

Wpływ metod analiz na niepewność oznaczeń chlorowców w wodach powierzchniowych zlewni górnej Odry i w wodach kopalnianych do niej odprowadzanych

Małgorzata Dwornik¹, Ewa Kmiecik¹, Małgorzata Bebek²

Influence of analyses method on uncertainty associated with halogens determination in Upper Odra River Basin surface water and coalmine water inducted to it. *Prz. Geol.*, 63: 705–709.

Abstract. In this paper the total uncertainty and its components (geochemical, sampling and analytical) were assessed with use of the empirical approach. For uncertainty estimation there were used results from analyses of normal and control (duplicate) samples, which were collected within monitoring of Upper Odra River Basin surface water and coalmine water inducted to it. Moreover, the influence of analyses method on the measurement uncertainty was examined. Results of ICP-MS, IC and titration methods were compared. The assessment of total uncertainty and its components was shown on the example of halogens (Cl^- , Br^- and I^-) results delivered from normal and duplicate samples analyses.

Keywords: measurement uncertainty, control duplicate samples, variance analyses, halogens, water quality

Zgodnie z wytycznymi przepisów Unii Europejskiej (Ramowa Dyrektywa Wodna, 2000; Dyrektywa 2006/118/WE Parlamentu Europejskiego i Rady, 2006; Dyrektywa Komisji 2009/90/WE, 2009) i polskich (Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2011) niepewność wyników badań prowadzonych w ramach monitoringu jakości wód powierzchniowych i podziemnych należy szacować z uwzględnieniem niepewności związanej z poborem próbek. W normie PN-EN ISO/IEC 17025:2005 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących” również podano, że oszacowanie niepewności procedury analitycznej powinno obejmować identyfikację wszystkich źródeł niepewności, pochodzących z poszczególnych etapów procedury, począwszy od poboru próbek. W Dyrektywie Komisji 2009/90/WE z dnia 31 lipca 2009 r. oraz w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 15 listopada 2011 r. wskazano także na konieczność prowadzenia programu zapewnienia i kontroli jakości (QA/QC) badań monitoringowych. W dokumentach tych podano wartość graniczną niepewności pomiaru, szacowanej na poziomie odpowiednich norm jakości środowiska, równą 50% lub mniej ($k = 2$). Zagadnienie dotyczące szacowania niepewności danych hydrogeochemicznych szczegółowo omawiano m.in. w publikacjach Witczaka i in., 2006; Kmiecik, 2008, 2011; Kmiecik i Drzymała, 2008; Drzymała, 2013.

W niniejszej pracy oszacowano niepewność oznaczeń chlorowców w wodach powierzchniowych i wodach kopalnianych do nich odprowadzanych z wykorzystaniem metody empirycznej przedstawionej m.in. w pracy Kmiecik (2011). Szczegółowej analizie poddano wyniki oznaczeń wybranych chlorowców (Cl^- , Br^- i I^-) w próbkach kontrolnych (normalnych i dublowanych) pobranych z 11 punktów monitoringowych. Próbkę analizowano wg rozszerzonego/zrównoważonego schematu badań (dwie

analizy dla każdej z próbek) w dwóch akredytowanych laboratoriach badawczych (Laboratorium Hydrogeochemicznym KHGI WGGiOŚ AGH w Krakowie oraz w Laboratorium ZMS GIG w Katowicach) za pomocą różnych metod analitycznych.

W badanych wodach powierzchniowych na skutek odprowadzania do nich słonych wód pochodzących z odwadniania kopalń występują chlorowce w podwyższonych stężeniach. Procedura analityczna oznaczania chlorków w wodach, obejmująca pobór próbek i analizę fizykochemiczną, nie przysparza wielu trudności, jednak procedura analityczna oznaczania bromków i jodków jest wciąż dużym wyzwaniem w badaniach hydrogeochemicznych. Są one wrażliwe na sposób poboru próbek oraz na zastosowaną metodę analityczną. Szczególne trudności analityczne pojawiają się wówczas, gdy matryca jest złożona i bogata w chlorki (np. zasolone wody kopalniane), które są głównym interferentem w oznaczeniach bromków oraz jodków (Drzymała, 2013).

