Zastosowanie analizy wariancji (ANOVA) do oceny precyzji oznaczeń makro- i mikroskładników w wodach podziemnych

Jadwiga Szczepańska*, Ewa Kmiecik*

Wprowadzenie

Wśród parametrów, charakteryzujących jakość pomiarów analitycznych, dominującą rolę odgrywa precyzja. Określa ona rozrzut wyników pomiarów uzyskiwanych przy wielokrotnym oznaczaniu danego składnika w określonych warunkach powtarzalności lub odtwarzalności (Główny..., 1996).

Do oceny precyzji używa się charakterystyk opisujących rozproszenie wartości zmiennych losowych**. Podstawową rolę odgrywa tu rozstęp danych R, wariancja σ^2 i odchylenie standardowe σ, a spośród względnych miar rozproszenia — współczynnik zmienności V.

Ponieważ wariancja (w przeciwieństwie do odchylenia standardowego) jest addytywna i daje się sumować, jeśli jej źródła są niezależne, do oceny precyzji wyników pomiarów w monitoringu jakości wód podziemnych najczęściej stosuje się analizę wariancji ANOVA (Ramsey, 1992; Ramsey i in., 1992). Dotychczasowe doświadczenia związane z realizacją terenowego programu kontroli QA/QC w sieci monitoringu regionalnego jakości wód podziemnych (Bednarczyk i in., 1994; Witczak i in., 1994a, b; Osmęda-Ernst i in., 1995a, b, 1996; Witczak i in., 1995; Szczepańska i in., 1996a, b, 1997a, b) wskazują, że jest to najtańsza, najszybsza i najlepsza metoda oszacowania błędów losowych powstających w procesie opróbowania i procesie analityki lub w obydwu tych procesach łącznie.

Klasyczna analiza wariancji ANOVA

Wykorzystanie klasycznej analizy wariancji (ANOVA) jest uwarunkowane następującymi założeniami (Ramsey i in., 1992):

- wariancje składowe powinny być niezależne (np. wariancja opróbowania nie może być funkcją wariancji hydrogeochemicznej);
- każdy poziom wariancji powinien być jednorodny;
- błędy na każdym z poziomów wariancji powinny podlegać rozkładowi normalnemu.

Interpretując dane hydrogeochemiczne uzyskane w monitoringu jakości wód podziemnych, dąży się do przedstawienia zmienności przestrzennej w badanej jednostce hydrogeologicznej lub zmienności czasowej w wybranych punktach sieci monitoringu.

Jeśli źródła wariancji są niezależne, całkowitą obserwowaną zmienność przestrzenną można przedstawić w formie wariancji całkowitej σ^2_{tot} (Garret, 1969; Ramsey i in., 1992):

$$\sigma^2_{tot} = \sigma^2_g + \sigma^2_s + \sigma^2_a \qquad (1)$$

gdzie: σ^2_g — wariancja hydrogeochemiczna, σ^2_s — wariancja opróbowania, a σ^2_a — wariancja analityczna.

Wariancję hydrogeochemiczną — związaną z naturalną zmiennością przestrzenną wskaźników hydrogeochemicznych wody — ocenia się na podstawie punktów monitoringowych, z których pobrano próbki dublowane. Punkty te wybiera się losowo z całej sieci monitoringowej, tak aby zapewnić ich reprezentatywność w stosunku do całego analizowanego obszaru.

W zależności od sytuacji (głównie możliwości finansowych) badania prowadzi się według dwóch możliwych schematów: uproszczonego (ryc. 1B), w którym ocenia się tzw. wariancję techniczną σ^2_{tech}, która jest sumą efektów opróbowania i analityki:

$$\sigma^2_{tech} = \sigma^2_s + \sigma^2_a \qquad (2)$$

lub programu rozszerzonego (ryc. 1A), umożliwiającego ocenę wariancji opróbowania (σ^2_s) i wariancji analitycznej (σ^2_a). W tym przypadku liczba wykonywanych analiz wzrasta dwukrotnie. Rosną więc nakłady finansowe na realizację monitoringu, co jest niechętnie akceptowane przez jednostki finansujące monitoring.

