



# „PROCEDURY OCENY, WERYFIKACJI I ANALIZY STOSOWANYCH METOD PROSPEKCJI HYDROGEOCHEMICZNEJ NA POTRZEBY OCENY JAKOŚCI WÓD PODZIEMNYCH”

Warszawa, 15.12.2022

M. Wyszomierski

# PLAN PREZENTACJI

- CEL BADAŃ
- WERYFIKACJA METOD REKOMENDOWANYCH PRZEZ NORMĘ PN ISO 5667-11:2017-10E (Metodyka)
- ZAPEWNIENIE WARUNKÓW UMOLIWIAJĄCYCH REPREZENTAYWNOŚĆ TESTU (Charakterystyka i dobór punktów badawczych)
- WERYFIKACJA I OCENA METODY OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH – (Ocena jakości pobierania próbek)
- PODSUMOWANIE I WNIOSKI



## CEL BADAŃ

- Analiza, ocena i weryfikacja najczęściej stosowanych metod opróbowania wód podziemnych (wskazanie najbardziej stabilnej metody opróbowania dla konkretnych analizowanych parametrów fiz-chem)
- Harmonizacja wyników opróbowania uwzględniająca metodę pobrania próbki
- Obliczenie ilościowych współczynników przeliczeniowych (poprawek statystycznych) dla badanych parametrów jakościowych
- Analiza ekonomiczna i czasowa stosowanych metod opróbowania wód podziemnych



# WERYFIKACJA METOD REKOMENDOWANYCH PRZEZ NORMĘ PN ISO 5667-11:2017-10E

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



# WERYFIKACJA METOD REKOMENDOWANYCH PRZEZ NORMĘ PN ISO 5667-11:2017-10E

Metody pobierania próbek rekomendowane przez PN ISO 5667-11:2017-10E pkt 6.4

www.pgi.gov.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)	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

68%

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

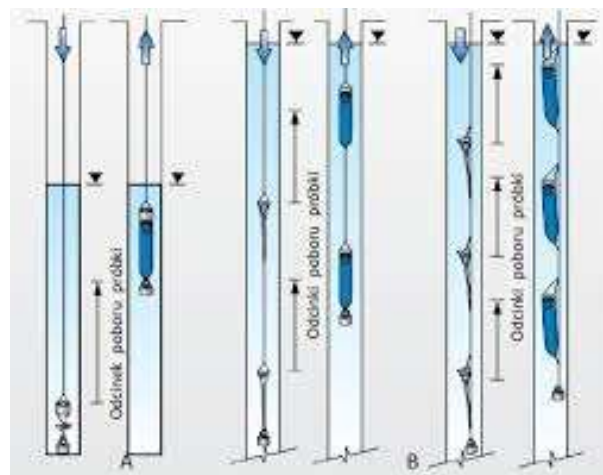


Państwowy Instytut Geologiczny  
Państwowy Instytut Badawczy

# METODYKA

## „No purge” (NP.) – sterylny próbnik pasywny (dyskretny) typu Hydrasleeve (PE) :

www.pgi.gov.pl



### Założenia metody:

- Pobór próbki bez prowadzenia pompowań oczyszczających
- Pobór próbek ze strefy czynnej filtra
- Wymagane opuszczenie próbnika do strefy zafiltrowania lub osiągnięcie założonego interwału
- Brak ograniczeń głębokości, ograniczona objętość próbki
- Otwory sprawne hydraulicznie

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.

Źródło: Aquaterra.pl



Państwowy Instytut Geologiczny  
Państwowy Instytut Badawczy

# METODYKA

## „LOW FLOW” (Q<0,5l/min) (LF) – elektryczna pompa perystaltyczna z regulacją wydajności (zastosowanie przewodów tłocznych PE):

www.pgi.gov.pl



### Założenia metody:

- Pobór próbek ze strefy czynnej filtra
- Wymagane opuszczenie części czynnej przewodu tłoczego do strefy zafiltrowania lub osiągnięcie założonego interwału
- Zwiercadło statyczne >6-7m p.p.t.
- Otwory sprawne hydraulicznie

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 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.													

Źródło: Aquaterra.pl



Państwowy Instytut Geologiczny  
Państwowy Instytut Badawczy

# METODYKA

## Pompowania wolumetryczne (oczyszczające) - pompa wirnikowa (RP) :

www.pgi.gov.pl



### Założenia metody:

- Wypompowanie minimum 3 objętości słupa wody w otworze
- Wymiana wody w otworze „od góry” – pompa 1-1,5m poniżej zwierciadła dynamicznego
- Zazwyczaj otwory sprawne hydraulicznie
- Ocena stabilności chemicznej na podstawie monitoringu PEW i T

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.													



Państwowy Instytut Geologiczny  
Państwowy Instytut Badawczy

# METODYKA

## Pompowania wolumetryczne (oczyszczające) - pompa ssąca (S) :

www.pgi.gov.pl



### Założenia metody:

- Wypompowanie minimum 3 objętości słupa wody w otworze
  - Wymiana wody w otworze „od góry” – pompa 1-1,5m poniżej zwierciadła dynamicznego
  - Zazwyczaj otwory sprawne hydraulicznie
  - Ocena stabilności chemicznej na podstawie monitoringu PEW i T
- zwierciadło statycznie >6-7m p.p.t.

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

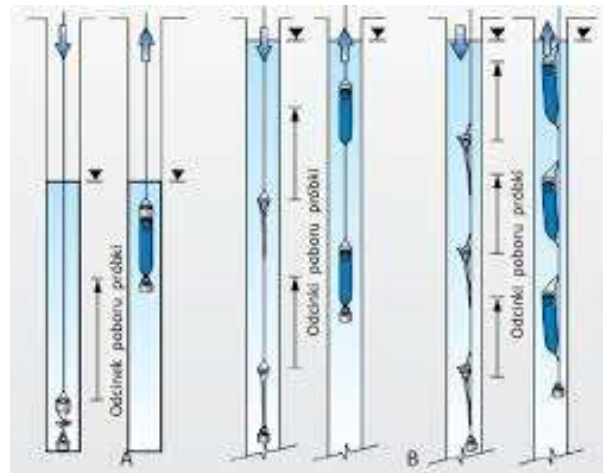


Państwowy Instytut Geologiczny  
Państwowy Instytut Badawczy

# METODYKA

## „Past purging” (PP.) – sterylny próbnik pasywny (dyskretny) typu Hydrasleeve (PE) :

www.pgi.gov.pl



### Założenia metody:

- Pobór próbki po przeprowadzeniu pompowań oczyszczających
- Pobór próbek ze strefy czynnej filtra
- Wymagane opuszczenie próbnika do strefy zafiltrowania lub osiągnięcie założonego interwału
- Brak ograniczeń głębokości, ograniczona objętość próbki
- Otwory sprawne hydraulicznie

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.