CHARAKTERYSTYKA OBIEKTU BADAŃ

Zlewnia górnej Odry obejmuje obszar dorzecza Odry od południowej granicy państwa do ujścia rzeki Kłodnicy. Powierzchnia regionu wynosi 3749,6 km² (Paczyński & Sadurski, 2007). Granice regionu obejmują następujące podprovincje: od północnego zachodu – Niziny Środkowopolskie, od wschodu – Wyżyna Śląsko-Krakowska, od południa – Podkarpacie Północne i Zewnętrzne Karpaty Zachodnie. Środkową i wschodnią część regionu obejmuje Górnośląskie Zagłębie Węglowe (GZW) (Kondracki, 2002).

Wody kopalniane GZW są bardzo zróżnicowane pod względem hydrochemicznym (Różkowski, 2004). Część wód pochodzących z odwadniania kopalń węgla kamien-

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; mdwornik@agh.edu.pl, ewa.kmiecik@agh.edu.pl.

² Główny Instytut Górnictwa, Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice.

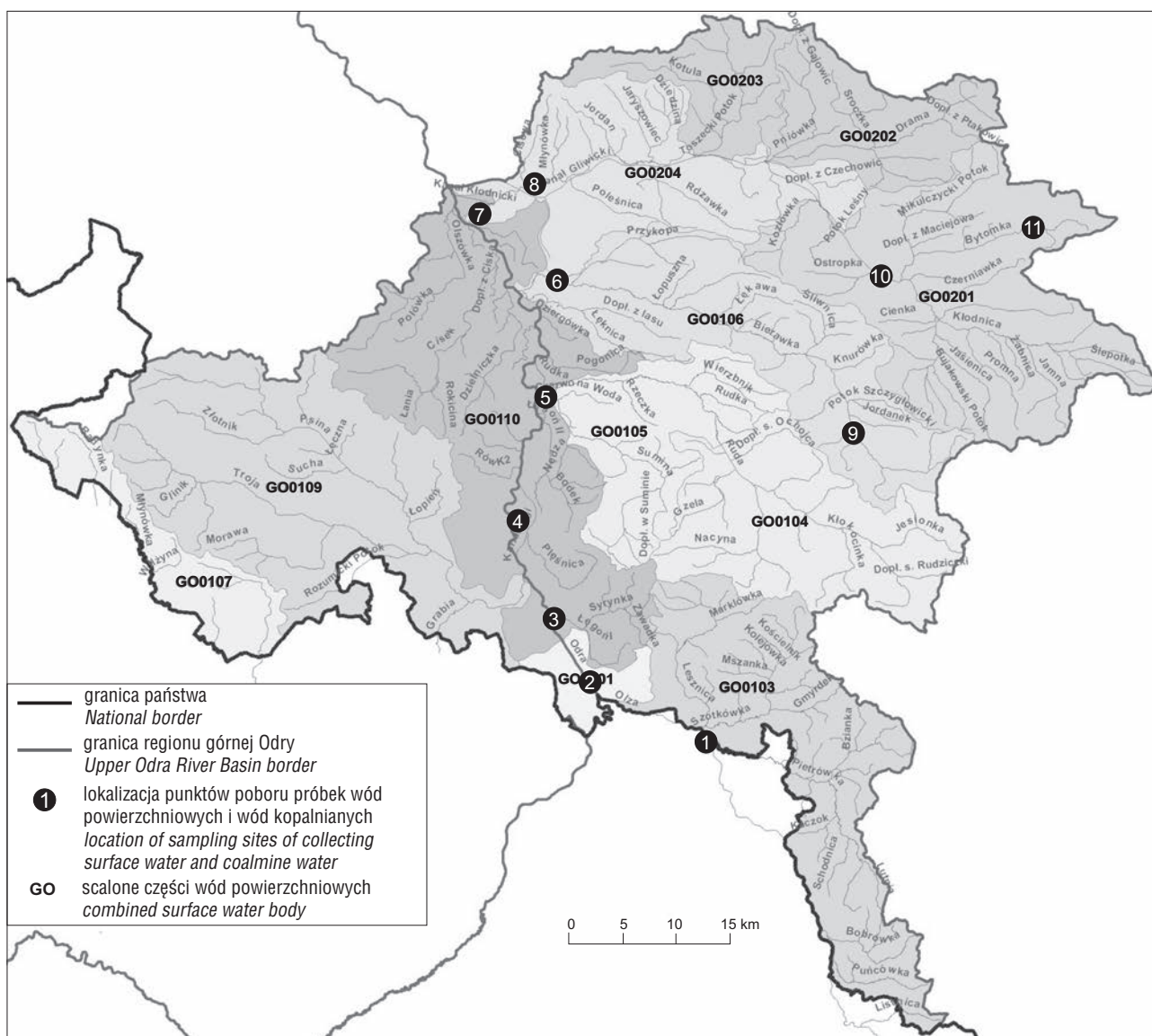
nego GZW jest odprowadzana do zlewni Odry, co znacząco wpływa na jej stan chemiczny (Pluta, 2011).

