

TERENOWY PROGRAM KONTROLI JAKOŚCI DANYCH W MONITORINGU STANU CHEMICZNEGO WÓD PODZIEMNYCH

FIELD QUALITY CONTROL PROGRAM FOR MONITORING GROUNDWATER CHEMICAL STATUS DATA

MAŁGORZATA STOJEK¹, DOROTA PALAK-MAZUR¹, ANNA KUCZYŃSKA¹, ANNA KOSTKA¹

Abstrakt. W 2012 r., w ramach zadań realizowanych w projekcie „Monitoring stanu chemicznego oraz ocena stanu jednolitych części wód podziemnych w dorzeczach w latach 2012–2014” przeprowadzono monitoring diagnostyczny. W trakcie prac terenowych opróbowano łącznie 1040 punktów pomiarowych sieci monitoringu chemicznego wód podziemnych na terenie całego kraju. Przy tak dużej sieci monitoringowej ważnym zadaniem było przeprowadzenie terenowej kontroli jakości, która polegała na pobraniu próbek kontrolnych. Metodą analizy wariancji ANOVA przy zastosowaniu programu ROBAN oceniono precyzję wyników próbek dublowanych, natomiast próbki zerowe posłużyły do obliczenia praktycznej granicy oznaczalności. Prowadzenie systematycznej kontroli jakości jest ważnym aspektem prac realizowanych w ramach monitoringu chemicznego. Pozwala kontrolować proces pobierania próbek wód podziemnych, a tym samym daje możliwość wykrycia błędów podczas pobierania próbek i odrzucenia błędnych danych.

Słowa kluczowe: wody podziemne, pobór próbek, monitoring chemiczny, kontrola jakości.

Abstract. In 2012 surveillance monitoring was conducted, as part of the project Monitoring and assessment of the chemical status of groundwater bodies in the river basins in 2012–2014. During the field work, groundwater samples were taken from 1040 measurement points of groundwater chemical status of monitoring network on the whole territory of Poland. The very important task of monitoring network was conducting of field quality control, which consisted of sampling inspection. The precision of the double sample results was assessed by classical (analysis of variance ANOVA) and robust statistic procedure by mean of the ROBAN softwer. The blank samples were used to calculate the practical limit of quantification. Systematic quality controlling is an important aspect of the work carried out in the framework of the chemical monitoring. It enable to control of the groundwater sampling process, and gives possibility of detection errors in sampling and rejection of invalid data.

Key words: groundwater, sampling, groundwater monitoring, quality control.

WSTĘP

Uzyskanie wiarygodnych wyników analiz wody wymaga nie tylko wykonania oznaczeń w akredytowanym laboratorium, ale również właściwego postępowania przy opróbowaniu terenowym. Techniczne przygotowanie przed wyjazdem w teren, znajomość procedur poboru próbek oraz wprowadzenie programu kontroli jakości analiz dają możliwość uniknięcia wielu błędów, które w efekcie końcowym wpły-

wają na jakość badań. W dużych projektach monitoringu, obejmujących więcej niż 50 próbek, specjalny program kontroli jakości jest konieczny (Witczak, Adamczyk, 1994). Zakres takiego programu jest w dużej mierze zależny od nakładów finansowych, nie mniej jednak próbki kontrolne powinny stanowić od 10 do 30% ogólnej liczby próbek normalnych pobranych z sieci monitoringowej (Szczepańska, Kmiec-

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa;
e-mail: malgorzata.stojek@pgi.gov.pl, dorota.palak@pgi.gov.pl, anna.kuczynska@pgi.gov.pl, anna.kostka@pgi.gov.pl

cik, 2005). Opracowany program kontroli jakości powinien być dostosowany do realiów projektu badawczego, a następnie przekazany wszystkim osobom uczestniczącym w procesie pobierania próbek. Wprowadzenie kontroli jakości, czyli

poboru próbek dublowanych i zerowych oraz ich analiza, daje możliwość sprawdzenia precyzji pobierania próbek oraz monitorowania źródeł kontaminacji próbek.

