

Porównanie wyników szacowania niepewności pomiaru na podstawie próbek dublowanych w monitoringu jakości wód podziemnych, według różnych schematów badań

Anna Kostka¹

Comparison of measurement uncertainty estimation results based on duplicate samples of groundwater quality monitoring according to different experimental designs. Prz. Geol., 63: 834–839.

Abstract. In accordance with EU and Polish legal regulations the obtained results of chemical analysis of groundwater monitoring should include the information about the measurement uncertainty. Sampling process, transportation and analysis procedure – all impact the final outcome of measurement. In this paper, on the basis of duplicated samples taken during groundwater monitoring, various calculations of measurement uncertainty were compared via simplified balanced, full balanced and unbalanced experimental designs. The aforementioned estimations differ in terms of number of chemical analysis, which is reflected in the cost of monitoring. The details of results and the possibility of assessing particular components influencing the value of uncertainty derives from the number of undertaken analysis. Calcium, magnesium, bicarbonate and aluminum were investigated. The calculations were made using RANOVA program, applying robust statistics method. Conclusively, the simplified balanced design fulfills the necessary legal requirements at the lowest possible costs. The major drawback associated with this method is the total measurement uncertainty due to the lack of values of components. The full balanced experimental design provides sufficient information on certain components of measurement uncertainty. However, significant financial input is necessary. The unbalanced experimental design, which allows to estimate the contribution of particular components in the total measurement uncertainty, is more affordable and only one extra chemical analysis (for the pair of samples) is needed.

Keywords: measurement uncertainty, duplicate samples, balanced and unbalanced design, RANOVA

Oznaczenia elementów fizyczno-chemicznych, wykonywane w ramach monitoringu stanu chemicznego wód podziemnych, zgodnie z obowiązującymi przepisami prawnymi (Ramowa Dyrektywa Wodna, 2000; Dyrektywa 2006/118/WE Parlamentu Europejskiego i Rady, 2006; Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2011), powinny zawierać informację o niepewności uzyskanych wyników. Oszacowana niepewność powinna uwzględniać wszystkie składowe, które mogą na nią wpływać, w tym m.in. proces opróbowania, transportu i wykonania analizy. Jedną z najbardziej popularnych i najtańszych metod szacowania niepewności pomiaru jest metoda doświadczalna, polegająca na analizie próbek dublowanych (Ramsey & Ellison, 2007). Może być ona stosowana z wykorzystaniem różnych schematów badań. Najprostszy z nich, tzw. uproszczony zrównoważony plan badań (ryc. 1), polega na poborze z losowo wybranych punktów monitoringowych próbek dublowanych, a następnie poddaniu każdej z nich jednokrotnej analizie chemicznej. Innym schematem badań jest zrównoważony plan rozszerzony, polegający na pobraniu próbek dublowanych, a następnie wykonaniu dwukrotnych analiz chemicznych zarówno dla próbki normalnej, jak i dublowanej (ryc. 2A). Uproszczony i rozszerzony plan zrównoważony to najpowszechniejsze i najczęściej wykorzystywane schematy badań, które różnią się między sobą liczbą dodatkowych analiz chemicznych niezbędnych do wykonania, co przekłada się na wysokość kosztów badań, ale też na możliwości obliczenia poszczególnych składowych niepewności pomiaru. Rozwiązaniem pośrednim pod względem nakładów finansowych jest tzw. niezrównoważony plan badań (*unbalanced design*), który

polega na poborze z wybranych punktów monitoringowych próbki normalnej i dublowanej, a następnie wykonaniu podwójnej analizy chemicznej tylko jednej z tych próbek (ryc. 2B). Plan ten umożliwi obliczenie tych samych składowych niepewności pomiaru, co zrównoważony plan rozszerzony, ale pozwala na zaoszczędzenie części kosztów analiz (Rostron & Ramsey, 2012).

W artykule przedstawiono i porównano wyniki obliczeń niepewności pomiaru przeprowadzonych według trzech schematów badań – uproszczonego i rozszerzonego planu zrównoważonego oraz planu niezrównoważonego. Przedstawiono wady i zalety każdego z nich.