Materiał badawczy stanowiły próbki wód powierzchniowych zlewni górnej Odry oraz wód kopalnianych do niej odprowadzanych. Próbkę kontrolne (normalne i dublowane) pobrano z ośmiu punktów monitoringowych zlokalizowanych na rzekach: Olza, Odra (Chałupki, Krzyżanowice i Miedonie/Racibórz), Ruda, Bierawka i Kłodnica (przed i za Kanałem Gliwickim) oraz z trzech punktów monitoringowych zlokalizowanych w miejscach zrzutu wód kopalnianych z nieczynnych kopalń węgla kamiennego (KWK) „Dębieńsko”, „Gliwice” i „Pstrowski” – odprowadzanych odpowiednio do rzek: Bierawki, Kłodnicy i Bytomki. Położenie punktów monitoringowych przedstawiono na rycinie 1.

METODY BADAŃ

Próbki pobrano z 11 punktów monitoringowych (ryc. 1) zgodnie z wytycznymi podanymi w normach serii PN-ISO 5667 (ISO, 2003a, b, 2004) oraz Katalogu... (Witczak i in., 2013). Analizowano je w dwóch akredytowanych laboratoriach – Laboratorium Hydrogeochemicznym KHGI WGGiOŚ AGH w Krakowie (certyfikat akredytacji PCA nr AB 1050) oraz Laboratorium ZMS GIG w Katowicach (certyfikat akredytacji nr AB 145), za pomocą różnych metod analitycznych.

Metoda empiryczna szacowania niepewności oznaczeń pozwala w prosty sposób uwzględnić wszystkie źródła niepewności. Obliczenia nie wymagają znajomości opróbowanego systemu (specjacji, rozmiaru cząstek, stopnia niejednorodności itp.). Jest ona względnie szybka i łatwa do



Ryc. 1. Lokalizacja punktów poboru próbek wód powierzchniowych w zlewni górnej Odry oraz wód kopalnianych do niej odprowadzanych (za RZGW, 2009, zmienione); 1 – Olza; 2 – Odra (Chałupki); 3 – Odra (Krzyżanowice); 4 – Odra (Miedonie/Racibórz); 5 – Ruda; 6 – Bierawka; 7 – Kłodnica (za Kanałem Gliwickim); 8 – Kłodnica (przed Kanałem Gliwickim); 9 – KWK „Dębieńsko”; 10 – KWK „Gliwice”; 11 – KWK „Pstrowski”

Fig. 1. Location of sampling sites of collecting surface water from Upper Odra River Basin and coalmine water inducted to it (after RZGW, 2009, modified); 1 – Olza; 2 – Odra (Chałupki); 3 – Odra (Krzyżanowice); 4 – Odra (Miedonie/Racibórz); 5 – Ruda; 6 – Bierawka; 7 – Kłodnica (after Gliwice Canal); 8 – Kłodnica (for Gliwice Canal); 9 – KWK “Dębieńsko”; 10 – KWK “Gliwice”; 11 – KWK “Pstrowski”