ZAKRES I METODY BADAŃ

Punkty pomiarowe wód podziemnych, objęte terenowym programem kontroli jakości danych chemicznych, były zlokalizowane na terenie całego kraju (fig. 1). Równoległe z opróbowaniem sieci monitoringowej 23 próbkobiorców pobrało próbki kontrolne: dublowane i zerowe. Zastosowano tę samą procedurę poboru przy pobieraniu próbek kontrolnych i normalnych, z uwzględnieniem m.in. sączenia próbek

na oznaczenia metali, utrwalania próbek odczynnikami chemicznymi, transportowania i przechowywania w pojemnikach termicznych w celu schłodzenia próbek. Próbk dublowane pobrano z losowo wytypowanych punktów w sieci i analizowano według schematu zamieszczonego na figurze 2. Łącznie pobrano i przeanalizowano 92 próbki dublowane – w tym 68 próbek dublujących na oznaczenia 40

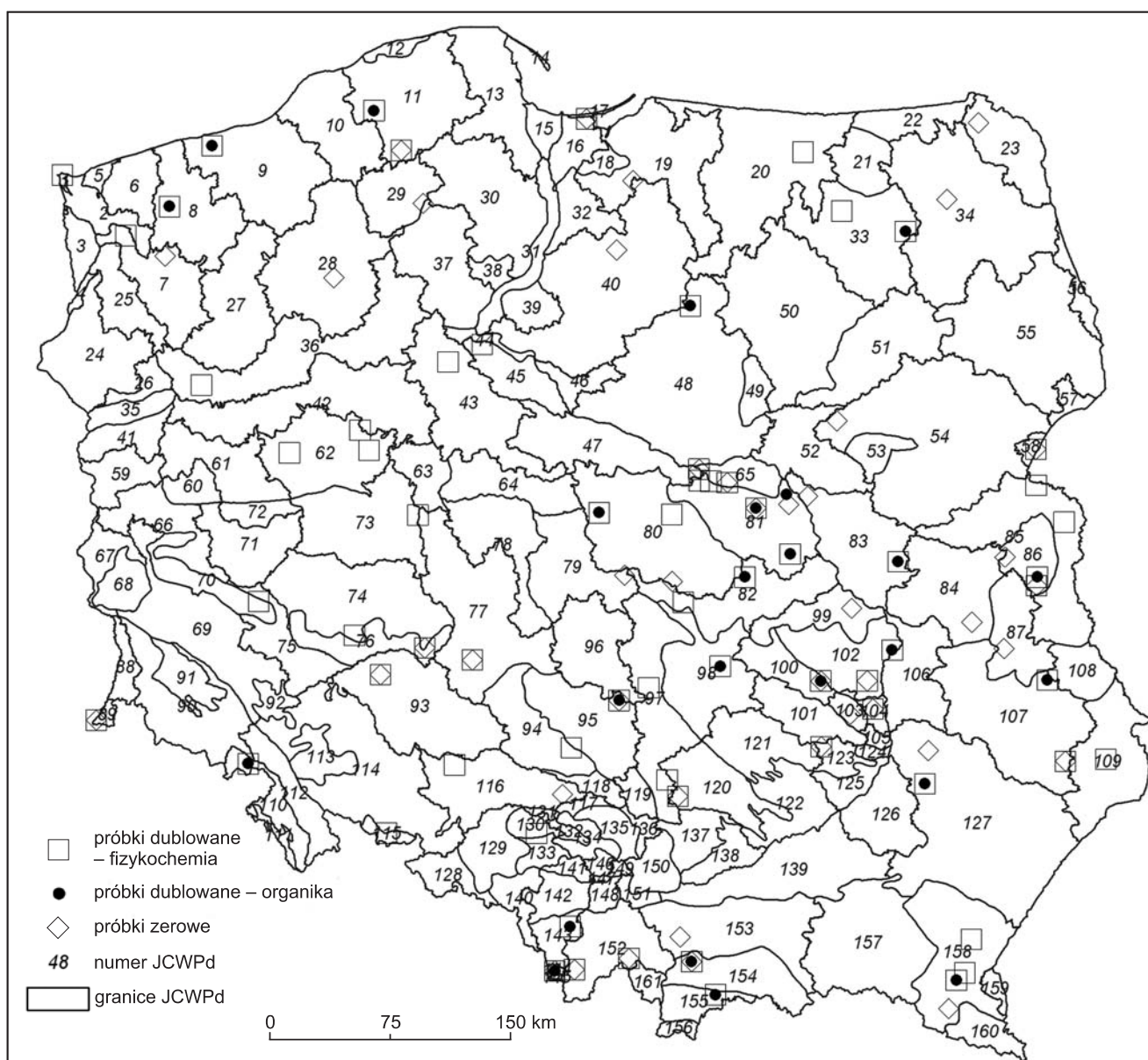


Fig. 1. Lokalizacja poboru próbek kontrolnych

Location of control sampling

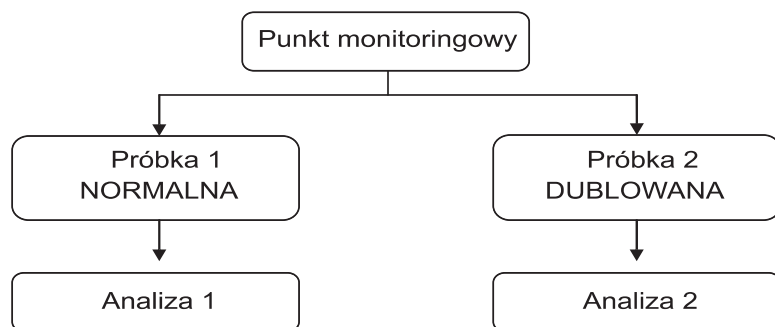


Fig. 2. Analiza próbek normalnych i dublowanych według planu zrównoważonego (wg Kmieciak, Podgórn, 2009)

The balanced design of analysis normal and double samples
(acc. to Kmieciak, Podgórn, 2009)

