonmethode

Tussen pH 7 en 9 vormt Pb met dithizon een complex, dat kwantitatief geëxtraheerd kan worden met tetra of chloroform. De organische fase wordt met verdund zuur geschud, waarbij de meegeëxtraheerde, zuurbestendige dithizonaten van o. a. Cu en Co in de organische fase achterblijven, terwijl het Pb-dithizonaat ontleed en het lood in de waterfase terecht komt. Na neutraliseren van de waterfase wordt het Pb nogmaals met dithizon gecomplexeerd en met tetra geëxtraheerd. In dit extract wordt het Pb colorimetrisch bepaald.

Dithizon vormt met verschillende zware metalen complexen, die over een wijd pH-traject oplosbaar zijn in organische oplosmiddelen en hiermee geëxtraheerd kunnen worden. Dithizon is dus geen specifiek reagens. Het aantal metalen dat geëxtraheerd wordt kan echter beperkt worden door de pH van de waterige oplossing te variëren (Wichmann, 1939). Toch worden er zelfs binnen zeer nauwe pH-grenzen metaaldithizonaten meegeëxtraheerd, die de Pb-bepaling kunnen storen. Tussen pH 7 en 9 worden bv. nog meegeëxtraheerd Cu, Co, Mn, Fe en Zn. Deze metalen komen in grond voor in lage tot zeer hoge concentraties. Fe-III-verbindingen kunnen bovendien nog een oxyderende werking op dithizon uitoefenen.

Bij het uitwassen van de geëxtraheerde metaaldithizonaten met verdund zuur wordt niet alleen het Pb- maar ook het Zn-dithizonaat door het zuur ontleed. Het aanwezige Zn gaat kwantitatief over in de waterfase (Binnerts, 1960). Bij de extractie van Pb uit deze waterfase

gaat het Zn ook weer mee. Aangezien het zinkdithizonaat, evenals het Pb-dithizonaat, met een rode kleur in de organische vloeistof oplost, kan het zink de Pb-bepaling storen.

De carbaminaatmethode

Met natriumdiethyldithiocarbinaat, DDC, vormt Pb tussen pH 3 en 4 een stabiel complex dat met chloroform geëxtraheerd kan worden. Het Pb-DDC complex is voor de colorimetrische bepaling van Pb niet geschikt omdat het geen adsorptiemaxima vertoont in het zichtbaar gebied van het spectrum. Voor de indirecte bepaling van Pb maakt men gebruik van het verschil tussen de stabiliteitsconstanten van de verschillende metaal-DDC-complexen. Daar de stabiliteitsconstante van Cu-DDC groter is dan die van Pb-DDC zullen Cu-ionen het Pb volledig uit het Pb-DDC-complex verdringen. Het ontstane Cu-DDC-complex adsorbeert wel in het zichtbaar gebied van het spectrum en kan colorimetrisch gemeten worden. Deze methode is nog minder specifiek dan de dithizonmethode. Hoewel het mogelijk is de extractie uit te voeren bij een pH waarbij slechts een klein aantal metalen wordt meegeëxtraheerd, blijft de kans op storingen groot. Ook de verdringingsreactie is niet specifiek. Tussen pH 3 en 9 worden bijv. met DDC-chloroform Hg, Cd, Zn, Cu en Mn nog meegeëxtraheerd. Van deze metalen zijn de DDC-complexen ook kleurloos en de stabiliteitsconstanten zijn kleiner dan van het Cu-complex. Bij toepassing van de verdringingsreactie zullen deze metalen de bepaling storen (Sandel, 1959).

Een groot bezwaar tegen zowel de dithizon- als de carbaminaatmethode is de grote bewerkelijkheid. Zij lenen zich daarom slecht voor routine-uitvoering.

Atoomabsorptie

Bij de bepaling van Zn en Cu in grond en gewas met atoomabsorptie zijn op het laboratorium van het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid goede ervaringen opgedaan. Het principe van atoomabsorp-

tiespectrofotometrie wordt elders uitvoerig besproken (Balraadjsing, 1972).