zastosowania. Należy jednak pamiętać, że metoda empiryczna szacowania niepewności na podstawie wyników oznaczeń próbek dublowanych nie uwzględnia udziału obciążenia opróbowania (*sampling bias*), które powinno być ocenione oddzielnie, z wykorzystaniem np. kilku próbobiorców, kilku procedur poboru próbek i/lub porównań międzylaboratoryjnych dotyczących poboru próbek. Można zminimalizować to obciążenie, decydując się na pobór próbek przez jednego próbobiorcę, z wykorzystaniem takiej samej procedury poboru i analizę tych próbek w jednym laboratorium, przez jednego analityka, przy użyciu tej samej metody analitycznej. Z kolei niepewność wynikająca z obciążenia analitycznego (błędów systematycznych) można uwzględnić w niepewności całkowitej na bazie otrzymanych z laboratorium danych dotyczących np. wyników analizy certyfikowanych materiałów odniesienia czy porównań międzylaboratoryjnych. Szczegóły można znaleźć w pracy Kmieciak (2011).

W analizowanym przykładzie zredukowano maksymalnie zmienność czynników systematycznych, mogących wpływać na niepewność oznaczeń – próbki normalne i dublowane były pobierane przez jednego próbobiorcę w tym samym czasie, taką samą procedurą i z zachowaniem takich samych warunków transportu (czas nie dłuższy niż 48 godz., temp. 4°C).

Próbki do oznaczeń chlorków pobierano do pojemników polietylenowych (PE). Analizę ich zawartości wykonano metodami miareczkową (stosowaną w AGH i GIG) oraz IC (stosowaną w GIG). Próbki do oznaczeń bromków i jodków pobierano beztlenu do pojemników z ciemnego szkła (S) i analizowano metodami: ICP-MS (AGH), miareczkową i IC (GIG). Dla każdej z nich wykonano po dwa oznaczenia Cl^- , Br^- i I^- . W obu laboratoriach analizy wykonywał jeden analityk, w krótkim czasie (te same odczynniki, kalibracja itd.).

ANALIZA DANYCH

Do opracowania danych wykorzystano program Roban (program wraz z instrukcją można pobrać ze strony internetowej <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/ROBAN.asp>). Z uwagi na to, że w laboratorium GIG praktycznie we wszystkich próbkach uzyskano wyniki oznaczeń jodków poniżej granicy oznaczalności (zarówno metodą miareczkową, jak i IC), analizie poddano wyłącznie wyniki uzyskane metodą ICP-MS. Schemat analizy opisano np. w publikacjach Nordtest (2006, 2007) i Eurachem (2007). Obejmuje ona poniższe etapy:

a) identyfikację obserwacji odstających – do tej identyfikacji w próbkach kontrolnych dublowanych zastosowano testy graficzne (wykres rozrzutu, karta różnic pomiędzy wynikami dla próbek normalnej N i dublowanej D oraz karta rozstępu (różnic bezwzględnych pomiędzy wynikami dla próbek normalnej N i dublowanej D)) opisane m.in. w pracach: Nordtest (2006, 2007), Eurachem (2007), Kmieciak (2011), Drzymała (2013), we wszystkich grupach analizowanych danych zidentyfikowano po jednej obserwacji odstającej;

b) analizę rozkładu – do weryfikacji normalności rozkładu wyników uzyskanych dla próbek normalnych i kontrolnych dublowanych wykorzystano testy graficzne (histogram, wykres normalności rozkładu) oraz test Kołmogoro-

wa-Smirnowa. Dla każdej z grup analizowanych danych uzyskano wynik nieistotny testu (istotność $> 0,05$), co pozwoliło przyjąć hipotezę, że rozkłady wyników oznaczeń chlorków, bromków i jodków w próbkach normalnych i dublowanych mają charakter normalny;

c) test jednorodności wariancji – założenie o jednorodności wariancji w analizowanych zbiorach wyników sprawdzono za pomocą testu Levene'a, dla każdej z grup analizowanych danych uzyskano wartości poziomu istotności przekraczające 0,05, co wskazuje na fakt, że wariancje w zbiorach wyników oznaczeń chlorków, bromków i jodków są równe;

d) szacowanie niepewności z wykorzystaniem programu ROBAN – do oszacowania wartości niepewności całkowitej i jej składowych zastosowano program ROBAN, który posiada zaimplementowane dwa algorytmy analizy wariancji ANOVA: klasycznej analizy wariancji oraz metodę statystyk robust (rANOVA).