wskaźników fizyczno-chemicznych i 24 próbki dublujące na oznaczenia 50 związków organicznych. Ponadto pobrano 43 próbki zerowe „sączone” w terenie (ZSK) i 43 próbki zerowe „transportowe” (ZTK). Medium próbek zerowych jest woda zdejonizowana, która w przypadku próbek ZSK jest przesączona przez sączone membranowy do nowej butelki. Butelki opisane symbolem ZTK są napełnione w laboratorium wodą zdejonizowaną i traktowane przez próbkobiorców jako „nieużywane”. Wszystkie próbki kontrolne były specjalnie zakodowane, żeby laboratorium nie wiedziało, które próbki są próbkami kontrolnymi. Badania laboratoryjne wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG-PIB z zachowaniem wymagań normy PN-EN ISO/IEC

17025:2005 w zakresie akredytacji nr AB 283 z dnia 26 stycznia 2011 roku. Zakres analiz był zgodny z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 15 listopada 2011 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych (DzU 2011 Nr 258, poz. 1550). Wszystkie wyniki analiz zostały zaprezentowane w raporcie zbiorczym dotyczącym wykonania zadań w ramach etapu I tematu „Monitoring stanu chemicznego oraz ocena stanu jednolitych części wód podziemnych w dorzeczach w latach 2012–2014” (Palak-Mazur i in., 2012). Na potrzeby artykułu do przedstawienia szczegółowej analizy wybrano trzy metale: Ca, Na i Fe.