Stosunek wariancji hydrogeochemicznej do wariancji technicznej powinien być większy niż 4,0 (Ramsey i in., 1992). Oznacza to, że udział wariancji technicznej w wariancji całkowitej nie może przekroczyć 20% (ryc. 2). Przyjmuje się, że wariancja techniczna przekraczająca 20% zmienności całkowitej uniemożliwia właściwą interpretację wyników hydrogeochemicznych. Wariancja analityczna również nie powinna stanowić więcej niż 20% wariancji technicznej, gdyż wówczas wariancja techniczna byłaby uwarunkowana niepewnością analityczną.

Jeśli wariancja techniczna nie przekracza 20% wariancji całkowitej, wariancja analityczna powinna być mniejsza niż 4%. W przypadku gdy wariancja opróbowania stanowi niewielki procent wariancji całkowitej (mniejszy niż 10%), czynnikiem ograniczającym precyzję może być wariancja analityczna o wartości 4% wariancji całkowitej (Ramsey i in., 1992). Jeśli wariancja analityczna stanowi mniej niż 1% wariancji całkowitej (wysoka precyzja oznaczeń), można wówczas zastosować do badań metodę mniej precyzyjną i w związku z tym tańszą.

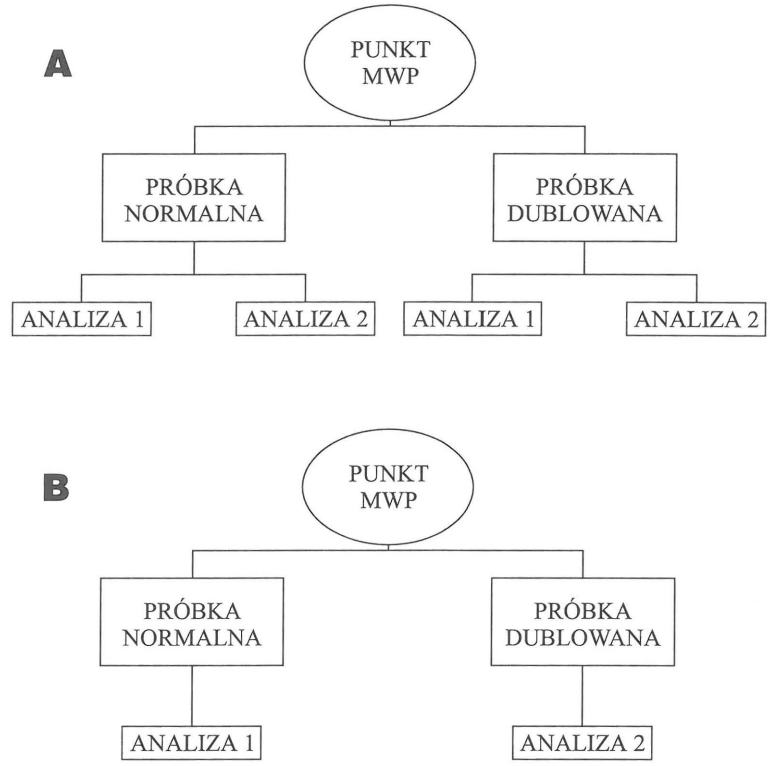
Problem zastosowania klasycznej analizy wariancji do danych nie podlegających rozkładowi normalnemu nadal jest przedmiotem badań. W przypadku rozkładów zawierających małą frakcję obserwacji odstających (wyniki pomiarów obarczone błędami grubymi) proponuje się zastosowanie procedury statystyk robust.

Metoda statystyk robust

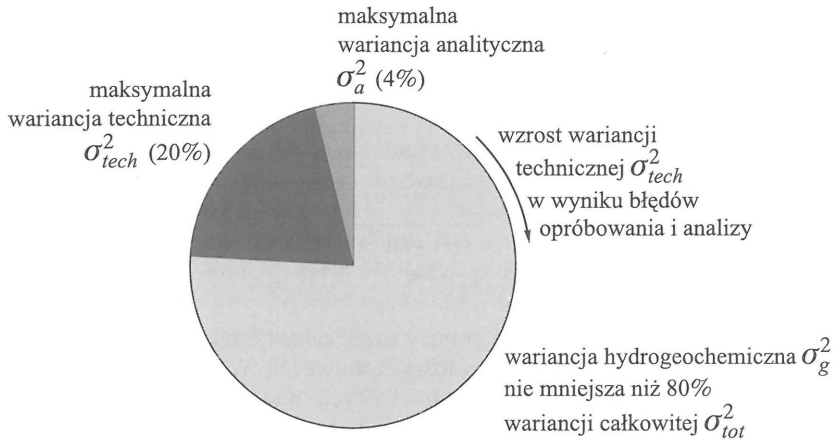
Tradycyjne podejście do obserwacji odstających (obarczonych błędami grubymi) polega na zastosowaniu np. testu Dixona i ich usunięciu z analizowanego zbioru (Makles & Smal, 1997; Szczepańska & Kmiecik, 1998). Metoda staty-

