

METODYKA OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH I SPOSOBY ELIMINACJI NAJCZĘŚCIEJ POPEŁNIANYCH BŁĘDÓW PODCZAS BADAŃ TERENOWYCH

Dorota Porowska¹

¹ Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Krakowskie Przedmieście 26/28, 00-927 Warszawa, e-mail: dorotap@uw.edu.pl

STRESZCZENIE

Nieodpowiedni pobór próbek wody i ich transport do laboratorium bywa czasem przyczyną otrzymywania błędnych wyników, bez względu na wysokiej klasy aparaturę pomiarową użytą do późniejszych badań laboratoryjnych. Badania terenowe są podstawą każdego opróbowania mającego na celu określenie chemizmu wód podziemnych. Pomimo powszechności wykonywania tych pomiarów, często popełniane są błędy utrudniające interpretację pozostałych wyników badań. Celem artykułu jest wskazanie poprawnego sposobu wykonywania podstawowych badań terenowych (związanych z poborem reprezentatywnej próbki wody podziemnej i jej wstępnymi pomiarami) i zasugerowanie sposobu uniknięcia najczęściej popełnianych błędów. W artykule przeanalizowano: sposób poboru reprezentatywnej próbki, pomiary parametrów ulegających szybkim zmianom, zakres badań koniecznych do wykonania w terenie oraz badań możliwych do wykonania w laboratorium.

Słowa kluczowe: badania terenowe, badania laboratoryjne, parametry fizykochemiczne wód.

GROUNDWATER SAMPLING METHODOLOGY AND METHODS TO ELIMINATE THE MOST COMMON MISTAKES DURING THE FIELDWORK

ABSTRACT

Inadequate sampling of the water and their transport to the laboratory is sometimes the cause of erroneous results, regardless of the high class equipment used for the laboratory tests. Field studies are the basis of each sampling aimed to characterize of the groundwater chemistry. Such measurements are often mistaken, what hinders interpretation of the results. The purpose of this article is to demonstrate the correct way to perform basic field research (associated with the collection of a representative sample of groundwater and its preliminary tests) and suggestions how to avoid common errors. In the article it has been analyzed: how to collect of the samples, measurements of the quickly changing parameters, researches which are necessary for conducted in the field and researches feasible to performed in the laboratory.

Keywords: field research, laboratory tests, physicochemical parameters of water.

WPROWADZENIE

Nowoczesna aparatura badawcza i doświadczenia laboratoriów potwierdzone certyfikatem akredytacji badań pozwalają na uzyskiwanie wyników analiz o wysokim stopniu dokładności i precyzji, zapewniają powtarzalność. Jednakże w czasie nieodpowiedniego pobrania próbek wody i ich transportu do laboratorium popełniany jest zasadniczy błąd rzutujący na ostateczne wyniki. Bez względu na wysoką klasę sprzętu analitycznego użytego do dalszych oznaczeń, takie

wyniki nie będą źródłem rzetelnej informacji. Oczywistym faktem jest konieczność kalibrowania mierników pomiarowych przed każdym opróbowaniem, zgodnie z zaleceniami podanymi w instrukcji przez producenta urządzenia. Uzyskanie wiarygodnych wyników jest ważne zawsze, ale ma szczególne znaczenie wówczas, gdy będą one wykorzystywane do dalszej interpretacji i np. posłużą jako dane do modelu hydrogeochemicznego wykonywanego w celu rozwiązania konkretnego problemu badawczego. Zatem terenowe pomiary parametrów fizykochemicznych, pobór

próbek wody, ich transport do laboratorium oraz przygotowanie do analizy to bardzo istotne etapy, które zostaną poniżej omówione na podstawie doświadczeń przeprowadzonych w terenie i w laboratorium. Omawiane badania są standardowo wykonywane w czasie opróbowania wód podziemnych pod kątem rozpoznania ich chemizmu, lecz pomimo tak dużej powszechności wykonywania tych badań, nie zawsze jest to robione w odpowiedni sposób.