WYNIKI BADAŃ

ANALIZA STATYSTYCZNA PRÓBEK DUBLOWANYCH

W ramach terenowego programu kontroli jakości otrzymane wyniki z próbek dublowanych posłużyły do oceny precyzji wyników, czyli stopnia zgodności między niezależnymi wynikami badań (PN-ISO 5667-14, 2004). W celu przedstawienia oceny precyzji oznaczeń wykonano wykresy korelacji (fig. 3), a następnie przeanalizowano statystycznie za pomocą analizy wariancji ANOVA przy użyciu programu ROBAN. Dla zastosowanego w monitoringu diagnostycznym programu analitycznego oceniono całkowitą obserwowaną zmienność przestrzenną w postaci wariancji całkowitej, która jest sumą wariancji technicznej oraz wariancji hydrogeochemicznej (Szczepańska, Kmieciak, 2005). Wariancja techniczna, nazywana również wariancją pomiaru, jest sumą opróbowania i analityki (Kmieciak, Podgórn, 2009).

$$\sigma_{tot}^2 = \sigma_g^2 + \sigma_{tech}^2$$

gdzie: σ_{tot}^2 – wariancja całkowita,
 σ_g^2 – wariancja geochemiczna,
 σ_{tech}^2 – wariancja techniczna.

Dla wyników pomiarów niższych od granicy oznaczalności LOQ do obliczeń przyjęto założenie, że $<LOQ = \frac{1}{2} LOQ$. W obliczeniach nie uwzględniono tych par próbek, dla

których wyniki oznaczeń w obu próbkach – normalnej i dublowanej były niższe od granicy oznaczalności LOQ. Wprowadzenie takich danych do obliczeń spowodowałoby nieuzasadniony wzrost precyzji wyników badań hydrogeochemicznych. Żeby uzyskane w wyniku analizy wariancji dane były wiarygodne, obliczenia wykonano dla par próbek, dla których minimum w 11 zestawach wyników uzyskano wartości wyższe od laboratoryjnej granicy oznaczalności (Szczepańska, Kmieciak, 2005). Analiza próbek dublowanych metodą wariancji ANOVA wykazała, że część oznaczeń cechuje się bardzo wysoką precyzją – udział wariancji technicznej w wariancji całkowitej nie przekracza 5% dla 25 spośród 28 analizowanych składników. Dla trzech wskaźników – azotynów, uranu i fenantrenu udział wariancji technicznej w wariancji całkowitej przekracza dopuszczalną wartość 20%. Dla tych wskaźników przeprowadzono dodatkowe obliczenia metodą *robust statistics*. Bardzo niski udział wariancji technicznej świadczy o zastosowaniu właściwej procedury związanej z opróbowaniem wód podziemnych i właściwych metod analitycznych (Szczepańska, Kmieciak, 2005). Dla Fe udział wariancji technicznej w wariancji całkowitej wynosił 13% (metoda wariancji ANOVA) i 0,003 % (metoda *robust statistics*), i nie przekraczał dopuszczalnej wartości 20%. Wyniki obliczeń wariancji σ^2 metodą ANOVA dla Ca, Na, Fe przedstawia tabela 1.

