

DOBÓR WŁAŚCIWEJ METODY POBIERANIA PRÓBEK WÓD PODZIEMNYCH, WERYFIKACJA I OCENA METODY

Spotkanie Sekcji Ochrony Środowiska POLLAB
Warszawa 15.12.2021

M.Wyszomierski

Plan prezentacji

www.pgi.gov.pl

- Wymagania i postanowienia normy PN ISO 5667-11:2017-10E
- Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne
- Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości



Państwowy Instytut Geologiczny
Państwowy Instytut Badawczy

Wymagania i postanowienia normy PN ISO 5667-11:2017-10E

www.pgi.gov.pl

1. Zakres normy
2. Odniesienia (powołania) normatywne
3. Terminy i definicje
4. Strategia pobierania próbek i konstrukcja programów pobierania próbek
 - 4.1 Wymagania ogólne
 - 4.2 Wybór lokalizacji punktów opróbowania
 - 4.3 Wybór badanych/oznaczanych parametrów wód podziemnych
 - 4.4 Częstotliwość opróbowania



Państwowy Instytut Geologiczny
Państwowy Instytut Badawczy

Wymagania i postanowienia normy PN ISO 5667-11:2017-10E

5. Rodzaje instalacji monitoringowych i metody pobierania próbek
 - 5.1 Informacje ogólne
 - 5.2 Monitoring w strefie aeracji
 - 5.3 Monitoring w strefie saturacji
6. Procedury pobierania próbek
 - 6.1 Pobieranie próbek i pompowanie
 - 6.2 Pobieranie próbek w wykopach próbnych
 - 6.3 Pobieranie próbek zanieczyszczeń w fazie swobodnej (DNAPL i LNAPL)
 - 6.4 Sprzęt do pobierania próbek
 - 6.5 Zapobieganie zanieczyszczeniu próbek



Wymagania i postanowienia normy PN ISO 5667-11:2017-10E

www.pgi.gov.pl

7. Środki ostrożności/ procedury bezpieczeństwa
8. Identyfikacja próbek i prowadzenie zapisów
9. Zapewnienie i kontrola jakości

Załącznik A (informacyjny): Obliczanie częstotliwości pobierania próbek za pomocą nomogramu

Załącznik B (informacyjny) Przykład raportu - Pobieranie próbek z wód

Bibliografia



Państwowy Instytut Geologiczny
Państwowy Instytut Badawczy

Wymagania i postanowienia normy PN ISO 5667-11:2017-10E

www.pgi.gov.pl

Norma Międzynarodowa ISO 5667-11:2009 Water quality – Sampling – Part
11: Guidance on sampling of groundwaters
ma status Polskiej Normy

Zastępuje: PN-ISO 5667-11:2004 oraz PN-ISO 5667-18:2004

Norma PN-ISO 5667-11:2004. Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 11:
Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych.

Norma PN-ISO 5667-18:2004. Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 18:
Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych w miejscach
zanieczyszczonych



Państwowy Instytut Geologiczny
Państwowy Instytut Badawczy

Wymagania i postanowienia normy PN ISO 5667-11:2017-10E

W niniejszej części normy ISO 5667 podano wytyczne dotyczące:

- opracowywania programów pobierania próbek
- technik pobierania próbek
- postępowania z próbkami pobranymi z wód podziemnych do oceny właściwości fizycznych, chemicznych i mikrobiologicznych



Wymagania i postanowienia normy PN ISO 5667-11:2017-10E

- Zdefiniowanie celu pobierania próbek wód podziemnych jest podstawowym wstępnym warunkiem określenia zasad stosowanych do konkretnego pobierania próbek.



Wymagania i postanowienia normy PN ISO 5667-11:2017-10E

Sprzęt i metodyka pobierania próbek (pkt. 6.4 PN ISO 5667-11:2017-10E)

Metody pobierania próbek

Strefa aeracji:

- ekstrakcja wody z próbek gleb/gruntów (odsączanie)
- lizymetry
- sączki



Wymagania i postanowienia normy PN ISO 5667-11:2017-10E

Sprzęt i metodyka pobierania próbek (pkt. 6.4 PN ISO 5667-11:2017-10E)

www.pgi.gov.pl

Metody pobierania próbek

Strefa saturacji:

- próbniki proste – otwarte
- próbnik dyskretny – zamknięty (np. Hydrasleeve)
- pompa inercyjna - przewód zaopatrzony w zawór zwrotny
- pompa pęcherzowa
- pompy pneumatyczne – woda wypychana na powierzchnię przy pomocy ciśnienia powietrza lub zasysana do próbniaka
- pompy głębinowe (wirnikowe – odśrodkowe, ryzyko odgazowania próbki)
- pompy ssące (ryzyko odgazowania próbki oraz zanieczyszczenia w związku z koniecznością „zalania” pomp)



Państwowy Instytut Geologiczny
Państwowy Instytut Badawczy

Wymagania i postanowienia normy PN ISO 5667-11:2017-10E

Sprzęt i metodyka pobierania próbek (pkt. 6.4 PN ISO 5667-11:2017-10E)

Metoda poboru próbki	Mierzone parametry wód podziemnych												
	PEW	pH	Zasadowość	Redox (Eh)	Jony główne	Metale śladowe	Azotany	Gazy rozpuszczone	Nielotne związki organiczne	Lotne związki organiczne	TOC	Halogenki	Mikrobiologia
Próbnik dyskretny (otwarty)	Green	Red	Green	Red	Green	Green	Green	Red	Green	Red	Green	Red	Green
Próbnik dyskretny (zamykany)	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
Pompa inercyjna	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Red	Green	Green	Green	Red	Green
Pompa pęcherzowa	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
Pompa „Gas-drive”	Green	Red	Red	Red	Green	Green	Green	Red	Green	Red	Red	Red	Red
Pompa „Gas-lift”	Green	Red	Red	Red	Green	Green	Green	Red	Green	Red	Red	Red	Red
Pompa głębinowa zanurzeniowa wirnikowa *	Green	Green	Yellow	Yellow	Green	Green	Green	Yellow	Green	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow
Pompa ssąca	Green	Red	Green	Red	Green	Green	Green	Red	Green	Red	Red	Red	Green
W zależności od warunków naturalnych oraz parametrów technicznych badanego obiektu, nie wszystkie zalecenia mogą być zastosowane													
*Dotyczy pomp głębinowych zanurzeniowych wirnikowych o regulowanej wydajności, możliwość zastosowania dla wszystkich mierzonych parametrów przy wydajności nieprzekraczającej 2/3 maksymalnej wydajności obiektu.													