W celu skrócenia czasu trwania prac terenowych część badań można wykonać w laboratorium. W przypadku płytko występujących wód podziemnych szybkie tempo realizacji prac terenowych jest uzasadnione koniecznością wykonania całej serii pomiarów w analogicznych warunkach klimatycznych, tj. przy podobnych temperaturach powietrza i opadach. Wówczas uzasadnione jest wykonanie tylko niezbędnych pomiarów w terenie i przeniesienie pozostałych zadań do laboratorium. Jednak poważnym błędem obarczone będą wyniki pomiarów parametrów ulegających szybkim zmianom w przypadku ich wykonania w warunkach laboratoryjnych. Celem przedstawianej analizy jest wskazanie poprawnego sposobu wykonywania podstawowych badań terenowych (związanych z poborem reprezentatywnej próbki wody podziemnej i jej wstępnymi pomiarami) i zasugerowanie sposobu uniknięcia najczęściej popełnianych błędów. Analiza dotycząca procedury przygotowania próbek środowiskowych stałych i ciekłych do bardziej zaawansowanych badań, dotyczących analizy pierwiastków i jonów metodami spektrometrycznymi została scharakteryzowana przez Malec i Borowskiego [2014]. Autorzy omówili najczęściej stosowane metody spektroskopowe, wyjaśnili sposób wykonywania oznaczeń w każdej metodzie oraz podali wady i zalety każdej z nich.