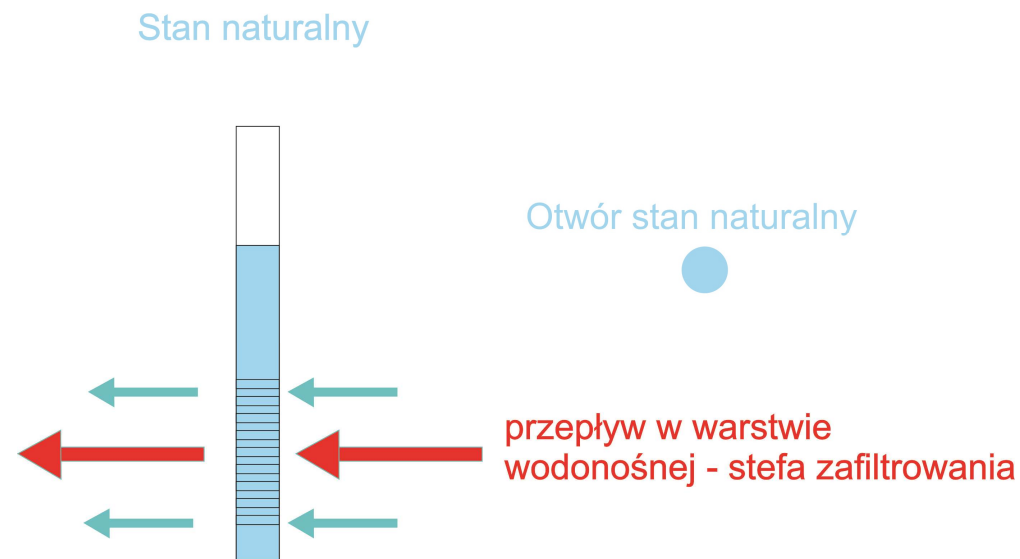
Źródło: Aquaterra.pl



Państwowy Instytut Geologiczny  
Państwowy Instytut Badawczy

# METODYKA

## Pobieranie próbek wód podziemnych – skąd pochodzi próbka wody podziemnej?

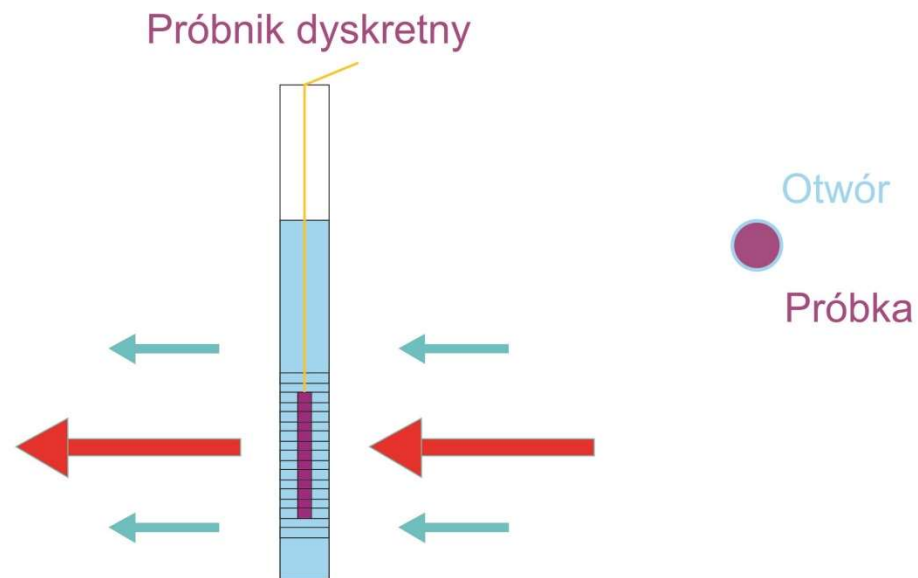


Źródło: geinsight.com



# METODYKA

## Skąd pochodzi próbka wody podziemnej? – próbnik pasywny (dyskretny) (NP. + PP.)

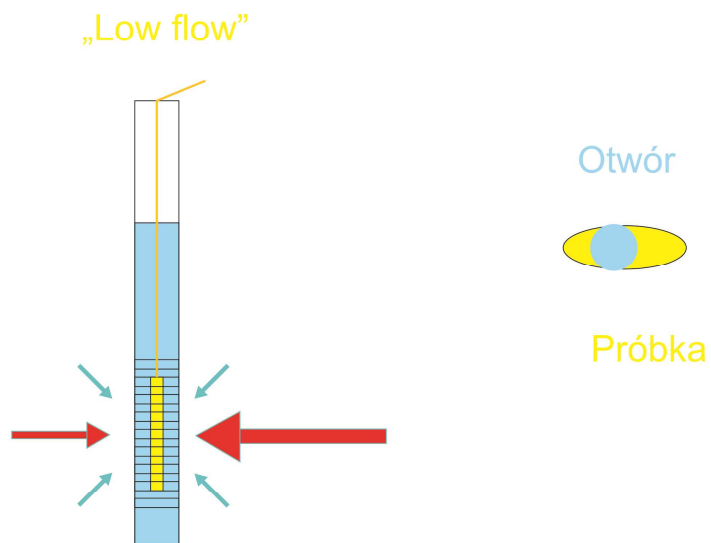


Źródło:geinsight.com



# METODYKA

## Skąd pochodzi próbka wody podziemnej? - „LOW FLOW” ( $Q < 0,5 \text{ l/min}$ ) (LF) – elektryczna pompa perystaltyczna (LF)