Door diverse onderzoekers wordt deze methode met succes toegepast bij de bepaling van Pb en andere zware metalen in uiteenlopende materialen zoals meststoffen, mangaanerts, silicaatgesteenten, bloed en urine, enz.

Bij hoge Pb-concentratie kan de bepaling rechtstreeks in de oplossing of het extract van het te onderzoeken materiaal worden verricht. Shafto (1964) bepaalt lood in nikkelbaden, waarbij de vloeistof direct gemeten wordt. Bij lage gehalten aan Pb wordt vooraf een concentrering door vloeistof-vloeistofextractie toegepast. Zo bepaalt Berman (1964) Pb in bloed en urine door het Pb te complexeren aan tetramethyleendithiocarbamaat en dit Pb-complex te extraheren met methyl-isobutylketon.

In dit rapport wordt een methode gegeven voor de bepaling van totaal Pb in grond.

ONTSLUITING VAN DE GROND

Een veel gebruikte ontsluitingsmethode bij het grondonderzoek is de destructie met H_2SO_4 en HNO_3 . Het is te verwachten dat er bij deze methode Pb-verliezen zullen optreden door de vorming van het onoplosbare $PbSO_4$. Volgens Koch en Koch-Dedic (1964) kunnen met H_2SO_4 verliezen optreden tot 10% van het Pb-gehalte. Patel (1967) merkt op dat deze verliezen ontstaan door sorptie van Pb aan het ontstane $CaSO_4$ bij gebruik van H_2SO_4 als destructiemiddel. Dit houdt in dat hoe groter het Ca-gehalte van het materiaal is, hoe groter ook de Pb-verliezen zullen zijn. De verliezen aan Pb worden gedemonstreerd aan de resultaten in tabel 1. In deze tabel worden de resultaten verkregen met H_2SO_4 -destructie vergeleken met de door ons gebruikte methode, die hieronder besproken wordt. Aangezien grond van nature soms veel kalk bevat (in extreme gevallen tot 12% Ca) is het veiliger om bij de Pb-bepaling in grond geen H_2SO_4 te gebruiken.

TABEL 1. Vergelijking destructie met Fleischmannzuur met de "afrook"-methode.

Omschrijving	μg Pb/g	
destructie met H_2SO_4 - HNO_3	22, 25, 22, 21,	gem. = 22
afroken met HNO_3	43, 42, 43, 41,	gem. = 42

Toch wordt de destructie met H_2SO_4 door veel onderzoekers toegepast bij de bepaling van Pb in biologisch materiaal. Koch en Koch-Dedic (1964) geven een methode aan voor de bepaling van 0,1-40 ppm Pb, waarbij het materiaal met H_2SO_4 gedestruueerd wordt. Rameau et al. (1948) bepalen Pb in gewas na destructie met H_2SO_4 - HNO_3 . Gezien het bovenstaande moet het naar onze mening betwijfeld worden of er bij toepassing van dergelijke methoden het juiste Pb-gehalte wordt gevonden.

De droge verassing van grond is niet algemeen bruikbaar voor de bepaling Pb. Boven 500° - 550° C kunnen Pb-verliezen optreden door vervluchtiging (Oosting, 1958). Pb kan bij verassing bij hogere temperaturen aan de bepaling onttrokken worden door absorptie aan kiezelzuur. Deze bezwaren tegen het droge verassen kunnen vermeden worden door bij een lagere temperatuur te verassen. De verassingsduur wordt echter zeer lang terwijl de verassing toch onvolledig blijft, met het gevaar dat er bij de hieropvolgende extractie van Pb niet alle Pb in oplossing gebracht wordt.

Wij hebben een methode ontwikkeld voor de ontsluiting van de grond waarbij de aangevoerde bezwaren tegen de natte en droge verassing worden vermeden: de afrookmethode.

De afrookmethode

De grond wordt in een porseleinen schaal 4 à 5 maal met geconcentreerd HNO_3 drooggedampt (afgerookt) op een kokend waterbad. De droogrest wordt opgenomen in zoveel HCl dat na verdunning de HCl-concentratie 0,2 à 0,3 n is. De verkregen suspensie wordt gefiltreerd. In het filtraat kan Pb bepaald worden.

