

## OCENA WPŁYWU ZMIANY PRÓBOWIORCY NA NIEPEWNOŚĆ ZWIĄZANĄ Z OPRÓBOWANIEM W MONITORINGU WÓD PODZIEMNYCH

### ESTIMATION OF SAMPLER INFLUENCE ON UNCERTAINTY ASSOCIATED WITH SAMPLING IN GROUNDWATER MONITORING

EWA KMIECIK<sup>1</sup>, KATARZYNA PODGÓRNI<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Dyrektywy Unii Europejskiej RDW (2000) oraz DWP (2006) nakładają na państwa członkowskie konieczność oszacowania niepewności (poziomu ufności) i dokładności, również związanych z procesem opróbowania, otrzymanych w ramach monitoringu wyników. W niniejszej pracy dokonano oceny wpływu zmiany próbowiorcy na niepewność związaną z opróbowaniem. W tym celu wykonano dwie serie opróbowania wód podziemnych ze źródła Królewskiego w Krakowie. Dwóch próbowiorców (J i K) pobierało w taki sam sposób próbki kontrolne (normalne i dublowane), które następnie były analizowane w tym samym laboratorium za pomocą takiej samej metody (PN-EN ISO 17294-2:2006, PN-EN ISO 17294-1:2007). Laboratorium ma wdrożony system jakości zgodny z normą PN-EN ISO/IEC 17025:2005. Oszacowanie niepewności całkowitej i jej składowych przeprowadzono oddzielnie dla każdego próbowiorcy. Szczegółowej analizie poddano wyniki oznaczeń żelaza (granica oznaczalności żelaza metodą ICP-MS wynosi 0.01 mg/l). W celu identyfikacji obserwacji odstających wykorzystano wykres rozrzutu oraz karty: rozstępu i różnic (NORDTEST, 2006). Do obliczenia wariancji całkowitej, udziałów wariancji geochemicznej, opróbowania i analitycznej oraz niepewności standardowej ( $u$ ), rozszerzonej ( $U$ ) i względnej ( $U'$ ) wykorzystano program ROBAN. W obu przypadkach (seria J i K) dominuje wariancja geochemiczna. Niepewność związana z opróbowaniem wynosi dla serii J 13% (przy średniej zawartości żelaza w analizowanych próbkach 775,69  $\mu\text{g/l}$ ), a niepewność całkowita 50,42%. ( $\pm 391,10 \mu\text{g/l}$ ). W przypadku serii K, niepewność związana z opróbowaniem ma mniejszą wartość – 4% (przy średniej zawartości żelaza 890,18  $\mu\text{g/l}$ ), podobnie jak niepewność całkowita – 30,32% ( $\pm 269,90 \mu\text{g/l}$ ). W obu przypadkach oszacowana dla stężeń żelaza ze źródła Królewskiego w Krakowie niepewność całkowita nie będzie wpływać na ocenę stanu chemicznego.

**Słowa kluczowe:** monitoring wód podziemnych, ocena stanu chemicznego, niepewność związana z opróbowaniem.

**Abstract.** According to European Union directives (RDW, 2000; DWP, 2006) the identification and determination of uncertainty – also this associated with sampling, preservation and transport of samples – is an important part of the overall groundwater monitoring effort. In this work, the influence of sampler on the uncertainty estimation is taken into account. Two independent people (sampler J and K) were taken normal and duplicate samples from Królewski spring using the same sampling protocols. The same analytical method was used – ICP-MS (PN-EN ISO 17294-2:2006, PN-EN ISO 17294-1:2007). All samples were analyzed in hydrogeochemical laboratory which has implemented extensive quality assurance and analytical quality control programs. Calculation of uncertainty and its components for this two operators has been shown in details for iron, Fe (limit of determination: 0.01 mg/l). To identify the outliers, scatter plot, chart of differences and range chart were used (according to NORDTEST, 2006). To calculate the total variance separated into three parts (geochemical, sampling and analytical variance), standard ( $u$ ), expanded ( $U$ ) and relative ( $U'$ ) uncertainty for each of these components, ROBAN software was used. In both sampling campaigns the geochemical variance is dominating in the monitored well. For J campaign, sampling uncertainty amounts 13% (with average iron concentration 775.69  $\mu\text{g/l}$ ) and total uncertainty is 50.42%. ( $\pm 391.10 \mu\text{g/l}$ ). For K campaign, sampling uncertainty is smaller – 4% (with average iron concentration 890.18  $\mu\text{g/l}$ ) and total uncertainty too – 30.32% ( $\pm 269.90 \mu\text{g/l}$ ). In both cases, estimated total uncertainty has not influence on estimation of groundwater chemical status of Królewski spring.