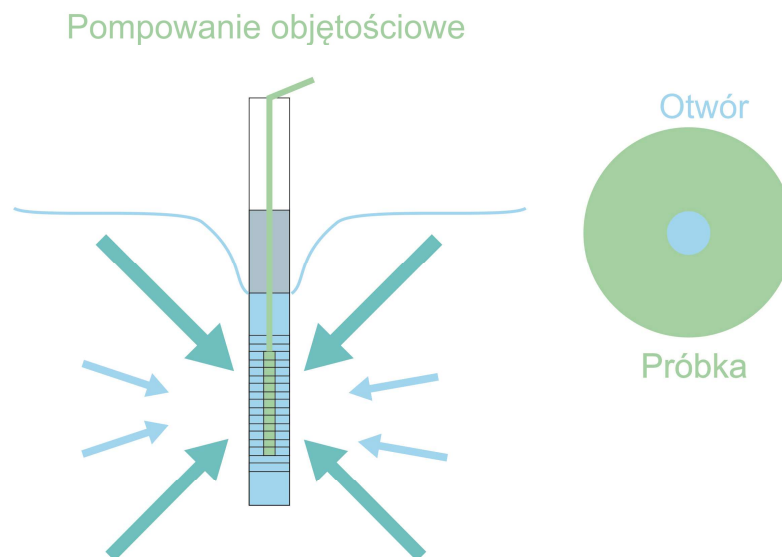


Źródło: geinsight.com



# METODYKA

## Skąd pochodzi próbka wody podziemnej? – pompowania wolumetryczne (oczyszczające) (RP. + S)



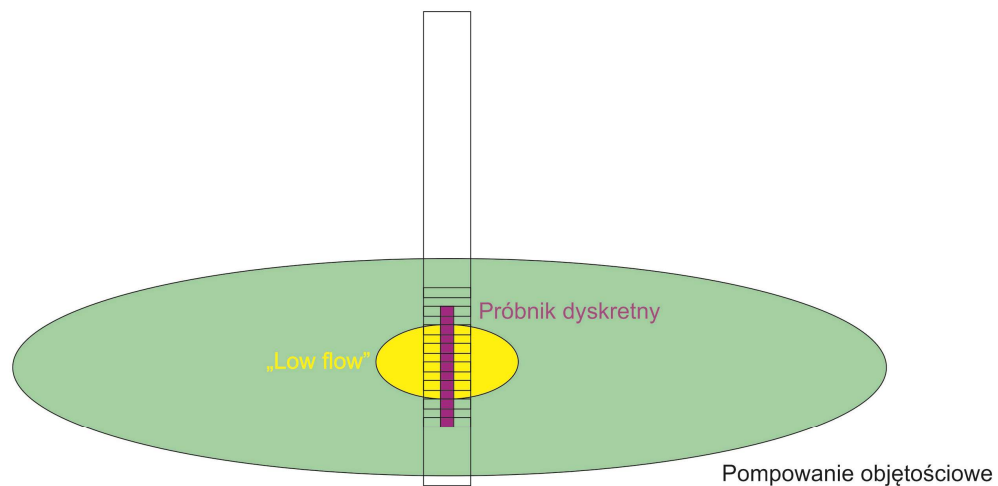
Źródło: geinsight.com



# METODYKA

## Skąd pochodzi próbka wody podziemnej?

Różne rodzaje opróbowania, zasięg oddziaływania na warstwę wodonośną



Źródło:geosight.com



# WERYFIKACJA METOD REKOMENDOWANYCH PRZEZ NORMĘ PN ISO 5667-11:2017-10E

www.pgi.gov.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)	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.

Co zrobić gdy przy zastosowaniu znormalizowanych metod opróbowania wód podziemnych uzyskujemy różne wyniki ?????

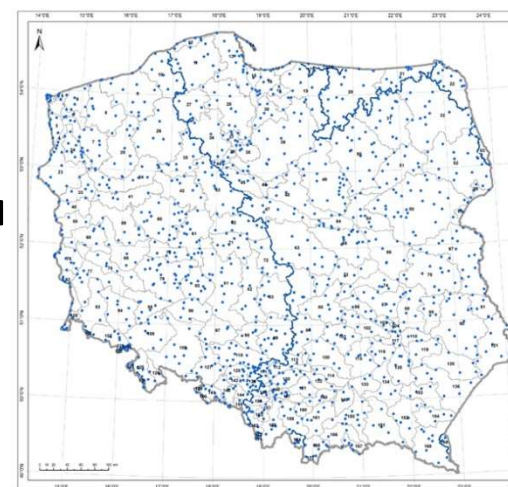


Państwowy Instytut Geologiczny  
Państwowy Instytut Badawczy

# ZAPEWNIENIE WARUNKÓW UMOLIWIAJĄCYCH REPREZENTAYWNOŚĆ TESTU

## Prace doświadczalne zaplanowano i prowadzono w 4 etapach

- **Etap I** – 2019/2020r – analiza parametrów technicznych i konstrukcyjnych punktów monitoringu analiza wyników monitoringu Diagnostycznego 2019 celem wyznaczenia obszarów testowych;
- **Etap II** – 2020/2021r – prace terenowe, analizy chemiczne;
- **Etap III** – 2021/2022r – analiza statystyczna;
- **Etap IV** – 2022r – rec. Interpretacja uzyskanych wyników, wnioski

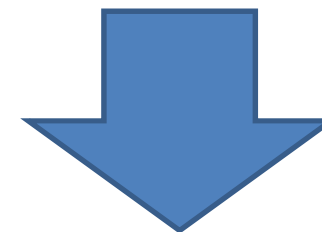


# ZAPEWNIENIE WARUNKÓW UMOLIWIAJĄCYCH REPREZENTYWNOSĆ TESTU

## Kryteria doboru punktów badawczych (charakterystyka):

- Otwory umożliwiają jednoczesowy pobór próbek wód podziemnych 5-cioma metodami
- Otwory w pełni udokumentowane
- Otwory sprawne hydraulicznie (sprawność bardzo dobra i znakomita)
- Dobry stan techniczny niewpływający na jakość wód
- Zwierciadło statyczne > 6-7m p.p.t.
- Ujęty PPW (pierwszy poziom wodonośny)
- Litologia (ośrodek porowy/porowo-szczelinowy)
- Lokalizacja w jednym dorzeczu (dorzecze Wisły)