METODY BADAŃ

Obliczenia niepewności pomiaru przeprowadzono dla czterech wskaźników – wapnia, magnezu, wodorowęglanów i glinu, oznaczonych w próbkach wód pobranych w ramach terenowego programu kontroli jakości monitoringu operacyjnego w 2014 r., podczas jesiennej serii opróbowania. Probki dublowane pobrano z losowo wybranych punktów sieci monitoringowej jako duplikaty próbek normalnych, przy zastosowaniu tych samych procedur poboru, konserwacji, przechowywania i transportu próbek, przez różnych próbkobiorców. Probki wód filtrowano w terenie przez filtry membranowe o średnicy porów 0,45 µm, utrwalano za pomocą kwasu azotowego, a następnie schładzano i dostarczano do laboratorium. 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

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; anna.kostka@pgi.gov.pl.

26 stycznia 2011 r. Oznaczenia wapnia i magnezu przeprowadzono metodą ICP-AES (granica oznaczalności LOQ = 0,1 mg/dm³), oznaczenia glinu – metodą ICP-MS (LOQ = 0,0005 mg/dm³), natomiast oznaczenia wodorowęglanów – metodą spektrofotometryczną (LOQ = 0,1 mg/dm³). W ramach kontroli jakości badań laboratoryjnych dla 25 par próbek (normalna i dublowana) wykonano podwójne oznaczenia poszczególnych elementów chemicznych.

Ocenę niepewności pomiaru przeprowadzono metodą analizy wariancji (ANOVA), która umożliwia rozdzielenie całkowitej wariancji między wynikami oznaczeń na poszczególne składniki, które pochodzą z trzech różnych źródeł – wariancja między opróbowanymi punktami (wariancja geochemiczna), wariancja pomiędzy zduplikowanymi próbkami (wariancja opróbowania) i wariancja między zduplikowanymi analizami (wariancja analityczna). Suma wariancji opróbowania i analitycznej stanowi wariancję pomiaru (Kmiciek, 2011).

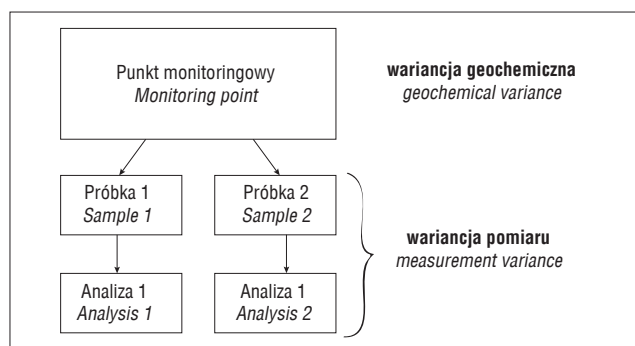
$$s_{\text{pomiaru}}^2 = s_{\text{opróbowania}}^2 + s_{\text{analityczna}}^2$$

Niepewność standardową pomiaru (u) można obliczyć z równania:

$$u_{\text{pomiaru}} = s_{\text{pomiaru}} = \sqrt{s_{\text{opróbowania}}^2 + s_{\text{analityczna}}^2}$$

W przypadku uproszczonego, zrównoważonego planu badań, możliwe jest obliczenie jedynie wariancji geochemicznej i wariancji pomiaru (ryc. 1).

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



Ryc. 1. Zrównoważony, uproszczony plan badań próbek dublowanych (wg Ramsey & Ellisona, 2007, zmienione)

Fig. 1. The simplified balanced experimental design of duplicate samples (after Ramsey & Ellison, 2007, modified)

Z kolei rozszerzony, zrównoważony plan badań oraz niezrównoważony plan badań pozwalają na obliczenie wszystkich trzech składowych wariancji całkowitej (ryc. 2).