**Key words:** groundwater monitoring, chemical status assessment, sampling uncertainty.

<sup>1</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: ewa.kmiecik@agh.edu.pl

## WSTĘP

Kontrola stanu chemicznego wód podziemnych prowadzona zgodnie z Ramową Dyrektywą Wodną (RDW, 2000) oraz dyrektywą dla wód podziemnych (DWP, 2006) wiąże się z koniecznością oszacowania niepewności wyników uzyskanych w trakcie badań monitoringowych.

Problem niepewności danych hydrogeochemicznych poruszony został m.in. w publikacjach Witczaka i innych (2006), Kmieciak (2008), Kmieciak i innych (2008) oraz Kmieciak, Drzymała (2008).

Celem niniejszej pracy jest ocena wpływu zmiany próbobiorcy na niepewność związaną z procesem poboru próbek

wód podziemnych. Badaniu poddano wody podziemne z utworów jurajskich ze źródła Królewskiego w Krakowie. Do oszacowania niepewności związanej z opróbowaniem wykorzystano wyniki oznaczeń żelaza w próbkach normalnych i dublowanych pobranych z tego źródła w latach 2008–2009. Wskaźnik ten występuje w źródle w podwyższonych stężeniach, pochodzenia geogenicznego. Oznaczenia wykonane były metodą ICP-MS (PN-EN ISO 17294-2:2006, PN-EN ISO 17294-1:2007) w Laboratorium Hydrogeochemicznym Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH.

## METODYKA BADAŃ

Badania wód podziemnych z utworów jurajskich ze źródła Królewskiego w Krakowie prowadzone są przez Laboratorium Hydrogeochemiczne Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie od roku 1998. Laboratorium ma wdrożony system jakości zgodny z normą PN-EN ISO/IEC 17025:2005, jest w trakcie procesu uzyskiwania akredytacji Polskiego Centrum Akredytacji.

Do połowy roku 2008 próbki ze źródła pobierane były w odstępach średnio dwutygodniowych, od czerwca 2008 pobierane są z częstotliwością raz na miesiąc. Pobór próbek odbywa się, za pomocą kurków czerpalnych, zgodnie z procedurą obowiązującą w monitoringu wód podziemnych (Witczak, Adamczyk, 1994, 1995) oraz podaną w normie PN-EN ISO 5667-11:2004. Ujęcie źródła Królewski jest regularnie eksploatowane przez mieszkańców, w związku z czym nie ma konieczności odpompowywania wody przed poborem. Zgodnie z procedurą woda spuszczana jest przez ok. 20 minut, po czym sprawdzana jest stabilność parametrów terenowych, tj. temperatury, pH i przewodności. Różnica między trzema kolejnymi pomiarami nie powinna być większa niż 0,2°C dla temperatury, 0,1 jednostki dla pH i 5%

dla przewodności. Po uzyskaniu stabilności próbki są filtrowane w terenie na filtrach membranowych mikroporowych o średnicy 0,45 µm i utrwalane za pomocą stężonego kwasu azotowego (V), a następnie dostarczane do laboratorium w polietylenowych pojemnikach przeznaczonych do jednorazowego użytku.

Oznaczenia składników chemicznych (23 parametrów) wykonywane były do 2007 roku metodą ICP-AES (PN-EN ISO 11885:2001), aktualnie wykonywane są techniką ICP-MS (PN-EN ISO 17294:2007) za pomocą spektrometru firmy Perkin Elmer SCIEX (USA) model Elan 6100 z plazmą argonową.

W celu oceny wpływu zmiany próbobiorcy na niepewność oznaczeń związaną z procesem opróbowania przeprowadzono dwie kontrolne serie opróbowania, w trakcie których oprócz próbek normalnych pobrane zostały próbki dublowane (tab. 1). Probki te były analizowane w laboratorium według tzw. rozszerzonego schematu analizy – każda z nich (próbka normalna i dublowana) poddana była w laboratorium dwukrotnej analizie. Szczegółowej ocenie poddano wyniki oznaczeń żelaza w tych próbkach.

