

Małgorzata DRZYMAŁA
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej,
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
tel. (12) 617-24-28; faks. (12) 617-24-27
e-mail: drzymala@agh.edu.pl

Technika Poszukiwań Geologicznych
Geotermia, Zrównoważony Rozwój nr 2/2012

WPŁYW METODYKI OPRÓBOWANIA NA NIEPEWNOŚĆ OZNACZEŃ JODKÓW W WODACH POWIERZCHNIOWYCH ZLEWNI GÓRNEJ ODRY I W WODACH KOPALNIANYCH DO NIEJ ODPROWADZANYCH

STRESZCZENIE

Zgodnie z obowiązującymi przepisami Unii Europejskiej (RDW2000; DWP 2006; DT 2009) monitoring jakości wód powierzchniowych i podziemnych powinien obejmować m.in. identyfikację wszystkich źródeł niepewności procedury analitycznej. Ponadto dyrektywa (DT 2009) oraz rozporządzenie (RMŚ 2011) wskazują na konieczność prowadzenia programu zapewnienia i kontroli jakości (QA/QC) badań w monitoringu wód, a także podają wartość graniczną niepewności pomiaru szacowanej na poziomie odpowiednich norm jakości środowiska równej 50% lub mniejszej ($k = 2$). W rozporządzeniu (RMŚ 2011) określono również metody referencyjne stosowane w monitoringu wód.

W niniejszej pracy zastosowano empiryczne podejście (Nordest 2006,2007; Witczak i in. 2006; EURACHEM 2007; Kmiecik 2008; Kmiecik, Drzymala 2008; Kmiecik 2011) do oszacowania wartości niepewności całkowitej oraz jej składowych: niepewności geochemicznej, niepewności opróbowania i niepewności analitycznej. Dodatkowo zbadano wpływ metodyki poboru próbek na niepewność pomiaru. Do oceny niepewności wykorzystano wyniki analiz próbek normalnych i kontrolnych (dublowanych), pobranych w ramach monitoringu wód powierzchniowych Zlewni Górnej Odry oraz wód kopalnianych do niej odprowadzanych. Szacowanie niepewności całkowitej i jej komponentów pokazano na przykładzie wyników oznaczeń I⁻ w próbkach normalnych i dublowanych.

Określono wpływ rodzaju pojemnika na niepewność pomiaru. W tym celu zastosowano dwie procedury poboru próbek, obejmujące zastosowanie dwóch różnych pojemników na próbki. Analizę zawartości I⁻ wykonano metodą ICP-MS w akredytowanym Laboratorium Hydrogeochemicznym. Każda z próbek poddana była dwukrotnej analizie. Do oszacowania wartości niepewności całkowitej i jej składowych zastosowano program ROBAN.

SŁOWA KLUCZOWE

Niepewność pomiaru, próbki kontrolne dublowane, analiza wariancji, jodki, jakość wody

* * *

WPROWADZENIE

Zgodnie z obowiązującymi przepisami Unii Europejskiej (RDW 2000; DWP 2006; DT 2009), monitoring jakości wód powierzchniowych i podziemnych powinien obejmować również oszacowanie niepewności wyników uzyskanych badań. Ponadto norma PN-EN ISO/IEC 17025:2005 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących” podaje, że oszacowanie niepewności procedury analitycznej powinno obejmować identyfikację wszystkich źródeł niepewności, pochodzących z poszczególnych etapów procedury, począwszy od procesu opróbowania. Dyrektywa (DT 2009) oraz rozporządzenie (RMŚ 2011) wskazują również na konieczność prowadzenia programu zapewnienia i kontroli jakości (QA/QC) badań monitoringowych oraz podają wartość graniczną niepewności pomiaru szacowanej na poziomie odpowiednich norm jakości środowiska równej 50% lub mniejszej ($k = 2$). W rozporządzeniu (RMŚ 2011) określono także metody referencyjne stosowane w monitoringu wód. Tematyka szacowania niepewności danych hydrogeochemicznych omawiana była m.in. w publikacjach Witczak i in. 2006; Kmieciak 2008; Drzymała 2008; Kmieciak 2011.