Tab. 4 pochodzi z PN ISO 5667-11:2017-10E

Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne

www.pgi.gov.pl

- Pobieranie próbek wód podziemnych – typowe punkty pobierania próbek:



Ujęcia komunalne wód podziemnych (wykorzystywane stale przez ludność do spożycia)

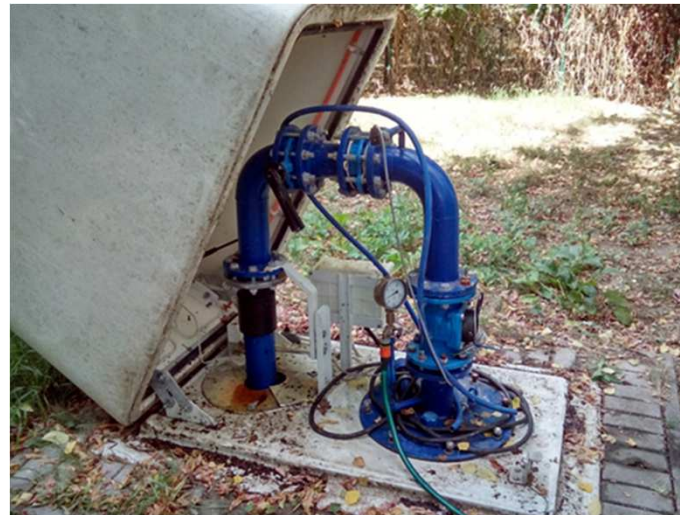


Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne

- Pobieranie próbek wód podziemnych – typowe punkty pobierania próbek:



Studnie głębinowe



Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne

www.pgi.gov.pl

- Pobieranie próbek wód podziemnych – typowe punkty pobierania próbek:



Studnie głębinowe – dawne hydrowęzły



Państwowy Instytut Geologiczny
Państwowy Instytut Badawczy

Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne

www.pgi.gov.pl

- Pobieranie próbek wód podziemnych – typowe punkty pobierania próbek:



Piezometry



Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne

www.pgi.gov.pl

- Pobieranie próbek wód podziemnych – typowe punkty pobierania próbek:



Źródła (obudowane i naturalne – głównie S Polska) (odzwierciedlają stan naturalny)



Państwowy Instytut Geologiczny
Państwowy Instytut Badawczy

Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne

www.pgi.gov.pl

Pobieranie próbek wód podziemnych – realizacja monitoringu, zapewnienie ważności i reprezentatywności wyników (pomiarów) terenowych :



POMIAR GŁĘBOKOŚCI
ZWIERCADŁA WÓD
PODZIEMNYCH I POMIAR
GŁĘBOKOŚCI OTWORU
(STUDNI/PIEZOMETRU)
dokumentowane na bieżąco

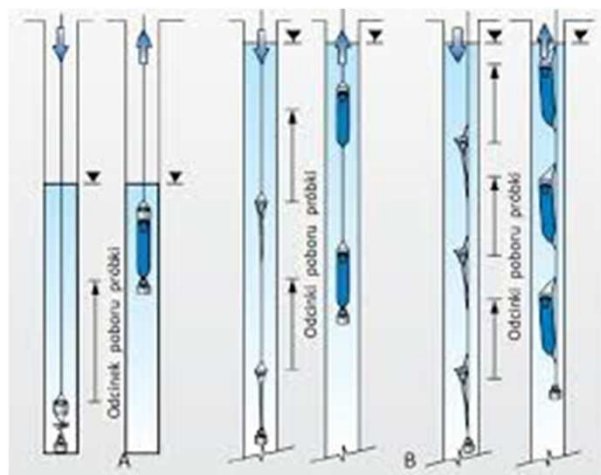
**Należy zapewnić/ustalić stały
punkt odniesienia
(np. znak pomiarowy)**



Państwowy Instytut Geologiczny
Państwowy Instytut Badawczy

Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne

Pobieranie próbek wód podziemnych – realizacja monitoringu, zapewnienie ważności i reprezentatywności wyników (pomiarów) terenowych :



Zastosowanie próbnika dyskretnego (otwarty i zamknięty) – wymagane opuszczenie próbnika do strefy zafiltrowania lub osiągnięcie założonego interwału, brak ograniczeń głębokości, ograniczona objętość próbki

Źródło: Aquaterra.pl

Metoda poboru próbki	Mierzone parametry wód podziemnych												
	PEW	pH	Zasadowość	Redox (Eh)	Jony główne	Metale śladowe	Azotany	Gazy rozpuszczone	Nielotne związki organiczne	Lotne związki organiczne	TOC	Halogenki	Mikrobiologia
Próbnik dyskretny (otwarty)													
Próbnik dyskretny (zamykany)													

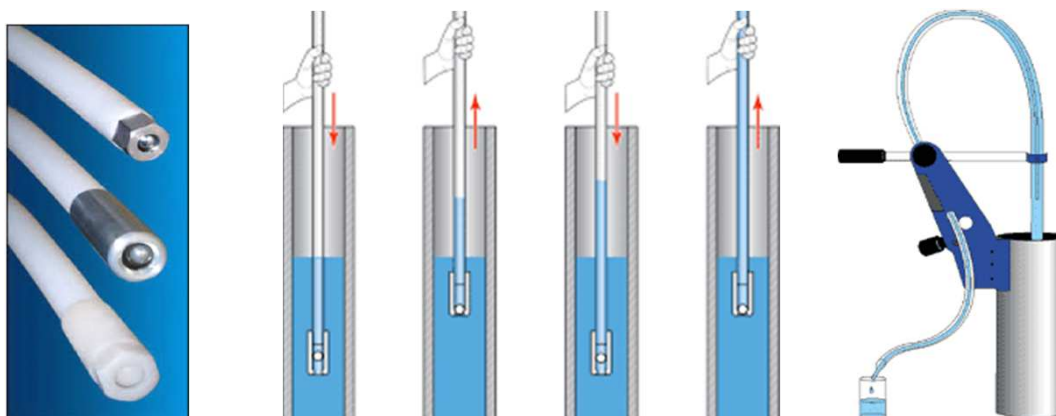
W zależności od warunków naturalnych oraz parametrów technicznych badanego obiektu, nie wszystkie zalecenia mogą być zastosowane

* Dotyczy pomp głębinowych zanurzeniowych wirnikowych o regulowanej wydajności, możliwość zastosowania dla wszystkich mierzonych parametrów przy wydajności nieprzekraczającej 2/3 maksymalnej wydajności obiektu.



Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne

Pobieranie próbek wód podziemnych – realizacja monitoringu, zapewnienie ważności i reprezentatywności wyników (pomiarów) terenowych :



Zastosowanie pompy inercyjnej (przewód z zaworem zwrotnym) – zalecany do otworów o małej średnicy, ciężko utrzymać jednostajny przepływ

Źródło: solnist.com; grounwatersoftware.com

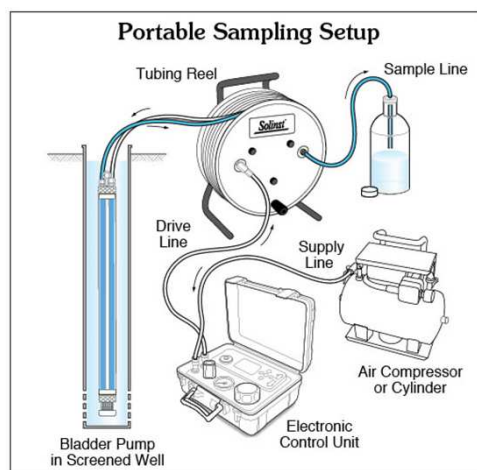
Metoda poboru próbki	Mierzone parametry wód podziemnych												
	PEW	pH	Zasadowość	Redox (Eh)	Jony główne	Metale śladowe	Azotany	Gazy rozpuszczone	Nietlotne związki organiczne	Lotne związki organiczne	TOC	Halogenki	Mikrobiologia
Pompa inercyjna													