**Tabela 1**

**Schemat poboru próbek do oceny wpływu zmiany próbobiorcy na niepewność związaną z opróbowaniem**

Sampling scheme used to the estimation of influence of operator changes on uncertainty associated with sampling

Seria	Próbobiorca	Liczba par próbek (normalna + dublowana)	Czas poboru próbek	Metoda oznaczania żelaza	Granica oznaczalności żelaza [µg/l]
J	student	8	11.06.2008–19.01.2009	ICP-MS	10
K	doktorant	8	6.05.2008–20.05.2008		

## WERYFIKACJA DANYCH

Do identyfikacji obserwacji odstających zastosowano testy graficzne opisane w przewodnikach NORDTEST (2006) oraz Eurachem (2007) – figura 1. W analizowanym przypadku wśród danych nie stwierdzono obserwacji odstających.

Do oceny niepewności związanej z opróbowaniem zastosowano metodę empiryczną, zaproponowaną w publikacjach: Nordtest (2006), Witzcaka i innych (2006), Eurachem (2007), Kmiecik (2008) oraz Kmiecik i innych

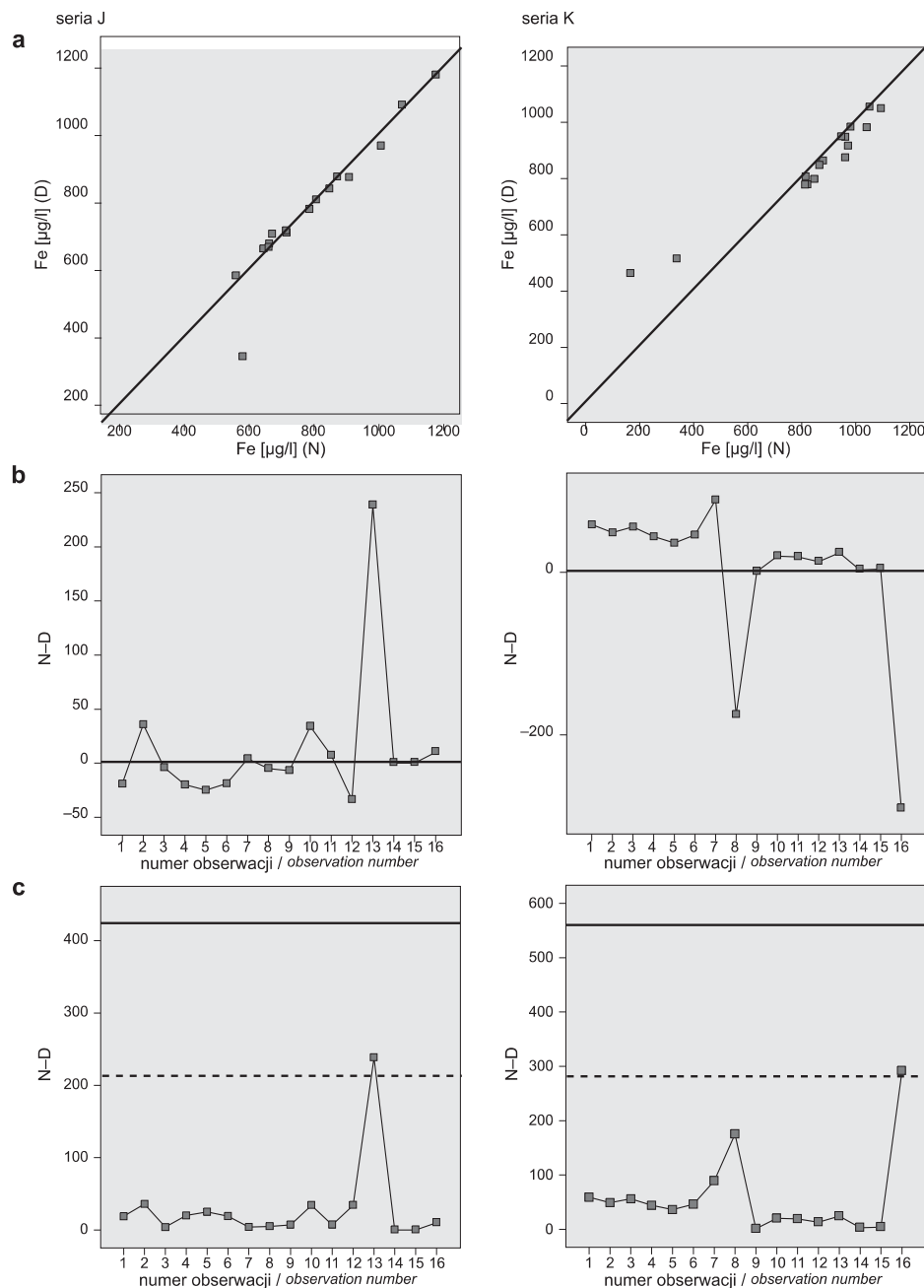


Fig. 1. Wyniki oznaczeń żelaza w wodach ze Źródła Królewskiego w Krakowie

Testy graficzne do identyfikacji obserwacji odstających: a – wykres rozrzutu; b – karta różnic; c – karta rozstępu (różnic bezwzględnych pomiędzy wynikami dla próbek normalnej i dublowanej). Granice kontrolne (linia przerywana i ciągła na rysunku) ustalono w następujący sposób:  $n=2$  (para próbek);  $s = \text{średni rozstęp}/1,128$ ; górna granica ostrzegawcza (linia przerywana) ustawiona jest na wysokości  $+2,83s$ ; górna granica kontrolna zaś (linia ciągła)  $+3,69s$ ; punkty na karcie powyżej tej granicy to obserwacje odstające (za NORDTEST, 2006)