Er treden geen verliezen op door de relatief geringe oplosbaarheid van PbCl_2 . Deze is bij 20° C ca. 100 mg in 100 ml water. Dit betekent dat bij een inweging van 1 g grond en een verdunning van de suspensie tot 200 ml, de grond $200 \text{ mg Pb/g} = 20\%$ Pb mag bevatten. Deze hoeveelheden komen in grond niet voor.

De afrookmethode werd ook vergeleken met een zeer drastische ontsluitingsmethode, waarbij de grond totaal wordt ontsloten en alle componenten volledig in oplossing worden gebracht. Deze zgn. totaal-ontsluiting verloopt als volgt: de organische stof wordt met geconcentreerd HNO_3 geoxydeerd. De grond wordt met geconcentreerd HClO_4 behandeld om het kiezelzuur neer te slaan. Het kiezelzuur wordt dan met HF afgerookt.

Werkwijze totaal-ontsluitingsmethode

In een platinaschaal wordt 2 g grond met 5 ml HNO_3 en 5 ml HClO_4 op

een kookplaat verwarmd. Als er witte nevels (HClO_4) beginnen te ontwijken wordt de schaal van de plaat gehaald. Er wordt nu 5 ml geconcentreerd HNO_3 en 5 ml 40% HF toegevoegd. De schaal wordt weer drooggedampt tot er witte nevels beginnen te ontwijken. Het afroken met HF wordt herhaald tot alle zanddeeltjes verdwenen zijn. Nu wordt verder drooggedampt. De droogrest wordt in 40 ml water en 5 ml gec. HCl onder verwarmen opgelost. Deze oplossing wordt verdund tot een geschikt volume. Hierin kan Pb worden bepaald.

Voor deze vergelijkende proef werden 6 monsters gebruikt van verschillende herkomst en samenstelling. De resultaten staan in tabel II vermeld. Zoals deze tabel laat zien, wordt met de afrookmethode het Pb volledig in oplossing gebracht. Er treden ook geen verliezen op.

TABEL II. Vergelijking afrookmethode met totaal-ontsluitingsmethode

Monster-no.	Herkomst	Analyse			Afrookmethode,		Totale ontsluiting,	
		org. stof, %	CaCO_3 %	fractie $< 16 \mu\text{m}$, %	$\mu\text{g Pb/g}$		$\mu\text{g Pb/g}$	
1	Noord-Groningen	10	16	47	112,	113	114,	114
2	Noord-Groningen	4	11	26	326,	324	325,	327
3	Dordtsche Biesbosch	14	16	47	43,	44	45,	43
4	Winssen	8	6	37	124,	123	127,	124
5	Tiel	11	9	65	178,	175	177,	173
6	Varlk	13	12	79	273,	272	270,	274

Voor de bepaling van Pb in grond wordt de voorkeur gegeven aan de afrookmethode met HNO_3 . Deze is nl. eenvoudig en goedkoop uit te voeren. De ontsluitingsmethode met HF is in uitvoering duurder (platina) en het werken met HF op routineschaal stelt, door de agressiviteit, bijzondere eisen aan de outillage.

EXTRACTIE EN CONCENTRERING VAN LOOD

Volgens de fabrikant van het door ons gebruikte apparaat is de gevoeligheid waarmee lood kan worden gemeten 0,7 ppm Pb voor 1% absorptie (in waterige oplossingen). Deze gevoeligheid is ook door ons gevonden voor metingen in waterig milieu.

Dit betekent dat bij een inweging van 1 g grond en een verdunning van de grondsuspensie tot 100 ml, de grond 70 μg Pb/g moet bevatten om nog 1% absorptie (= 0,004 extinctie) te krijgen.

Door verschillende onderzoekers is aangetoond dat de gevoeligheid een factor 2 à 3 verhoogd kan worden door het Pb in een organisch oplosmiddel te meten. De hogere gevoeligheid wordt bereikt doordat de organische vloeistoffen een hogere verstuivingsefficiëntie hebben. Daarnaast kan met deze extractie een concentrering van het Pb bereikt worden.