W zależności od warunków naturalnych oraz parametrów technicznych badanego obiektu, nie wszystkie zalecenia mogą być zastosowane



Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne

Pobieranie próbek wód podziemnych – realizacja monitoringu, zapewnienie ważności i reprezentatywności wyników (pomiarów) terenowych :



Zastosowanie pompy pęcherzowej – wymagane opuszczenie próbnika do strefy zafiltrowania lub osiągnięcie założonego interwału, metoda opróbowania „low flow” $Q < 0,5 \text{ l/min}$

Metoda poboru próbki	Mierzone parametry wód podziemnych												
	PEW	pH	Zasadowość	Redox (Eh)	Jony główne	Metale śladowe	Azotany	Gazy rozpuszczone	Nietłne związki organiczne	Lotne związki organiczne	TOC	Halogenki	Mikrobiologia
Pompa pęcherzowa													
W zależności od warunków naturalnych oraz parametrów technicznych badanego obiektu, nie wszystkie zalecenia mogą być zastosowane													
*Dotyczy pomp głębinowych zanurzeniowych wirnikowych o regulowanej wydajności, możliwość zastosowania dla wszystkich mierzonych parametrów przy wydajności nieprzekraczającej 2/3 maksymalnej wydajności obiektu.													

https://www.youtube.com/watch?v=RUIBg_nRG1s



Państwowy Instytut Geologiczny
Państwowy Instytut Badawczy

Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne

Pobieranie próbek wód podziemnych – realizacja monitoringu, zapewnienie ważności i reprezentatywności wyników (pomiarów) terenowych :



Zastosowanie pompy pneumatycznej – wymagane opuszczenie próbника do strefy zafiltrowania lub osiągnięcie założonego interwału, umożliwia pobór próbek z otworów o małej średnicy, możliwe zastosowanie metody „low flow” ($Q < 0,5 \text{ l/min}$)
 Źródło: solinst.com

Metoda poboru próbki	Mierzone parametry wód podziemnych												
	PEW	pH	Zasadowość	Redox (Eh)	Jony główne	Metale śladowe	Azotany	Gazy rozpuszczone	Nielotne związki organiczne	Lotne związki organiczne	TOC	Halogenki	Mikrobiologia
Pompa „Gas-drive”	Green	Red	Red	Red	Green	Green	Green	Red	Green	Red	Red	Red	Red
Pompa „Gas-lift”	Green	Red	Red	Red	Green	Green	Green	Red	Red	Red	Red	Red	Red

W zależności od warunków naturalnych oraz parametrów technicznych badanego obiektu, nie wszystkie zalecenia mogą być zastosowane



Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne

Pobieranie próbek wód podziemnych – realizacja monitoringu, zapewnienie ważności i reprezentatywności wyników (pomiarów) terenowych :



Pompowanie wolumetryczne głębinowymi pompami wirnikowymi – zgodnie z normą należy wypompować minimum 3 objętości słupa wody w otworze, należy prowadzić ciągły pomiar PEW (<10%)

Metoda poboru próbki	Mierzone parametry wód podziemnych												
	PEW	pH	Zasadowość	Redox (Eh)	Jony główne	Metale śladowe	Azotany	Gazy rozpuszczone	Nielotne związki organiczne	Lotne związki organiczne	TOC	Halogenki	Mikrobiologia
Pompa głębinowa zanurzeniowa wirnikowa *													
W zależności od warunków naturalnych oraz parametrów technicznych badanego obiektu, nie wszystkie zalecenia mogą być zastosowane													
*Dotyczy pomp głębinowych zanurzeniowych wirnikowych o regulowanej wydajności, możliwość zastosowania dla wszystkich mierzonych parametrów przy wydajności nieprzekraczającej 2/3 maksymalnej wydajności obiektu.													

Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne

Pobieranie próbek wód podziemnych – realizacja monitoringu, zapewnienie ważności i reprezentatywności wyników (pomiarów) terenowych :



Zastosowanie pompy powierzchniowej ssącej – rodzaj pompy ssącej, zwierciadło statycznie >6-7m p.p.t.

Źródło: al-ko.com

Metoda poboru próbki	Mierzone parametry wód podziemnych												
	PEW	pH	Zasadowość	Redox (Eh)	Jony główne	Metale śladowe	Azotany	Gazy rozpuszczone	Nielotne związki organiczne	Lotne związki organiczne	TOC	Halogenki	Mikrobiologia
Pompa ssąca	Green	Red	Green	Red	Green	Green	Green	Red	Green	Red	Red	Red	Green
W zależności od warunków naturalnych oraz parametrów technicznych badanego obiektu, nie wszystkie zalecenia mogą być zastosowane													

Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne

Pobieranie próbek wód podziemnych – realizacja monitoringu, zapewnienie ważności i reprezentatywności wyników (pomiarów) terenowych :

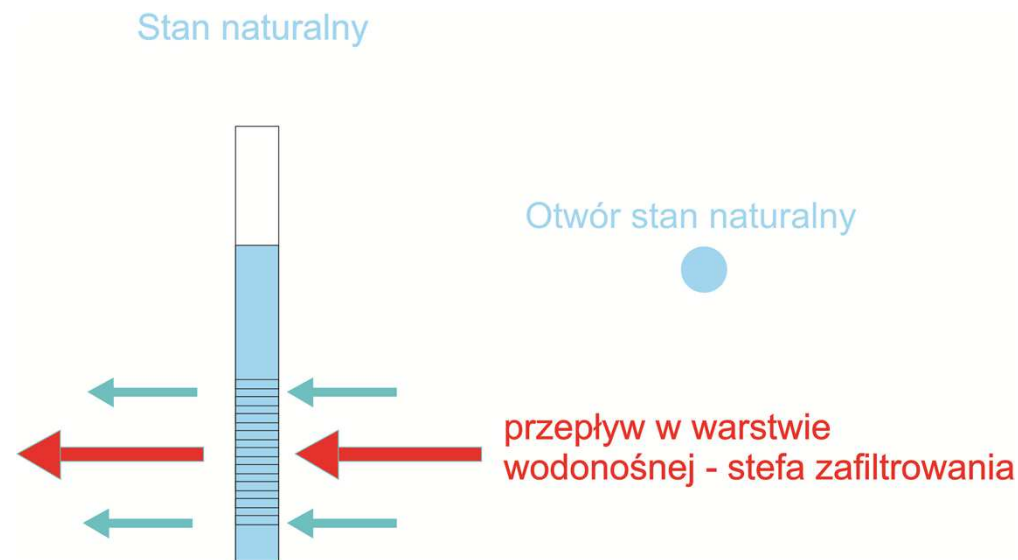
Metoda poboru próbki	Mierzone parametry wód podziemnych												
	PEW	pH	Zasadowość	Redox (Eh)	Jony główne	Metale śladowe	Azotany	Gazy rozpuszczone	Nielotne związki organiczne	Lotne związki organiczne	TOC	Halogenki	Mikrobiologia
Próbnik dyskretny (otwarty)	Green	Red	Green	Red	Green	Green	Green	Red	Green	Red	Green	Red	Green
Próbnik dyskretny (zamykany)	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
Pompa inercyjna	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Red	Green	Green	Green	Red	Green
Pompa pęcherzowa	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
Pompa „Gas-drive”	Green	Red	Red	Red	Green	Green	Green	Red	Green	Red	Red	Red	Red
Pompa „Gas-lift”	Green	Red	Red	Red	Green	Green	Green	Red	Green	Red	Red	Red	Red
Pompa głębinowa zanurzeniowa wirnikowa *	Green	Green	Yellow	Yellow	Green	Green	Green	Yellow	Green	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow
Pompa ssąca	Green	Red	Green	Red	Green	Green	Green	Red	Green	Red	Red	Red	Green