W niniejszej pracy zastosowano empiryczne podejście (Nordest 2006, 2007; Witczak i in. 2006) do oszacowania wartości niepewności całkowitej oraz jej składowych: niepewności geochemicznej, niepewności opróbowania i niepewności analitycznej. Do oceny niepewności wykorzystano wyniki analiz próbek normalnych i kontrolnych (dublowanych), pobranych w ramach monitoringu wód powierzchniowych Zlewni Górnej Odry oraz wód kopalnianych do niej odprowadzanych. Szacowanie niepewności całkowitej i jej komponentów pokazano na przykładzie wyników oznaczeń Γ^- w próbkach pobranych w sierpniu i listopadzie 2011 roku. Jodki występują w badanych wodach powierzchniowych w podwyższonych stężeniach, na skutek odprowadzania do nich słonych wód kopalnianych. Analizę Γ^- wykonano metodą ICP-MS w akredytowanym Laboratorium Hydrogeochemicznym KHGI na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie (Certyfikat Akredytacji PCA nr AB 1050).

Procedura analityczna oznaczania jodków w wodach, obejmująca pobór próbek i analizę fizykochemiczną, jest wciąż dużym wyzwaniem w badaniach hydrogeochemicznych. Parametr ten jest bowiem bardzo wrażliwy na sposób opróbowania, a w szczególności na rodzaj używanych pojemników oraz na zastosowaną metodę analityczną. Szczególne znaczenie ma to wówczas, gdy matryca jest złożona i bogata w chlorki (np. słone wody kopalniane i ich odbiorniki, słone wody lecznicze), które są głównym interferentem w oznaczeniach jodków.

1. CHARAKTERYSTYKA OBIEKTU BADAŃ

Zlewnia Górnej Odry obejmuje dorzecze Odry od południowej granicy państwa do ujścia rzeki Kłodnicy. Powierzchnia regionu wynosi 3749,6 km² (Paczyński, Sadurski 2007).

W granice regionu wchodzi trzy podprovincje (Kondracki 2002): od północnego zachodu Niziny Środkowopolskie, od wschodu Wyżyna Śląsko-Krakowska, od południa Północne Podkarpacie i Karpaty Zewnętrzne Zachodnie. Środkową i wschodnią część regionu obejmuje Górnośląskie Zagłębie Węglowe GZW.

Wody kopalniane GZW są bardzo zróżnicowane hydrochemicznie. Chemizm tych wód kształtuje się w różnych strukturach geologicznych i ośrodkach hydrogeologicznych, w warunkach zmiennego oddziaływania czynników antropogenicznych – głównie w wyniku eksploatacji górniczej (Rózkowski 2004). Część wód dołowych odwadniających kopalnie węgla kamiennego GZW odprowadzana jest do rzeki Odry (bezpośrednio lub do jej dopływów), wpływając znacząco na jej stan chemiczny (Pluta 2011).

Materiał badawczy stanowiły próbki wód kopalnianych odprowadzanych z nieczynnych KWK: „Dębieńsko” (Bier/CZOK/Deb); „Gliwice” (Kłod/CZOK/Gliw); „Pstrowski” (Byt/CZOK/Pstrow) i zrzucanych do wód powierzchniowych. Ponadto pobrano próbki wód powierzchniowych z rzek będących odbiornikami wód kopalnianych: Kłodnica (Kłod/p/kan/KK); Olza (Olza/God); Odra (Odra/Chalup) i Ruda (Ruda/Turz).

2. METODYKA BADAŃ

Próbki dublowane pobrano z 11 losowo wybranych punktów monitoringowych zgodnie z wytycznymi podanymi w normach serii PN-ISO 5667 (ISO 2003a,2003b, 2004).

W celu zbadania wpływu rodzaju pojemnika na niepewność oznaczeń zastosowano dwie procedury poboru próbek. Pierwsza obejmowała pobór próbek normalnych i dublowanych do pojemników polietylenowych, druga – do pojemników z ciemnego szkła (beztlenowo). Zminimalizowano zmienność innych czynników mogących wpływać na niepewność oznaczeń, dlatego próbki normalne i dublowane pobierane były przez jednego próbobiorcę, w tym samym czasie, zachowano takie same warunki transportu i przygotowania próbek do analizy, analizę wykonano w tym samym laboratorium i z zastosowaniem tej samej metody analitycznej.

Próbki były transportowane do laboratorium w ciągu 48 godz. w temp. 4°C. Analizę zawartości I⁻ wykonano metodą ICP-MS w akredytowanym Laboratorium Hydrogeochemicznym KHGI na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie (Certyfikat Akredytacji PCA nr AB 1050). Każda z próbek poddana była dwukrotnej analizie.