*Zakład Hydrogeologii i Ochrony Wód, Akademia Górniczo-Hutnicza, 30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30

**Odpowiednich wzorów dotyczących omawianych statystyk należy szukać w literaturze (Zając, 1988; Szczepańska & Kmiecik, 1998).



Ryc. 1. Schemat opróbowania punktu monitoringowego i badań analitycznych stosowanych do oceny precyzji wyników pomiarów za pomocą analizy wariancji (wg Ramseya, 1992): A — schemat badań umożliwiający ocenę wariancji opróbowania (σ_s^2) i wariancji analitycznej (σ_a^2); B — schemat badań pozwalający ocenić tzw. wariancję techniczną $\sigma_{tech}^2 = \sigma_s^2 + \sigma_a^2$



Ryc. 2. Proporcje wariancji składowych: σ_g^2, σ_s^2, σ_a^2 w wariancji całkowitej σ_{tot}^2 (za Ramsey i in., 1992)

styk robust opiera się na przystosowaniu tych obserwacji, a nie ich odrzuceniu (Analytical..., 1989).

Metoda *robust statistics* polega na zastosowaniu tzw. elastycznego postępowania statystycznego bez konieczności skomplikowanego odrzucania błędów grubych. Postępowanie statystyczne jest nazywane elastycznym, jeżeli nie jest zbyt czułe na odstępstwa od założeń, na których się opiera (Kendall & Buckland, 1986).

Oszacowania robust wartości średniej ($\bar{x}_r$) i odchylenia standardowego (σ_r) wykorzystywanych w analizie wariancji są uzyskane z iteracji. W procesie tym, danym leżącym w odpowiednio dużej odległości od wartości średniej przypisuje się nową wartość tej odległości. Odległość ta jest iloczynem stałej c i odchylenia standardowego, wartość zaś c zależy od proporcji wartości odstających — optymalnie jest to 1,5. Początkowe wartości x i σ (statystyki klasyczne) są wykorzystane w celu uporządkowania (dostosowania) wartości leżących poza przedziałem $x \pm c\sigma$. Dla zmodyfikowanej populacji liczy się wartości (x_2, σ_2), iteracje są kontynuowane do momentu, w którym wartości x_r i σ_r osiągną punkt oszacowania elastycznego (Ramsey, 1992; Ramsey i in., 1992).

W przypadku klasycznej analizy wariancji i analizy statystyk robust należy odrzucać te wyniki, w których zarówno dla próbki normalnej, jak i dublowanej uzyskano wartości niższe od laboratoryjnej granicy oznaczalności. Wykorzystanie do obliczeń takich wyników pomiarów błędnie poprawiałoby precyzję. Aby uzyskane wyniki obliczeń były wiarygodne, należy dysponować przynajmniej 11 parami pomiarów (Doerffel, 1989).

Porównanie precyzji oznaczeń makro- i mikroskładnika wód podziemnych przy wykorzystaniu klasycznej analizy wariancji i metody *robust statistics*

Analizie poddano wyniki oznaczeń ołowiu i siarczanów w próbkach normalnych i dublowanych pobranych w 1993 r. w ramach terenowego programu kontroli jakości QA/QC przeprowadzonego w sieci regionalnego monitoringu jakości wód podziemnych dorzecza górnej Wisły (tab. 1). Metodykę oznaczeń tych składników w wodach podziemnych oraz granice oznaczalności zastosowanych metod przedstawiono w tab. 2. Anion siarczanowy jest jednym z głównych makroskładników wód podziemnych, ołów zaś jest reprezentantem mikroskładników.