W zależności od warunków naturalnych oraz parametrów technicznych badanego obiektu, nie wszystkie zalecenia mogą być zastosowane

*Dotyczy pomp głębinowych zanurzeniowych wirnikowych o regulowanej wydajności, możliwość zastosowania dla wszystkich mierzonych parametrów przy wydajności nieprzekraczającej 2/3 maksymalnej wydajności obiektu.

Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne

Pobieranie próbek wód podziemnych – skąd pochodzi próbka wody podziemnej?



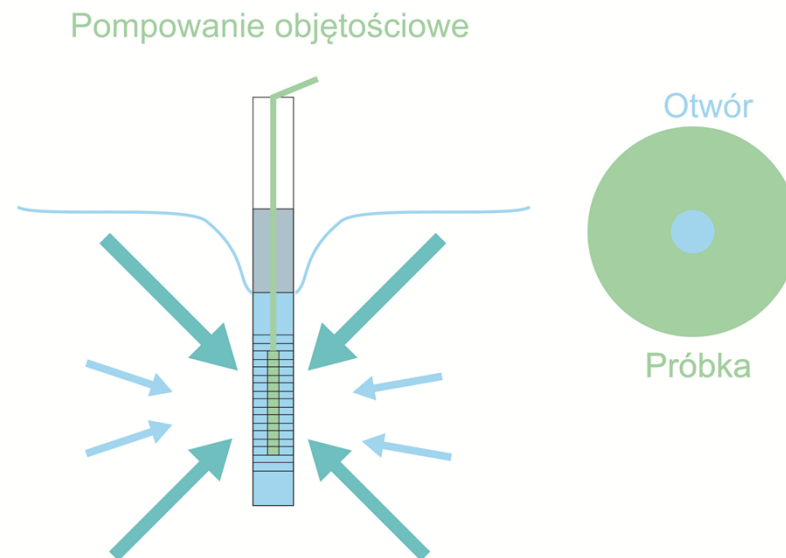
Źródło: geinsight.com



Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne

www.pgi.gov.pl

Pobieranie próbek wód podziemnych – skąd pochodzi próbka wody podziemnej?



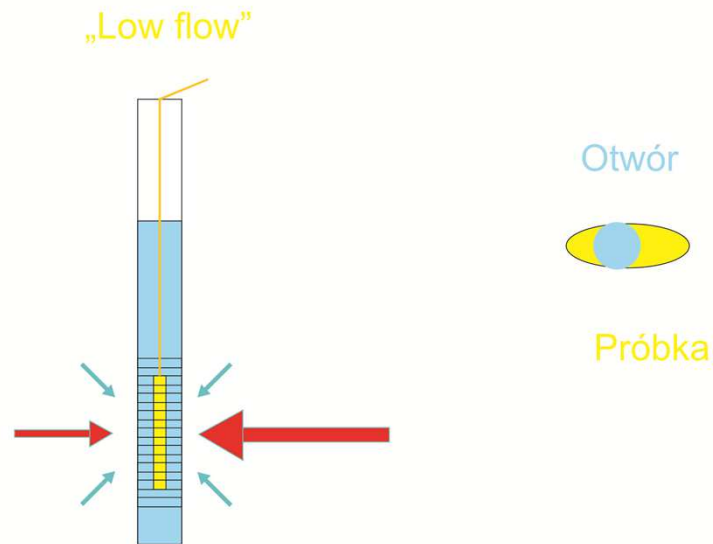
Źródło: geinsight.com



Państwowy Instytut Geologiczny
Państwowy Instytut Badawczy

Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne

Pobieranie próbek wód podziemnych – skąd pochodzi próbka wody podziemnej?



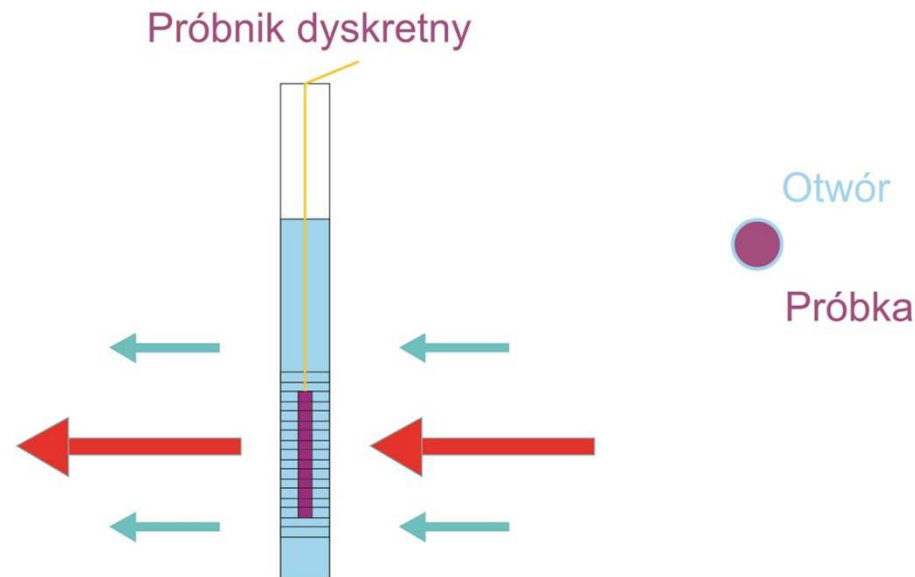
Źródło:geinsight.com



Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne

www.pgi.gov.pl

Pobieranie próbek wód podziemnych – skąd pochodzi próbka wody podziemnej?



Źródło:geinsight.com

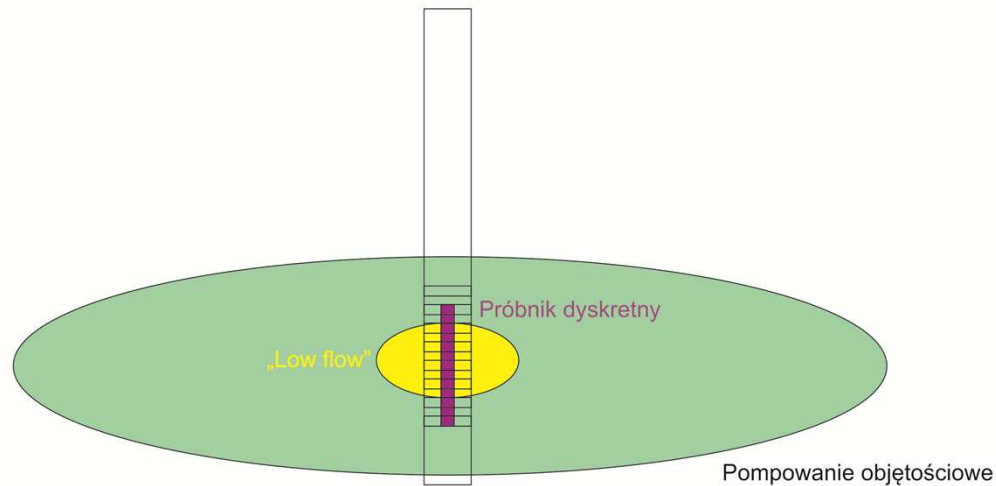


Państwowy Instytut Geologiczny
Państwowy Instytut Badawczy

Pobieranie próbek wód podziemnych – aspekty praktyczne

Pobieranie próbek wód podziemnych – skąd pochodzi próbka wody podziemnej?