Door deze technieken toe te passen is het ons inderdaad gelukt nog 5 μg Pb/g te bepalen, overeenkomende met 0,1 ppm Pb in de meetvloeistof.

Voor de extractie van een metaalcomplex voor atoomabsorptiemetingen komen de voor de colorimetrische bepalingen gebruikelijke oplosmiddelen als chloroform, tetrachloorkoolstof en diethylether enz., niet in aanmerking. Het oplosmiddel moet nl. aan een aantal eisen voldoen: geringe oplosbaarheid in water, complete verbranding in de vlam met een kleurloze vlam, geen roetvorming, geen giftige verbrandingsproducten en uiteraard een goede verdelingscoëfficiënt voor de betreffende metaalcomplexen. Geschikte oplosmiddelen zijn o.a. methyl-isobutyl-keton, methyl-n-amylketon, xyleen.

Als complexerend reagens wordt in de atoomabsorptietechnieken gebruik gemaakt van dithiocarbamaten, waarvan de bekendste zijn natriumdiethyldithiocarbamaat (DDC) en tetramethyleendithiocarbamaat (APDC). Deze complexvormers vormen over een groot pH-traject (meestal 2-14) stabiele complexen met een groot aantal metalen. Bij

atoomabsorptie is het voldoende als de eenwaardige kationen en de anionen afgescheiden worden. De grote specificiteit van de methode maakt een verdere scheiding overbodig. In dit onderzoek is de combinatie DDC-methyl-isobuthyl-keton gebruikt.

Tussen pH 2 en 11 vormt Pb met DDC complexen, die in MIBK oplosbaar zijn en daarmee geëxtraheerd kunnen worden. Het Pb uit de grondextracten wordt bij pH 7,0 in een eenmalige extractie volledig geëxtraheerd.

Volgens Sprague en Slavin (1964) is pH 2,8-3,0 de optimale pH voor de extractie van Pb. In overeenstemming met de bevindingen van Sandell (1959), Koch en Koch-Dedic (1964) en Stary (1964) hebben wij tussen pH 2 en 8 geen pH optimum gevonden.

PROCEDURE

In een porseleinen schaal wordt 2 g grond afgewogen. Hieraan wordt toegevoegd 10 ml geconcentreerd HNO_3 . De schaal wordt op een kokend waterbad geplaatst tot alle HNO_3 is drooggedampt. Nu wordt 5 ml HNO_3 toegevoegd en nogmaals drooggedampt. Dit wordt nog drie-maal herhaald. Aan het residu wordt 4 ml gecondentreerd HCl toegevoegd en ca. 20 ml water. De schaal blijft nog ca. 10 minuten op het waterbad staan. Na afkoelen wordt overgespoeld in een maatkolf van 200 ml. De maatkolf wordt voor $\frac{3}{4}$ deel aangevuld en gedurende een $\frac{1}{2}$ uur op het waterbad geplaatst. Na afkoelen wordt aangevuld en gemengd. De inhoud wordt via een droog filter gefiltreerd in een (droge) erlenmeyer van 300 ml.

50 ml van het filtraat wordt gepipetteerd in een scheidrecter van ca. 150 ml. Hieraan wordt toegevoegd 1 ml NaOH n en 10 ml citraatbuffer (20% pH 3,0) en 10 ml acetylaceton. De inhoud wordt goed gemengd. Na ca. 10 minuten wordt het roodgekleurde ijzer-acetylaceton complex met 10 ml chloroform uitgeschud. Dit ontijzeren wordt net zo lang herhaald totdat de chloroformlaag kleurloos blijft. Meestal is 2 à 3 keer voldoende.

Aan de inhoud van de scheidrecter worden 5 druppels kresol-rood indicatoroplossing toegevoegd en met geconcentreerd NH_4OH geneutraliseerd tot rood. Er wordt nu HCl 10% bijgedruppeld tot de kleur weer omslaat naar geel. De pH van de oplossing is nu ca. 7,0. Er wordt nu 5 ml 2% DDC-oplossing toegevoegd. De inhoud wordt goed gemengd. Met 20 ml MIBK wordt gedurende 1 minuut geschud. De waterfase wordt afgelaten. De MIBK-fase wordt via een droog filter opgevangen in een erlenmeyer van 25 ml. Dit MIBK extract wordt gemeten tegen een standaardreeks.