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

Obliczenia niepewności pomiaru przeprowadzono przy użyciu programu RANOVA (wersja 1.0). Obliczenia według planu uproszczonego przeprowadzono, wykorzystując zestaw wyników dwóch analiz z każdego punktu (jedna analiza dla próbki normalnej i jedna analiza dla próbki dublowanej). Do obliczeń według rozszerzonego planu zrównoważonego wykorzystano zestawy wyników czterech analiz z każdego punktu monitoringowego. Przy obliczeniach według planu niezrównoważonego z obliczeń wyłączono powtarzane analizy dla próbek dublowanych (analiza nr 2 dla próbki dublowanej). W celu identyfikacji wartości odstających sporządzono wykresy rozrzutu oraz karty rozstępu. Granice kontrolne na karcie rozstępu wyznaczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w przewodnikach NORDTEST (2011) oraz Eurachem (Ramsey & Ellison, 2007). W przypadku glinu, magnezu i wapnia zidentyfikowano pojedyncze wartości odstające. Ponieważ ich udział w zbiorze danych nie przekraczał 10%, wartości te pozostawiono, a dalsze obliczenia przeprowadzono przy zastosowaniu statystyk odpornościowych, tzw. *robust statistics*.

W wyniku przeprowadzonych obliczeń program RANOVA zwraca wartości poszczególnych rodzajów wariancji oraz ich udział procentowy w wariancji całkowitej. Ponadto, program podaje również wartości niepewności standardowej (u) i względnej niepewności rozszerzonej (U) (ryc. 3).

Zależności między tymi parametrami, na przykładzie wariancji opróbowania, są następujące:

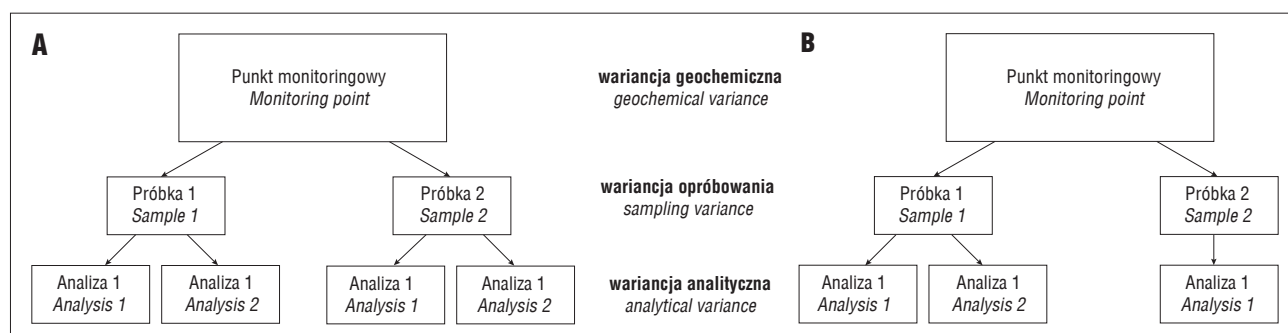
$$\text{niepewność standardowa opróbowania} \quad u_{\text{opróbowania}} = s_{\text{opróbowania}}$$

Niepewność rozszerzoną (U) dla przedziału ufności 95% otrzymuje się przez pomnożenie niepewności standardowej przez współczynnik rozszerzenia: $k = 2$ (Ramsey & Ellison, 2007).

$$U_{\text{opróbowania}} = 2u_{\text{opróbowania}} = 2s_{\text{opróbowania}}$$

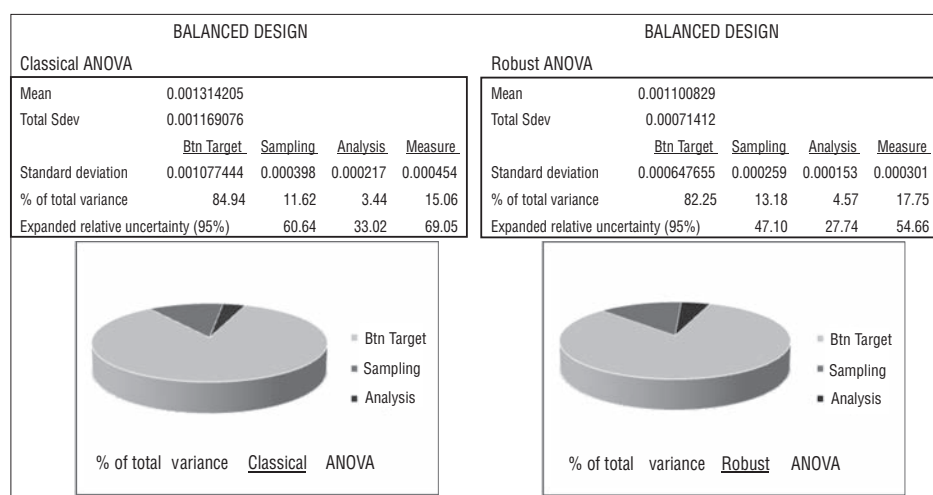
Przez odniesienie niepewności rozszerzonej do wartości średniej analizowanego wskaźnika (\bar{x}) można otrzymać względną niepewność rozszerzoną:

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



Ryc. 2. Zrównoważony, rozszerzony (A) oraz niezrównoważony (B) plan badań próbek dublowanych (wg Ramsey & Ellisona, 2007, zmienione)

Fig. 2. The balanced (A) and unbalanced (B) experimental design of duplicate samples (after Ramsey & Ellison, 2007, modified)



Ryc. 3. Przykładowy raport wyników z programu RANOVA – wyniki obliczeń metodą klasyczną ANOVA i robust ANOVA dla glinu, wg zrównoważonego, rozszerzonego planu badań

Fig. 3. Results report from RANOVA program – the results of calculations for aluminum using the classical ANOVA and robust ANOVA after full balanced design

W analogiczny sposób można obliczyć względną niepewność rozszerzoną pomiaru, geochemiczną i analityczną:

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

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

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

WYNIKI OBLICZEŃ

Obliczone według różnych planów badań procentowe udziały wariancji geochemicznej, opróbowania, analitycznej i pomiaru w wariancji całkowitej dla poszczególnych wskaźników chemicznych zestawiono w tabeli 1.

Wartości wariancji pomiaru, obliczone według różnych planów badań, w przypadku wapnia i magnezu są do siebie bardzo zbliżone i nie przekraczają 1%. Na podstawie obliczeń przeprowadzonych według planu rozszerzonego i planu niezrównoważonego można stwierdzić, że za większość wariancji pomiaru odpowiada wariancja opróbowania, a udział wariancji analitycznej jest znikomy. W przypadku wodorowęglanów, według każdej wersji obliczeń, udział wariancji pomiaru w wariancji całkowitej również nie przekracza 1%. Jednak wartości uzyskane według planu rozszerzonego i planu niezrównoważonego są ponad dwa razy większe w stosunku do wartości uzyskanych według planu uproszczonego. Ponadto, w przypadku tego wskaźnika, za wariancję pomiaru odpowiada wyłącznie wariancja analityczna. Oznacza to, że wyniki analiz pomiędzy próbką normalną a dublowaną są do siebie bardziej zbliżone niż

Tab. 1. Procentowy udział wariancji geochemicznej, opróbowania, analitycznej i pomiaru w wariancji całkowitej dla oznaczeń wapnia, magnezu, wodorowęglanów i glinu w próbkach dublowanych, obliczone według różnych schematów badań, z zastosowaniem programu RANOVA

Table 1. Percentage of geochemical, sampling, analytical and measurement variance in total variance, for the determination of calcium, magnesium, bicarbonate and aluminum in duplicate samples, calculated according to various experimental designs, using the RANOVA program

	Procentowy udział poszczególnych rodzajów wariancji w wariancji całkowitej <i>Contribution of particular types of variance in total variance</i>	Plan zrównoważony <i>Balanced design</i>		Plan niezrównoważony <i>Unbalanced design</i>
		uproszczony <i>simplified</i>	rozszerzony <i>full</i>	
Ca	wariancja geochemiczna/ <i>geochemical variance</i>	99,758	99,781	99,797
	wariancja opróbowania/ <i>sampling variance</i>	–	0,214	0,197
	wariancja analityczna/ <i>analytical variance</i>	–	0,005	0,006
	wariancja pomiaru/ <i>measurement variance</i>	0,242	0,219	0,203
Mg	wariancja geochemiczna/ <i>geochemical variance</i>	99,960	99,95	99,950
	wariancja opróbowania/ <i>sampling variance</i>	–	0,05	0,050
	wariancja analityczna/ <i>analytical variance</i>	–	0,00	0,000
	wariancja pomiaru/ <i>measurement variance</i>	0,040	0,05	0,050
HCO ₃	wariancja geochemiczna/ <i>geochemical variance</i>	99,920	99,79	99,810
	wariancja opróbowania/ <i>sampling variance</i>	–	0,00	0,000
	wariancja analityczna/ <i>analytical variance</i>	–	0,21	0,190
	wariancja pomiaru/ <i>measurement variance</i>	0,080	0,21	0,190
Al	wariancja geochemiczna/ <i>geochemical variance</i>	84,440	82,25	80,370
	wariancja opróbowania/ <i>sampling variance</i>	–	13,18	13,550
	wariancja analityczna/ <i>analytical variance</i>	–	4,57	6,080
	wariancja pomiaru/ <i>measurement variance</i>	15,560	17,75	19,630