Różne rodzaje opróbowania, zasięg oddziaływania na warstwę wodonośną



Źródło:geinsight.com



Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

Wewnętrzna kontrola jakości poprzez realizację polityki zachowania spójności pomiarowej (ILAC P-10):

- Spójność pomiarowa – powiązanie z wzorcami pomiarowymi (CRM), właściwość wyniku pomiaru, przy której wynik może być związany z odniesieniem poprzez udokumentowany, nieprzerwalny łańcuch wzorcowań, z których każde wnosi swój udział do niepewności pomiaru (uzyskanie poprawnego wyniku pomiaru wraz z określoną niepewnością – błędem pomiaru)

Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

Wewnętrzna kontrola jakości poprzez realizację polityki zachowania spójności pomiarowej (ILAC P-10):

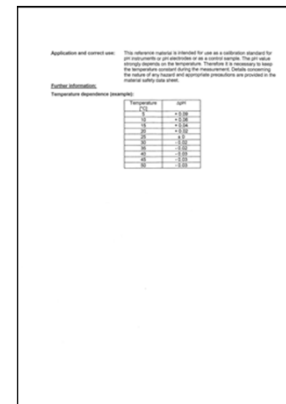
- Wyposażenie pomiarowe (np. wzorce pomiarowe, urządzenia pomiarowe, układy pomiarowe) stosowane do wzorcowań/kalibracji, badań i pomiarów, mające wpływ na niepewność pomiaru, powinno być wzorcowane przez akredytowane jednostki wzorcujące - ILAC - International Laboratory Accreditation Cooperation (w PL PCA) nie akceptuje świadectw legalizacji



Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

Wewnętrzna kontrola jakości poprzez realizację polityki zachowania spójności pomiarowej (ILAC P-10):

- Obligatoryjne wzorcowanie urzędzeń pomiarowych i sprawowanie stałego nadzoru metrologicznego nad aparaturą pomiarową (sprawdzenie i kalibracja)
- Stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia – (CRM)



Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

Wykorzystanie próbek kontrolnych:

- wykonanie oznaczeń i pomiarów dublowanych (kontrolnych) – służy do oceny precyzji oznaczeń pomiarów terenowych
- pobieranie próbek dublowanych z punktu pobrania próbek (dla losowo wybranych punktów) – służy do oceny precyzji próbkowania
- pobieranie próbek zerowych terenowych i zerowych transportowych (dodatkowo próbek zerowych laboratoryjnych) w miejscu pobrania próbki podstawowej (dla losowo wybranych punktów) – służy do oceny praktycznej granicy oznaczalności oraz oceny wpływu warunków zewnętrznych na jakość próbki



Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

Wykorzystanie próbek kontrolnych:

- spośród wszystkich punktów prowadzonego monitoringu, oprócz próbek podstawowych na oznaczenia w zakresie wskaźników fizyczno-chemicznych, zaleca się pobieranie dodatkowych próbek kontrolnych oraz wykonywanie podwójnych oznaczeń parametrów terenowych
- Zaleca się pobieranie następujących próbek kontrolnych:
 - próbki dublowane
 - próbki zerowe „blank” terenowe
 - próbki zerowe „blank” transportowe



Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

Wykorzystanie próbek kontrolnych:

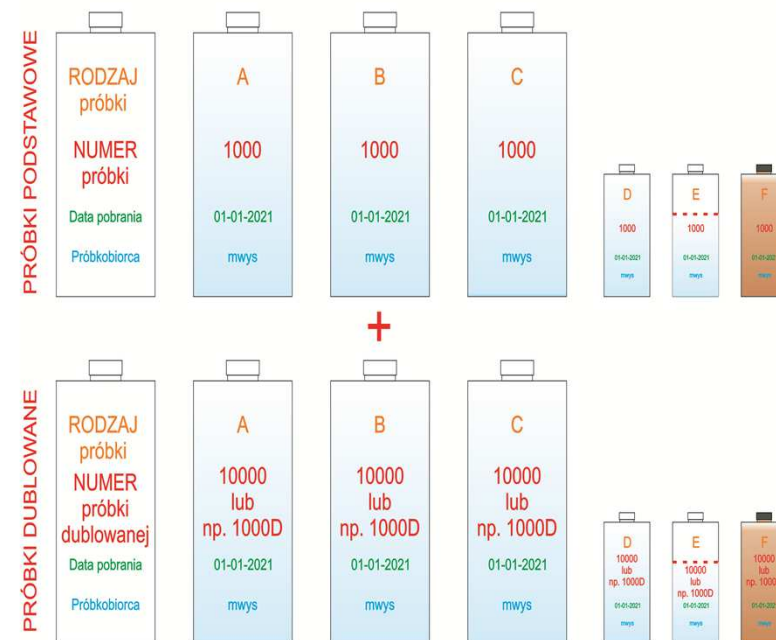
- terenowa kontrola jakości danych obejmuje pobieranie i analizę dodatkowych próbek kontrolnych wód podziemnych z punktów sieci monitoringu, liczebność próbek kontrolnych zgodnie z zaleceniami normy PN-EN ISO 5667-14:2016-11 powinna zapewniać możliwość wiarygodnej analizy statystycznej
 - 9 próbek (zbiór minimalny)
 - 14 próbek (zbiór wystarczający)
 - ≥ 21 próbek (zbiór duży – wiarygodny)
- próbki kontrolne powinny stanowić $\geq 10\%$ populacji danego opróbowania



Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

Wykorzystanie próbek kontrolnych:

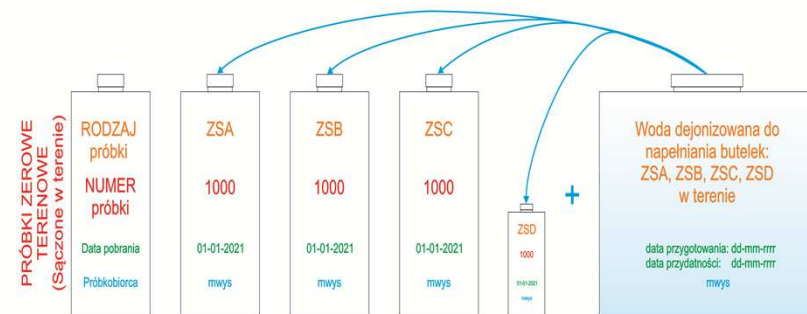
- próbki kontrolne:
 - **Próbki dublowane**
 - są pobierane losowo
 - duplikaty próbek normalnych
 - służą do oceny precyzji oznaczeń



Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

Wykorzystanie próbek kontrolnych:

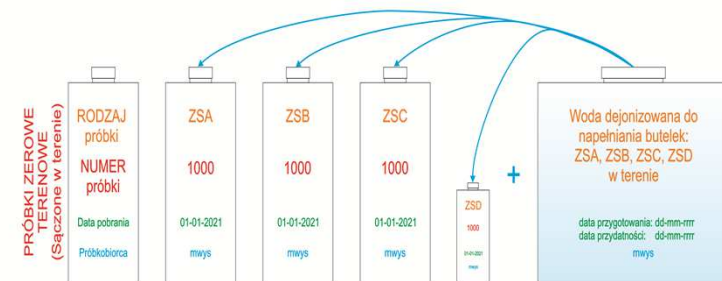
- próbki kontrolne:
 - Próbki zerowe „blank” terenowe
 - pobierane tym samym sprzętem co próbki podstawowe
 - medium – woda dejonizowana
 - ta sama obróbka i transport jak próbka podstawowa



Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

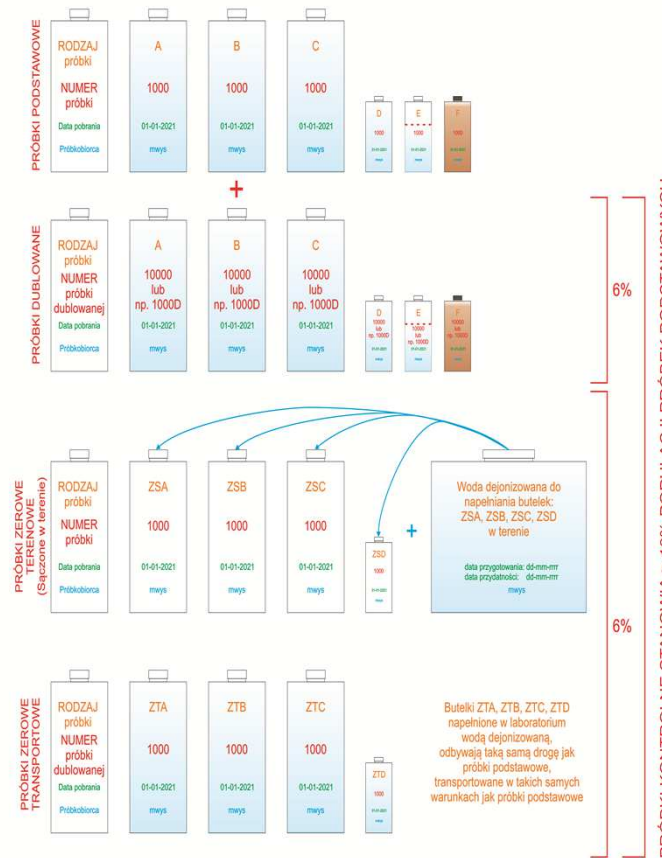
Wykorzystanie próbek kontrolnych:

- próbki kontrolne:
 - Próbki zerowe „blank” transportowe
 - medium – woda dejonizowana
 - próbki napełnione w laboratorium
 - ta sama obróbka i transport jak próbka podstawowa



Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

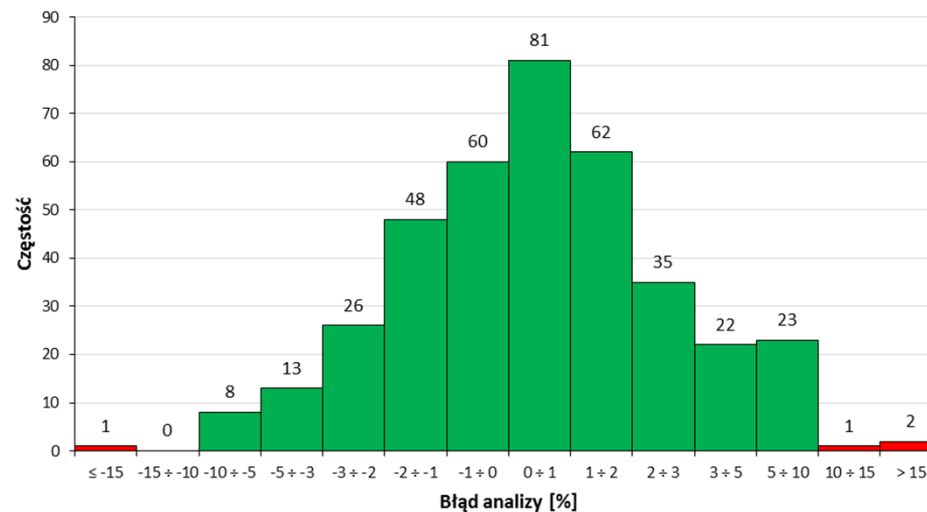
Podział % próbek kontrolnych:



Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

- **Wykorzystanie bilansu jonowego**

- w bilansie jonowym wody zaleca się wykorzystywać składniki główne i drugorzędne: HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Fe^{2+} (Witczak, Adamczyk, 1995).
- wartości oznaczeń poniżej granicy oznaczalności zastępuje się wartością równą zero ($<\text{LOQ} = 0$)



Rozkład błędu analizy w oparciu o bilans jonowy wody

Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

- **Analiza próbek zerowych – praktyczna granica oznaczalności (LQ)**
 - praktyczne granice oznaczalności dla poszczególnych wskaźników, oblicza się na podstawie wyników wartości pomiarów i stężeń oznaczanych w próbkach zerowych (terenowe + transportowe)

praktyczne granice oznaczalności (LQ), obliczone w oparciu o wzór:

$$LQ = \bar{x}_{zer} + 6\sigma_{zer}$$

gdzie:

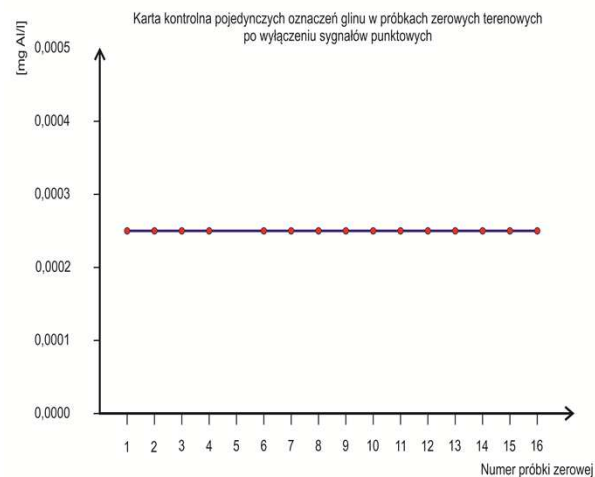
\bar{x}_{zer} – wartość średnia oznaczeń