De standaardreeks wordt bereid uit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. De berekende hoeveelheden, overeenkomende met een reeks van 0-6 ppm Pb (in de meetvloeistof), worden gepipetteerd in scheidrecters. Er wordt zoveel

water toegevoegd dat het volume in de scheitrechter ca. 50 ml is. Hieraan wordt toegevoegd 10 ml citraatbuffer en 5 druppels kresolrood-oplossing. De standaardreeks wordt verder precies behandeld als de monsters vanaf het neutraliseren met geconcentreerd NH_4OH .

Meetgegevens

Dit onderzoek werd verricht op een Perkin-Elmer atoomabsorptiespectrofotometer, type 305.

Dit apparaat is uitgerust met een driespleets brander, geschikt voor acetyleen-luchtmengsel. Als lichtbron wordt gebruikt een Pb-holle-kathodelamp, fabrikaat Perkin-Elmer, type "Intensitron".

Instelling apparaat

Lamp	30 mA
Golflengte	283 nm
Spleet	4
Demping	1
Acetyleen	9 l/min
Lucht	9 l/min
	(niet-lichtgevende vlam)

Storingen

Door ons zijn onderzocht de invloed van Zn, Cu, Mn, Cr^{VI} en Fe op de meetresultaten. Deze elementen zijn aan monsters toegevoegd tot een concentratie van 1000 ppm in de meetvloeistof (overeenkomende met 200 mg/g grond). Deze elementen in de genoemde concentraties storen de bepaling niet. Ca, Mg en Al zijn in dit onderzoek niet betrokken omdat ze niet gecomplexeerd worden en dus niet in het extract voorkomen.

Bij de bepaling van Pb in fosfaten, die aan levensmiddelen wordt toegevoegd, vindt Jordan (1968) geen storing van Cu, Zn, Mn, Cr^{III} , As en Ni. Aan een oplossing van 25 μg Pb voegt hij 200 μg van deze elementen toe.

Van de elementen die door ons op hun storende invloed onderzocht zijn, neemt het Fe een bijzondere plaats in. Hofton en Hubbard (1970) vinden geen storing van Mn, Al, Mo, Co, V, Ni, S en P. Zij vinden echter wel een storing van Fe. Zoals hierboven reeds is vermeld, vinden wij geen Fe-storing tot een concentratie van 1000 ppm Fe. Toch wordt in de door ons opgegeven methode het Fe verwijderd. Fe vormt nl. met DDC een zwart gekleurd complex dat volledig oplost in MIBK. In de concentraties waarin het Fe in grond voorkomt, begint het Fe-DDC-complex vrij kort na de extractie neer te slaan. Dit neerslag verstopt de verstuiver van het meetapparaat. Om dit te voorkomen wordt Fe uit het grondextract verwijderd.

Reproduceerbaarheid van de metingen

Een grondmonsterextract (235, 1957) werd 9 maal gemeten om de reproduceerbaarheid van de meting vast te stellen. Na iedere meting werden de factoren die de reproduceerbaarheid van de meting bepalen zoals golflengte, branderhoogte, stroomsterkte van de lamp enz. opnieuw ingesteld.

De reproduceerbaarheid van de meting blijkt, zoals tabel III laat zien, goed te zijn.

TABEL III. Reproduceerbaarheid van de metingen

Metingen	$\mu\text{g Pb/g}$
1	43
2	43
3	45
4	43
5	41
6	42
7	43
8	40
9	43

gem. = $43 \mu\text{g Pb/g} \pm 1$

rel. stand. afwijking 2%

Reproduceerbaarheid van de bepaling

Door vergelijking van de meetresultaten van standaardgrondmonsters, die bij iedere serie bepalingen worden meebepaald, kan de reproduceerbaarheid van de gehele bepaling worden vastgesteld.