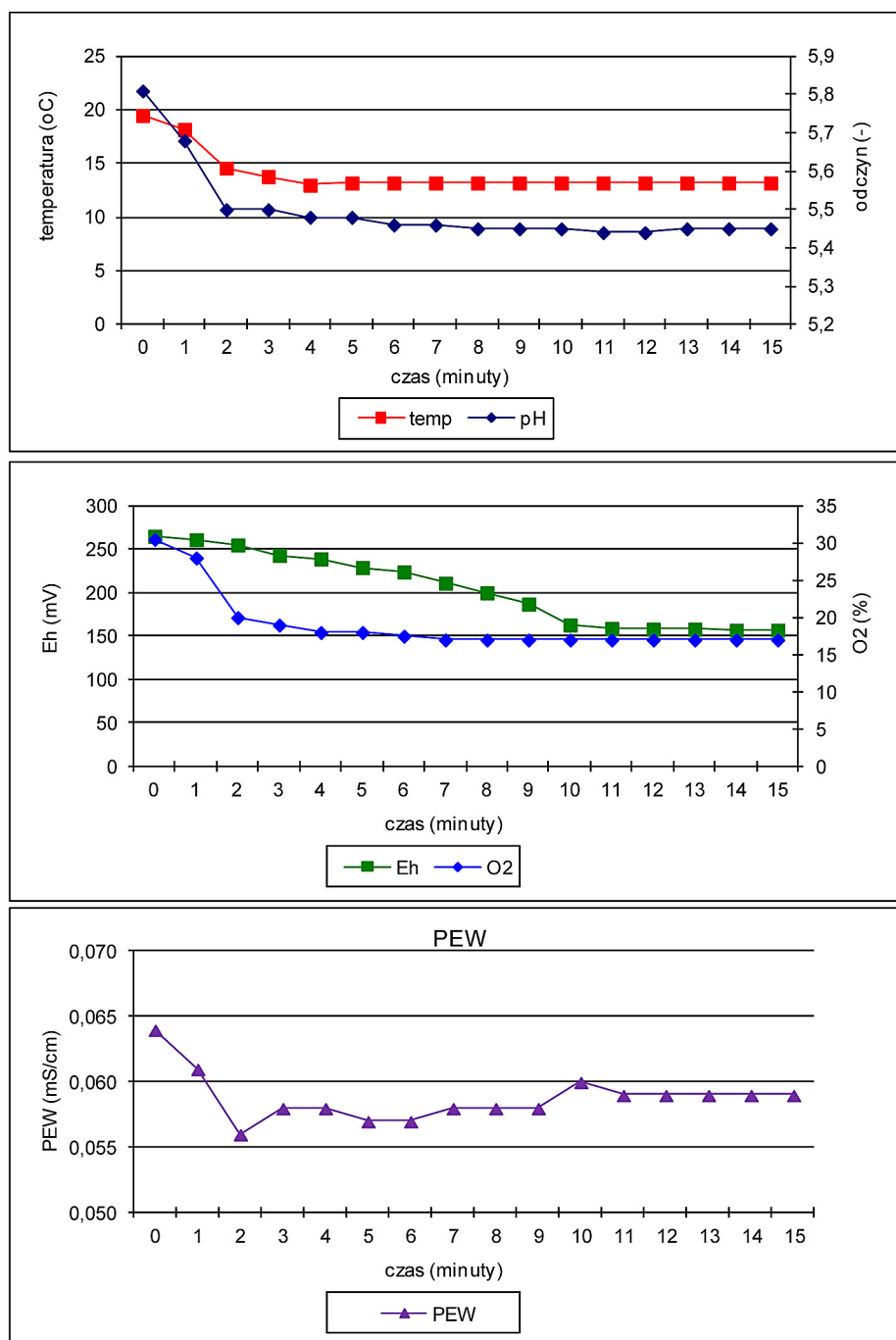
POBÓR REPREZENTATYWNEJ PRÓBKII

Do analizy wód podziemnych konieczny jest pobór reprezentatywnej próbki, czyli wody pochodzącej z warstwy wodonośnej. Próbkę taką uzyskuje się po całkowitym usunięciu wody stagnującej w otworze (studnia, piezometr) zwłaszcza, gdy nie jest on eksploatowany. W celu zapewnienia poboru próbki z warstwy wodonośnej wymagane jest co najmniej 2-krotne usunięcie wody z otworu [Witczak i in., 2013] albo nawet 4-6 krotne [Macioszczyk, Dobrzyński, 2002].

Innym sposobem jest prowadzenie pompowania do czasu ustabilizowania się podstawowych parametrów fizykochemicznych. W przypadku, gdy warstwę wodonośną stanowią utwory o korzystnych parametrach filtracji (żwir, piaski gruboziarniste) wówczas trudno jest spełnić warunek kilkukrotnej wymiany wody ze względu na jej ciągły dopływ do otworu. Lepszym rozwiązaniem wydaje się monitoring zmian parametrów fizykochemicznych do czasu uzyskania powtarzających się, stabilnych wyników. Parametry mogą być uznane za stabilne, gdy trzy kolejne odczyty, wykonane po kilkuminutowych przerwach, mieszczą w następujących zakresach: temperatura wody $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} \pm 0,1$, zawartość tlenu $\pm 10\%$, potencjał utleniająco-redukcyjny $\pm 10\text{ mV}$, przewodność elektrolityczna właściwa $\pm 5\%$ (EPA).

W celu sprawdzenia, czy otwór został odpowiednio przepompowany poprzez usunięcie odpowiedniej ilości wody, przeprowadzono doświadczenie polegające na cominutowym pomiarze zmian temperatury wody, odczynu, potencjału utleniająco-redukcyjnego (Eh), nasycenia tlenem (O_2) oraz przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) przez 15 minut. Szacunkowe obliczenia wskazują, iż wymiana słupa wody w badanym piezometrze powinna nastąpić w ciągu 1 minuty. Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że poszczególne parametry zmieniały się w badanym czasie w sposób przedstawiony na rysunku 1. W pomiarach temperatury wody, jej odczynu, nasycenia tlenem i przewodności elektrolitycznej właściwej największe zmiany nastąpiły w pierwszych dwóch minutach. W dalszym czasie trwania pompowania wartości tych parametrów stopniowo malały i po 15 minutach wynosiły odpowiednio: temperatura wody $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, odczyn 5,45, nasycenie tlenem 17% i przewodność elektrolityczna właściwa $0,059\text{ mS/cm}$. Spadek wartości potencjału utleniająco-redukcyjnego był mniej gwałtowny, ale trwał dłuższy okres czasu. Wartość tego parametru ustabilizowała się dopiero po 10 minutach osiągając około 160 mV już do końca trwania doświadczenia (rys. 1).

Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że w sytuacji ciągłego dopływu wody do otworu wskaźnikiem poboru próbki z warstwy wodonośnej jest obserwacja zmian wartości poszczególnych parametrów fizykochemicznych. W omawianym przypadku opcja sugerowanej wymiany wody w otworze nie była możliwa do zastosowania, ponieważ dopływ wody do piezometru był na tyle szybki, że dochodziło do mieszania się wód stagnujących



Rys. 1. Zmiany wartości wybranych parametrów w czasie przepompowywania piezometru
Fig. 1. Changes in the value of the selected parameters during the piezometer pumping

w otworze i napływających z warstwy wodonośnej na skutek pompowania. W rezultacie, po obliczonym czasie wymiany wody (wynoszącym w tym przypadku 1 minutę) parametry nadal ulegały zmianie. Z analizy pomiaru potencjału utleniająco-redukcyjnego wynika, że dopiero po 10 minutach otwór został prawidłowo przepompowany, a kolejne pomiary wykazywały stabilne wartości. Można na tej podstawie stwierdzić, że próbki pobrane dopiero po 10 minutowym pompowaniu odzwierciedlały parametry warstwy wodonośnej.