## Determination of iron in water from Królewski Spring in Kraków

Graphical tests for outlier identification: a – scatter plot; b – chart of differences; c – range chart (absolute differences between normal and duplicate samples). The control limits (broken line and heavy red line) are set in the following way: for  $n=2$  (pair of samples);  $s = \text{mean range}/1.128$ ; upper warning limit (broken line) is  $+2.83s$ ; upper action limit is  $+3.69s$ ; point lying above this limit are outliers (according to NORDTEST, 2006)

(2008). Jest to najprostsza i najmniej kosztowna metoda (Eurachem, 2007).

Próbki kontrolne/dublowane zostały pobrane, jako duplikaty próbek normalnych za pomocą tej samej metody, przez różnych próbnobiorców, w różnym czasie i analizowane w laboratorium według schematu rozszerzonego, tzw. planu zrównoważonego (*balanced design*) – figura 2. Taki plan umożliwia ocenę wariancji geochemicznej oraz opróbowania i analitycznej.

Ocenę niepewności przeprowadzono dla poszczególnych serii pomiarowych (J, K). Do opracowania danych wykorzystano program ROBAN.

Oprócz klasycznej analizy wariancji ANOVA program ma zaimplementowany algorytm robustANOVA (rANOVA), dopuszczający 10% obserwacji anomalnych (odstających) w analizowanym zbiorze danych.

Program oblicza trzy niezależne składowe wariancje całkowitej: geochemiczną, opróbowania i analityczną, oraz ich procentowe udziały (fig. 3).

$$s_{\text{całkowita}}^2 = s_{\text{geochemiczna}}^2 + s_{\text{opróbowania}}^2 + s_{\text{analityczna}}^2$$

Podaje także wariancję pomiaru, będącą sumą wariancji opróbowania i analitycznej ( $s_{\text{pomiaru}}^2 = s_{\text{opróbowania}}^2 + s_{\text{analityczna}}^2$ ).

Dodatkowo oblicza standardowe niepewności ( $u$ ) połączone z tymi składowymi:

$$u_{\text{geochemiczna}} = s_{\text{geochemiczna}}$$

$$u_{\text{opróbowania}} = s_{\text{opróbowania}}$$

$$u_{\text{analityczna}} = s_{\text{analityczna}}$$

$$u_{\text{pomiaru}} = s_{\text{pomiaru}}$$

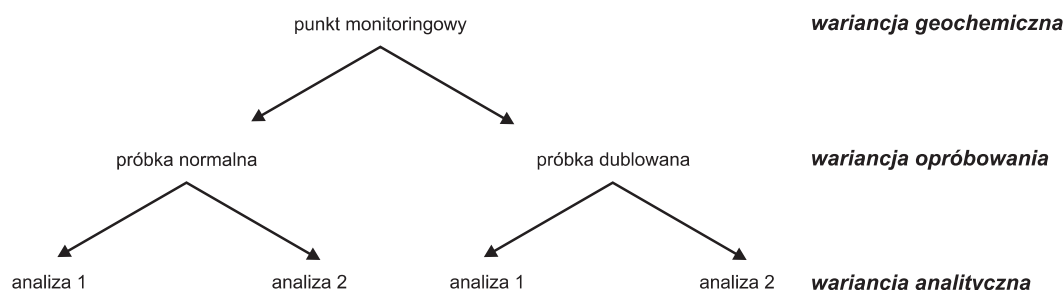


Fig. 2. Analiza próbek normalnych i dublowanych według planu zrównoważonego (za Eurachem, 2007; zmodyfikowana)

The balanced design of analysis normal and double samples (acc. Eurachem, 2007, modified)

CLASSICAL ANOVA RESULTS				
Mean	= 786,125			
Standard Deviation (Total)	= 194,77202			
	Geochemical	Sampling	Analysis	
	-----	-----	-----	
Sums of Squares	1005640,5	33526	31127	
Standard Deviation	186,72987	33,506062	44,107113	
Percentage Variance	91,912475	2,9593315	5,1281901	
ROBUST ANOVA RESULTS				
Mean	= 775,68549			
Standard Deviation (Total)	= 195,55859			
	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	188,22433	50,43457	16,465605	53,054333
Percentage Variance	92,639825	6,6512433	0,70892707	7,3601709
<b>Relative Uncertainty</b>	<b>-</b>	<b>13,003871</b>	<b>4,2454333</b>	<b>13,679341</b>
<b>(% at 95% confidence)</b>				

Fig. 3. Wyniki oznaczeń żelaza w próbkach wody ze Zdroju Królewskiego w Krakowie [µg/l]

Raport wyników z programu ROBAN dla serii J

Results of iron concentration in water samples from Królewski Spring in Kraków [µg/l]

Results report from ROBAN program for J series

W celu oszacowania niepewności rozszerzonej na poziomie ufności 95%, niepewność standardową należy pomnożyć przez współczynnik rozszerzenia równy 2 (Ellison i in., 2000). Zatem niepewności rozszerzone ( $U$ ) liczy się ze wzorów:

$$\begin{aligned}U_{geochemiczna} &= 2s_{geochemiczna} \\U_{opróbowania} &= 2s_{opróbowania} \\U_{analityczna} &= 2s_{analityczna} \\U_{pomiaru} &= 2s_{pomiaru}\end{aligned}$$

Program podaje również względne niepewności ( $U'$ ) odniesione do wartości średniej ( $\bar{x}$ ) analizowanego wskaźnika w próbkach normalnych i dublowanych:

$$U'_{geochemiczna} = \frac{2s_{geochemiczna}}{\bar{x}} 100 \quad [\%]$$

$$U'_{opróbowania} = \frac{2s_{opróbowania}}{\bar{x}} 100 \quad [\%]$$

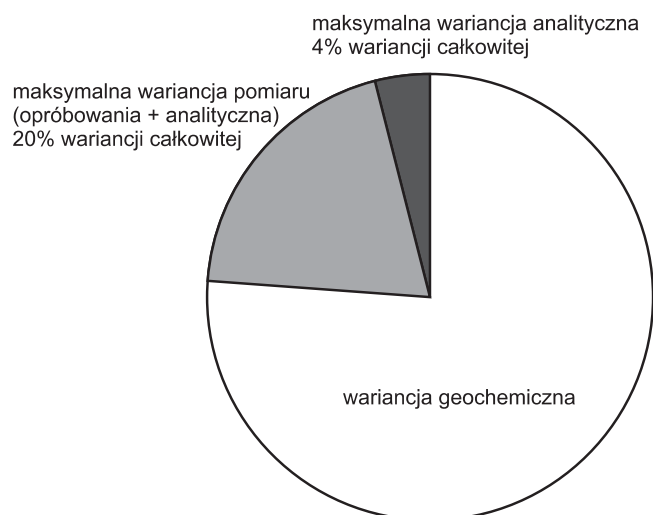
$$U'_{analityczna} = \frac{2s_{analityczna}}{\bar{x}} 100 \quad [\%]$$

$$U'_{pomiaru} = \frac{2s_{pomiaru}}{\bar{x}} 100 \quad [\%]$$

Analiza wariancji daje możliwość oceny struktury niepewności całkowitej związanej z oceną stanu chemicznego wód. **Figura 4** przedstawia wartości graniczne względnych udziałów poszczególnych udziałów niepewności w niepewności całkowitej (Ramsey i in., 1992).