Obliczenia wariancji przeprowadzono za pomocą programu komputerowego ROB 2. Dla wyników pomiarów

Tab. 1. Stężenia wybranych składników: SO_4^{2-} [mg/dm^3] i Pb [μg/dm^3] w próbkach normalnych (n) i dublowanych (d) pobranych z sieci RMWP dorzecza górnej Wisły (Witczak i in., 1994) — obszar RZGW Kraków. Badania wykonano w Laboratorium WIOŚ Tarnów. Certyfikat akredytacji PCBC nr L/28/1/95

Nr punktu RMWP	SO_4^{2-} n	SO_4^{2-} d	Pb_n	Pb_d
44	21,6	18,3	3	1
86	8,2	6,4	3	14
82	22,6	24,7	5	8
502	11,3	11,1	2	3
508	53,3	57,0	6	6
84	10,9	11,1	5	4
523	16,9	14,4	1	1
865	10,0	10,0	6	7
591	120,0	119,0	3	2
58	200,8	199,2	5	5
91	105,8	106,6	6	4
100	23,7	23,2	25	6
63	29,6	30,5	3	6
28	71,4	71,6	9	4
85	14,2	16,5	1	5
33	11,3	12,8	6	4
35	82,5	76,9	1	2
19	134,0	136,0	5	5
20	<10,0*	<10,0	2	2
25	13,8	13,8	2	2
74	72,8	71,2	6	5
79	57,2	58,6	3	4
46	37,0	32,1	3	2
99	16,7	14,6	3	4
2	48,2	55,1	2	3
58	203,1	208,8	3	4
86	<10,0	<10,0	4	4
51	<10,0	<10,0	2	2
6	<10,0	12,1	2	2
32	16,7	16,2	2	2
103	113,0	114,0	2	3
9	75,7	74,5	3	2
54	89,1	84,3	5	5
17	10,4	10,2	3	12
29	41,5	43,4	2	2
120	22,8	22,1		
60	39,9	40,1		

*Stężenie niższe od granicy oznaczalności DL, deklarowanej przez laboratorium dla danej metody

Tab. 2. Metodyka oznaczeń analizowanych składników wód podziemnych: SO_4^{2-} i Pb. Laboratorium WIOŚ Tarnów. Certyfikat akredytacji PCBC nr L/28/1/95

Składnik	Metoda analityczna	Granica oznaczalności* DL [mg/dm^3]
Siarczany (SO_4^{2-})	metoda wagowa PN-74/C-04566/09	10
Ołów (Pb)	metoda absorpcyjna spektrometrii atomowej bezpłomieniowej (GF-AAS) bez wstępnego zagęszczania, w wersji elektrotermicznej PN-88/C-04570/10	0,001

*Według WIOŚ Tarnów DL = $\bar{x}_l$ + 3,28 σ_l (*vide* Osmęda-Ernst i in., 1996).

Tab. 3. Wyliczone za pomocą programu ROB 2 odchylenia standardowe dla SO_4^{2-} i Pb, przy zastosowaniu procedury klasycznej ANOVA i *robust statistics*

— element SIARCZANY
Classical results: Mean = 53 . 41765
Sums of Squares are — 180801 . 36 0 . 0000000E+00 117 . 05998
sigma values (geochem, sampling, analysis) — 52 . 339 0 . 000 1 . 856
sigma (total) —52 . 372
Robust results:
mean = 46 . 50365
sigma values (geochem, sampling, analysis) — 41 . 462 0 . 000 1 . 543
sigma (total) — 41 . 490
— element OŁÓW
Classical results: Mean = 4 . 157143
Sums of Squares are — 505 . 7713 323 . 5000 0 . 0000000E+00
sigma values (geochem, sampling, analysis) — 1 . 678 3 . 040 0 . 000
sigma (total) — 3.473
Robust results:
mean = 3 . 849733
sigma values (geochem, sampling, analysis) — 1 . 937 1 . 043 0 . 000
sigma (total) — 2 . 200

Tab. 4. Wariancja σ^2_{tot}, σ^2_g, σ^2_{tech} obliczona metodą klasyczną ANOVA i *robust statistics* dla analizowanych składników: SO_4^{2-} i Pb