Uit 40 bepalingen werd een gemiddelde gemeten van $125 \mu\text{g Pb/g} \pm 3$, met een relatieve standaardafwijking van 2,4%.

Recoveryproeven

Om de betrouwbaarheid van de gehele bepaling, inclusief de ontsluiting te toetsen werd nagegaan of aan grondmonsters toegevoegd lood kwantitatief wordt teruggevonden.

De resultaten staan in tabel IV vermeld. Uit deze tabel blijkt dat alle toegevoegde lood wordt teruggevonden. Er treden geen verliezen op.

TABEL IV. Recovery van toegevoegd lood

Monster- omschrijving	$\mu\text{g Pb/g}$ bepaald	$\mu\text{g Pb/g}$ toege- voegd	$\mu\text{g Pb/g}$ terugge- vonden	Teruggevonden in % van toegevoegd
1 monster	40	0		
2 id. + $50 \mu\text{g Pb/g}$	91	50	51	102%
3 id. + $100 \mu\text{g Pb/g}$	139	100	99	99%
3 id. + $200 \mu\text{g Pb/g}$	244	200	204	102%

Meetbereik

Bij de opgegeven werkwijze is het meetbereik 0,1-6 ppm in de meetvloeistof, overeenkomende met 4-240 ppm Pb in het grondmonster. In de grafiek wordt een loodijklijn weergegeven. Boven 6 ppm is de ijklijn niet recht. Jordan (1968) vindt ook een rechte ijklijn tot 6 ppm, waarbij vermeld moet worden dat hij voor de extractie xyleen gebruikt in plaats van MIBK.

Zijn de te meten concentraties te hoog, dan kan de MIBK-oplossing verdund worden met MIBK.