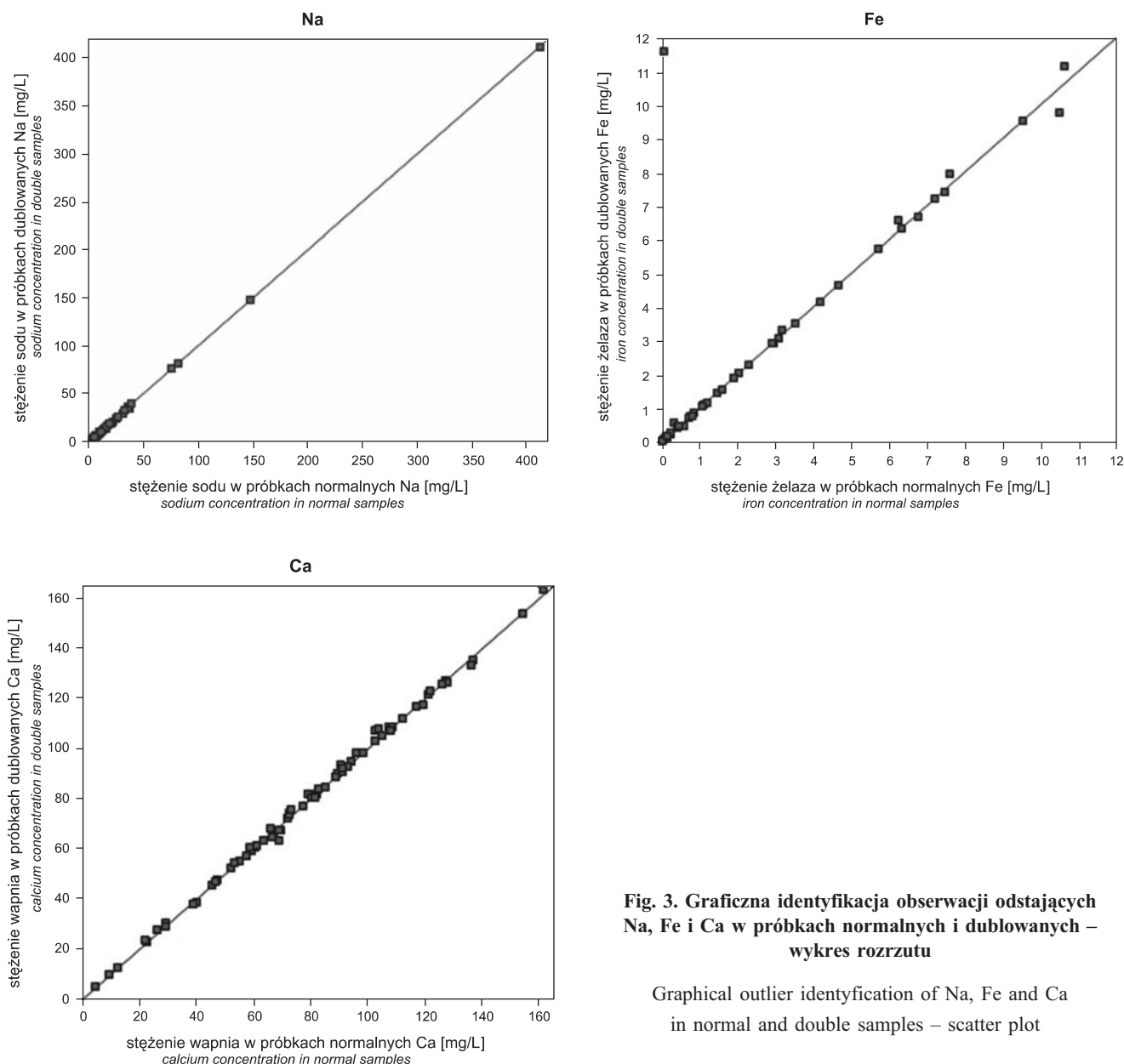


Fig. 3. Graficzna identyfikacja obserwacji odstających Na, Fe i Ca w próbkach normalnych i dublowanych – wykres rozrzutu

Graphical outlier identification of Na, Fe and Ca in normal and double samples – scatter plot

Tabela 1

Procentowy udział wariancji hydrogeochemicznej σ_g^2 i technicznej σ_{tech}^2 w wariancji całkowitej, obliczone metodą klasyczną ANOVA

The share of hydrogeochemical σ_g^2 and technical σ_{tech}^2 variance in the total variance, calculated by classical ANOVA

Wskaźnik	Liczba par próbek	Średnie stężenie [mg/L]	σ_g^2 [%]	σ_{tech}^2 [%]
Sód	68	23	99,99	0,003
Wapń	68	80	99,91	0,090
Żelazo	53	2,47	86,84	13,160