σ_{zer} – wartość odchylenia standardowego



Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

- **Analiza próbek zerowych – praktyczna granica oznaczalności (LQ)**
 - zaleca się sporządzanie wykresów kart kontrolnych pojedynczych pomiarów, (dla wskaźników dla których wszystkie wartości oznaczeń są mniejsze od granicy oznaczalności nie opracowuje się wykresów kart



na podstawie analizy kart kontrolnych, identyfikuje się wyniki obarczone błędami grubymi (sygnały punktowe położone poza granicami kontrolnymi) następnie wyłącza się je z dalszych obserwacji

Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

- Zaleca się aby, otrzymane wyniki praktycznych granic oznaczalności (LQ), porównać z granicami oznaczalności analiz (LOQ) deklarowanymi przez laboratorium, a także z maksymalnymi dopuszczalnymi stężeniami określonymi w stosownych rozporządzeniach
- **OCENA JAKOŚCI OPRÓBOWAŃ POPRZECZ ANALIZĘ WYNIKÓW PRÓBEK PODSTAWOWYCH I KONTROLNYCH, POWINNA ODBYWAĆ SIĘ NA BIEŻĄCO BEZ ZBĘDNEJ ZWŁOKI, TAK ABY MOŻLIWE BYŁO WYCHWYCENIE BŁĘDÓW GRUBYCH W TRAKCIE TRWANIA OPRÓBOWANIA (SERII MONITORINGU)**



Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

- **Co zrobić gdy przy zastosowaniu znormalizowanych metod opróbowania wód podziemnych uzyskujemy różne wyniki ?????**
- Statystyka opisowa w podziela na metody opróbowania

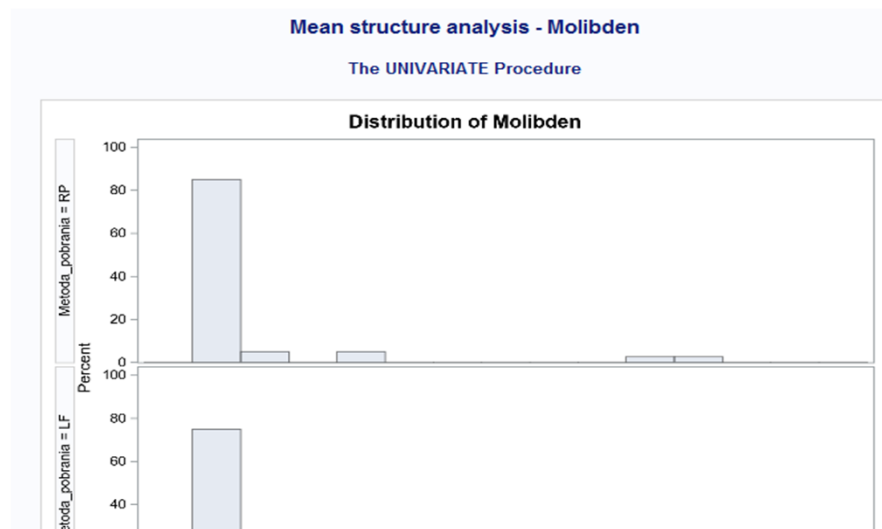
Mean structure analysis - Molibden

The MEANS Procedure

Analysis Variable : Molibden [accuracy of measurement = - % of mean]									
Metoda_pobrania	N Obs	Mean	Median	Std Dev	5th Pctl	95th Pctl	Minimum	Maximum	Coeff of Variation
LF	40	0.0010	0.0002	0.0023	0.0001	0.0068	0.0001	0.0106	240.9716
NP	43	0.0010	0.0002	0.0024	0.0001	0.0029	0.0001	0.0118	249.4728
PP	41	0.0009	0.0002	0.0022	0.0001	0.0041	0.0001	0.0104	248.3790
RP	40	0.0008	0.0002	0.0022	0.0001	0.0062	0.0001	0.0101	266.6424
S	42	0.0008	0.0002	0.0022	0.0001	0.0032	0.0001	0.0110	278.8725

Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

- **Co zrobić gdy przy zastosowaniu znormalizowanych metod opróbowania wód podziemnych uzyskujemy różne wyniki ?????**
- Graficzny wykres rozkładów stężenia analizowanego parametru w rozbiciu na metody pobrania



Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

- **Co zrobić gdy przy zastosowaniu znormalizowanych metod opróbowania wód podziemnych uzyskujemy różne wyniki ?????**
- Zastosowane modelu regresywnego Gamma-regresji (GLM)

Mean structure analysis - Molibden

The GLIMMIX Procedure

Model Information	
Data Set	WORK.BAZA1
Response Variable	Molibden
Response Distribution	Gamma
Link Function	Log
Variance Function	Default
Variance Matrix	Diagonal
Estimation Technique	Maximum Likelihood
Degrees of Freedom Method	Residual



Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

- **Co zrobić gdy przy zastosowaniu znormalizowanych metod opróbowania wód podziemnych uzyskujemy różne wyniki ?????**
- Określić różnice pomiędzy stężeniem analizowanego parametru a metodą pobrania (w postaci stosunku czyli w procentach) w porówniu ze wzorcem czyli metodą (tu RP)

Mean structure analysis - Molibden

GLM model calculations the Relative Risk of methods				
Metoda pobrania	Relative Risk from reference	95% Lower CI	95% Upper CI	Significance level
LF	1.1355	0.9869	1.3064	0.0755
NP	1.1773	1.0182	1.3613	0.0278
PP	1.0247	0.8876	1.1829	0.7380
RP *)	1.0000	1.0000	1.0000	.
S	1.0025	0.8767	1.1463	0.9704

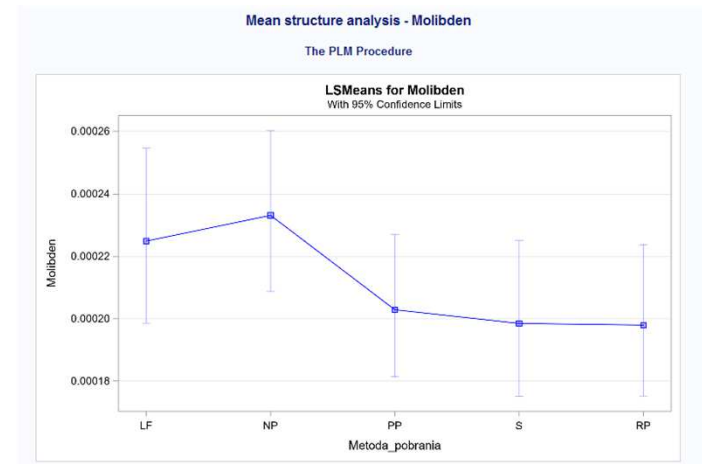
*) "Metoda_Pobrania" reference level

Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

- **Co zrobić gdy przy zastosowaniu znormalizowanych metod opróbowania wód podziemnych uzyskujemy różne wyniki ?????**
- Analiza wartości średnich i różnice pomiędzy stężeniem analizowanego parametru względem metody pobrania