POMIARY PARAMETRÓW ULEGAJĄCYCH SZYBKIM ZMIANOM

Właściwy pomiar wyżej omówionych parametrów uzyskano stosując komorę (celę) przepływową, która oprócz zapewnienia ciągłego przepływu wody (co jest niezbędne w przypadku pomiaru niektórych parametrów np. potencjału redoks i nasycenia tlenem) ma za zadanie ograniczenie kontaktu badanej próbki z powietrzem atmosferycznym (rys. 2).



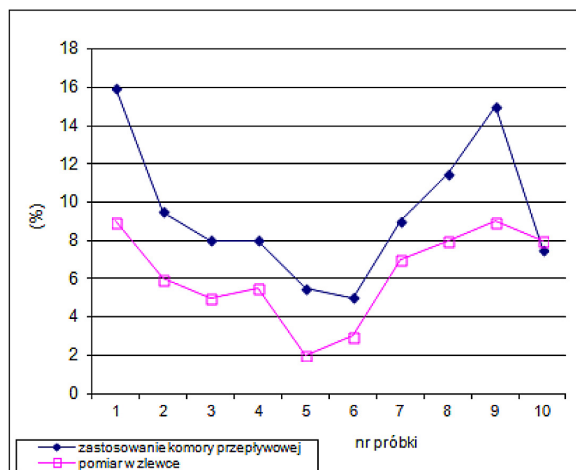
Rys. 2. Pomiar parametrów fizykochemicznych z użyciem komory przepływowej (Fot. D. Porowska)
Fig. 2. Measurement of physicochemical parameters using the flow-through cell

Jeśli w przypadku pomiaru zawartości tlenu i wartości potencjału utleniająco-redukcyjnego nie ma możliwości zastosowania komory przepływowej, lepszym rozwiązaniem będzie pominięcie tych pomiarów. Z przeprowadzonego doświadczenia polegającego na pomiarze tych dwóch parametrów w wodach z tych samych otworów w warunkach przepływu wody (zastosowanie komory przepływowej) i jej stagnacji (pomiar w zlewce) wynika, że uzyskiwane są bardzo rozbieżne wartości (rys. 3).

BADANIA KONIECZNE DO WYKONANIA W TERENIE

Powszechnie zostało przyjęte, że w terenie powinny zostać pomierzone następujące parametry fizykochemiczne: temperatura wody, odczyn, potencjał utleniająco-redukcyjny, zawartość gazów, przewodność elektrolityczna właściwa i zasadowość [Hermanowicz i in. 1999, Namieśnik i in., 2000, Weight, Sonderegger, 2000, Macioszczyk, Dobrzyński, 2002 Sundaram i in. 2009, Witzak i in. 2013, EPA].

Niestety czasem nie ma możliwości wykonania wszystkich badań w terenie (np. uszkodzenie aparatury pomiarowej) i wówczas należy odpowiednio przechować próbkę i w miarę najkrótszym cza-



Rys. 3. Porównanie nasycenia wody tlenem w warunkach przepływu wody (zastosowanie komory przepływowej) i jej stagnacji (pomiar w zlewce)
Fig. 3. Comparison of the oxygen saturation of water during flow water (using the flow-through cell), and the stagnation of water (measurement in the beaker)

sie dostarczyć do laboratorium w celu wykonania oznaczeń. Powstaje pytanie, które z parametrów zalecanych do wykonania bezpośrednio w terenie można opcjonalnie wykonać w laboratorium i w jakich warunkach powinny być transportowane próbki. W związku z tym przeprowadzono drugie doświadczenie, które miało na celu sprawdzenie jak wydłużenie czasu od momentu poboru próbki do wykonania analizy i warunki przechowywania wpływają na wyniki wybranych pomiarów. Opróbowano 10 piezometrów z rejonu Kampinoskiego Parku Narodowego zgodnie z powyżej omówionymi zasadami. Pobrano po trzy butelki wody z każdego punktu pomiarowego i badania wykonano w trzech seriach. W pierwszej serii pobranych próbek wody, badania przeprowadzono natychmiast po poborze, w drugiej po 40 dniach przechowywania w lodówce (próbka schłodzona, ale nie zamrożona) i w ostatniej po 40 dniach przechowywania próbki w temperaturze pokojowej. Zakres badań obejmował pomiar: odczynu wody, potencjału utleniająco-redukcyjnego, przewodności elektrolitycznej właściwej, nasycenia tlenem, zawartości wolnego dwutlenku węgla i wodorowęglanów.