wyniki pomiędzy analizą nr 1 a analizą nr 2, wykonywanymi dla tej samej próbki. Może to być spowodowane faktem, że stężenie wodorowęglanów wynika z równowagi węglanowej, która określa proporcje między zawartością HCO_3 , CO_2 oraz wartością pH (Witczak i in., 2013). Podczas odkręcenia butelki z próbką wody warunki te podlegają zmianie, stąd wyniki powtórnej analizy dla próbki podstawowej wody mogą się bardziej różnić niż wyniki analizy dla próbki dublowanej.

Wartości wariancji pomiaru dla glinu obliczone według różnych planów badań mieszczą się w przedziale od 15 do 20%. Zastosowanie planu rozszerzonego lub planu niezrównoważonego umożliwiło poznanie składowych odpowiedzialnych za podwyższoną wariancję pomiaru. Wariancja opróbowania, w zależności od przyjętego schematu obliczeń, stanowi od 13,18 do 13,55% wariancji całkowitej, natomiast wariancja analityczna – od 4,57 do 6,08% wariancji całkowitej. W tym przypadku najbardziej wiarygodnym oszacowaniem jest wartość uzyskana według rozszerzonego planu badań. Ponieważ udział wariancji analitycznej w wariancji całkowitej przekracza nieznacznie maksymalną dopuszczalną w monitoringu wód podziemnych wartość 4% (Ramsey i in., 1992), przy kolejnej serii opróbowania powinny zostać przeprowadzone dodatkowe badania, które umożliwią weryfikację otrzymanego wyniku. Jeśli wynik się powtórzy, powinny zostać podjęte odpowiednie działania w celu zmniejszenia udziału wariancji analitycznej w wariancji całkowitej.

W tabeli 2 zestawiono wartości względnej niepewności rozszerzonej dla wapnia, magnezu, wodorowęglanów i glinu, obliczone według różnych planów badań. Wyniki

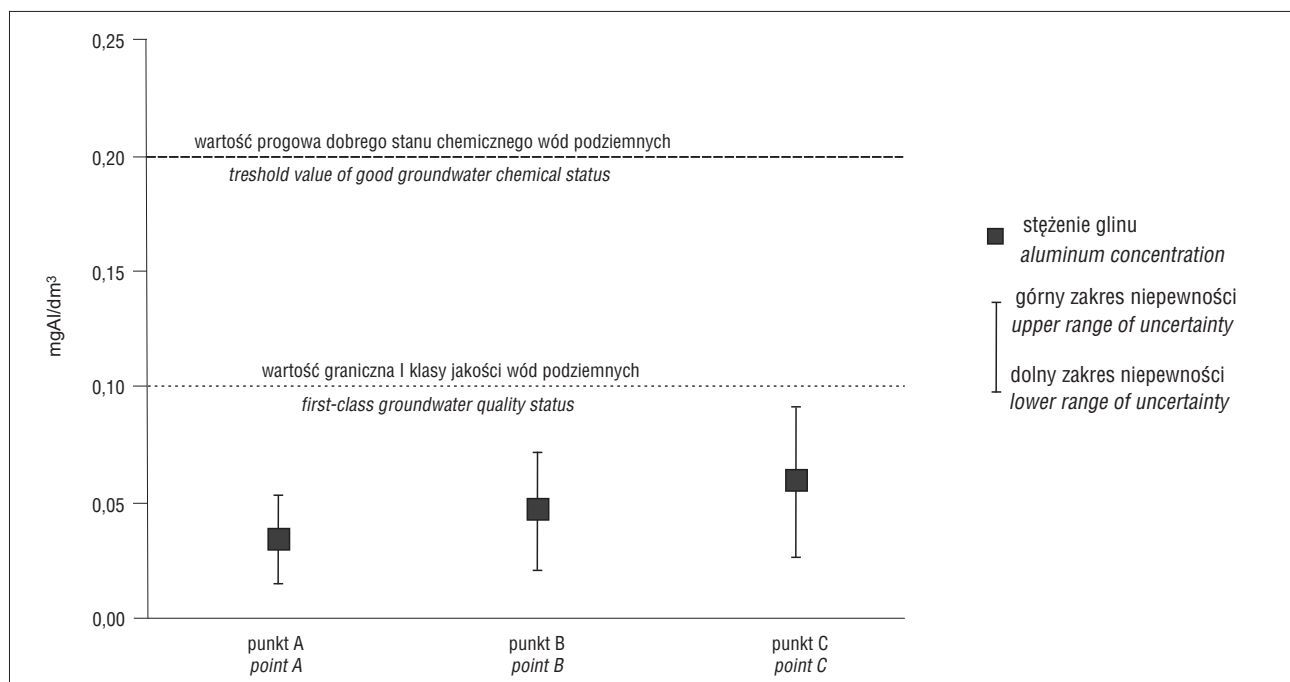
obliczonych rozszerzonych niepewności odzwierciedlają procentowy udział poszczególnych rodzajów wariancji w wariancji całkowitej. Wysokie wartości niepewności całkowitej wynikają z dużych wartości wariancji geochemicznej.