Jeśli udziały względne poszczególnych składników w wariancji całkowitej przekraczają dopuszczalne wartości, powinny być podjęte odpowiednie działania korygujące w celu ich zredukowania.

W **tabeli 2** zestawiono uzyskane wartości udziałów poszczególnych składowych w wariancji całkowitej. Wariancja pomiaru, będąca sumą wariancji opróbowania i anali-



**Fig. 4. Maksymalne dopuszczalne udziały wariancji opróbowania i analitycznej w wariancji całkowitej w monitoringu wód podziemnych (Ramsey i in., 1992)**

Maximum available contributions of sampling and analytical variance to the total variance in groundwater body monitoring (Ramsey i in., 1992)

tycznej kształtuje się na poziomie kilku procent – nie przekracza 10%. Wariancja analityczna w przypadku serii J stanowi ok. 1% wariancji całkowitej, w przypadku serii K przekracza podaną na **figurze 4** wartość 4%. Dominuje wariancja geochemiczna związana z naturalną zmiennością żelaza w próbkach ze źródła Królewskiego – stanowi ona w obu przypadkach ok. 90% wariancji całkowitej.

Oszacowania wartości poszczególnych rodzajów niepewności w niepewności całkowitej zestawiono w **tabeli 3**.

Niepewność związana z opróbowaniem wynosi dla serii J 13% (przy średniej zawartości żelaza w analizowanych próbkach 775,69  $\mu\text{g/l}$ ), a niepewność całkowita 50,42% ( $\pm 391,10 \mu\text{g/l}$ ).

**Tabela 2**

**Wyniki oznaczeń żelaza w Źródle Królewskim w Krakowie  
(wartości wariancji oszacowane na podstawie wyników uzyskanych za pomocą programu ROBAN)**

Results of iron concentrations in Królewski Spring in Kraków (estimates of variances derived from ROBAN program)

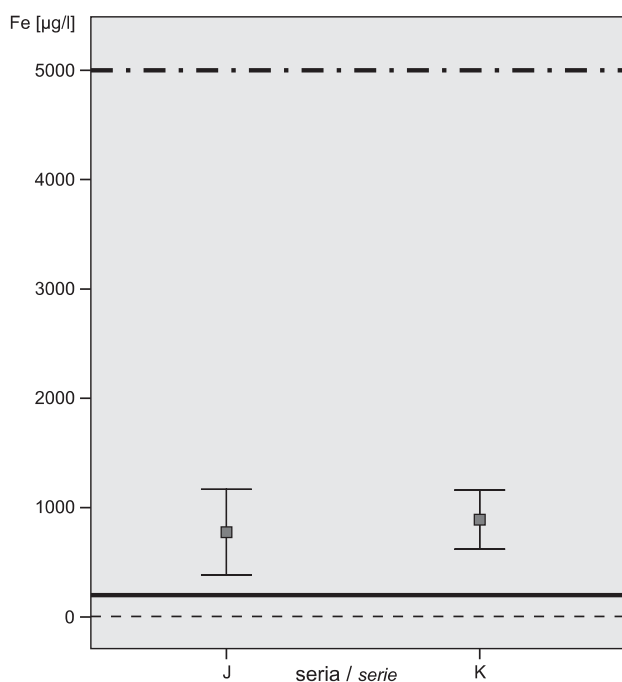
Parametr	Wartość obliczona techniką robustANOVA	
	Seria J	Seria K
Wariancja geochemiczna	35426,22	16498,12
Procentowy udział wariancji geochemicznej w wariancji całkowitej	92,64	90,57
Wariancja opróbowania	2543,18	325,23
Procentowy udział wariancji opróbowania	6,65	1,79
Wariancja analityczna	271,26	1393,09
Procentowy udział wariancji analitycznej w wariancji całkowitej	0,71	7,65
Wariancja pomiaru	2814,30	1718,32
Procentowy udział wariancji pomiaru w wariancji całkowitej	7,36	9,43

Tabela 3

**Wyniki oznaczeń żelaza w Zdroju Królewskim w Krakowie  
(obliczone udziały poszczególnych rodzajów niepewności w niepewności całkowitej)**