**Przeanalizowano  
1149 otworów**



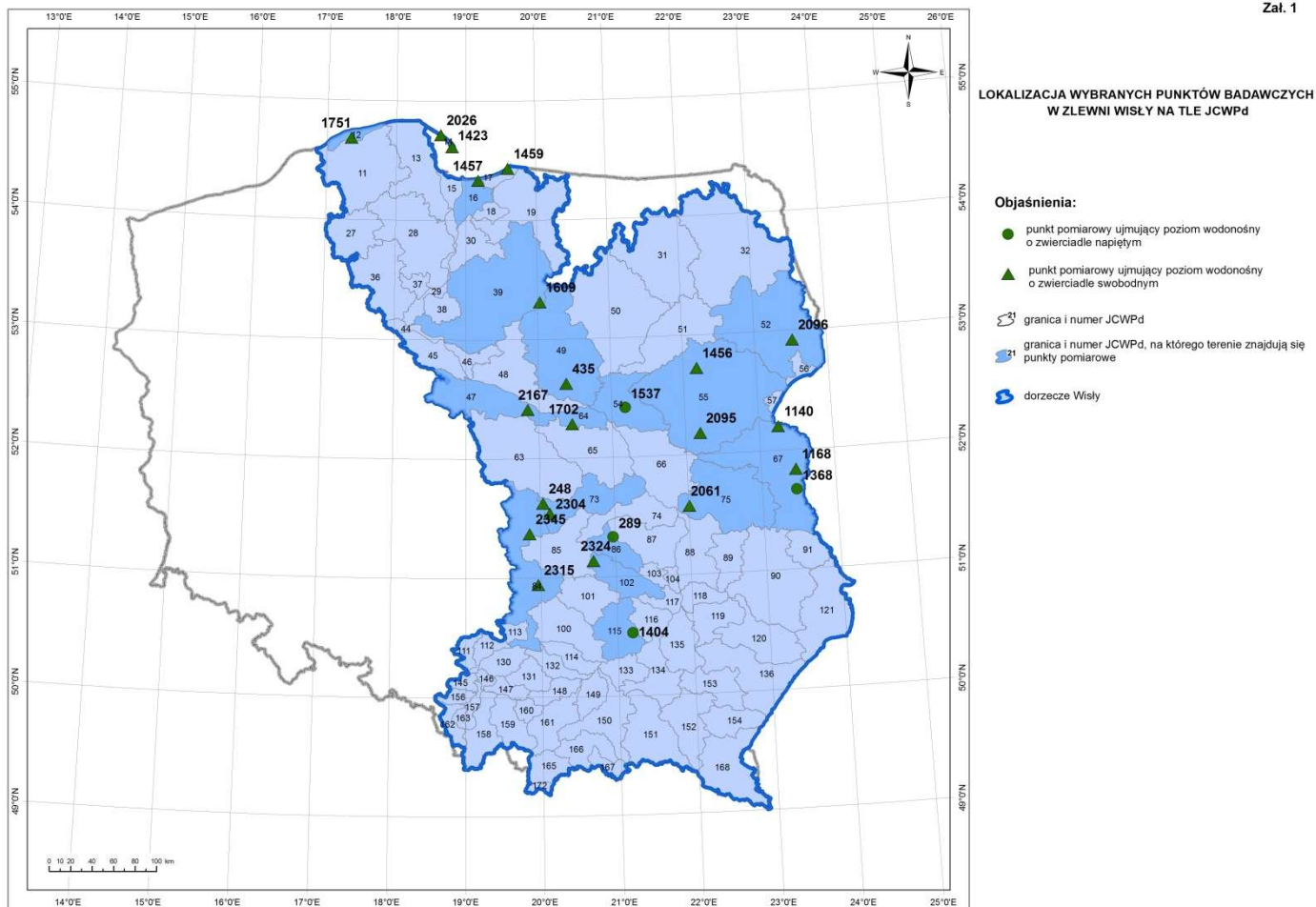
**Wytypowano  
24 otwory**



# CHARAKTERYSTYKA I DOBÓR PUNKTÓW BADAWCZYCH

www.pgi.gov.pl

Zał. 1

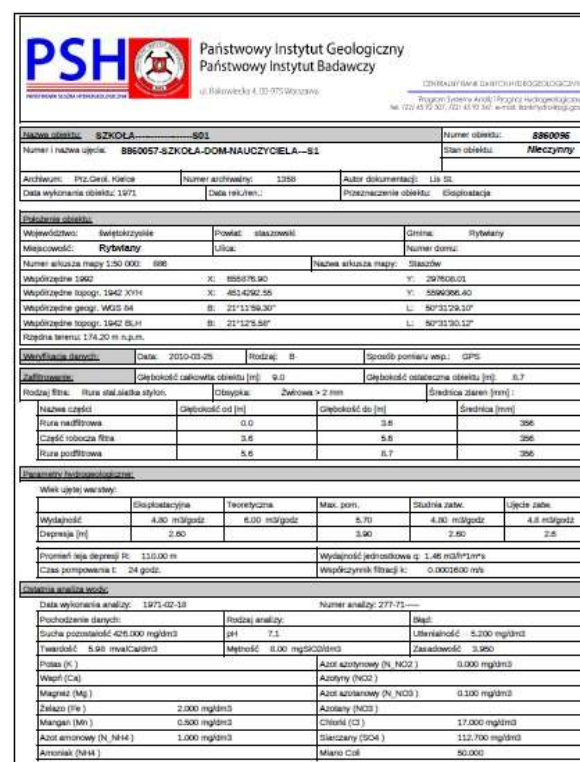
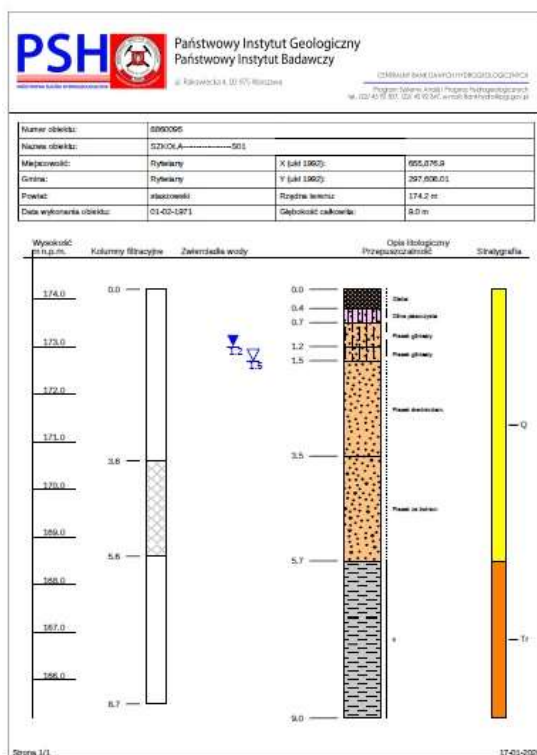