Obliczenia według różnych planów badań dla wapnia i magnezu są do siebie bardzo zbliżone, a niepewność pomiaru w większości wynika z niepewności opróbowania. W przypadku wodorowęglanów niepewność pomiaru obliczona według planu rozszerzonego i planu niezrównoważonego jest ponad półtora razy większa, niż niepewność obliczona według planu uproszczonego. Można uznać, że według planu uproszczonego niepewność ta jest niedoszacowana. Zastosowanie planu rozszerzonego lub planu niezrównoważonego badań pozwala na stwierdzenie, że niepewność pomiaru pochodzi przede wszystkim z niepewności analitycznej, która może być związana ze zmianami warunków równowagi węglanowej. W odniesieniu do glinu, względne niepewności rozszerzone pomiaru, obliczone według różnych planów badań są do siebie zbliżone i wynoszą od 53,9 do 57,5%. Najbardziej dokładne są wyniki uzyskane z obliczeń dla rozszerzonego planu badań, według których niepewność opróbowania wynosi 47,10%, natomiast niepewność analityczna – ok. 27,74%. Wysoka wartość względnej niepewności rozszerzonej dla glinu nie ma jednak wpływu na ocenę stanu chemicznego wód podziemnych w punktach pomiarowych. Podczas jesiennej serii badań monitoringu operacyjnego najwyższe stężenie glinu jakie zanotowano wynosiło $0,0592 \text{ mg/dm}^3$ (Palak-Mazur i in., 2014). Wartość ta, wraz z obliczoną niepewnością pomiaru, nie przekracza wartości progowej

Tab. 2. Wartości względnej niepewności rozszerzonej dla oznaczeń wapnia, magnezu, wodorowęglanów i glinu w próbkach dublowanych, obliczone według różnych schematów badań, z zastosowaniem programu RANOVA

Table 2. Expanded relative uncertainty for the determination of calcium, magnesium, bicarbonate and aluminum in duplicate samples, calculated according to various experimental designs, using the RANOVA program