Results of iron concentrations in Królewski Spring, Kraków  
(calculated contributions to total uncertainty)

Parametr	Wartość	
	seria J	seria K
$\bar{x}$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	775,69	890,18
$u_{\text{całkowita}}$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	195,56	134,97
$U_{\text{całkowita}}$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	391,12	269,94
$U'_{\text{całkowita}}$ [%]	50,42	30,32
$u_{\text{geochemiczna}}$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	188,22	128,45
$U_{\text{geochemiczna}}$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	376,44	256,90
$U'_{\text{geochemiczna}}$ [%]	48,53	28,86
$u_{\text{opróbowania}}$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	50,43	18,03
$U_{\text{opróbowania}}$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	100,86	36,06
$U'_{\text{opróbowania}}$ [%]	13,00	4,05
$u_{\text{analityczna}}$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	16,47	37,32
$U_{\text{analityczna}}$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	32,94	74,64
$U'_{\text{analityczna}}$ [%]	4,25	8,38
$u_{\text{pomiaru}}$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	52,56	41,45
$U_{\text{pomiaru}}$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	105,11	82,90
$U'_{\text{pomiaru}}$ [%]	13,68	9,31



**Fig. 5. Średnie stężenia w próbkach żelaza w poszczególnych seriach kontrolnych (szary kwadrat) wraz z oszacowaną wartością niepewności całkowitej (zakres wąsów), odniesione do wartości progowej podanej w RMŚ (2008) (linia kropkowano-kreskowana) oraz maksymalnego stężenia tego wskaźnika w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi (RMZ, 2007) (linia ciągła); linia przerywana wskazuje granicę oznaczalności żelaza metodą ICP-MS**

Average concentrations in iron samples in each control series (grey square) with estimated values of total uncertainty (range of moustache), related to the limiting value from RMŚ (2008) (dotted with lines line) and maximum permissible level in drinking water determined in RMZ (2007) (continuous line); dotted line indicates limit of determination for iron in ICP-MS method

W przypadku serii K, niepewność związana z opróbowaniem ma najmniejszą wartość – 4% (przy średniej zawartości żelaza 890,18 µg/l), podobnie jak niepewność całkowita – 30,32% ( $\pm 269,90$  µg/l).

Wartość progowa – graniczna żelaza do oceny dobrego stanu chemicznego podana w Rozporządzeniu Ministra Środowiska (RMŚ, 2008) wynosi 5000 g/l i jest ok. 5 razy większa niż mierzone w próbkach stężenia żelaza (fig. 5). Górna granica niepewności całkowitej oznaczeń tego wskaźnika w przypadku obu serii pomiarowych leży zdecy-

dowanie poniżej wartości granicznej, co oznacza, że oszacowana dla stężeń żelaza ze źródła Królewskiego w Krakowie niepewność całkowita nie będzie wpływać na ocenę stanu.

Stężenie żelaza w wodach ze źródła Królewskiego przekracza kilkakrotnie maksymalne dopuszczalne stężenie dla wód pitnych (200 µg/l) podane w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia (RMZ, 2007), jednak podwyższone zawartości tego wskaźnika są pochodzenia geogenicznego.

## PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy dokonano oceny wpływu zmiany próbobiorcy na niepewność opróbowania w monitoringu wód podziemnych na przykładzie oznaczeń żelaza w próbkach ze źródła Królewskiego w Krakowie.

Do oceny niepewności całkowitej zastosowano podejście empiryczne, oparte na badaniach próbek normalnych i dublowanych pobranych z tego źródła w ramach trzech serii opróbowania. Analizę otrzymanych wyników przeprowadzono za pomocą programu ROBAN, techniką analizy wariancji z wykorzystaniem statystyk robust (rANOVA).

Z analizy wynika, że zmiana osoby pobierającej próbki wpływa na wartość niepewności związanej z opróbowaniem, a więc i na wartość niepewności całkowitej. Zatem istotną sprawą jest, aby przy szacowaniu niepewności przy ocenie

stanu chemicznego uwzględnić wpływ błędów systematycznych opróbowania związanych ze zmianą próbobiorcy.