Wyniki oznaczeń jodków w próbkach normalnych i dublowanych [mg/l] zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Wyniki oznaczeń jodków [mg/l] w próbkach normalnych (N) i kontrolnych dublowanych (D) pobranych do pojemników: polietylenowych (PE) i szklanych (S); 1 – analiza 1; 2 – analiza 2

Table 1

Results of iodide determination [mg/l] in normal (N) and duplicate (D) samples collected into the containers: polyethylene (PE) and glass (S); 1 – 1st analysis; 2 – 2nd analysis

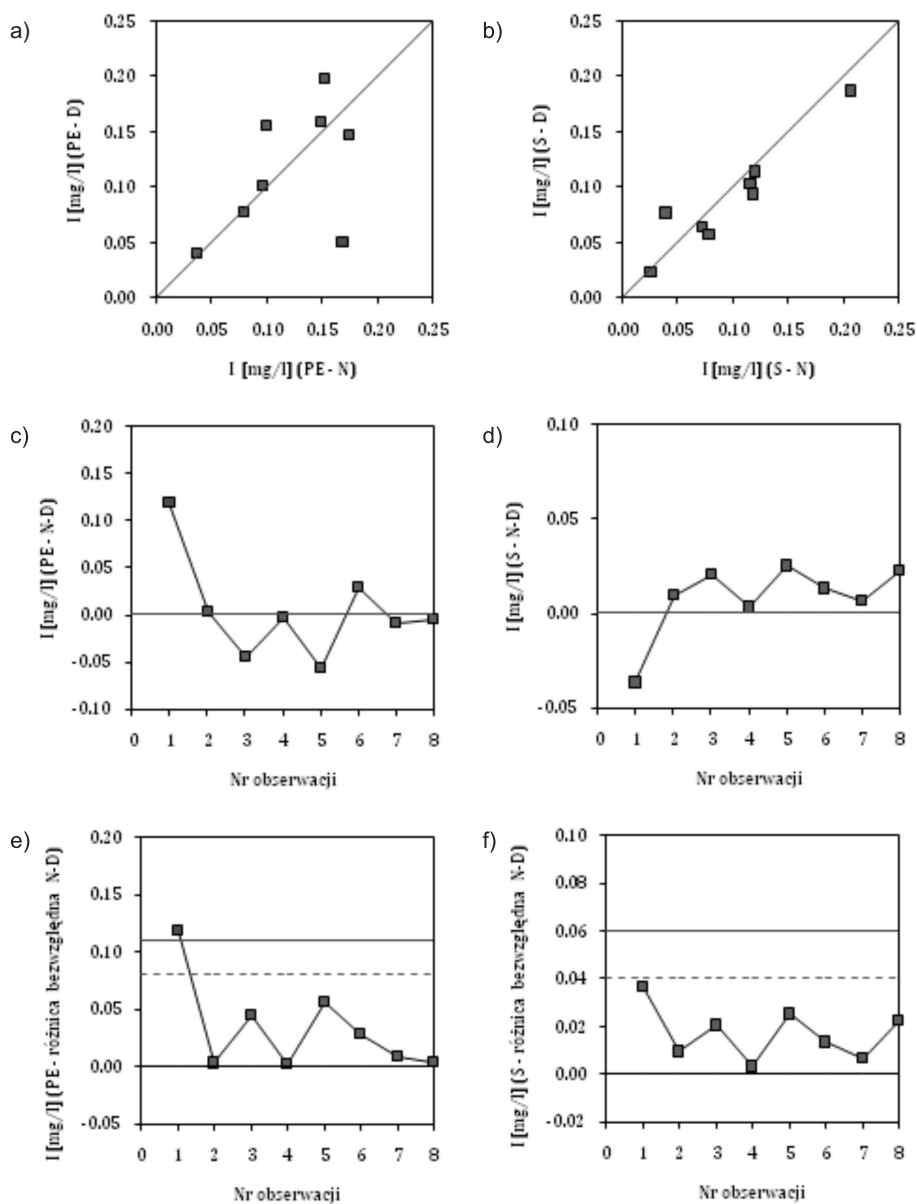
L.p.	Nazwa punktu poboru i data poboru	PE				S			
		N1	N2	D1	D2	N1	N2	D1	D2
1	Bier/CZOK/Deb (13.08.2011 r.)	0,028	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
2	Klod/CZOK/Gliw (13.08.2011 r.)	0,014	<0,01	<0,01	0,012	0,033	0,048	0,064	0,090
3	Byt/CZOK/Pstrow (13.08.2011 r.)	<0,01	<0,01	0,012	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
4	Klod/p/kan/KK (13.08.2011 r.)	0,270	0,069	0,055	0,047	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
5	Bier/CZOK/Deb (25.11.2011 r.)	0,080	0,081	0,077	0,078	0,078	0,068	0,065	0,063
6	Klod/CZOK/Gliw (25.11.2011 r.)	0,139	0,167	0,187	0,208	0,212	0,203	0,189	0,185
7	Byt/CZOK/Pstrow (25.11.2011 r.)	0,039	0,035	0,040	0,040	0,028	0,025	0,024	0,022
8	Olza/God (25.11.2011 r.)	0,099	0,101	0,172	0,140	0,131	0,106	0,097	0,090
9	Odra/Chalup (25.11.2011 r.)	0,184	0,167	0,149	0,144	0,126	0,107	0,109	0,098
10	Ruda/Turz (25.11.2011 r.)	0,144	0,156	0,160	0,157	0,129	0,112	0,107	0,121
11	Klod/p/kan/KK (25.11.2011 r.)	0,093	0,101	0,103	0,100	0,076	0,082	0,059	0,055

3. ANALIZA DANYCH

3.1. Identyfikacja obserwacji odstających

Do identyfikacji obserwacji odstających w próbkach kontrolnych dublowanych zastosowano testy graficzne opisane w przewodnikach (Nordest 2006, 2007; EURACHEM 2007). Były to:

- wykres rozrzutu (rys. 1 a, b),
- karta różnic pomiędzy wynikami dla próbek normalnej N i dublowanej D (rys. 1 c, d),



Rys. 1. Wyniki oznaczeń jodków [mg/l] w próbkach normalnych (N) i kontrolnych dublowanych (D), pobieranych do pojemników polietylenowych (PE) oraz pojemników szklanych (S). Testy graficzne do identyfikacji obserwacji odstających: a) i b) wykres rozrzutu; c) i d) karta różnic; e) i f) karta rozstępu (różnic bezwzględnych)

Fig. 1. Results of iodide determination [mg/l] in normal (N) and duplicate (D) samples, collected into the containers: polyethylene (PE) and glass (S). Graphic tests for outliers identification: a) and b) scatter diagram; c) and d) difference chart; e) and f) range chart

- karta rozstępu (różnic bezwzględnych pomiędzy wynikami dla próbek normalnej N i dublowanej D) (rys. 1 e, f); granice kontrolne (linia przerywana i ciągła na rysunku) ustalono w następujący sposób: $n = 2$ (para próbek); $s_{est} = \text{średni rozstęp}/1,128$; górna granica ostrzegawcza (linia przerywana) ustalona jest na wysokości $+2,83s_{est}$; górna granica kontrolna (linia ciągła) ustalona jest na wysokości $+3,69s_{est}$ (Nordest 2006).

Na podstawie analiz zidentyfikowano jedną obserwację odstającą – w wynikach oznaczeń jodków w próbkach pobieranych do pojemników PE. Była to obserwacja odpowiadająca punktowi monitoringowemu: Klod/p/kan/KK.

3.2. Analiza rozkładu

Do weryfikacji normalności rozkładu wyników uzyskanych dla próbek normalnych i kontrolnych dublowanych wykorzystano testy graficzne (histogram, wykres normalności rozkładu) oraz test Kołmogorowa-Smirnowa (K-S) na poziomie istotności 0,05. Uzyskane wyniki (tab. 2) wskazują, że nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej o normalności rozkładu zbioru wyników oznaczeń jodków w analizowanych próbkach.

Tabela 2

Wyniki testu Kołmogorowa-Smirnowa dla oznaczeń jodków w próbkach pobieranych do pojemników polietylenowych (PE) oraz szklanych (S)

Table 2

Results of Kolmogorow-Smirnow test for iodide results delivered from samples collected into polyethylene (PE) and glass (S) containers

Rodzaj pojemnika	Próbka i nr analizy	Istotność
PE	N1	0,962
	N2	0,900
S	D1	0,875
	D2	0,973

3.3. Test jednorodności wariancji

Założenie o jednorodności wariancji w analizowanych zbiorach wyników sprawdzono za pomocą testu Levene'a (dostępny np. w programie IBM SPSS Statistics). Wartości poziomu istotności powyżej 0,05 (istotność = 0,958 i istotność = 0,471) wskazują, że nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej o jednorodności wariancji w zbiorach wyników oznaczeń jodków w próbkach normalnych i dublowanych pobieranych do pojemników polietylenowych (PE) oraz szklanych (S) (tab. 3).

Tabela 3

Wyniki testu Levene'a jednorodności wariancji dla oznaczeń jodków w próbkach pobieranych do pojemników polietylenowych (PE) oraz szklanych (S)

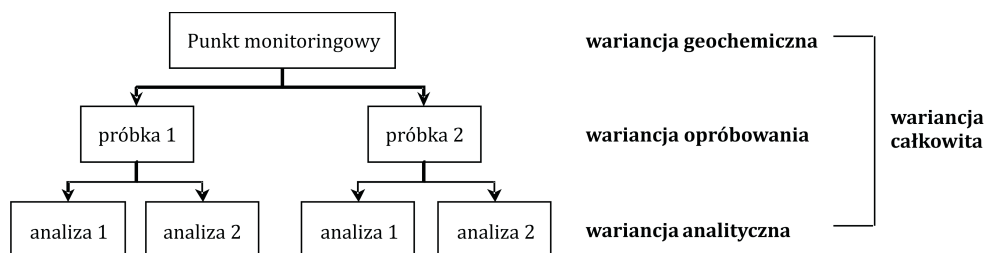
Table 3

Results of Levene test (variance homogeneity) for iodide results delivered from samples collected into polyethylene (PE) and glass (S) containers

Rodzaj pojemnika	Statystyka Levene'a	df1	df2	Istotność
PE	0,003	1	30	0,958
S	0,534	1	30	0,471

3.4. Szacowanie niepewności z wykorzystaniem programu ROBAN

Do oszacowania niepewności całkowitej oraz jej składowych zastosowano metodę empiryczną. Analizie poddano dwie grupy wyników uzyskanych dla dwóch różnych procedur poboru próbek. Próbki były pobierane i analizowane według tzw. schematu rozszerzonego badań (rys. 2).



Rys. 2. Rozszerzony schemat opróbowania punktu monitoringowego i badań analitycznych stosowanych do szacowania niepewności oznaczeń metodą analizy wariancji (za: EURACHEM 2007, zmodyfikowany przez Kmiecik 2011)

Fig. 2. Balanced design for collecting samples and chemical analyses for uncertainty assessment using empirical approach (after: EURACHEM 2007, modified by Kmiecik 2011)

Do oszacowania wartości niepewności całkowitej i jej składowych zastosowano program ROBAN, który posiada zaimplementowane dwa algorytmy analizy wariancji ANOVA: klasycznej analizy wariancji oraz metodę statystyk robust (rANOVA), która dopuszcza 10% wyników odstających. Na podstawie wyników analizy wariancji można obliczyć wartości następujących parametrów:

- wariancję całkowitą s_{tot}^2 i jej komponenty: wariancję geochemiczną s_g^2 , wariancję opróbowania s_s^2 i wariancję analityczną s_a^2 ;
- niepewność standardową ($u_{tot} = s_{tot}$) i jej komponenty;

- niepewność rozszerzoną ($U_{tot} = 2 \cdot u_{tot}$) dla przedziału ufności 95% i jej komponenty;
- niepewność względną wyniku pomiaru ($U'_{tot} = U_{tot}/100$) i jej komponenty.

Zgodnie z wytycznymi (Ramsey i in. 1992) stosunek do sumy wariancji opróbowania i analitycznej (tzw. wariancji pomiaru s_m^2 , gdzie: $s_m^2 = s_a^2 + s_s^2$) powinien być większy niż 4,0. Oznacza to, że udział s_m^2 w s_{tot}^2 , nie może przekroczyć 20%. Przyjmuje się, że s_m^2 przekraczająca 20% zmienności całkowitej uniemożliwia właściwą interpretację wyników hydrogeochemicznych. s_a^2 również nie powinna wynosić więcej niż 20% s_m^2 (4% s_{tot}^2), ponieważ wówczas s_m^2 byłaby uwarunkowana niepewnością analityczną (Szczepańska, Kmiecik 2005).

Do dalszej analizy, dla obu grup wyników, wykorzystano wyniki uzyskane metodą robust ANOVA, ze względu na występującą obserwację odstającą. W tabeli 4 i na rysunku 3 zestawiono uzyskane wartości udziałów poszczególnych składowych w wariancji całkowitej.

Tabela 4

Wyniki oznaczeń jodków [mg/l] w próbkach pobieranych do pojemników polietylenowych (PE) oraz szklanych (S). Wartości wariancji oszacowane na podstawie wyników uzyskanych za pomocą programu ROBAN

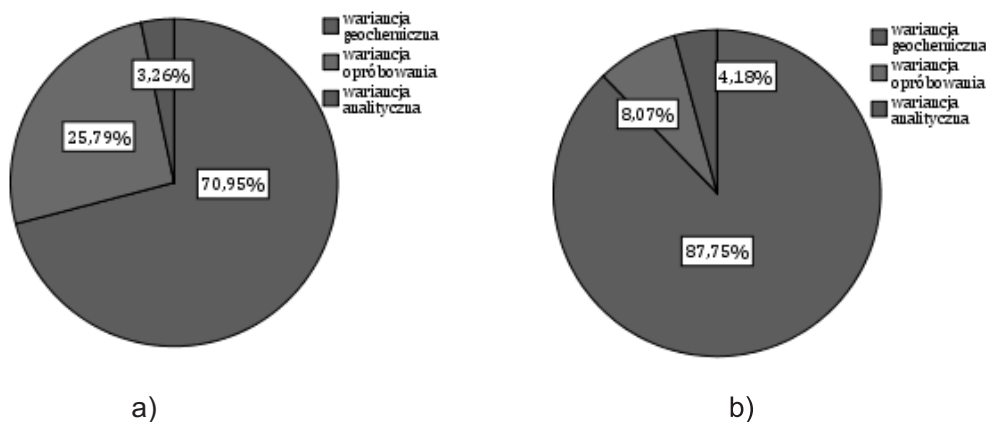
Table 4

Results of iodide determination [mg/l] in samples collected into the polyethylene (PE) and glass (S) containers. Variance values assessed basing on the results delivered from ROBAN program

Parametr	Wartość obliczona metodą robust ANOVA	
	PE	S
Wariancja geochemiczna	0,0020	0,0020
Wariancja geochemiczna [% wariancji całkowitej]	70,95	87,75
Wariancja opróbowania	0,0007	0,0002
Wariancja opróbowania [% wariancji całkowitej]	25,78	8,07
Wariancja analityczna	0,0001	0,0001
Wariancja analityczna [% wariancji całkowitej]	3,25	4,17
Wariancja pomiaru	0,0008	0,0003
Wariancja pomiaru [% wariancji całkowitej]	29,04	12,25

Dla wyników oznaczeń jodków w próbkach pobieranych do pojemników PE wariancja pomiaru przekracza dopuszczalną wartość 20%. Wariancja opróbowania stanowi aż 25,79% wariancji całkowitej. Wariancja analityczna stanowi 3,26% wariancji całkowitej.

W grupie wyników oznaczeń jodków w próbkach pobieranych do pojemników S, wariancja pomiaru – będąca sumą wariancji opróbowania i analitycznej – nie przekracza 20% wariancji całkowitej (w tym wariancja opróbowania stanowi 8,07%, a wariancja analityczna – 4,18% wariancji całkowitej, co nieznacznie przekracza dopuszczalną wartość 4% wariancji całkowitej)(Ramsey 1992).



Rys. 3. Wyniki oznaczeń jodków [mg/l] w próbkach pobieranych do pojemników: a) polietylenowych (PE) oraz b) szklanych (S). Względne udziały wariancji geochemicznej i pomiaru (opróbowania i analitycznej) w wariancji całkowitej

Fig. 3. Results of iodide determination [mg/l] in samples collected into the containers: a) polyethylene (PE) and b) glass (S). Relative contribution of geochemical and measurement variance (sampling and analytical) to total variance

Oszacowania wartości poszczególnych rodzajów niepewności w niepewności całkowitej na podstawie wyników uzyskanych dla próbek normalnych i kontrolnych dublowanych zestawiono w tabeli 5.

W grupie wyników oznaczeń jodków w próbkach pobieranych do pojemników PE, wartość względnej rozszerzonej niepewności pomiaru wynosi $U'_m = 47,44\%$ (przy średniej zawartości jodków w analizowanych próbkach 0,12 mg/l), natomiast względna rozszerzona niepewność całkowita – $U'_{tot} = 88,02\%$. W grupie wyników oznaczeń jodków w próbkach pobieranych do pojemników S wartość względnej rozszerzonej niepewności pomiaru wynosi $U'_m = 37,78\%$ (przy średniej zawartości jodków w analizowanych próbkach 0,09 mg/l), natomiast względna rozszerzona niepewność całkowita – $U'_{tot} = 107,96\%$.

Na rysunku 4 przedstawiono wykres korelacji wyników oznaczeń jodków w próbkach normalnych pobieranych do dwóch rodzajów pojemników (polietylenowych PE oraz szklanych S), a w tabeli 6 – wartości współczynnika korelacji liniowej.

Wartość współczynnika korelacji 0,481 wskazuje na średnią korelację wyników oznaczeń jodków w próbkach pobieranych do pojemników polietylenowych (PE) i szklanych (S).

PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy wykonano ocenę niepewności w monitoringu wód powierzchniowych Zlewni Górnej Odry oraz wód kopalnianych do niej odprowadzanych. Oszacowanie niepewności całkowitej i jej składowych wykonano, opierając się na wynikach analiz próbek normalnych i dublowanych pobieranych w badanym obszarze (tzw. metoda empiryczna szacowania).

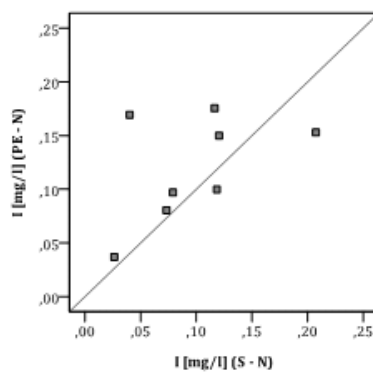
Tabela 5

Wyniki oznaczeń jodków [mg/l] w próbkach pobieranych do pojemników polietylenowych (PE) oraz szklanych (S). Obliczone udziały niepewności (niepewność rozszerzona U i względna U' oszacowana z użyciem współczynnika $k = 2$, dla 95-procentowego przedziału ufności)

Table 5

Results of iodide determination [mg/l] in samples collected into the polyethylene (PE) and glass (S) containers. Calculated contributions of uncertainty (for expanded uncertainty U and relative uncertainty U' , $k = 2$, for 95% confidence level)

Parametr		Wartość	
		PE	S
Wartość średnia [mg/l]		0,12	0,09
Niepewność całkowita	u_{tot} [mg/l]	0,05	0,05
	U_{tot} [mg/l]	0,11	0,10
	U'_{tot} [%]	88,02	107,96
Niepewność geochemiczna	u_g [mg/l]	0,04	0,04
	U_g [mg/l]	0,09	0,09
	U'_g [%]	74,15	101,13
Niepewność opróbowania	u_s [mg/l]	0,03	0,01
	U_s [mg/l]	0,05	0,03
	U'_s [%]	44,70	30,67
Niepewność analityczna	u_a [mg/l]	0,01	0,01
	U_a [mg/l]	0,02	0,02
	U'_a [%]	15,88	22,06
Niepewność pomiaru	u_m [mg/l]	0,03	0,02
	U_m [mg/l]	0,06	0,03
	U'_m [%]	47,44	37,78



Rys. 4. Porównanie wyników oznaczeń jodków [mg/l] w próbkach pobieranych do pojemników: polietylenowych (PE) oraz szklanych (S)

Fig. 4. Results of iodide determination [mg/l] comparison in samples collected into the containers: polyethylene (PE) and glass (S)

Tabela 6

Współczynnik korelacji liniowej Pearsona oznaczeń jodków w próbkach pobieranych do pojemników polietylenowych (PE) oraz szklanych (S)

Table 6

Pearson linear correlation coefficient of iodide determination results in samples collected into the containers: polyethylene (PE) and glass (S)

	PE	S
PE	1	0,481 ^a
S	0,481 ^a	1

a – korelacja jest istotna na poziomie 0,01 (dwustronnie)

cowania niepewności). Analizę uzyskanych wyników wykonano za pomocą programu ROBAN techniką rANOVA.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w grupie wyników oznaczeń jodków w próbkach pobieranych do pojemników PE wariancja pomiaru przekracza dopuszczalną wartość 20% wariancji całkowitej. Natomiast wartość ta nie jest przekroczona w grupie wyników oznaczeń jodków w próbkach pobieranych do pojemników S.

Oszacowana niepewność względna pomiaru tego wskaźnika dla oznaczeń wykonanych w pojemnikach polietylenowych (PE) wynosi 47,44% i jest bliska granicznej wartości niepewności, wynoszącej 50% (DT 2009; RMŚ 2011). Niepewność względna pomiaru oznaczeń jodków wykonanych w pojemnikach szklanych (S) jest mniejsza niż dla pojemników polietylenowych (PE) i wynosi 37,78%. Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzić można, że do oznaczeń jodków w wodach wskazane jest pobieranie próbek do pojemników z ciemnego szkła, beztlenowo.

Praca częściowo finansowana w ramach projektu N N524 373937.

LITERATURA

- DT, 2009 – Dyrektywa Komisji 2009/90/WE z dnia 31 lipca 2009 r. ustanawiająca, na mocy dyrektywy 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady, specyfikacje techniczne w zakresie analizy i monitorowania stanu chemicznego wód.
- 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.
- EURACHEM, 2007 – Measurement uncertainty arising from sampling. A guide to methods and approaches. EURACHEM;
- ISO, 2003a – PN-ISO 5667-4. Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 4: Wytyczne dotyczące pobierania próbek z jezior naturalnych i sztucznych zbiorników zaporowych.

- ISO, 2003b — PN-ISO 5667-6. Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 6: Wytyczne dotyczące pobierania próbek z rzek i strumieni.
- ISO, 2004 — PN-ISO 5667-11. Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 11: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych.
- ISO, 2005 — PN-EN ISO/IEC 17025: 2005/AC:2007. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
- KMIECIK E., 2008 — Assessing uncertainty associated with sampling of groundwater: Raba river basin monitoring network (South Poland). New developments in measurement uncertainty in chemical analysis, Symposium at BAM, Berlin 15–16 April 2008.
- KMIECIK E., DRZYMAŁA M., 2008 — Uncertainty associated with the assessment of trends in groundwater quality (Krolewski spring, Krakow, Poland). New developments in measurement uncertainty in chemical analysis, Symposium at BAM, Berlin 15–16 April 2008;
- KMIECIK E., 2011 — Metodyczne aspekty oceny stanu chemicznego wód podziemnych. Rozprawy, monografie. Wydawnictwa AGH, Kraków.
- KONDRACKI J., 2002 — Geografia regionalna Polski. Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa.
- NORDEST, 2006 — Report TR569. Internal quality control. Handbook for chemical laboratories. Oslo, Norwegia, Nordest.
- NORDEST, 2007 — Report TR604. Uncertainty from sampling – A NORDEST handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty estimation (Based upon the EURACHEM international guide estimation of measurement uncertainty arising from sampling). Oslo, Norwegia, Nordest.
- PACZYŃSKI B. (red.), SADURSKI A. (red.), 2007 — Hydrogeologia regionalna Polski. Tom I. Wody słodkie. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- PLUTA I., 2011 — Hydrogeochemia utworów karbonu obszarów górniczych południowej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Główny Instytut Górnictwa, Katowice.
- RAMSEY M. H., THOMPSON M., HALE M., 1992 — Objective evaluation of precision requirements for geochemical analysis of variance, J. Geochem. Explor., 44.
- 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.
- RMŚ, 2011 – Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 15 listopada 2011 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych.
- RÓŻKOWSKI A. (red.), 2004 – Środowisko hydrogeochemiczne karbonu produktywnego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice.
- SZCZEPAŃSKA J., KMIECIK E., 2005– Ocena stanu chemicznego wód podziemnych w oparciu o wyniki badań monitoringowych, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Kraków.
- 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.

INFLUENCE OF SAMPLING METHOD ON UNCERTAINTY ASSOCIATED WITH IODIDE DETERMINATION IN UPPER ODRA RIVER BASIN SURFACE WATER AND COALMINE WATER INDUCTED TO IT

ABSTRACT

According to European Union present legal state (RDW 2000; DWP 2006; DT 2009) surface and ground water quality monitoring should also include identification of all uncertainty associated with analytical procedure sources. Moreover, directives (DT 2009; RMŚ 2011) indicate necessity of implementation the quality assurance and quality control program (QA/QC) of research in water monitoring. They also give the measurement uncertainty threshold value assesst basing on adequate norms of environment quality and is equal to 50% or less ($k=2$). In directive (RMŚ 2011) there are also defined reference methods, which should be use in water monitoring.

In this paper the empirical approach for total uncertainty and its components (geochemical, sampling and analytical) assessment was used (Nordest 2006, 2007; Witczak *et al.* 2006; EURACHEM 2007; Kmiecik 2008; Kmiecik, Drzymała 2008; Kmiecik 2011). Moreover, the influence of sampling method on the measurement uncertainty was examined. For uncertainty estimation there were used results from analyses of normal and control (duplicate) samples, which were collected within monitoring of Upper Odra River Basin surface water and coalmine water inducted to it. The assessment of total uncertainty and its components was shown on the example of I⁻ results delivered from normal and duplicate samples analyses.

The influence of container type on measurement uncertainty was determined. For this aim two procedures of samples collecting were used, concerning two types of samples containers. The iodide analyses was performed using ICP-MS method in accredited Hydrogeochemical Laboratory Each sample was analysed twice. For total uncertainty and its components assessment the ROBAN program was applied.

KEY WORDS

Measurement uncertainty, control duplicate samples, variance analyses, iodide, water quality