Próbki wody pobierano do szczelnych butelek polietylenowych, uprzednio umytych, przepłukanych wodą destylowaną i wysuszonych. Bezpośrednio przed poborem właściwej próbki, butelki przepłukiwano pobieraną wodą. Całkowicie napełnioną butelkę zakręcano szczelnie usuwając pęcherzyki powietrza pod korkiem poprzez dociśnięcie jej podczas zakręcania.

W pierwszym etapie doświadczenia wykonano badania odczynu wody, potencjału utleniająco-redukcyjnego, przewodności elektrolitycznej właściwej oraz zawartości tlenu wykonano bezpośrednio w terenie przy użyciu celi przepływowej. Jednocześnie wykonywano miareczkowe badania zasadowości (przeliczonej na ilość wodorowęglanów) i zawartości wolnego dwutlenku węgla w wodzie. Wód tych nie filtrowano. W badaniach wzorowano się na metodyce przyjętej dla potrzeb monitoringu jakości wód podziemnych (tab. 1).

Drugi i trzeci etap oznaczeń rozpoczęto po doprowadzeniu próbek wody do temperatury zbliżonej do warunków naturalnych, czyli ~ 13 °C. W czasie pomiarów używano mieszkadła laboratoryjnego, aby zapewnić ruch wody. Z przeprowadzonego doświadczenia wynika, iż zawartość tlenu oraz wartość potencjału utleniająco-redukcyjnego w próbkach wody oznaczonych po 40 dniach przechowywania w warunkach chłodzenia w lodówce bądź w temperaturze pokojowej dały zbliżone wartości, ale różniące się zdecydowanie od wartości badań wykonanych bezpośrednio w terenie (rys. 4a, b). Zatem pomimo wszelkich niedogodności, uzasadnione jest wykonywanie tych pomiarów w terenie.

W przypadku odczynu wód analogię wartości wykazują analizy wykonane bezpośrednio w terenie i po 40 dniach przechowywania w warunkach schłodzonych (rys. 4c). Wyższym odczynem charakteryzowały się próbki z serii przechowywanej w temperaturze pokojowej. Wyniki badań wolnego dwutlenku węgla wykonywane bezpośrednio w terenie charakteryzują się najwyższymi wartościami (rys. 4d). W przypadku próbek przechowywanych w lodówce, ogólna tendencja jest zachowana, ale wartości są nieznacznie niższe. Badania te należy wówczas traktować raczej

jako orientacyjne. Próbkę stojącą w temperaturze pokojowej zdecydowanie odbiegają wynikami od dwóch pozostałych serii pomiarowych. Odnotowano w nich najniższe zawartości wolnego dwutlenku węgla, co tłumaczy wzrost pH, gdyż forma, w jakiej występuje dwutlenek węgla w wodzie, jest ściśle związana z jej odczynem [Appelo, Postma, 1996, Drever, 1982, Fetter, 1994, Stumm, Morgan, 1996]. Przeprowadzone doświadczenie potwierdziły ogólnie znaną opinię, iż próbki nie powinny być transportowane i przechowywane w temperaturze otoczenia, gdyż ich analizy nie odzwierciedlają rzeczywistych wyników. Natomiast schłodzenie próbki pozwala na wydłużenie czasu jej analizy pod kątem odczynu i zawartości wolnego dwutlenku węgla.