Wartość graniczna żelaza do oceny stanu chemicznego podana w Rozporządzeniu Ministra Środowiska (RMŚ, 2008) wynosi 5 mg/l (jest wyższa niż mierzone w próbkach stężenia żelaza), co oznacza, że oszacowana dla stężeń żelaza ze źródła Królewskiego w Krakowie niepewność całkowita w żadnym z przypadków nie będzie wpływać na ocenę stanu chemicznego.

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2007–2010 jako projekt badawczy (umowa z Ministerstwem Nauki N N525 2060 33) oraz z umowy AGH nr 10.10.140.585.

## LITERATURA

- DWD, 1998 — Dyrektywa Parlamentu Europejskiego 98/83/EC z dnia 3 listopada 1998 r. dotycząca jakości wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi.
- DWP, 2006 — 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. Dz.Urz. 372/19.
- ELLISON S.L.R., ROSSLEIN M., WILLIAMS A., (red.), 2000 — Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 2<sup>nd</sup> edition. EURACHEM/CITAC Guide CG4.
- Eurachem, 2007 — Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches (red. M. H. Ramsey, S. L. R. Ellison). Available from the Eurachem secretariat.
- KMIECIK E., 2008 — Assessing uncertainty associated with sampling of groundwater: Raba river basin monitoring network (South Poland) *W*: New developments in measurement uncertainty in chemical analysis. Symposium at BAM, Berlin.
- KMIECIK E., DRZYMAŁA M., 2008 — Uncertainty associated with the assessment of trends in groundwater quality (Królewski spring, Krakow, Poland). *W*: New developments in measurement uncertainty in chemical analysis. Symposium at BAM, Berlin.
- KMIECIK E., DRZYMAŁA M., PODGÓRNIK., 2008 — Uncertainty associated with groundwater sampling (Królewski spring, Krakow, Poland). *W*: Chemometria : metody i zastosowania: 40–41. IV konferencja dydaktyczno-szkoleniowa. Komisja Chemometrii i Metrologii Chemicznej. Komitet Chemii Analitycznej PAN.
- NORDTEST, 2006 — Internal Quality Control – Handbook for Chemical Laboratories, 2nd edition. NORDTEST report TR 569.
- PN-EN ISO 11885:2001 — Jakość wody. Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
- PN-EN ISO 5667-11:2004 — Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 11: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
- PN-EN ISO/IEC 17025:2005 — Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
- PN-EN ISO 17294-1:2007 — Jakość wody. Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 1: Wytyczne ogólne. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.

- PN-EN ISO 17294-2:2006 – Jakość wody. Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa
- RAMSEY M. H., THOMPSON M., HALE M., 1992 — Objective evaluation of precision requirements for geochemical analysis using robust analysis of variance. *J. Geochem. Explor.*, **44**: 23–26.
- RDW, 2000 — Ramowa Dyrektywa Wodna – Dyrektywa 2000/60/EC Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej.
- RMZ, 2007 – Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. Nr 61, poz. 417.
- RMŚ, 2008 – Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych. Dz.U. Nr 143, poz. 896.
- WITCZAK S., ADAMCZYK A., 1994, 1995 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Tom I (1994) i II (1995). Bibl. Monit. Środ., PIOŚ, Warszawa.
- 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.

## SUMMARY

In this work, sampler's influence on uncertainty associated with sampling in groundwater monitoring was taken into account. The material was groundwater from Królewski spring, Kraków. During two sampling campaigns (J and K) normal and duplicate samples were taken from this spring (using the same sampling protocols) and each were analyzed twice using the same analytical method – ICP-MS (PN-EN ISO 17294:2007). All samples were analyzed in hydro-geochemical laboratory which has implement extensive quality assurance and analytical quality control programs.

To estimate total uncertainty empirical approach ROBAN software with robust statistics were used. The results show

that in both sampling campaigns the geochemical variance is dominating in the monitored well. For J campaign, sampling uncertainty amounts 13% (with average iron concentration 775.69  $\mu\text{g/l}$ ) and total uncertainty is 50.42%. ( $\pm 391.10 \mu\text{g/l}$ ). For K campaign, sampling uncertainty is smaller – 4% (with average iron concentration 890.18  $\mu\text{g/l}$ ) and total uncertainty too – 30.32% ( $\pm 269.90 \mu\text{g/l}$ ).

The results show that the change of sampler has an influence on uncertainty associated with sampling and so on total uncertainty. This means that all effects associated with samplers should be taken into account during estimation of total uncertainty.