	Względna niepewność rozszerzona <i>Expanded relative uncertainty</i>	Plan zrównoważony <i>Balanced design</i>		Plan niezrównoważony <i>Unbalanced design</i>
		uproszczony <i>simplified</i>	rozszerzony <i>full</i>	
Ca	U' całkowita [%]/ U' total [%]	103,22	103,35	103,58
	U' geochemiczna [%]/ U' geochemical [%]	103,09	103,24	103,48
	U' opróbowania [%]/ U' sampling [%]	–	4,78	4,60
	U' analityczna [%]/ U' analytical [%]	–	0,73	0,77
	U' pomiaru [%]/ U' measurement [%]	5,08	4,83	4,66
Mg	U' całkowita [%]/ U' total [%]	127,98	128,11	128,17
	U' geochemiczna [%]/ U' geochemical [%]	127,95	128,08	128,14
	U' opróbowania [%]/ U' sampling [%]	–	2,72	2,74
	U' analityczna [%]/ U' analytical [%]	–	0,50	0,58
	U' pomiaru [%]/ U' measurement [%]	2,60	2,76	2,80
HCO_3	U' całkowita [%]/ U' total [%]	98,04	97,79	97,71
	U' geochemiczna [%]/ U' geochemical [%]	98,01	97,69	97,62
	U' opróbowania [%]/ U' sampling [%]	–	0,00	0,00
	U' analityczna [%]/ U' analytical [%]	–	4,50	4,26
	U' pomiaru [%]/ U' measurement [%]	2,70	4,50	4,26
Al	U' całkowita [%]/ U' total [%]	136,69	129,74	129,79
	U' geochemiczna [%]/ U' geochemical [%]	125,61	117,67	116,35
	U' opróbowania [%]/ U' sampling [%]	–	47,10	47,78
	U' analityczna [%]/ U' analytical [%]	–	27,74	32,01
	U' pomiaru [%]/ U' measurement [%]	53,93	54,66	57,51



Ryc. 4. Wyniki oznaczeń glinu [mg/dm^3] w wybranych punktach monitoringu wód podziemnych wraz z rozszerzoną niepewnością pomiaru (95%), oszacowaną na podstawie wyników oznaczeń w próbkach dublowanych, w odniesieniu do wartości progowej dobrego stanu chemicznego oraz wartości granicznej pierwszej klasy jakości wód podziemnych (Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2008)
Fig. 4. Aluminum concentration [mg/dm^3] in selected groundwater monitoring points with the expanded measurement uncertainty (95%), estimated on the basis of determinations in duplicate samples, with respect to the threshold value of good groundwater chemical status and the limit first-class quality (Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2008)

dobrego stanu chemicznego (Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2008), ani też wartości granicznej pierwszej klasy jakości wód (ryc. 4).

PORÓWNANIE WYNIKÓW OBLICZEŃ WEDŁUG RÓŻNYCH PLANÓW BADAŃ

Otrzymane wyniki obliczeń umożliwiają porównanie poszczególnych planów badań.

A) Według planu uproszczonego, w przypadku wapnia, magnezu i wodorowęglanów zdecydowanie dominuje wariancja geochemiczna (99% zmienności). Niepewność pomiaru dla tych elementów chemicznych jest niska i wynosi od 2,6 do 5,08%. W przypadku glinu udział wariancji pomiaru w wariancji całkowitej jest większy (15,56%), a niepewność pomiaru wynosi 53,93%. Nie można jednak, na podstawie planu uproszczonego, określić źródła niepewności pomiaru.

B) Wyniki obliczeń według planu rozszerzonego dają możliwość oceny pochodzenia poszczególnych składowych niepewności pomiaru. W przypadku wapnia i magnezu jest to głównie niepewność opróbowania. W odniesieniu do wodorowęglanów za wartość niepewności pomiaru odpowiada niepewność analityczna, natomiast niepewność pomiaru obliczona według planu uproszczonego jest niedoszacowana. W przypadku glinu stwierdzono wyższy udział wariancji pomiaru w wariancji całkowitej w stosunku do planu uproszczonego. Rozszerzony plan badań umożliwił zaobserwowanie przekroczenia dopuszczalnej wartości udziału wariancji analitycznej w wariancji całkowitej oraz pozwolił na obliczenie niepewności opróbowania i niepewności analitycznej.

C) Wyniki obliczeń według planu niezrównoważonego pozwalają na wyciągnięcie tych samych wniosków, co

wyniki rozszerzonego planu zrównoważonego. Niepewność pomiaru dla wapnia i magnezu jest bardzo niska i wynika głównie z opróbowania, natomiast w przypadku wodorowęglanów za niepewność pomiaru odpowiada niepewność analityczna. W odniesieniu do glinu, obliczona według niezrównoważonego planu badań wariancja pomiaru oraz niepewność pomiaru są najwyższe i pozwalają na dostrzeżenie stosunkowo dużego udziału wariancji analitycznej w wariancji całkowitej.