Państwowy Instytut Geologiczny  
Państwowy Instytut Badawczy

# CHARAKTERYSTYKA I DOBÓR PUNKTÓW BADAWCZYCH

www.pgi.gov.pl

## Otworki w pełni udokumentowane:



Państwowy Instytut Geologiczny  
Państwowy Instytut Badawczy



# WERYFIKACJA I OCENA METODY OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

## Ocena jakości opróbowań:

- Aby dokonać właściwej oceny jakości pobierania próbek niezbędne jest zapewnienie odpowiedniej puli statystycznej obejmującej pobranie i analizę dodatkowych próbek kontrolnych
  - 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)
    - $\geq 21$  próbek (zbiór duży – wiarygodny)
- próbki kontrolne powinny stanowić  $\geq 10\%$  populacji danego opróbowania



# WERYFIKACJA I OCENA METODY OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

## Ocena jakości pobierania próbek:

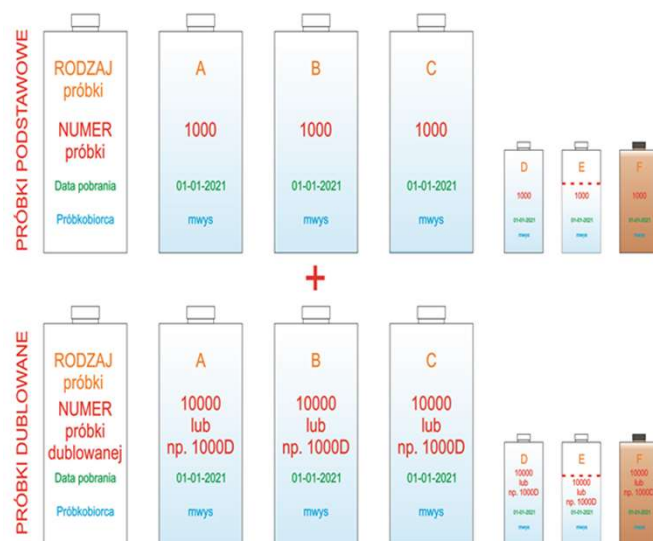
- spośród wszystkich punktów prowadzonego monitoringu, oprócz próbek podstawowych, zaleca się pobieranie dodatkowych próbek kontrolnych oraz wykonywanie podwójnych oznaczeń parametrów terenowych
- Zaleca się pobieranie następujących próbek kontrolnych:
  - próbki dublowane
  - próbki zerowe „blank” terenowe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



# WERYFIKACJA I OCENA METODY OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

## Ocena jakości pobierania próbek:

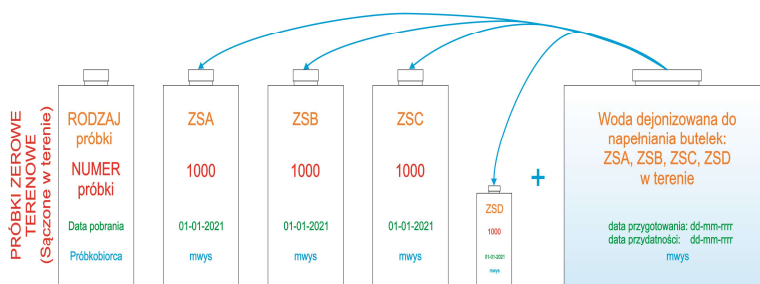
- wykonanie oznaczeń i pomiarów dublowanych (kontrolnych) – służy do oceny precyzji oznaczeń pomiarów terenowych
- pobieranie próbek dublowanych z punktu pobrania próbek (dla losowo wybranych punktów) – służy do oceny precyzji próbkowania



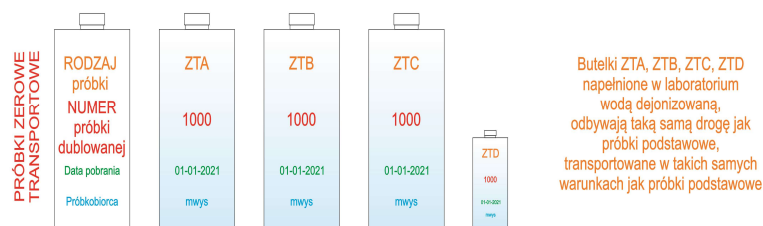
# WERYFIKACJA I OCENA METODY OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

## Ocena jakości pobierania próbek:

- 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 (LQ) oraz oceny wpływu warunków zewnętrznych na jakość próbki



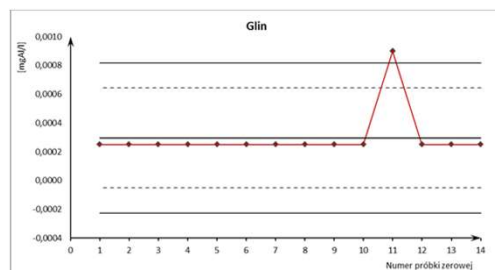
Do obliczeń, dla wartości oznaczeń poniżej granicy oznaczalności (<LOQ), zastępuje się wartościami równymi połowie granicy oznaczalności (<LOQ =  $\frac{1}{2}LOQ$ ).



