

**PROGRAM BADANIA BIEGŁOŚCI W ZAKRESIE POBIERANIA PRÓBEK**  
**Wody podziemnej, wody powierzchniowej z rzeki oraz wody powierzchniowej z jeziora**  
**Environment SAMP-3**  
**NA ROK 2023**

**1. Ogólne informacje**

Program badania biegłości w zakresie pobierania próbek Environment SAMP-3 jest organizowany i realizowany w oparciu o wymagania normy PN-EN ISO/IEC 17043:2011 „Ocena zgodności. Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości” oraz dokument PCA – DAPT-01 „Akredytacja organizatorów badań biegłości. Wymagania szczegółowe”.

Głównym celem programu jest umożliwienie uczestnikom potwierdzenia swoich kompetencji w pobieraniu próbek wody podziemnej i/lub wody powierzchniowej z rzeki i/lub wody powierzchniowej z jeziora.

Adresatami programu Environment SAMP-3 są zarówno akredytowane laboratoria środowiskowe jak i zakłady starające się o uzyskanie certyfikatu akredytacji.

ARQUES Sp. z o.o., które jest organizatorem badania biegłości posiada w swoich strukturach laboratorium badawcze, posiadające akredytację Polskiego Centrum Akredytacji w zakresie wszystkich wymienionych w programie badania biegłości ENVIRONMENT SAMP-3 cech próbek ścieków oraz w zakresie pobierania tychże obiektów.

Program Environment SAMP-3 nie jest programem akredytowanym zgodnie z normą PN-EN ISO/IEC 17043:2011.

**2. Organizator**

Organizatorem badania biegłości jest:

**ARQUES sp. z o.o.**

64-800 Chodzież, ul. Mostowa 9

**Koordynator PT:**

Rafał Ziółkowski

tel. 661 296 587

email: r.ziolkowski@arques.pl

## **Kierownik Techniczny, Statystyk:**

Rafał Ziółkowski

### **3. Cele i zasady programu**

#### **3.1 Cele programu**

Celem programu badania biegłości Environment SAMP-3 jest:

- Umożliwienie laboratoriom rutynowo pobierającym próbki sprawdzenie jakości swojej pracy,
- Dostarczenie dowodów umożliwiających potwierdzenie kompetencji technicznych w zakresie pobierania próbek do badań,
- Dostarczenie dodatkowych elementów zaufania do laboratorium jego klientom,
- Sprostanie wymaganiom stawianym przez jednostki akredytacyjne

#### **3.2 Zasady programu**

Program badania biegłości ENVIRONMENT SAMP-3 jest programem jednoczesnego uczestnictwa i programem ciągłym o częstotliwości dwóch rund w ciągu roku.

Zasada programu badania biegłości oparta jest na porównywaniu wyników uzyskanych na podstawie badań próbek pobranych przez podmioty uczestniczące w danej rundzie programu z przyjętymi kryteriami.

### **4. Podwykonawstwo**

Organizator w ramach programu Environment SAMP-3 nie korzysta z podwykonawstwa.

Badania jednorodności i stabilności oraz badania pobranych przez uczestników próbek (poza parametrami badanymi bezpośrednio przez uczestników w terenie) będą realizowane przez akredytowane laboratorium organizatora.

Podwykonawstwo jest możliwe w przypadku wystąpienia nagłej sytuacji np. awarii wyposażenia. Postępowanie w zaistniałej sytuacji jest zgodne z zapisami normy PN-EN ISO 17043:2011, a uczestnicy z wyprzedzeniem zostaną poinformowani o usługach, które będą podzleczone w przypadku jej wystąpienia.