ANALIZA PRÓBEK ZEROWYCH

Terenowy program kontroli jakości obejmował również analizę danych próbek zerowych. Dla analizowanych wskaźników sporządzono wykresy w postaci kart kontrolnych pojedynczych pomiarów. Przykładową kartę kontrolną dla wapnia przedstawia figura 4. Dla wskaźników, których wszystkie wartości oznaczeń były mniejsze od granicy oznaczalności, nie opracowano wykresów kart kontrolnych. Na podstawie analizy kart kontrolnych zidentyfikowano oraz wyłączono z dalszych obserwacji wyniki obarczone błędami grubymi (sygnały punktowe, położone poza granicami kontrolnymi: dla Ca jeden sygnał o wartości 0,33 mg/L; dla Na i Fe nie było wyników obarczonych błędami grubymi). Na-

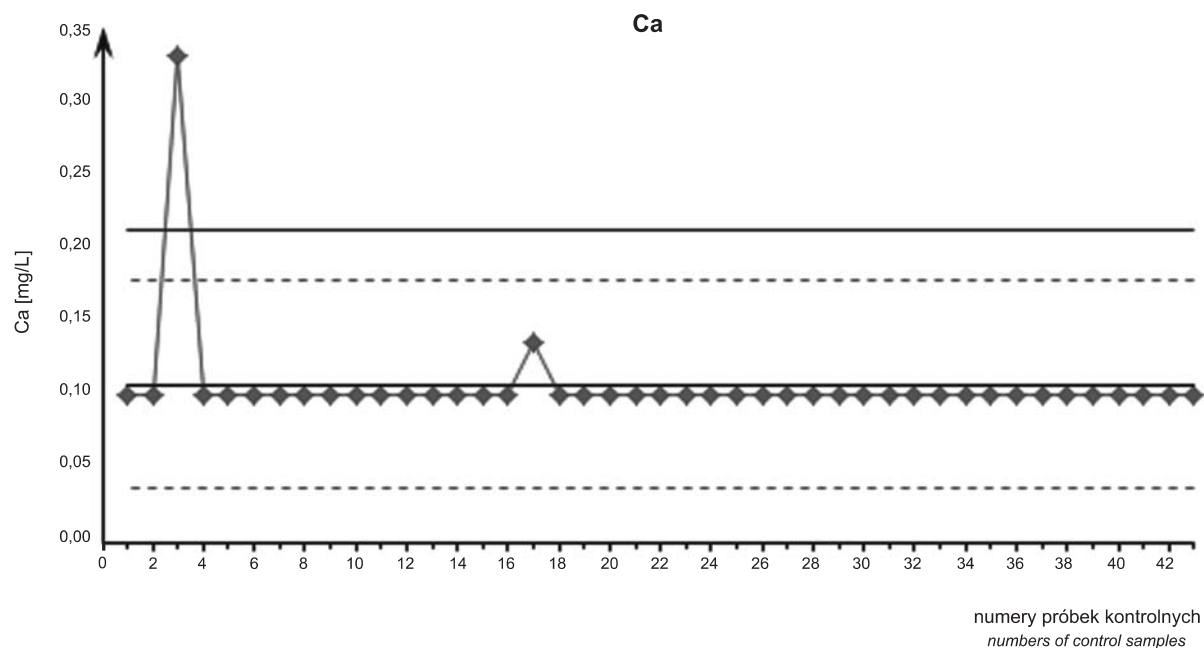


Fig. 4. Karta kontrolna pojedynczych pomiarów oznaczeń wapnia

The control chart single measurements of calcium determinations

stępnie obliczono praktyczne granice oznaczalności (LQ), korzystając ze wzoru:

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

gdzie: \bar{x}_{zer} – wartość średnia oznaczeń,
 $6\sigma_{zer}$ – wartość odchylenia standardowego.