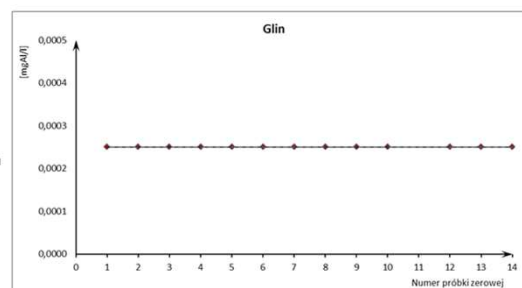
# WERYFIKACJA I OCENA METODY OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

## Ocena jakości pobierania próbek:

- analiza próbek zerowych przeprowadzona na podstawie:
  - analizy granicy oznaczalności LOQ (LOQ jest to najmniejsze stężenie analitu w próbce, które może być dokładnie oznaczone)
  - Określenia praktycznej granicy oznaczalności LQ (LQ powinna być jak najbliższa granicy oznaczalności LOQ)



Karta kontrolna pojedynczych pomiarów oznaczeń glinu w próbkach zerowych terenowych

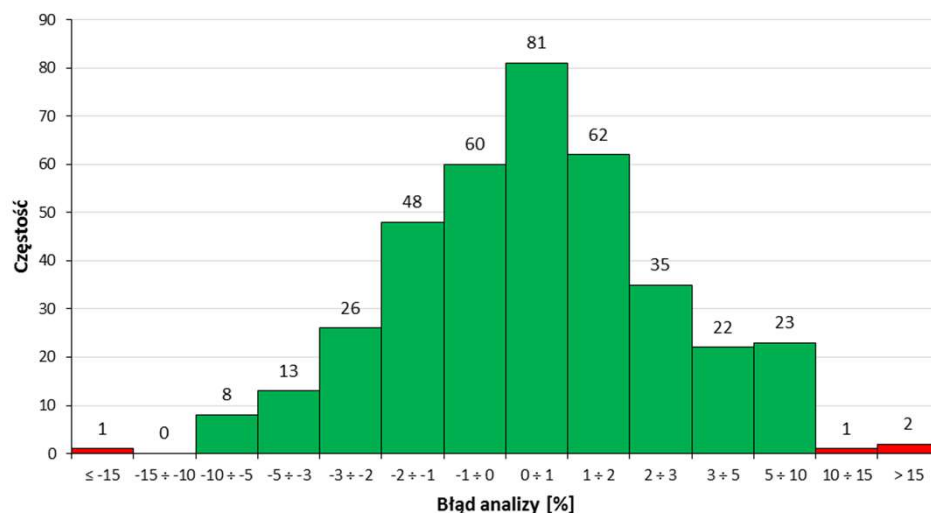


Karta kontrolna pojedynczych pomiarów oznaczeń glinu w próbkach zerowych terenowych po wyłączeniu sygnałów punktowych

# WERYFIKACJA I OCENA METODY OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

## Ocena jakości pobierania próbek:

### Określenie błędu analizy w oparciu o bilans jonowy



- w bilansie jonowym wody zaleca się wykorzystywać składniki główne i drugorzędne:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  (Witczak, Adamczyk, 1995).
- wartości oznaczeń poniżej granicy oznaczalności zastępuje się wartością równą zero ( $\text{LOQ} = 0$ )

Błąd analizy do 5% osiągnięto dla **98%** wszystkich próbek, a do 10% dla **99%** wszystkich próbek – analizy wykonano uwzględniając metodę opróbowania (dla każdej metody oddzielnie)

# WERYFIKACJA I OCENA METODY OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

- **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 OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

www.pgi.gov.pl

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

**TEZA STATYSTYCZNA:  
METODY OPRÓBOWANIA NIE RÓŻNIĄ SIĘ MIĘDZY SOBĄ**

	Mean	Stdev	5th Pctl	95th Pctl	Minimum	Maximum	Coeff of Variation		
	0.0002	0.0023	0.0001	0.0068	0.0001	0.0106	240.9716		
	0.0010	0.0002	0.0024	0.0001	0.0029	0.0001	0.0118	249.4728	
	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 OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

- **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				

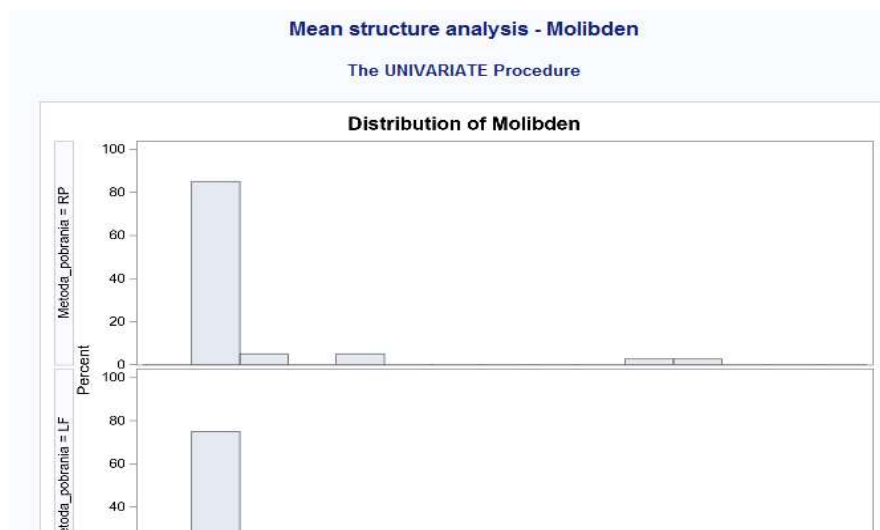
Poziom istotności  
tezy – na ile teza  
jest spełniona  
**1=100%**

Stopień ryzyka



# WERYFIKACJA I OCENA METODY OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

- **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 OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