## 5. Zakres programu ENVIROMENT SAMP-3

W ramach programu porównywane będą pobierania próbek:

- Wody podziemnej (ze studni)
- Wody powierzchniowej z rzeki (pobieranie z brzegu)
- Wody powierzchniowej z jeziora (próbka pobierana z głębokości 30 cm poniżej powierzchni lustra wody, z pomostu)

Oznaczone parametry:

### ➤ **Woda podziemna:**

- pH (pomiar w terenie), zakres: 6,0 – 9,5;
- temperatura (pomiar w terenie), zakres: (5 – 35) ° C;
- przewodność elektryczna właściwa w 20 ° C (pomiar w terenie), zakres: (300 – 3000)  $\mu$ S/cm;
- poziom zwierciadła wody (pomiar w terenie), zakres: (1,00 – 10,00) m;
- mętność (badana w laboratorium organizatora), zakres: (0,20 – 40,0) NTU;
- barwa (badana w laboratorium organizatora), zakres: (5,0-70,0) mg/l Pt;

### ➤ **Woda powierzchniowa z rzeki:**

- pH (pomiar w terenie), zakres: 6,0-9,5;
- temperatura (pomiar w terenie), zakres: (5 – 35) ° C;
- przewodność elektryczna właściwa w 20 ° C (pomiar w terenie), zakres: (300 – 3000)  $\mu$ S/cm;
- fosfor ogólny (badany w laboratorium organizatora), zakres: (0,10-5,00) mg/L
- odczyn pH (badany w laboratorium organizatora), zakres: 6,0-9,5;

### ➤ **Woda powierzchniowa z jeziora:**

- pH (pomiar w terenie), zakres: 6,0-9,5;
- temperatura (pomiar w terenie), zakres: (5 – 35) ° C;
- przewodność elektryczna właściwa w 20 ° C (pomiar w terenie), zakres: (300 – 3000)  $\mu$ S/cm;
- fosfor ogólny (badany w laboratorium organizatora), zakres: (0,10-5,00) mg/L
- odczyn pH (badany w laboratorium organizatora), zakres: 6,0-9,5;

Uczestnicy zobowiązani są do pobierania próbek **do własnych pojemników/butelek** i wykonywania pomiarów terenowych (pH, temperatury, przewodności elektrycznej właściwej) **własnym sprzętem**; używanych rutynowo do pobierania próbek przeznaczonych do ww. badań. Każdy uczestnik pobiera dany obiekt i dokonuje jego pomiarów dwukrotnie, w wylosowanej kolejności.

Wszystkie oznaczane parametry (poza mierzonymi w terenie), wykonywane są w Akredytowanym Laboratorium firmy ARQUES Sp. z o.o. (AB 1539). W celu zapewnienia jakości uzyskanych wyników podczas wykonywanych badań, stosowane są wewnętrzne narzędzia kontroli jakości m.in. analiza CRM, próbki powtórzone oraz próbki ślepe. Wyposażenie pomiarowe, użyte do wykonywania badań w laboratorium, jest objęte nadzorem metrologicznym i posiada aktualne świadectwa wzorcowania.

## 6. Terminarz i koszty:

Tabela 1. Harmonogram programu badania biegłości Environment SAMP-3 organizowanego w roku 2023 przedstawia poniższa tabela:

	<b>Runda I</b>	<b>Runda II</b>
Symbol rundy	<b>SAMP-3-23-I</b>	<b>SAMP-3-23-II</b>
Termin nadsyłania zgłoszeń	<b>12.04.2023 r.</b>	<b>06.09.2023 r.</b>
Termin PT	<b>26-27.04.2023 r.</b>	<b>19-20.09.2023 r.</b>
Termin wydania raportu końcowego	<b>31.05.2023 r.</b>	<b>27.10.2023 r.</b>

Uczestnicy badania biegłości mogą brać udział w pobieraniu jednego, dwóch lub trzech wybranych obiektów PT (wody podziemnej, wody powierzchniowej z rzeki, wody powierzchniowej z jeziora). **W badaniu biegłości w zakresie pobierania próbek danego**

obiektu, może wziąć udział maksymalnie dwóch uczestników reprezentujących daną jednostkę.

Tabela 2. Koszty uczestnictwa w jednej rundzie programu badania biegłości Environment SAMP-3 w roku 2023:

Pobierany obiekt PT	I uczestnik	II uczestnik
<b>Woda podziemna</b>	<b>610,00 zł netto</b>	<b>400,00 zł netto</b>
<b>Woda powierzchniowa z rzeki</b>	<b>610,00 zł netto</b>	<b>400,00 zł netto</b>
<b>Woda powierzchniowa z jeziora</b>	<b>610,00 zł netto</b>	<b>400,00 zł netto</b>

W przypadku **ponownego uczestnictwa danej jednostki** w badaniu biegłości organizowanym przez ARQUES Sp. z o.o., przysługuje **rabat w wysokości 5 %** od całkowitego obliczonego kosztu udziału w PT.