Metoda statystyk robust dopuszcza występowanie w danych 10% wyników odstających. Na podstawie wyników analizy wariancji można obliczyć wartości następujących parametrów:

– wariancję całkowitą s_{tot}^2 i jej komponenty: wariancję geochemiczną s_g^2 , wariancję opróbowania s_s^2 i wariancję analityczną s_a^2 ,

– niepewność standardową ($u_{\text{tot}} = s_{\text{tot}}$) i jej komponenty;

– niepewność rozszerzoną ($U_{\text{tot}} = 2 \cdot u_{\text{tot}}$) dla przedziału ufności 95% i jej komponenty,

– niepewność względną wyniku pomiaru ($U'_{\text{tot}} = U_{\text{tot}}/\bar{x} \cdot 100$) i jej komponenty.

Zgodnie z wytycznymi (Ramsey i in., 1992) stosunek wariancji geochemicznej do sumy wariancji opróbowania i analitycznej (tzw. wariancji pomiaru s_m^2 , gdzie: $s_m^2 = s_a^2 + s_s^2$) powinien być większy niż 4,0. Oznacza to, że udział s_m^2 w s_{tot}^2 nie może być większy niż 20%. Przyjmuje się, że s_m^2 przekraczająca 20% zmienności całkowitej uniemożliwia właściwą interpretację wyników hydrogeochemicznych. Wariancja analityczna także nie powinna wynosić więcej niż 20% s_m^2 (4% s_{tot}^2), ponieważ wówczas s_m^2 byłaby uwarunkowana niepewnością analityczną (Szczepańska & Kmieciak, 2005).

Ze względu na występujące w danych obserwacje odstające do dalszej analizy wykorzystano wyniki uzyskane metodą robust ANOVA. Dla wyników oznaczeń chlorków i bromków w analizowanych próbkach wariancja pomiaru nie przekraczała dopuszczalnej wartości 20% wariancji całkowitej. Wariancja geochemiczna tych wskaźników w zlewni stanowiła prawie 100% wariancji całkowitej w każdym z rozpatrywanych przypadków. Dla wyników oznaczeń jodków w próbkach analizowanych metodą ICP-MS wariancja pomiaru przekraczała dopuszczalną wartość 20% i wynosiła 27,66% (w tym wariancja opróbowania stanowi aż 26,95% wariancji całkowitej, a wariancja analityczna – zaledwie 0,71% wariancji całkowitej).

W tabeli 1 zestawiono oszacowania wartości poszczególnych rodzajów niepewności w niepewności całkowitej na podstawie wyników uzyskanych dla próbek normalnych i kontrolnych dublowanych. W grupie wyników oznaczeń chlorków i bromków w analizowanych próbkach dla obu metod analitycznych niepewność pomiaru nie przekraczała dopuszczalnej wartości 50% (Dyrektywa Komisji 2009/90/WE, 2009; Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2011)

Tab. 1. Wyniki oznaczeń chlorowców [mg/dm³] w próbkach analizowanych metodami: ICP-MS (AGH), miareczkową (AGH i GIG) i IC (GIG). Obliczone udziały niepewności (niepewność rozszerzona U i względna U' oszacowana z użyciem współczynnika $k = 2$, dla 95-procentowego przedziału ufności)

Table 1. Results of halogens determination [mg/dm³] in samples analysed by methods: ICP-MS (AGH), titration (AGH and GIG) and IC (GIG). Calculated contributions of uncertainty (for expanded uncertainty U and relative uncertainty U' , $k = 2$, for 95% confidence level)