II. par próbek		σ^2_{tot}	σ^2_g	σ^2_{tech}	% udział w σ^2_{tot}	
					σ^2_g	σ^2_{tech}
		metoda klasyczna				
SO_4^{2-}	34	2742.8263	2739.3709	3.4447	99.874	0.126
Pb	35	12.062	2.816	9.242	23.350	76.650
		metoda *robust statistics*				
SO_4^{2-}	34	1721.4201	1719.0974	2.3808	99.865	0.135
Pb	35	4.840	3.752	1.088	77.520	22.480

niższych od granicy oznaczalności DL do obliczeń wykorzystywano wartości liczbowe DL. W obliczeniach nie uwzględniano par, dla których wyniki oznaczeń w próbce normalnej i dublowanej było niższe od granicy oznaczalności.

Dla ołowiu i siarczanów obliczono odchylenia standardowe *(sigma values)* metodą klasyczną i *robust statistics* (tab. 3), a następnie wariancje (tab. 4).

Wnioski

Przeprowadzone badania próbek normalnych i dublowanych pobranych z sieci monitoringowej RMWP i wykonane na ich podstawie obliczenia za pomocą programu ROB 2 wskazują, że wariancja stanowi dobrą miarę określającą wpływ błędów losowych na wyniki badań hydrogeochemicznych.

Wyniki oznaczeń siarczanów cechują się bardzo wysoką precyzją. Udział wariancji technicznej (σ^2_{tech}) w wariancji całkowitej (σ^2_{tot}) kształtuje się na poziomie poniżej 1%, jest zatem niższy od maksymalnego dopuszczalnego poziomu wariancji technicznej ($\sigma_{tech} \leq 20\%$).

Wariancje obliczone metodą klasyczną i *robust statistics* dla Pb różnią się istotnie (wariancja techniczna obliczona metodą klasyczną wynosi 76,65%, dla *robust statistics* zaś

22,48%), co świadczy o tym, że wyniki pomiarów są obarczone błędami grubymi (wartości anomalne).

W przypadku siarczanów różnice te są nieistotne (brak błędów grubych). Niski poziom wariancji technicznej (< 1%) świadczy o zastosowaniu właściwej procedury związanej z opróbowaniem wód podziemnych i właściwych metod analitycznych.

Uzyskane wyniki potwierdzają dane literaturowe (Thompson & Howarth, 1976), iż przy stężeniach składników w wodach podziemnych zbliżonych do granicy oznaczalności metody DL precyzja oznaczeń maleje (wyniki dla mikroskładnika Pb) i dopiero przy mierzonych stężeniach o 1–2 rzędy wielkości wyższych od DL uzyskuje odpowiedni poziom (wyniki dla siarczanów). Na tej podstawie można wysnuć wniosek, że do oznaczania składników śladowych należy stosować bardzo czułe metody o wystarczająco niskich granicach oznaczalności DL w stosunku do mierzonych stężeń w wodach podziemnych.

Literatura

Analytical Methods Committee, 1989 — Robust statistics — How not to reject outliers. P. 2. Inter-laboratory trials. Analyst, Dec. 1989, 114.

BEDNARCZYK S., OSMĘDA-ERNST E., SZCZEPAŃSKA J. & WITCZAK S. 1994 — Groundwater Quality Monitoring of the Upper Vistula River Basin — Methodological problems. [W:] Rybicka-Helios E., Sikora W. [ed.] — 3rd International Symposium on Environmental Geochemistry. Kraków.

DOERFFEL K. 1989 — Statystyka dla chemików analityków. WNT, Warszawa.

GARRETT R.G. 1969 — The Determination of sampling and analytical errors in exploration geochemistry. Econ. Geol., 64 (5).

Główny Urząd Miar (GUM), 1996 — Międzynarodowy słownik podstawowych i ogólnych terminów metrologii (Tytuł oryginału: International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology).

KENDALL G.M. & BUCKLAND R.W. 1986 — Słownik terminów statystycznych. Wyd. II., PWE, Warszawa.

MAKLES Z. & SMAL Z. 1997 — Pobieranie i przygotowanie próbek ze składowisk odpadów do badań w oparciu o metodyki amerykańskie i niemieckie. Komisja Analizy Odpadów Komitetu Chemii Analitycznej PAN, Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii WICHiR. Sygn. wewn. 1453/97. Warszawa.