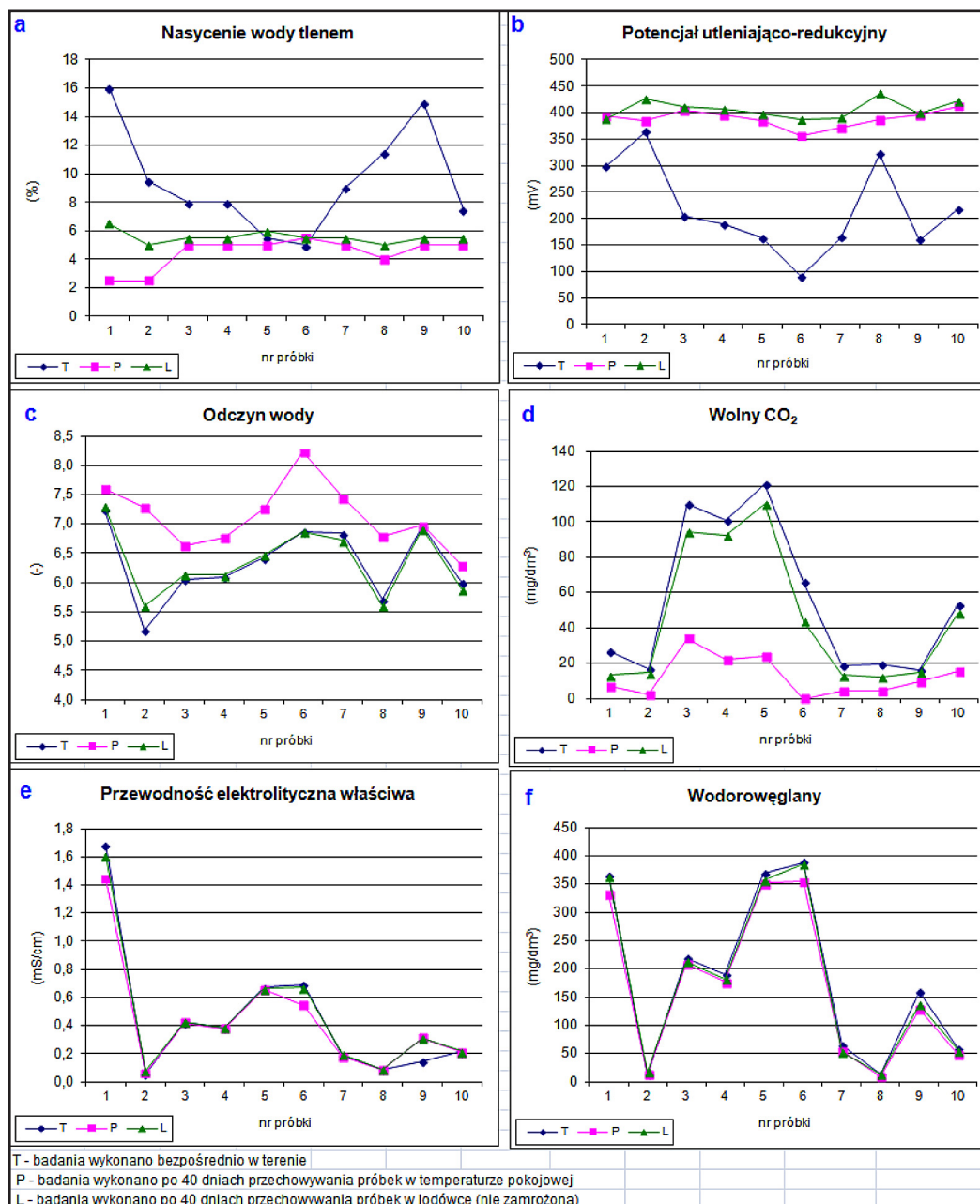
Badania przewodności elektrolitycznej właściwej oraz wodorowęglanów wykazują podobne tendencje (rys. 4e, f). Wyniki ze wszystkich serii są zbliżone, ale największe podobieństwo wykazują próbki wykonane natychmiast po pobraniu z przechowywanymi w lodówce. Z tego wynika, że nie jest konieczne wykonanie tych pomiarów w terenie, jeśli próbki zostaną przechowane w schłodzonych warunkach.

MOŻLIWOŚĆ WYKONANIA BADAŃ W LABORATORIUM

Badania zawartości wolnego dwutlenku węgla i wodorowęglanów nie należą do skomplikowanych, jednak ich pomiar, wymagający miareczkowania, może być niewygodny w terenie, zwłaszcza przy niekorzystnych warunkach pogodowych. Dla potrzeb monitoringu jakości wód podziemnych zalecane jest wykonanie badań bezpośrednio w terenie [Witczak i in., 2013], jednak polska norma

Tabela 1. Metodyka badań na tle metod wykorzystywanych dla potrzeb monitoringu jakości wód podziemnych
Table 1. Methodology of the research and the methods used for monitoring groundwater quality