Otrzymane praktyczne granice oznaczalności (LQ) porównano z granicami oznaczalności analiz (LOQ) deklarowanymi przez Centralne Laboratorium Chemiczne, a także z wartościami granicznymi dla I klasy jakości wód podziemnych, zgodnie z (Rozp. MŚ, 2008) (tab. 2). Praktyczna granica oznaczalności powinna być jak najbliższa laboratoryjnej granicy oznaczalności. Dla 32 spośród 38 wskaźników (w tym Fe i Na) oznaczonych w próbkach kontrolnych stosunek LQ/LOQ = 1, co oznacza, że uzyskane wyniki dla tych

wskaźników cechują się zadowalającą precyzją. Dla 6 wskaźników (Sn, Al, Cu, Tl, Ca, NO₃) stosunek LQ/LOQ > 1. Stosunek LQ/LOQ dla Ca był równy 1,30. Aby wyniki oznaczeń danego wskaźnika odznaczały się zadowalającą precyzją, należy stosować metodę o granicy oznaczalności 2–3 rzędy wielkości niższej od spodziewanych stężeń tego wskaźnika w próbkach (Szczepańska, Kmiecik, 2005). Granica oznaczalności Ca wynosi 0,1 mg/L, a maksymalne dopuszczalne stężenie w wodzie I klasy jakości wód podziemnych jest równe 50 mg/L, dlatego uzyskane wyniki dla tego wskaźnika można uznać za wiarygodne i mogą być podstawą do klasyfikacji wód podziemnych oraz oceny stanu chemicznego jednolitych części wód podziemnych (JCWPd).

Dodatkowo kontrola jakości obejmowała analizę próbek zerowych transportowych. Porównując wyniki dla próbek „sączonych” w terenie ZSK i próbek „transportowych”

Tabela 2

Granice oznaczalności LOQ deklarowane przez CLCh i praktyczne granice oznaczalności LQ oraz wartości graniczne dla I klasy jakości wody (Rozp. MŚ, 2008)

The limits of quantification LOQ declared by CLCh and practical limits of quantification LQ and limits for first class of water quality (Rozp. MŚ, 2008)

Wskaźnik	Jednostka	Metoda analityczna	LOQ	LQ	LQ/LOQ	Maksymalne dopuszczalne stężenie w wodzie I klasy jakości wód podziemnych
Sód	[mgNa/L]	ICP-OES	0,5	0,5	1	60
Wapń	[mgCa/L]	ICP-OES	0,1	0,13	1,30	50
Żelazo	[mgFe/L]	ICP-OES	0,01	0,01	1	0,2

ZTK można ocenić, czy zaznaczył się wpływ błędów kontaminacji bądź transportu na proces pobierania próbek. Analizy próbek zerowych ZSK dla Ca, Na i Fe wykonane dla 43 punktów monitoringowych, wykazały, że jedynie w dwóch punktach wartości stężeń Ca były wyższe od granicy oznaczalności i wynosiły 0,33 mg/l i 0,14 mg/l. Stężenia Ca, Na

i Fe w próbkach ZTK we wszystkich 43 próbkach były poniżej granicy oznaczalności. Z tego wynika, że na podwyższony wynik Ca nie miał wpływu ani transport, ani pojemniki użyte do opróbowania. Przypuszcza się, że na wyniki mogły mieć wpływ czystość wody dejonizowanej lub niepewność metody badawczej.

WNIOSKI

W ramach monitoringu diagnostycznego przeprowadzono terenowy program kontroli jakości, pobierając łącznie 92 próbki dublowane oraz 43 próbki zerowe „sączone” w terenie (ZSK) i 43 próbki zerowe „transportowe” (ZTK).

Analiza statystyczna próbek dublowanych wykazała, że udział wariacji technicznej w wariacji całkowitej nie przekracza 5% dla 25 spośród 28 analizowanych składników (w tym Fe, Na, Ca). Wysoka precyzja wyników próbek dublowanych jest potwierdzeniem zastosowania prawidłowej strategii pobierania próbek i właściwych metod analitycznych. Wykonane obliczenia wskazują, że wariacja stanowi

dobrą miarę określającą wpływ błędów losowych na wyniki badań hydrogeochemicznych (Szczepańska i in., 1997).