OSMĘDA-ERNST E., RZEPECKI T., SZCZEPAŃSKA J. & WITCZAK S. 1995a — Quality assurance/quality control (QA/QC) system in groundwater quality monitoring of the upper Vistula river basin — some problems with implementation. [In:] Proceedings of the Vth Polish Conference on Analytical Chemistry. Gdańsk.

OSMĘDA-ERNST E., SZCZEPAŃSKA J., WITCZAK S., POSTAWA A., DOLIK M. & BEDNARCZYK S. 1995b — Analiza precyzji badań hydrogeochemicznych w monitoringu jakości wód podziemnych. [W:] Szczepańska J., Kulma R., Szczepański A. [ed.] — Współczesne problemy hydrogeologii. T. VII. Kraków.

OSMĘDA-ERNST E., SZCZEPAŃSKA J., WITCZAK S. & RZEPECKI T. 1996 — Jakość badań hydrogeochemicznych w regionalnym monitoringu wód podziemnych dorzecza górnej Wisły. Gosp. Wod., 8 (572).

RAMSEY M.H. 1992 — Sampling and Analytical Quality Control (SAX) for improved error estimation in the measurement of Pb in the environment using robust analysis of variance. Applied Geochem. Suppl. Issue 2.

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.

SZCZEPAŃSKA J. & KMIECIK E. 1998 — Statystyczna kontrola jakości danych w monitoringu wód podziemnych. Wyd. AGH, Kraków.

SZCZEPAŃSKA J., WITCZAK S. & KMIECIK E. 1997a — System zapewnienia jakości/kontroli jakości QA/QC w monitorowaniu wód podziemnych. [W:] Kłapyta Z., Fijał J. [ed.] — Geochemiczne, hydrochemiczne i biochemiczne zmiany środowiska przyrodniczego na obszarach objętych antropopresją. IV konf. nauk., AGH, Kraków.

SZCZEPAŃSKA J., WITCZAK S. & POSTAWA A. 1996a — Zastosowanie analizy wariancji (ANOVA) do oceny precyzji wyników badań hydrogeochemicznych. [W:] Ciężkowski W. [ed.] — Problemy hydrogeologiczne południowo-zachodniej Polski. Wrocław.

SZCZEPAŃSKA J., WITCZAK S. & POSTAWA A. 1996b — Zastosowanie analizy wariancji (ANOVA) do oceny jakości badań w monitoringu wód podziemnych. [W:] Wiatr I. [ed.] — Technika i technologia w ochronie środowiska. I Forum Inżynierii Ekologicznej. Lublin–Nałęczów.

SZCZEPAŃSKA J., WITCZAK S., POSTAWA A. & KNAP W. 1997b — Zapewnienie jakości/kontrola jakości QA/QC badań hydrogeochemicznych w monitoringu wód podziemnych. [W:] Górski J., Liszkowska E. [ed.] — Współczesne problemy hydrogeologii. T. VIII. Poznań.

THOMPSON M. & HOWARTH R.J. 1976 — Duplicate analysis in geochemical practice. P. 2. Theoretical approach and estimation of analytical reproducibility. Analyst, Sept. 1976, 101.

WITCZAK S. et al. 1994a — The Groundwater Quality Monitoring (GQM) of the Upper Vistula River Basin (UVRB). Final Report (Text) + Figures + Tables + Appendices 1, 2. AGH, Kraków.

WITCZAK S. et al. 1994b — Monitoring jakości wód podziemnych w dorzeczu górnej Wisły — obszar wschodni (badania w zakresie kontroli QA/QC). AGH, Kraków.

WITCZAK S., SZCZEPAŃSKA J. & POSTAWA A. 1995 — Precyzja badań hydrogeochemicznych — podstawowe kryterium decyzji remediacyjnych. [W:] Geochemiczne, hydrochemiczne i biochemiczne zmiany środowiska przyrodniczego na obszarach objętych antropopresją. Mat. III konf. nauk. AGH, Kraków, 14–15.12.1995.

ZAJĄC K. 1988 — Zarys metod statystycznych. PWE, Warszawa.