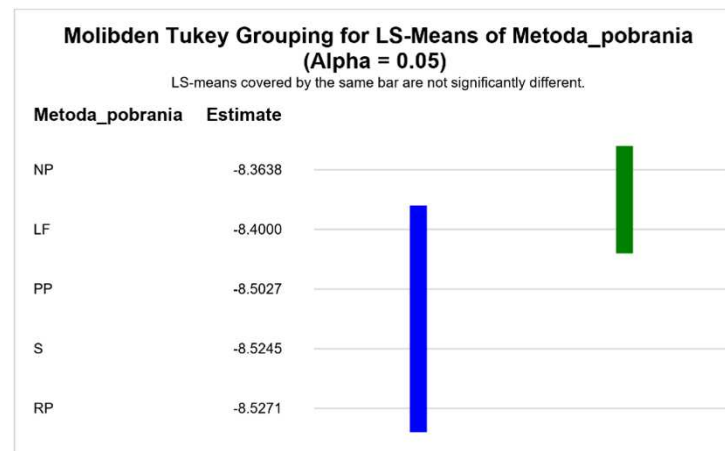
Mean structure analysis - Molibden

Means analysis [accuracy of measurement - % of mean]		Calculations after removal of the disorder caused by Nr_MONBADA typ_wody Temperatura_TEREN Przewodnosc_elektr_20		GLM model			
Metoda pobrania	Label in Tukey graph	Mean	Std. error of mean	LSM (mean from model)	Std. error	95% Lower CI	95% Upper CI
LF	-8.4000	0.0010	0.0000	0.0002	0.0000	0.0002	0.0003
NP	-8.3638	0.0010	0.0001	0.0002	0.0000	0.0002	0.0003
PP	-8.5027	0.0010	0.0001	0.0002	0.0000	0.0002	0.0002
RP	-8.5271	0.0008	0.0000	0.0002	0.0000	0.0002	0.0002
S	-8.5245	0.0007	0.0001	0.0002	0.0000	0.0002	0.0002



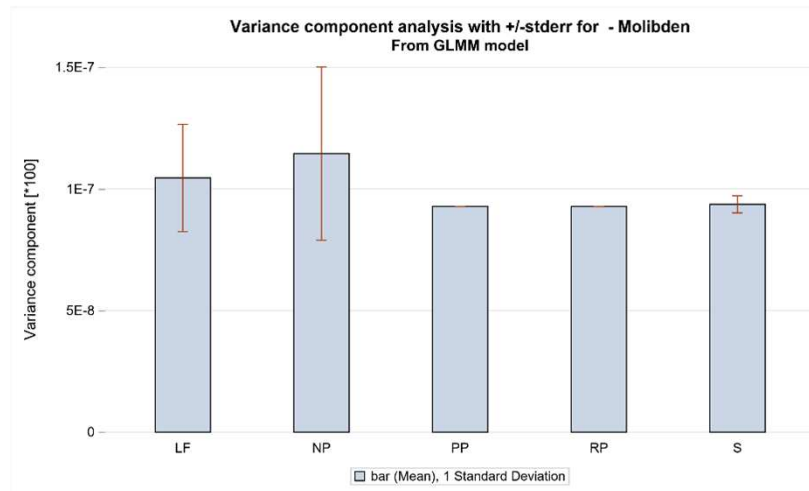
Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

- **Co zrobić gdy przy zastosowaniu znormalizowanych metod opróbowania wód podziemnych uzyskujemy różne wyniki ?????**
- Statystyczny test parami pomiędzy różnymi metodami pobrania tzw. **Test HSD Tukeya**



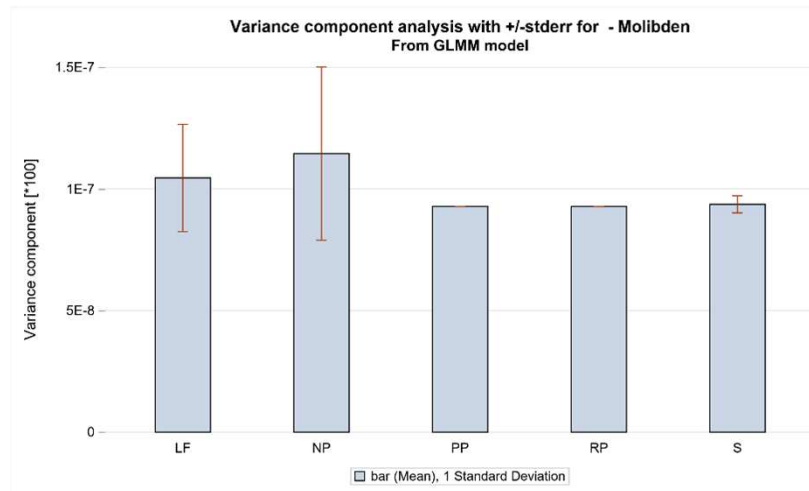
Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

- **Co zrobić gdy przy zastosowaniu znormalizowanych metod opróbowania wód podziemnych uzyskujemy różne wyniki ?????**
- Analiza wariancji – stabilność poszczególnych metod



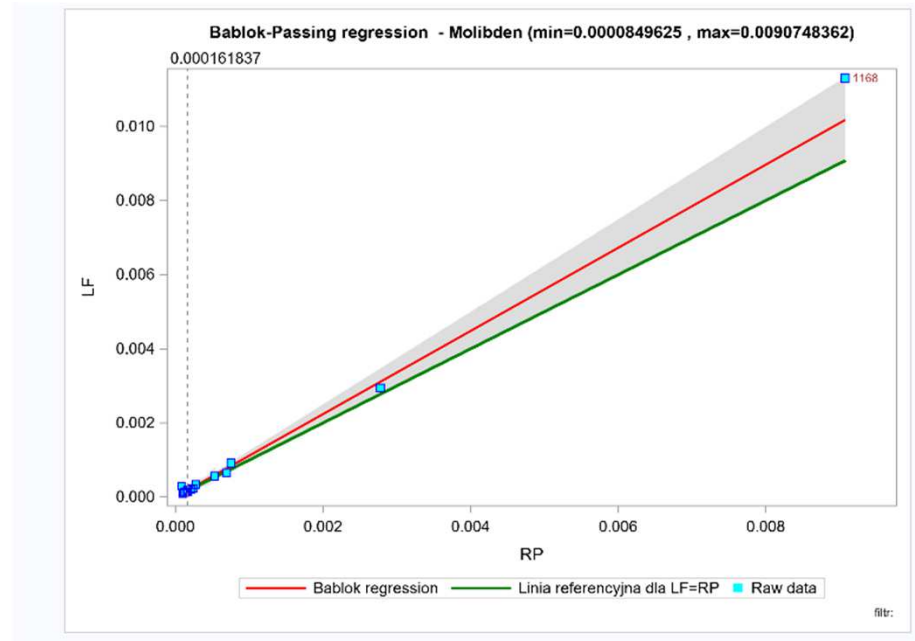
Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

- **Co zrobić gdy przy zastosowaniu znormalizowanych metod opróbowania wód podziemnych uzyskujemy różne wyniki ?????**
- Analiza wariancji – stabilność poszczególnych metod



Weryfikacja i ocena metody pobierania próbek wód podziemnych – kontrola jakości

- **Co zrobić gdy przy zastosowaniu znormalizowanych metod opróbowania wód podziemnych uzyskujemy różne wyniki ?????**
- Zastosowanie modelu regresji (tzw. Bablok-Passing model) nie zakłada żadnych rozkładów dla zmiennych



DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ

Zapraszam do dyskusji

michal.wyszomierski@pgi.gov.pl