- **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

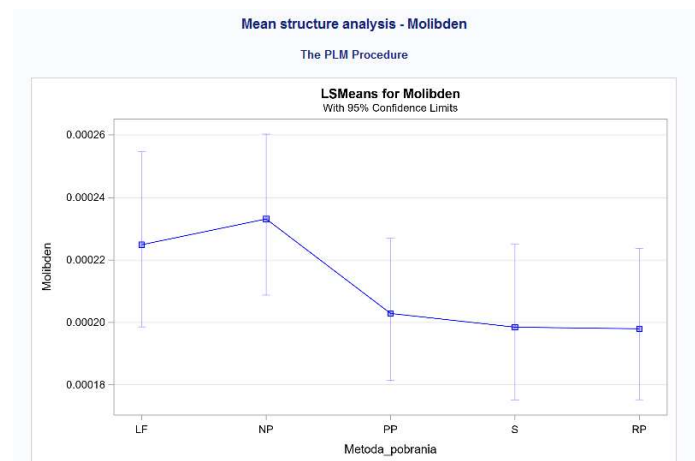


# WERYFIKACJA I OCENA METODY OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

- **Co zrobić gdy przy zastosowaniu znormalizowanych metod opróbowania wód podziemnych uzyskujemy różne wyniki ?????**
- Analiza wartości średnich, odchylenia standardowego oraz określenie różnic pomiędzy stężeniem analizowanego parametru względem metody pobrania

Mean structure analysis - Molibden

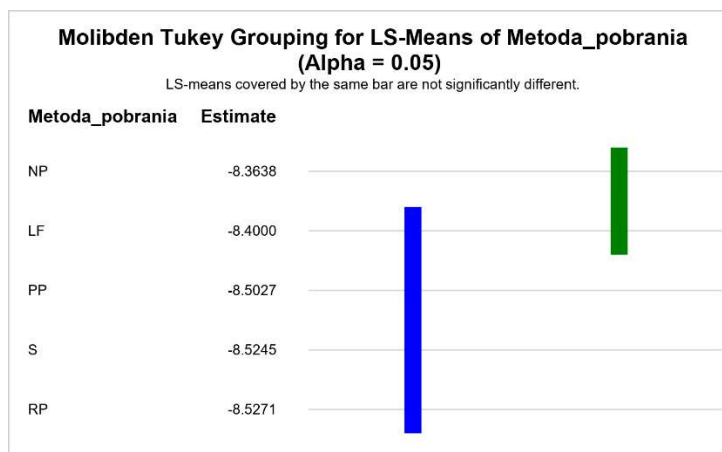
Means analysis [accuracy of measurement - % of mean]		Calculations after removal of the disorder caused by Nr_MONBADA typ_wody Temperatura_TEREN Przewodnosc_elektr_20		GLM model			
Metoda pobrania	Label in Tukey graph	Mean	Std. error of mean	LSM (mean from model)	Std. error	95% Lower CI	95% Upper CI
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 OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

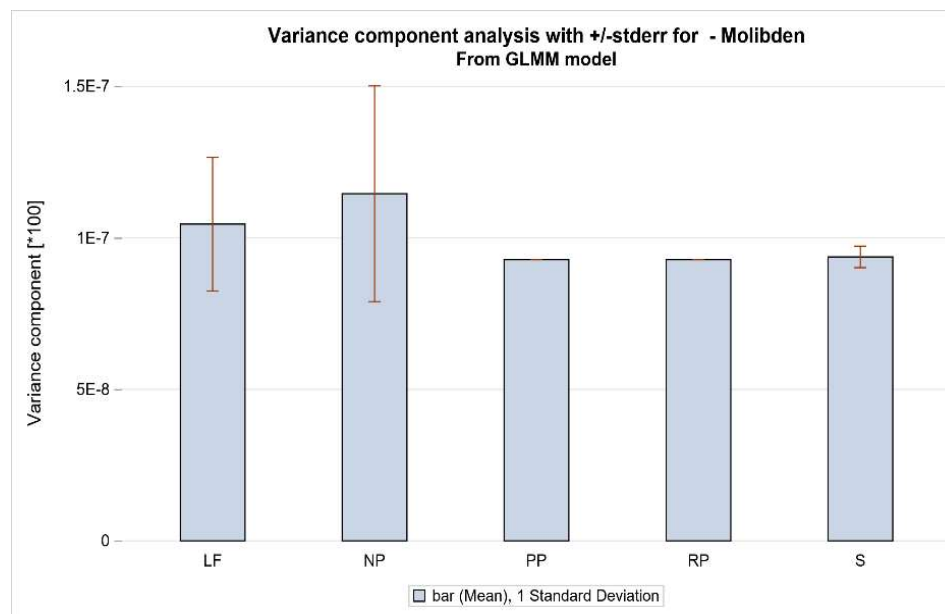
- **Co zrobić gdy przy zastosowaniu znormalizowanych metod opróbowania wód podziemnych uzyskujemy różne wyniki ?????**
- **Statystyczny test parami pomiędzy różnymi metodami pobrania tzw. **Test HSD Tukeya - testy parami pomiędzy różnymi metodami pobrania****

(Tukey's HSD test, Tukey's honest significant difference test [2])



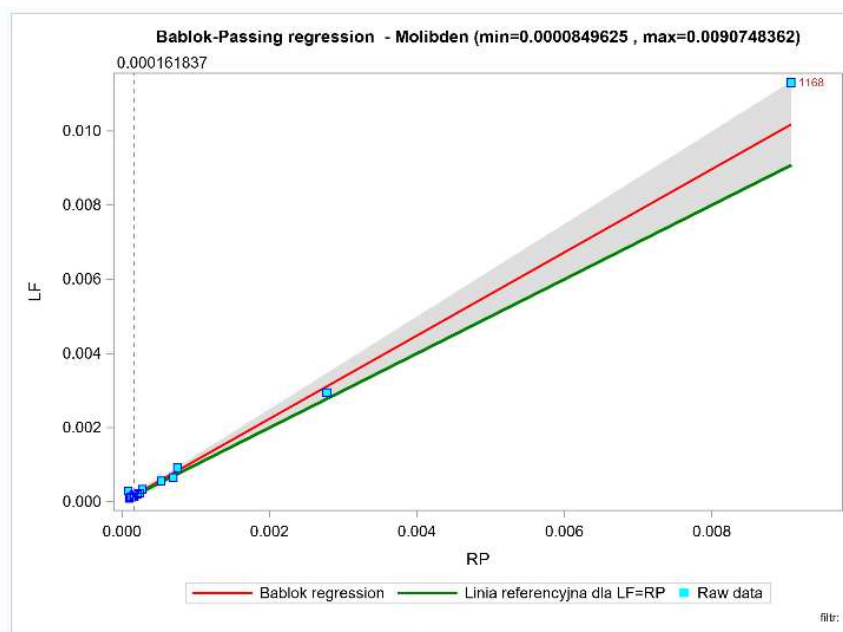
# WERYFIKACJA I OCENA METODY OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

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



# WERYFIKACJA I OCENA METODY OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

- **Co zrobić gdy przy zastosowaniu znormalizowanych metod opróbowania wód podziemnych uzyskujemy różne wyniki ?????**
- Zastosowanie nieparametrycznego modelu regresji (tzw. Bablok-Passing model [3]). Model ten nie zakłada żadnych rozkładów dla zmiennych.