Parametr Parameter	Cl ⁻			Br ⁻			I ⁻	
	miareczkowa (AGH)	miareczkowa (GIG)	IC (GIG)	ICP-MS (AGH)	miareczkowa (GIG)	IC (GIG)	ICP-MS (AGH)	
Wartość średnia [mg/dm³] <i>Mean value [mg/dm³]</i>	1038,11	1045,44	1020,34	3,47	2,89	2,76	0,12	
Niepewność całkowita <i>Total uncertainty</i>	u_{tot} [mg/dm ³]	1076,14	1082,90	1049,23	2,83	2,38	2,41	0,07
	U_{tot} [mg/dm ³]	2152,28	2165,80	2098,46	5,65	4,76	4,82	0,13
	U'_{tot} [%]	207,33	207,17	205,66	162,81	164,76	174,40	108,42
Niepewność geochemiczna <i>Geochemical uncertainty</i>	u_g [mg/dm ³]	1075,93	1082,90	1049,20	2,82	2,38	2,41	0,06
	U_g [mg/dm ³]	2151,86	2165,79	2098,41	5,65	4,76	4,82	0,11
	U'_g [%]	207,29	207,17	205,66	162,76	164,71	174,36	92,21
Niepewność opróbowania <i>Sampling uncertainty</i>	u_s [mg/dm ³]	19,07	1,08	1,53	0,06	0,00	0,00	0,03
	U_s [mg/dm ³]	38,14	2,16	3,05	0,12	0,00	0,00	0,07
	U'_s [%]	3,67	0,21	0,30	3,53	0,00	0,00	56,29
Niepewność analityczna <i>Analytical uncertainty</i>	u_a [mg/dm ³]	9,74	2,95	7,75	0,02	0,06	0,05	0,01
	U_a [mg/dm ³]	19,48	5,91	15,49	0,04	0,12	0,09	0,01
	U'_a [%]	1,88	0,57	1,52	1,16	4,02	3,40	9,14
Niepewność pomiaru <i>Measurement uncertainty</i>	u_m [mg/dm ³]	21,42	3,14	7,90	0,06	0,06	0,05	0,03
	U_m [mg/dm ³]	42,83	6,29	15,79	0,13	0,12	0,09	0,07
	U'_m [%]	4,13	0,60	1,55	3,71	4,02	3,40	57,02

i wynosiła od 0,60% do 4,13% dla chlorków i od 3,40% do 4,02% dla bromków. W grupie wyników oznaczeń jodków w próbkach analizowanych metodą ICP-MS niepewność pomiaru przekraczała dopuszczalną wartość 50% i wynosiła 57,02%.

PODSUMOWANIE

W pracy oszacowano niepewność oznaczeń chlorowców w wodach powierzchniowych i wodach kopalnianych do nich odprowadzanych z wykorzystaniem metody empirycznej, na podstawie wyników analiz próbek kontrolnych (normalnych i dublowanych) pobranych z 11 punktów monitoringowych. Analizę uzyskanych wyników wykonano za pomocą programu ROBAN z zastosowaniem techniki robust ANOVA.

Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono, że w grupie wyników oznaczeń chlorków i bromków uzyskanych metodami miareczkową i IC w przypadku chlorków oraz miareczkową, ICP-MS i IC w przypadku bromków, dla żadnej z metod analitycznych wariancja pomiaru nie przekraczała dopuszczalnej wartości 20% wariancji całkowitej. Wartość ta została natomiast przekroczona w grupie wyników oznaczeń jodków (analiza metodą ICP-MS).

Podobnie oszacowana niepewność względna pomiaru chlorków i bromków uzyskana dla każdej z rozpatrywanych metod analitycznych nie przekraczała wartości granicznej niepewności równej 50% (Dyrektywa Komisji 2009/90/WE, 2009; Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2011). Na podstawie przeprowadzonego badania można zatem stwierdzić, że metoda analizy nie wpływa na niepewność pomiaru chlorków i bromków w wodach.

Niepewność względna pomiaru oznaczeń jodków przekraczała dopuszczalną wartość graniczną i wynosiła 57,02%. Oznaczanie jodków metodą ICP-MS nie jest łatwe ze względu na zachowanie tego pierwiastka w plazmie oraz możliwość występowania interferencji. Oliveira i in. (2010) sugerują, że powinni ją stosować doświadczeni analitycy. Ponadto na precyzję oznaczeń jodu w wodach metodą ICP-MS wpływa negatywnie duże stężenie substancji rozpuszczonych (http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/anl_methods/total_iodine_by_icp.pdf), z czym mamy do czynienia w omawianym przypadku (w większości próbek mineralizacja przekraczała 1000 mg/dm³).

Praca finansowana z umowy AGH 11.11.140.026.