Lp	Parametr	Aparatura lub metoda oznaczenia	
		dla potrzeb monitoringu jakości wód podziemnych (Witczak i in., 2013)	przyjęta przez autorkę
1	Nasylenie tlenem (%)	tlenomierz (PN-EN 25814:1999) lub metoda miareczkowa (PN-EN 25813:1997)	tlenomierz ProfiLine Oxi 197 (WTW)
2	Potencjał utleniająco-redukcyjny (mV)	pehametr z elektrodą do pomiaru Eh	pehametr 330i (WTW) z elektrodą redox PolyPlast ORP
3	Odczyn pH (-)	pehametr (PN-90/C-04550/01)	pehametr 330i (WTW)
4	Przewodność elektrolityczna właściwa (mS/cm)	konduktometr (PN-EN 27888:1999)	konduktometr CC-401 (Elmetron)
5	Wolny dwutlenek węgla (mg/dm ³)	miareczkowanie (PN-EN ISO 9963-1:2001)	miareczkowanie próbki wody roztworem NaOH w obecności fenoloftaleiny
6	Zasadowość (mval/dm ³) Wodowęglany (mg/dm ³)	miareczkowanie (PN-EN ISO 9963-1:2001)	miareczkowanie próbki wody roztworem NaOH w obecności oranżu metylowego



Rys. 4. Porównanie wyników wybranych parametrów fizykochemicznych mierzonych w różnych warunkach
 Fig. 4. Comparison of the results of selected physicochemical parameters measured under different conditions

(PN-EN ISO 9963-1:2001) dopuszcza przechowanie schłodzonej próbki. Wykonano doświadczenie polegające na analizie zawartości tych dwóch składników bezpośrednio w terenie i porównanie ich z wartościami analiz wykonanych w laboratorium po upływie 4 godzin od czasu ich poboru (próbki transportowane w przenośnej lodówce). Z porównania zawartości wolnego dwutlenku węgla wynikają maksymalne różnice sięgające 2,2 mg/dm³, natomiast w przypadku wodorowęglanów uzyskano różnice rzędu 3,1 mg/dm³ (tab. 2).

Są to niewielkie różnice wynikające bardziej z ograniczeń analitycznego oznaczenia tych skład-

ników niż z różnic w składzie chemicznym tych wód na skutek upływu czasu. Dołożono starań, aby jak najdokładniej wykonać pomiary (w wątpliwych przypadkach analizowane były próbki dublowane), jednak możliwość popełnienia błędu podczas wizualnej oceny zmiany barwy podczas miareczkowania nie może zostać całkowicie wykluczona. Przemiareczkowanie 0,1 ml odczynnika powoduje różnicę w zawartości wolnego CO₂ rzędu 2,2 mg/dm³. Z tego doświadczenia wynika, że nie jest konieczne wykonanie tych pomiarów w terenie, jeśli próbki zostaną przetransportowane w schłodzonych warunkach.

Tabela 2. Porównanie zawartości wolnego CO₂ i wodorowęglanów oznaczonych w terenie i w laboratorium po 4 godzinach od czasu poboru próbki**Table 2.** Comparison of the carbonic acid and bicarbonate ions measured in the field and laboratory after 4 hours of the sampling

Nr próbki	Wolny CO ₂ (w terenie)	Wolny CO ₂ (po 4h)	Różnica pomiędzy pomiarami wolnego CO ₂	HCO ₃ ⁻ (w terenie)	HCO ₃ ⁻ (po 4h)	Różnica pomiędzy pomiarami HCO ₃ ⁻
	(mg/dm ³)					
1	26,4	24,2	2,2	365,0	366,2	1,2
2	16,7	17,6	0,9	12,2	12,2	0,0
3	110,0	110,0	0,0	218,5	219,7	1,2
4	101,2	103,4	2,2	190,4	189,2	1,2
5	121,0	118,8	2,2	369,2	369,2	0,0
6	66,0	68,2	2,2	388,2	387,5	0,6
7	18,5	19,8	1,3	64,1	61,0	3,1
8	19,1	19,8	0,7	13,4	12,2	1,2
9	15,8	15,4	0,4	158,7	158,7	0,0
10	53,2	52,8	0,4	58,0	61,0	3,1

