

Dominika Dąbrowska, Andrzej Witkowski, Marek Sołtysiak

Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec; e-mail: ddabrowska@us.edu.pl;  
andrzej.witkowski@us.edu.pl; soltysiak.marek@gmail.com

## SZACOWANIE PRECYZJI OZNACZEŃ ZAWARTOŚCI CHLORKÓW Z ZASTOSOWANIEM FOTOMETRU SLANDI LF300

Домбровска Д., Витковски А., Солтысяк М. **Оценка точности определений содержания хлоридов с применением фотометра Slandi LF300.** Анализ точности определений хлоридов при помощи фотометра Slandi LF300 касается в настоящей статье подземных вод соседства недействующей свалки бытового мусора в г. Тыхы-Урбановице. Данный анализ был проведен как в случае т. наз. нормальных, так и дублированных образцов воды из 5 пьезометров сети мониторинга подземных вод упомянутой свалки. Цель анализа – провести оценку качества определений с применением фотометра. Для оценки выбрано содержание хлоридов, как существенного показателя загрязнений подземных вод окружения свалки бытового мусора.

Результаты исследований свидетельствуют, что самые большие различия по определениям содержания хлоридов имеются в образцах воды из пьезометра P10. Средняя разница определений между нормальным и дублированным образцами исследуемых вод составляет 3%.

Dąbrowska D., Witkowski A., Sołtysiak M. **Estimating of precision of the chloride content in samples using a photometer Slandi LF 300.** Analysis of precision of the chloride content using a photometer Slandi LF 300 was carried out in groundwater samples from the region of municipal waste landfill in Tychy-Urbanowice. The analysis was conducted for the normal and duplicate samples from 5 piezometers of the groundwater monitoring network of the inactive site. The main aim of analysis was to evaluate the quality of sampling with the photometer. To evaluate the precision chose the chloride content as an important indicator of groundwater pollution in the region of municipal waste landfills. The results show the biggest differences between the test samples in water from piezometer P10. The average difference between the samples was equal at 3%.

**Słowa kluczowe:** fотометр, precyzja oznaczeń, składowisko odpadów, Tychy-Urbanowice

**Ключевые слова:** фотометр, точность определений, свалка бытового мусора, Тыхы Урбановице

**Key words:** photometer, sampling precision, landfill sites, Tychy-Urbanowice

### Zarys treści

Analizę precyzji oznaczeń chlorków za pomocą fотометру Slandi LF300 wykonano w wodach podziemnych z rejonu nieczynnego składowiska odpadów komunalnych w Tychach-Urbanowicach. Analiza ta dotyczyła próbek normalnych i dublowanych pobranych z 5 пьезометров należących do sieci monitoringu wód podziemnych wspomnianego składowiska. Miała ona na celu ocenę jakości oznaczeń wykonanych z użyciem фотометру dla próbek normalnych i próbek dublowanych. Do oceny precyzji wybrano zawartość chlorków, jako istotnego wskaźnika zanieczyszczeń wód podziemnych w rejonie składowisk odpadów komunalnych.

Wyniki badań wskazują na największe różnice między oznaczeniami w próbach wody z пьезометру P10. Średnia różnica oznaczeń pomiędzy próbką normalną a dublowaną w badanych wodach wyniosła 3%.

### WSTĘP

W sąsiedztwie ognisk zanieczyszczeń konieczne jest prowadzenie rzetelnego monitoringu jakości wód podziemnych, który pozwoli na właściwą ocenę wpływu obiektu na wody podziemne oraz na zaplanowanie sposobów przeciwdziałania negatywnym skutkom zanieczyszczenia (GRATH et al., 2001; JOUSMA, ROELOFFSEN, 2004; NIELSEN, 2006; QUEVAUVILLER et al., 2009). Dobrze zaprojektowana sieć monitoringu powinna dostarczać reprezentatywnych informacji o rzeczywistym wpływie składowiska odpadów na środowisko gruntowo-wodne. Monitoring jakości wód podziemnych w rejonie ognisk zanieczyszczeń wskazuje jednak, że w zależności od różnych czynników, wyniki uzyskiwane z pomiarów mogą nie być reprezentatywne. Na wiarygodność prowadzonego monitorin-

gu wpływ mają m. in. selekcja i lokalizacja punktów piezometrów, głębokość i długość strefy zafiltrowanej, technika prowadzenia opróbowania czy przygotowanie próbek do analizy (EPA, 1991).

Artykuł prezentuje ocenę precyzji oznaczeń chlorów w normalnych i dublowanych próbkach wód podziemnych pobranych w piezometrach należących do sieci monitoringu nieczynnego składowiska odpadów komunalnych w Tychach-Urbanowicach.

## LOKALIZACJA I CHARAKTERYSTYKA OBIEKTU BADAŃ

Zespół składowisk odpadów komunalnych jest zlokalizowany we wschodniej części miasta Tychy w dzielnicy Urbanowice. W skład zespołu obiektów wchodzi nieczynne i zrehabilitowane składowisko, nowe czynne składowisko oraz infrastruktura towarzysząca o łącznej powierzchni 12,7 ha (rys. 1).

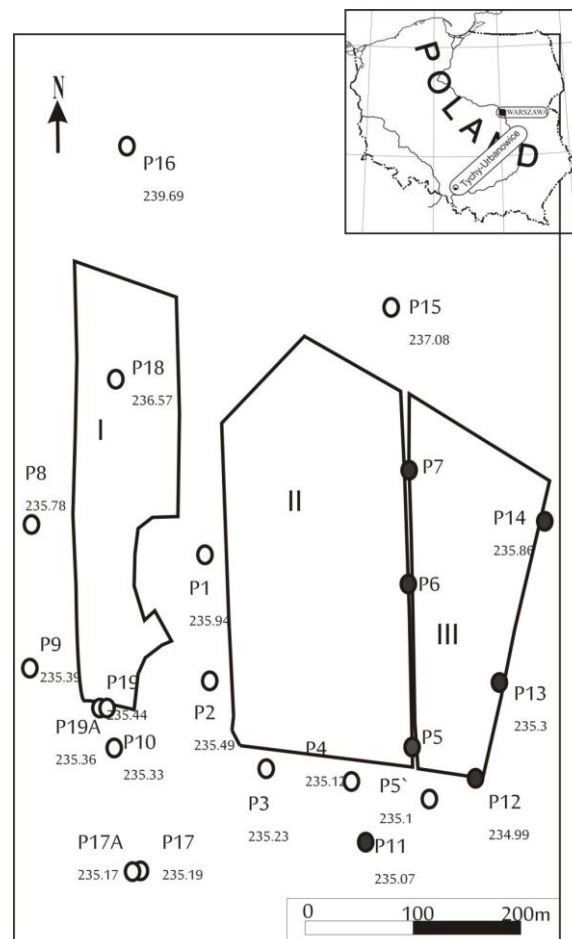
Stare składowisko odpadów komunalnych miasta Tychy, o powierzchni 3,5 ha, zamknięto na początku lat 90. XX wieku ze względu na brak uszczelnienia od podłoża. Czynne składowisko, składające się z dwu – posiadających system drenażu i zabezpieczeń – kwater, zostało wybudowane w latach 1994–2004 (DĄBROWSKA, SOŁTYSIAK, WITKOWSKI, 2015).

Zespół składowisk położony jest w centralnej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, w obrębie zapadliska przedkarpackiego. W podłożu składowisk występują utwory czwartorzędu (plejstoceny i zastoiskowe) wykształcone w postaci piasków różnoziarnistych, żwirów i glin o miąższości od 12,5 do 17 m (WITKOWSKI, ŻUREK, 2007).

W profilu hydrogeologicznym obszaru występują piętra wodonośne czwartorzędu (plejstocen), triasu (lokalnie) i karbonu. Lokalnie wody podziemne występują także w przewarstwieniach piasków lub piaskowców, istniejących w profilu ilastych utworów miocenu. Z punktu widzenia celu pracy istotne jest jedynie czwartorzędowe piętro wodonośne, występujące bezpośrednio pod starym składowiskiem. W podłożu czwartorzędowych utworów wodonośnych istnieją bardzo słabo przepuszczalne szare ropy mioceńskie (80 m), stanowiące izolację dla niżej położonych pięter wodonośnych triasu i karbonu. Z tego względu wody niższych pięter wodonośnych nie są zagrożone ze strony zanieczyszczeń antropogenicznych, generowanych na powierzchni terenu.

Przepływ wód podziemnych piętra czwartorzędowego odbywa się w kierunku południowym. Podstawą drenażu dla 95% objętości wód podziemnych piętra czwartorzędowego z rejonu składowiska jest rzeka Gostynka (SITEK i in., 2010).

Zwierciadło wody ma przeważnie charakter swobodny i zgodnie z wynikami pomiarów z 2014 roku, jest położone na głębokości od około 2,4 m p.p.t. w okolicach piezometru P15 do około 11,7 m p. p. t. w sąsiedztwie piezometru P18 (WITKOWSKI et al., 2014).



- -1 II, III -4
- -2 235.8 -5
- I -3

Rys. 1. Lokalizacja obszaru badań:

- 1 – istniejące piezometry, 2 – zlikwidowane piezometry, 3 – kwatera I (składowisko nieczynne), 4 – kwatera II i III, 5 – zwierciadło wód podziemnych

Рис. 1. Мест оположение исследуемой территории:

- 1 – действующие пьезометры, 2 – несуществующие пьезометры, 3 – I квартал (недействующая свалка), 4 – II и III кварталы, 5 – уровень подземных вод

Fig. 1. Location of the study area:

- 1 – existing piezometers, 2 – liquidated piezometers, 3 – I site, 4 – II and III sites, 5 – water table elevation

## SIEĆ MONITORINGU

Zespół obu składowisk w Tychach-Urbanowicach jest objęty monitoringiem wód podziemnych od 1995 roku. Obecnie nieczynne oraz nowe składowisko dysponują osobnym monitoringiem. Aktualnie, w ramach

lokalnej sieci monitoringu wód podziemnych, funkcjonuje 15 piezometrów, przy czym 2 pary z nich: P17 i P17A oraz P19 i P19A są piezometrami gniazdowymi ujmującymi stropowe i spągowe części czwartorzędowego piętra wodonośnego. Wpływ starego składowiska na wody podziemne monitorują piezometry: P1, P2, P8, P9, P10, P16, P17, P17A, P18, P19 i P19A (DĄBROWSKA, 2012). Piezometry P1 i P2 stanowią punkty wspólne obu monitoringów.

## CEL I METODYKA BADAŃ

Zgodnie z *Rozporządzeniem Ministra Środowiska...* (2013) w sprawie składowisk odpadów (Dz. U. Nr 0, poz. 523), punkty monitoringu sieci lokalnej nowego, czynnego składowiska opróbowywane są raz na kwartał, starego natomiast, nieczynnego składowiska – raz na pół roku.

W grudniu 2015 roku dokonano pomiarów kontrolnych celem zbadania jakości metodyki w 5 piezometrach należących do sieci monitoringu wód podziemnych nieczynnego składowiska – P9, P10, P16, P19, P19A.

Kontrola jakości badań monitoringowych stosowana jest w celu określenia wielkości błędów popełnionych w trakcie poboru prób lub w trakcie wykonywania analiz chemicznych. W wybranych punktach monitoringowych równolegle pobierane są próby normalne oraz próby dublowane, a następnie porównywane różnice w wynikach pomiarów (SZCZEPAŃSKA, KMIECIK, 2005). Kontrolę jakości stosuje się co pewien czas dla oceny wielkości błędów wywołanych kontaminacją otworów studziennych, przez błędy losowe lub inne czynniki mogące oddziaływać na próbkę (WITCZAK, ADAMCZYK, 1995).

We wszystkich wybranych do opróbowania piezometrach pobrano dwie niezależne próby (po 0,5 l objętości). Każdą z prób analizowano dwukrotnie, co oznacza, że woda z każdego z 5 piezometrów była badana czterokrotnie. Oznaczenia wykonywano za pomocą fotometru terenowego Slandi LF300 przy użyciu standardowych odczynników.

Fotometr LF300 jest uniwersalnym fotometrem przeznaczonym do analiz wody i ścieków, wyposażonym w elektroniczny układ pomiarowy sterowany mikroprocesorem. Fotometr wykorzystuje do pomiarów dwa strumienie światła o różnych częstotliwościach. W próbce wody zachodzi reakcja chemiczna z oznaczanym parametrem. Produkty reakcji powodują zabarwienie wody w próbce.

Jakość wyników analitycznych może być oceniona na podstawie kilku parametrów: reprezentatywność i jednorodność próbki, selektywność metody analitycznej, losowość wyników, oszacowanie błędów, dokładność i precyzja (KOZŁOWSKI, 1992). Precyzja po-

zwala określić powtarzalność pomiarów wśród analizowanych próbek (SZCZEPAŃSKA, KMIECIK, 2005). Wartości pomierzone odnoszone są do średniej arytmetycznej z poszczególnych par pomiarów w próbie normalnej i dublowanej.

Precyzja nie określa konkretnej wartości badanego stężenia, ale czy wyniki podlegały działaniu błędów przypadkowych. Do oceny precyzji wykorzystuje się metody statystyczne, np. analizę wariancji w przypadku wielu wyników oznaczeń oraz metodę uproszczoną. Metoda uproszczona oceny precyzji oznaczeń, zwana także metodą graficzną, polega na sporządzeniu wykresu precyzji, opartego na percentylach 50, 90 i 99 funkcji  $\sigma c = 0,05c$ , gdzie  $\sigma c$  jest odchyleniem standardowym powiązaniem ze stężeniem  $c$  badanego składnika wody, naniesionego na siatkę logarytmiczną. Standardowo przyjmuje się precyzję na poziomie 10% (THOMPSON, HOWARTH, 1976). Próby normalne, jak i próby dublowane mają rozkład normalny  $N(\mu, \sigma_2)$  a bezwzględna różnica stężeń ma rozkład będący dodatnią połową rozkładu  $N(0, 2\sigma_2)$ . Percentyle mogą być więc obliczone bezpośrednio z tablic rozkładu Gaussa (THOMPSON, HOWARTH, 1976).

W badaniach prób wód podziemnych z rejonu składowiska odpadów określono precyzję na poziomie 10%.

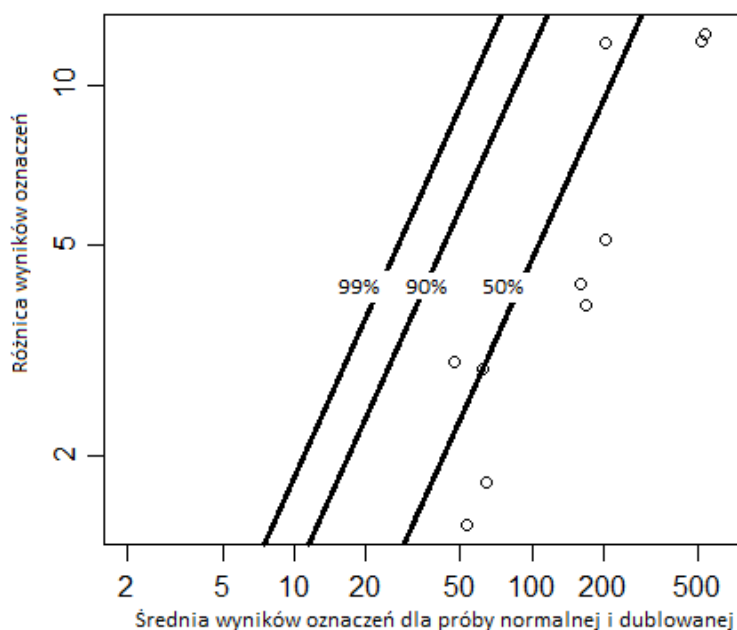
## WYNIKI I DYSKUSJA

Z uzyskanych wyników chemicznych oznaczeń chlorków dla próbek normalnych i dublowanych obliczono średnie arytmetyczne z poszczególnych par oraz ich moduły różnic wartości stężeń. Rezultaty obliczeń dla badanego składnika (mg/l) naniesiono na wykres precyzji (rys. 2).

Występowanie wyników poniżej 50 percentyla świadczy o większej precyzji oznaczeń. Punkty powyżej 99 percentyla świadczą o całkowitym braku precyzji. Błędy systematyczne mogą również zostać określone w przypadku występowania wyników układających się wzdłuż pewnej prostej.

Wyniki oznaczeń chlorków w wodach podziemnych z rejonu składowiska odpadów komunalnych w Tychach świadczą o dość dużej precyzji wykonywanych pomiarów, ponieważ siedem par próbek jest zlokalizowanych poniżej percentyla 50, jedna para leży w bliskim sąsiedztwie tego percentyla, a dwie – pomiędzy 50 a 90 percentylem.

Uproszczona metoda oceny precyzji oznaczeń nie jest, niestety, metodą pozbawioną wad. Przy okazji stosowania tej metody należy mieć na uwadze właściwości chemiczne badanego składnika. Wynik oznaczeń poszczególnych składników dla próbki normalnej i próbki dublowanej może być obarczony błę-



Rys. 2. Wykres precyzji oznaczeń chlorków w próbkach wód z rejonu składowiska

Рис. 2. График точности обозначений хлоридов в пробах вод соседства свалки мусора

Fig.2. Precision chart for the chloride content in samples from the municipal landfill region

dem spowodowanym zachowaniem składnika chemicznego w wyniku przepompowania odpowiedniej ilości wody oraz czasu, po którym pobrano próbę dublowaną w stosunku poboru próby normalnej.

Uproszczona metoda precyzji jest również dokładniejsza w przypadku jonów głównych, które występują w dużym stężeniu. Różnica uzyskana podczas pomiarów próbek normalnych i próbek dublowanych jest niższa niż w sytuacji, gdy badany element występuje w wodach podziemnych jako mikroskładnik. Duże błędy mogą się też pojawiać w przypadku, gdy mamy do czynienia ze stężeniem składnika bliskim granicy oznaczalności.

W przypadku dwóch piezometrów, dla których wartości na wykresie precyzji znajdują się powyżej 50 percentyla, analizę chemiczną należałoby powtórzyć w celu sprawdzenia, który z wyników jest obciążony większym błędem i jeden z tych wyników odrzucić.

## PODSUMOWANIE

Uproszczona metoda analizy precyzji nie pozwala na liczbowe określenie różnic między próbkami, ale daje podstawy do dalszej analizy wyników oznaczeń badanych składników w wodach. Stosowanie analizy precyzji jest sensowne zwłaszcza w przypadku otworów, w których może dochodzić do kolmatacji.

Wyniki badań dla próbek normalnych i dublowanych wód podziemnych pobranych z rejonu składowiska w Tychach-Urbanowicach świadczą o dużej precyzji oznaczeń chlorków przy pomocy fotometru.

Metodę oceny precyzji można traktować jako wstępny etap do dalszych analiz statystycznych, jak

np. metoda regresji czy analiza wariancji przy dużym zbiorze danych.

## LITERATURA

- Dąbrowska D., 2012: Zmienność składu chemicznego wód podziemnych w rejonie nieczynnego składowiska odpadów komunalnych w Tychach-Urbanowicach. WNoZ UŚ, Sosnowiec. (npbl)
- Dąbrowska D., Sołtysiak M., Witkowski A. J., 2015: Wpływ liczby punktów monitoringowych i metody interpolacji na precyzję wykonania mapy hydroizohips. *Przeegl. Geol.*, 63, 1, Warszawa: 661–665.
- EPA. Handbook Groundwater. EPA/625/6-90/016b. Vol. II: Methodology. U. S. Environmental Protection Agency, Centre for Environmental Research Information, Cincinnati, 1991: 152 s.
- Grath J., Scheidleder A., Uhlig S., Weber K., Kralik M., Keimel T., Gruber D., 2001: The EU Water Framework Directive: Statistical aspects of the identification of groundwater pollution trends and aggregation of monitoring results. Final report. Austrian Federal Ministry of Agriculture and Forestry, Environment and Water Management.
- Jousma G., Roelofsen F. J., 2004: World-wide inventory on groundwater monitoring. Report No. GP 2004-1. IGRAC, Utrecht; 39: 197 s.
- Kozłowski E., 1992: Problematyka oceny miarodajności wyników w analizie śladowej. W: *związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania. Materiały z sympozjum. Jachranka, 19–22 maja 1992.* Państwowy Inspektorat Ochrony Środowiska Warszawa: s. 13.
- Nielsen D. M. (ed.), 2006: Practical handbook of environmental site characterization and ground-water monitoring. 2nd ed. CRC Press Taylor & Francis Group: 1318 p.

- Quevauviller P., Fouillac A. M, Grath J., Ward R., 2009: Groundwater monitoring. Water Quality Measurements Series. John Willey& Sons, Ltd: 428 p.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów /Dz. U. Nr 0, poz. 523/
- Sitek S., Witkowski A. J., Kowalczyk A., Żurek A., 2010: Ocena oddziaływania składowiska odpadów komunalnych w Tychach na środowisko wód podziemnych w świetle badań modelowych. Biul. PIG, 442: 147–152.
- Szczepańska J., Kmiecik E., 2005: Ocena stanu chemicznego wód podziemnych w oparciu o wyniki badań monitoringowych. Uczelniane Wyd. Nauk.-Dydakt. AGH, Kraków: 279 s.
- Thompson M., Howarth R. J., 1976: Duplicate analysis in geochemical practice. P. 1. Theoretical approach and estimation of analytical reproducibility. Analyst, Sept. 1976, vol. 101: 690–698.
- Witczak S., Adamczyk A., 1995: Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Biblioteka Monitoringu Środowiska PIOŚ, Warszawa: 111 s.
- Witkowski A. J. i in., 2014: Monitoring jakości wód podziemnych dla fazy poeksploatacyjnej składowiska odpadów komunalnych w Tychach-Urbanowicach w 2014 roku. ZBU Intergeo Sp. z o.o., Sosnowiec: 49 s.
- Witkowski A. J., Żurek A. M., 2007: Wpływ starych, zrehabilitowanych składowisk odpadów komunalnych na wody podziemne. W: Szczepański A., Kmiecik E., Żurek A. (red.): Współczesne Problemy Hydrogeologii, 13. Kraków: 625–633.