Wyniki próbek zerowych wskazują, że 32 spośród 38 wskaźników oznaczonych w próbkach kontrolnych cechowały się bardzo dobrą precyzją, stosunek LQ/LOQ = 1 (w tym Fe i Na). Stosunek LQ/LOQ dla Ca był równy 1,30.

Dane wykorzystane do przeprowadzenia analizy próbek kontrolnych pozyskano w trakcie realizacji zadań zleconych PIB-PIB przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ) w Warszawie, zgodnie z umową nr 21/2012/F z dnia 20.08.2012.

LITERATURA

- KMIECIK E., PODGÓRNI K., 2009 — Ocena wpływu zmiany próbkobiorcy na niepewność związaną z opróbowaniem w monitoringu wód podziemnych. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **436**: 253–260.
- PALAK-MAZUR D., MROWIEC M., ROJEK A., CABALSKA J., KOSTKA A., KUCHARCZYK K., MIKOŁAJCZYK A., KUCZYŃSKA A., 2012 — Monitoring stanu chemicznego oraz ocena stanu jednolitych części wód podziemnych w dorzeczu w latach 2012–2014. Sprawozdanie z wykonania etapu I; zadania: 1, 2, 3, 11, 12. Państw. Inst. Geol.-PIB, Warszawa. Materiały niepublikowane.
- PN-ISO 5667-14:2004 — Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 14: Wytyczne dotyczące zapewnienia jakości podczas pobierania próbek wód środowiskowych i postępowania z nimi. PKN, Warszawa.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dn. 23.07.2008 w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (DzU Nr 143, poz. 896).
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 15 listopada 2011 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych (DzU 2011 Nr 258, poz. 1550).
- SZCZEPAŃSKA J., KMIECIK E., 2005 — Ocena stanu chemicznego wód podziemnych w oparciu o wyniki badań monitoringowych. Uczelniane Wyd. Nauk.-Dydak. AGH, Kraków.
- SZCZEPAŃSKA J., WITCZAK S., POSTAWA A., KNAP W., 1997 — Zapewnienie jakości / kontrola jakości (QA/QC) badań hydrogeochemicznych w monitoringu wód podziemnych. *W: VIII sympozjum: Poznań-Kiekrz 4–6 września 1997* (red. Józef Górski, Ewa Liszkowska). Współczesne problemy hydrogeologii, **8**: 205–208.
- WITCZAK S., ADAMCZYK A., 1994 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. T. I. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.

SUMMARY

In 2012 was realized surveillance monitoring, as part of the project Monitoring and assessment of the chemical status of groundwater bodies in the river basin in 2012–2014. During the field work, groundwater samples were taken from 1040 measurement points of groundwater chemical status of monitoring network on the whole territory of Poland. Parallel to the sampling of monitoring network was conducting

field quality control, which consisted of sampling inspection – double and blank samples. The range of the analysis was consistent with Minister of The Environment Regulation, on 15 November 2011, on the forms and methods of monitoring surface water and groundwater bodies (Journal of Laws No. 258, item 2011. 1550). Chemical analyses were performed by Central Chemical Laboratory of the PGI-NRI, according

with norm number PN-EN ISO/IEC 17025:2005. The precision of the double sample results was assessed by classical (analysis of variance ANOVA) and robust statistic procedure by mean of the ROBAN softwer. The blank samples were used to calculate the practical limit of quantification. Participation of the technical variance in the total variance does not exceed 5% for 25 of the 28 analyzed elements. High precision of double sample results confirms the proper sampling

strategy and methodology of analysis. The results show that 32 out of 38 indicators identified in the blank samples were characterized by a very good precision, the ratio $LQ/LOQ = 1$. Systematic quality controlling is an important aspect of the work carried out in the framework of the chemical monitoring. It enable to control of the groundwater sampling process, and gives possibility of detection errors in sampling and rejection of invalid data.