LITERATURA

- DRZYMAŁA M. 2013 – Chlorowce w wodach kopalnianych GZW i ich wpływ na wody powierzchniowe oraz osady dennie zlewni górnej Odry [pr. doktor.]. AGH, WGGiOŚ, KHGI, Kraków.
- DYREKTYWA 2006/118/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 grudnia 2006 r. w sprawie ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem ich stanu.
- DYREKTYWA Komisji 2009/90/WE z dnia 31 lipca 2009 r. ustanawiająca, na mocy dyrektywy 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady, specyfikacje techniczne w zakresie analizy i monitorowania stanu chemicznego wód.
- EURACHEM 2007 – Measurement uncertainty arising from sampling. A guide to methods and approaches, s. 102.
- ISO 2003a – PN-ISO 5667-4. Jakość wody. Pobieranie próbek. Cz. 4. Wytyczne dotyczące pobierania próbek z jezior naturalnych i sztucznych zbiorników zaporowych. Polski Komitet Normalizacyjny.
- ISO 2003b – PN-ISO 5667-6. Jakość wody. Pobieranie próbek. Cz. 6. Wytyczne dotyczące pobierania próbek z rzek i strumieni. Polski Komitet Normalizacyjny.
- ISO 2004 – PN-ISO 5667-11. Jakość wody. Pobieranie próbek. Cz. 11. Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych. Polski Komitet Normalizacyjny.
- ISO 2005 – PN-EN ISO/IEC 17025: 2005/AC:2007. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących. Polski Komitet Normalizacyjny.
- KMIECIK E. 2008 – Assessing uncertainty associated with sampling of groundwater. Raba river basin monitoring network (South Poland). New developments in measurement uncertainty in chemical analysis. Symposium at BAM, Berlin 15–16 April 2008.
- KMIECIK E. 2011 – Metodyczne aspekty oceny stanu chemicznego wód podziemnych. Rozprawy, monografie. Wyd. AGH, Kraków, s.174.
- KMIECIK E. & DRZYMAŁA M. 2008 – Uncertainty associated with the assessment of trends in groundwater quality (Krolewski spring, Krakow, Poland). New developments in measurement uncertainty in chemical analysis. Symposium at BAM, Berlin 15–16 April 2008.
- KONDRACKI J. 2002 – Geografia regionalna Polski. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, s. 441.
- NORDTEST 2006 – Report TR569. Internal quality control. Handbook for chemical laboratories. Oslo, Norwegia, Nordtest.
- NORDTEST 2007 – Report TR604. Uncertainty from sampling – A NORDTEST handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty estimation (Based upon the Eurachem international guide estimation of measurement uncertainty arising from sampling). Oslo, Norwegia, Nordtest.
- OLIVIERA A., TREVIZAN L.C. & NÓBREGA J.A. 2010 – Iodine Determination by Inductively Coupled Plasma Spectrometry. Appl. Spectroscopy Rev., 11, 45 (6): 447–473.
- PACZYŃSKI B. (red.) & SADURSKI A. (red.) 2007 – Hydrogeologia regionalna Polski. T. I. Wody słodkie. Państw. Inst. Geol., Warszawa, s. 289.
- PLUTA I. 2011 – Hydrogeochemia utworów karbonu obszarów górniczych południowej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Główny Instytut Górnictwa, Katowice, s.172.
- RAMSEY M.H., THOMPSON M. & HALE M. 1992 – Objective evaluation of precision requirements for geochemical analysis of variance. J. Geochem. Explor., 44: 23–36.
- RAMOWA Dyrektywa Wodna, Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 15 listopada 2011 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych (Dz.U. z 2011 nr 258, poz. 1550).
- RÓŻKOWSKI A. (red.) 2004 – Środowisko hydrogeochemiczne karbonu produktywnego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Wyd. Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, s.175.
- RZGW 2009 – Materiały wewnętrzne otrzymane z Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej w Krakowie.
- SZCZEPAŃSKA J. & KMIECIK E. 2005 – Ocena stanu chemicznego wód podziemnych w oparciu o wyniki badań monitoringowych. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, s. 280.
- WITCZAK S., KANIA J. & KMIECIK E. 2013 – Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa, s. 717.
- WITCZAK S., BRONDERS J., KANIA J., KMIECIK E., RÓŻAŃSKI K. & SZCZEPAŃSKA J. 2006 – Deliverable 16: Summary Guidance and Recommendations on Sampling, Measuring and Quality Assurance. BRIDGE, Kraków, s. 29.