WNIOSKI

Proste do wykonania badania terenowe i laboratoryjne pozwalają na uniknięcie wielu błędów kontynuujących się w bardziej zaawansowanych opracowaniach, do których są często używane. Z przeprowadzonych obserwacji wynikają prawidłowości, którymi można się sugerować, aby uniknąć błędów wykonując badania w innych miejscach:

1. Zanotować właściwe pomiary oraz pobierać próbki wód podziemnych po odpowiednim przepompowaniu piezometru, tj. wówczas, gdy obserwowane parametry fizykochemiczne wykazywać będą stabilne wartości w kolejnych pomiarach.
2. Do pomiarów parametrów fizykochemicznych używać komory przepływowej, która zapewnia przepływ wody i ogranicza jej kontakt z powietrzem atmosferycznym.
3. W terenie należy koniecznie wykonać pomiar temperatury wody, zawartości tlenu oraz wartości potencjału utleniająco-redukcyjnego. Jeśli nie ma takiej możliwości pomiary te należy pominąć.
4. Badania odczynu i wolnego dwutlenku węgla zaleca się również wykonać w terenie, ale w uzasadnionych przypadkach można próbkę schłodzić, co ewentualnie wydłuży czas przeznaczony na jej oznaczenie. Wyniki tych badań powinno się jednak traktować tylko orientacyjnie, gdy przez długi czas próbka będzie przechowywana.

5. Pomiary przewodności elektrolitycznej właściwej i zawartości wodorowęglanów mogą być wykonywane zarówno w terenie jak i w laboratorium. Wybierając pomiar laboratoryjny, zaleca się schłodzenie próbki w czasie transportu i ewentualnego przechowywania.
6. Badania zawartości wolnego CO₂ i wodorowęglanów można wykonać w ciągu 4 godzin od chwili poboru próbki, jeśli zostanie zapewnione jej schłodzenie.

LITERATURA

1. Appelo C.A.J., Postma D., 1996. Geochemistry, groundwater and pollution. A.A. Balkema/ Rotterdam, Brookfield, Printed in the Netherlands.
2. Drever J.I., 1982. The Geochemistry of natural waters. Prentice Hall, Inc, Englewood Cliffs, Printed in the United States of America.
3. EPA (Environmental Protection Agency) (http://www.epa.sa.gov.au/xstd_files/Water/Guideline/guide_gws.pdf) – dostęp 3.02.2015.
4. Fetter C.W., 1994. Applied hydrogeology. Prentice Hall, Inc A. Simon & Schuster Company Englewood Cliffs, New Jersey USA.
5. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., 1999. Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Wyd. Arkady, Warszawa.
6. Macioszczyk, Dobrzyński, 2002. Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. PWN, Warszawa.
7. Malec A., Borowski G., 2014. Zastosowanie metod spektroskopowych do oznaczania zawartości pier-

- wiastków i jonów. Inżynieria Ekologiczna, vol. 40, 228–238.
8. Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres L., 2000. Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy. WNT, Warszawa.
 9. PN-EN 25814:1999. Jakość wody. Oznaczanie tlenu rozpuszczonego – metoda z czujnikiem elektrochemicznym. PKN, Warszawa.
 10. PN-EN 25813:1997. Jakość wody. Oznaczanie tlenu rozpuszczonego – metoda jodometryczna. PKN, Warszawa.
 11. PN-EN 27888:1999. Oznaczanie przewodności elektrycznej właściwej. PKN, Warszawa.
 12. PN-90/C-04550/01. Badanie pH, kwasowości i zasadowości. Oznaczanie pH wód i ścieków o przewodności elektrolitycznej właściwej 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i powyżej metodą elektrometryczną. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).
 13. PN-EN ISO 9963-1:2001. Oznaczanie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny. PKN, Warszawa.
 14. Stumm W., Morgan J. J., 1996. Aquatic chemistry. Chemical equilibria and Rates in Natural Waters. John Willey & Sons. Inc, Printed in the United States of America.
 15. Sundaram B., Feitz A., Caritat P. de Plazinska A., Brodie R., Coram J., Ransley T., 2009. Groundwater Sampling and Analysis – A Field Guide. Geoscience Australia.
 16. Weight W.D., Sonderegger J.L. 2000. Manual of Applied Field Hydrogeology. McGraw-Hill, Printed and Bound by RR Donnelly & Sons Company.
 17. Witczak S., Kania J., Kmiecik E., 2013. Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Wyd. IOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.