WNIOSKI

W pracy przeprowadzono obliczenia niepewności pomiaru na podstawie próbek dublowanych według zrównoważonego planu uproszczonego, zrównoważonego planu rozszerzonego oraz planu niezrównoważonego. Na podstawie otrzymanych wyników sformułowano poniższe wnioski.

A) Zrównoważony, uproszczony plan badań pozwala na oszacowanie niepewności pomiaru, która jest sumą opróbowania i analityki. Stosowanie tego planu pozwala na spełnienie niezbędnych wymogów prawnych podczas prowadzenia monitoringu wód podziemnych, przy najniższych nakładach finansowych. Wadą tego schematu badań jest brak możliwości wskazania poszczególnych składowych odpowiedzialnych za niepewność pomiaru.

B) Zrównoważony, rozszerzony plan badań dostarcza pełnych informacji o poszczególnych składowych niepewności pomiaru. Jest przy tym bardzo dokładny i precyzyjny. Pozwala na identyfikację wskaźników chemicznych, dla których niepewność wynikająca z analiz laboratoryjnych jest największa. Daje informacje o tym, które laboratoryjne metody oznaczeń mogą wymagać poprawy precyzji i powtarzalności oznaczeń. Plan ten wymaga jednak bardzo dużych nakładów finansowych. Może być on szcze-

gólnie istotny w badaniach obszarów zanieczyszczonych, gdzie wyniki prowadzonych analiz są wykorzystywane do podejmowania decyzji niosących za sobą znaczne nakłady finansowe.

C) Niezrównoważony plan badań, pod względem nakładów finansowych, stanowi pośrednie rozwiązanie między uproszczonym a rozszerzonym planem zrównoważonym. Wykonanie jednej dodatkowej analizy chemicznej dla pary próbek normalna-dublowana pozwala na oszacowanie udziału poszczególnych składowych niepewności pomiaru. Tym samym plan ten dostarcza informacji, którą część badań należy przeprowadzić ze szczególną starannością, żeby zmniejszyć niepewność pomiaru. Ten plan badań można zalecić w przypadku prowadzenia monitoringu wód podziemnych, jeśli istnieje potrzeba podania poszczególnych składowych niepewności pomiaru. Przy badaniach prowadzonych w sposób seryjny można rutynowo korzystać z uproszczonego schematu badań, natomiast plan niezrównoważony stosować raz na kilka serii analiz, w celu oceny udziału poszczególnych składowych w ogólnej niepewności pomiaru.

Dane wykorzystane do przeprowadzenia obliczeń 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 r.

LITERATURA

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).

KMIECIK E. 2011 – Metodyczne aspekty oceny stanu chemicznego wód podziemnych. Wyd. AGH, Kraków, s. 174.
 NORDTEST 2011 – Internal Quality Control – Handbook for Chemical Laboratories, 4th edition. NORDTEST report TR 569.
 PALAK-MAZUR D., CABALSKA J., KOSTKA A., KUCHARCZYK K., MIKOŁAJCZYK A., ROJEK A., STAŃCZAK E., ŚCIBIOR K. & WOŹNICKA M. 2014 – Monitoring stanu chemicznego oraz ocena stanu jednolitych części wód podziemnych w dorzeczu w latach 2012–2014. Sprawozdanie z wykonania etapu IV; zadania: 4, 5, 6, 11, 12. PIG-PIB, Warszawa [mat. niepubl.].
 PN-EN ISO/IEC 17025:2005 – Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących. 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.
 RAMSEY M.H. & ELLISON S.L.R. (red.) 2007 – Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/ AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches. Eurachem. Available from the Eurachem secretariat.
 RAMOWA Dyrektywa Wodna, Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej (Dz.Urz. 327/1).
 ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (Dz.U. z 2008 r. 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 (Dz.U. z 2011 nr 258, poz. 1550).
 ROSTRON P.D. & RAMSEY M.H. 2012 – Cost effective, robust estimation of measurement uncertainty from sampling using unbalanced ANOVA. *Accredit. Qual. Assur.*, 17: 7–14.
 WITCZAK S., KANIA J. & KMIECIK E. 2013 – Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, s. 717.