# WERYFIKACJA I OCENA METODY OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

- **Co zrobić gdy przy zastosowaniu znormalizowanych metod opróbowania wód podziemnych uzyskujemy różne wyniki ?????**
- Stosując model regresji (tzw. Bablok-Passing model ) uzyskujemy współczynnik przeliczeniowy umożliwiający przeliczenie wyników – uzyskanie poprawki ilościowej pomiędzy metodami.

$$Y_{LF} = \beta_0 + \beta_1 Y_{RP}$$

$\beta_0$  „intercept”

$\beta_1$  „slope”



# WERYFIKACJA I OCENA METODY OPRÓBOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

- Co zrobić gdy przy zastosowaniu znormalizowanych metod opróbowania wód podziemnych uzyskujemy różne wyniki ?????
- Stosując model regresji (tzw. Bablok-Passing model ) uzyskujemy współczynnik przeliczeniowy umożliwiający przeliczenie wyników – uzyskanie poprawki ilościowej pomiędzy metodami

Comparison of slopes for two intervals GLMM model (min=0.0000849625 , max=0.0090748362)

Interval for RP	Slop estimate	Standard Error	Lower	Upper
min<=RP<= 0.000161837	-0.08392	0.8308	-2.0485	1.8807
0.000161837<RP=<max	1.2432	0.01988	1.1974	1.2891

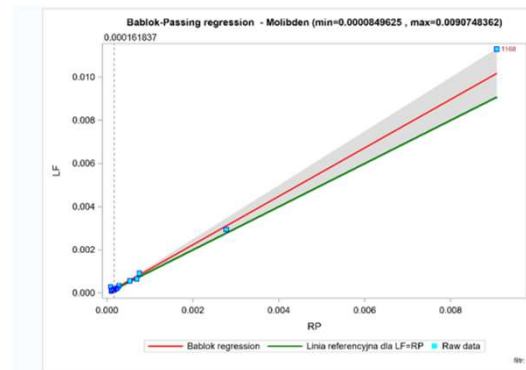


$$LF = -0.0000139 + 1.12146 \cdot RF$$

Bablok-Passing regression - Molibden (min=0.0000849625 , max=0.0090748362)

The MEANS Procedure

Variable	N	Mean	Median	Std Dev	5th Pctl	95th Pctl
Intercept	200	-0.000013924	-0.000010080	0.000011719	-0.000033617	-1.379932E-7
Slope	200	1.1214676	1.0889731	0.0873236	1.0059628	1.2479225



# PODSUMOWANIE I WNIOSKI Z PRZEPROWADZONYCH BADAŃ

- **Analiza statystyczna przeprowadzona na 240 kompletach próbek kontrolnych (analiza obejmowała 18042 rekordów)**
- **W zależności od zastosowanej metody wyniki charakteryzują się dużą zmiennością mogącą (przy wartościach granicznych dla klas) wpływać na klasyfikację jakości wód w danej JCWPd**
- **Przed przystąpieniem do opróbowania niezbędne jest określenie dokładnego celu monitoringu i zidentyfikowanie istniejącej presji**



# PODSUMOWANIE I WNIOSKI Z PRZEPROWADZONYCH BADAŃ

- **Ocena analizy stosowanych metod oceniana na podstawie:**
  - Odchylenia standardowego i Współczynnika wariacji dla danej metody – im niższe wartości parametrów tym metoda opróbowania bardziej jednorodna (stabilna)
  - Selektywnej analizy wieloparametrycznej analizowanych składników na podstawie wartości minimalnych i maksymalnych – metoda opróbowania ma wpływ na ww. wartości – możliwe sterowanie wynikami analiz
- **Zaobserwowana zmienność parametrów terenowych :**
  - RP – wzrost temperatury badanej próbki względem stanu naturalnego w przedziale 0,3-1,5 st. C – jednoczesny wzrost PEW
  - PR i S – obniżone zawartość O<sub>2</sub> – odgazowanie próbek związane z mechaniczną obróbką próbki i dużym przepływem (istotny efekt kawitacji)
  - NP., LF, PP – metody podatne na zmienność warunków atmosferycznych w szczególności temperatura otoczenia

# PODSUMOWANIE I WNIOSKI Z PRZEPROWADZONYCH BADAŃ

- **Reżim pompowania (w szczególności wydajność) mają wpływ na wyniki:**
  - Wyodrębniono 2 statystycznie istotne grupy metod opróbowania – I grupa NP., LF, PP, II grupa – RP i S
  - Wyniki dla NP. i PP pod względem statystycznym są nierozróżnialne – dla otworów sprawnych hydraulicznie istnieje możliwość poboru reprezentatywnej próbki ze strefy zafiltrowania bez konieczności prowadzenia pompowań oczyszczających
- **„Obróbka mechaniczna” próbek wód podziemnych poprzez zmiany ciśnienia i efekt kawitacji oraz zmiany temperatury ma istotny wpływ na uzyskiwane wyniki analiz**
- **Propozycje warte rozważenia:**
  - Rozpowszechnienie wykorzystania próbników pasywnych
  - Analiza ekonomiczna i czasowa metod opróbowania potwierdza zasadność stosowania droższych jednostkowo jednorazowych próbników przy oszczędności czasu do 50%
  - Rozszerzenie normy PN ISO 5667-11:2017-10E o załącznik dot. wpływu metody pozyskania próbki na dalsze wyniki analiz



DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ