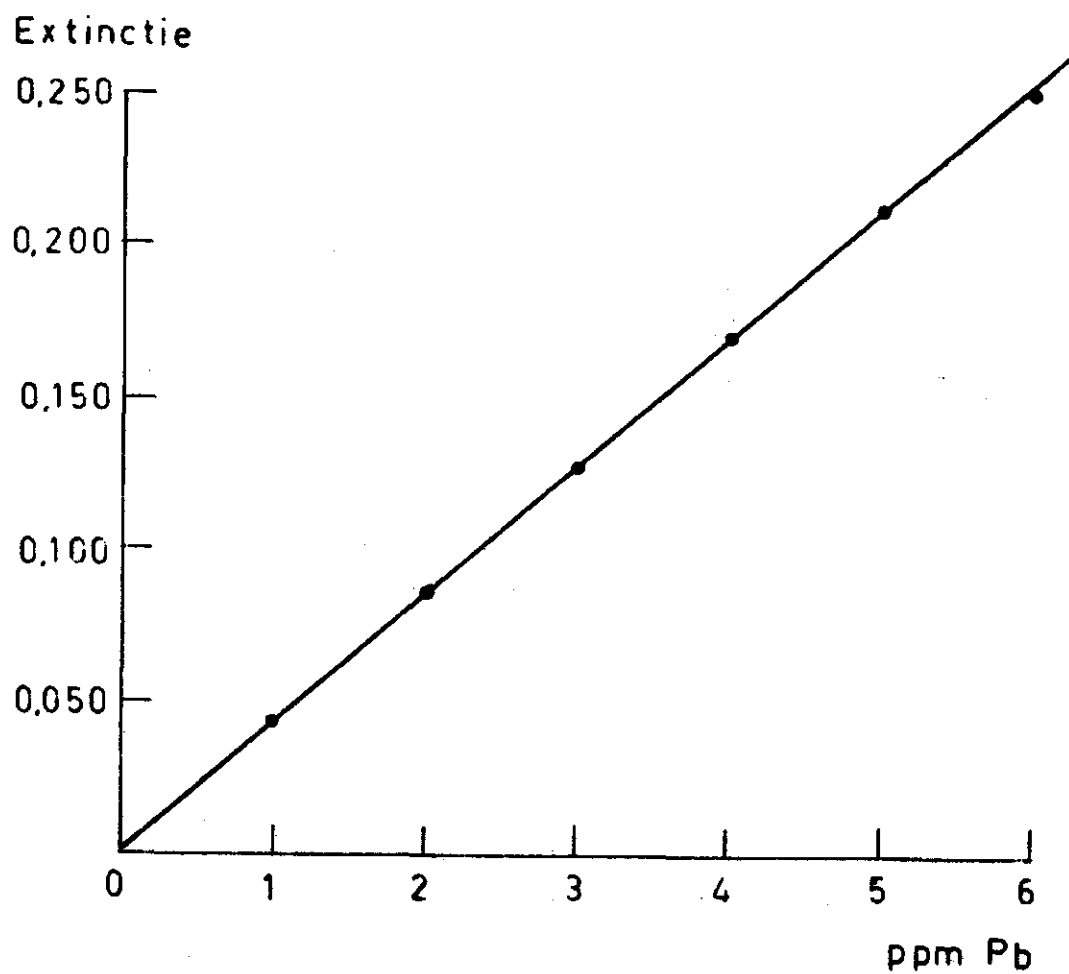


Fig. 1. IJkgrafiek voor loodbepaling

CONCLUSIE

Uit voorgaande experimenten kan geconcludeerd worden dat lood snel en betrouwbaar bepaald kan worden met atoomabsorptie. De bepaling wordt niet gestoord door de bestanddelen van het grondextract. Lood wordt niet aan de bepaling onttrokken door precipitatie of vervluchting.

LITERATUUR

- Balraadjsing, B.D., 1972. Bepaling van totaal-zink in grond met atoomabsorptiespectrofotometrie. Inst. Bodemvruchtbaarheid, Rapp. 11-1972.
- Berman, E., 1964. The determination of lead in blood and urine by atomic absorption spectrophotometry. At. Absorption Newslett. 3 (9): 111-114.
- Binnerts, W. Tj., 1960. Zinkbepaling met zincon en de beschermende werking van polyfosfaten in de bepaling van sporenelementen. Chem. Weekbl. 56: 66-67.
- Hofton, M.E. and Hubbard, D.P., 1970. The determination of trace amounts of lead in high-alloy steels by solvent extraction and atomic absorption spectroscopy. Anal. Chim. Acta 52: 425-432.
- Jordan, J., 1968. The determination of lead in food grade phosphates and phosphoric acid by atomic absorption spectroscopy. At. Absorption Newslett. No. 3: 48.
- Koch, O.G. and Koch-Dedic, G.A., 1964. Handbuch der Spurenanalyse. Springer, Berlin.
- Lacoste, R.J., Earing, M.H. and Wiberley, S.E., 1951. Colorimetric estimation of various metal derivatives of sodium diethyl-dithiocarbamate. Anal. Chem. 23: 871-874.
- Oosting, M., 1958. Enige beschouwingen in verband met de bepaling van sporenelementen in organisch materiaal. Meded. Anal. Inst. T.N.O. 58-1.
- Patel, G., 1967. Die quantitative Bestimmung von Blei in Pflanzen nach kolorimetrischen und spektrochemischen Verfahren sowie Untersuchungen über den Bleigehalt von Pflanzen an verkehrsreichen Standorten. Diss. Giessen.
- Rameau, J. T. L. B., Reith, J. F. and Deys, W. B., 1948. Some investigations about the microdetermination of lead in plant material. Anal. Chim. Acta 2: 823-829.

- Sandell, E. B., 1959. Colorimetric determination of traces of metals. 3rd ed. Interscience, New York, N.Y.
- Shafto, R.G., 1964. The determination of copper, iron, lead and zinc in nickel plating solutions by atomic absorption. At. Absorption Newslett. 3(9): 115-117.
- Sprague, S. and Slavin, W., 1964. Determination of very small amounts of copper and lead in KCL by organic extraction and atomic absorption spectrofotometry. At. Absorption Newslett. No. 20: 11.
- Sary, J., 1964. The solvent extraction of metal chelates. Pergamon, London.
- Wichmann, H.J., 1939. Isolation and determination of traces of metals. The dithizone system. Ind.Eng.Chem., Anal.Ed. 11: 66-72.