## 7. Warunki uczestnictwa

Warunkiem koniecznym uczestnictwa w programie badania biegłości Environment SAMP-3 jest przesłanie wypełnionego formularza zgłoszeniowego w terminie podanym przez organizatora, na adres e-mail: **badaniabieglosci@arques.pl** Wysłanie formularza zgłoszeniowego jednoznaczne jest z akceptacją ceny i warunków (w tym ogólnych warunków świadczenia usług w zakresie organizacji badań biegłości, opisanych w zakładce **OWŚU-Badania Biegłości** na stronie internetowej **www.arques.pl**).

Rezygnację z udziału w badaniu biegłości uznaje się za ważną, jeśli zostanie zgłoszona Organizatorowi w formie mailowej na adres: badaniabieglosci@arques.pl Rezygnacja z udziału w badaniu biegłości na 5 i więcej dni roboczych przed rozpoczęciem badania biegłości nie skutkuje obciążeniem finansowym Klienta. Rezygnacja na 1-4 dni robocze przed terminem PT skutkuje obciążeniem finansowym Klienta w wysokości 50% opłaty za udział

w badaniu biegłości. W przypadku niestawienia się uczestnika na badaniu biegłości, bądź rezygnacji w dniu badania biegłości, Organizator obciąży Klienta w wysokości 75% opłaty za uczestnictwo w badaniu biegłości.

Uczestnicy zobowiązani są dojechać na miejsce wskazane przez Organizatora.

Ponadto uczestnicy zobowiązani będą w czasie badania biegłości do wskazania stosowanych metod pobierania próbek wraz ze **statusami** tychże **metod** (akredytowana / nieakredytowana) i **niepewnościami rozszerzonymi** (wyznaczonymi dla współczynnika rozszerzenia  $k=2$  oraz **poziomu istotności  $\alpha=0,05$** ). Wyniki przeprowadzonych pomiarów terenowych wraz z niepewnościami rozszerzonymi, przekazywane są Koordynatorowi bezpośrednio po ich uzyskaniu.

## 8. Liczba i rodzaj oczekiwanych uczestników programu badania biegłości:

Maksymalna liczba uczestników w badaniu biegłości w zakresie pobierania próbek danego obiektu PT wynosi 25 uczestników. Organizator zastrzega sobie możliwość odwołania organizowanego badania biegłości w przypadku liczby uczestników mniejszej niż 5, jak również możliwość ograniczenia maksymalnej liczby uczestników poniżej 25.

## 9. Jednorodność i stabilność obiektów badania biegłości

Jednorodność i stabilność próbek obiektów PT określa się za pomocą procedur opisanych w normie ISO 13528:2015- Załącznik B.

### 9.1 Jednorodność

Jednorodność obiektów badania biegłości sprawdzana jest poprzez pobranie w wyznaczonych punktach pobierania - w dniu badania biegłości w zakresie pobierania próbek danego obiektu PT, bezpośrednio przed pobieraniem próbek przez uczestników - nie mniej niż 10 próbek danego obiektu PT. Próbki te pobierane są według obowiązujących w laboratorium organizatora akredytowanych metod pobierania zgodnych z normami PN-

ISO 5667-11:2017-10, PN-EN ISO 5667-6:2016-12 oraz PN-ISO 5667-4:2017-10. W każdej z tych próbek oznacza się podwójnie, w warunkach powtarzalności określone parametry. W przypadku wody podziemnej, są to: mętność – oznaczana zgodnie z normą PN-EN ISO 7027-1:2016-09 oraz pH – oznaczane zgodnie z PN-EN ISO 10523:2012. W przypadku wód powierzchniowych, są to: oraz zawartość fosforu ogólnego. Zawartość fosforu analizowana jest zgodnie z normą PN-EN ISO 6878:2006, natomiast pH oznaczane jest według normy PN-EN ISO 10523:2012. Na podstawie uzyskanych wyników obliczane jest odchylenie standardowe średnich z próbek  $s_{\bar{x}}$ . Następnie odchylenie standardowe wewnątrzpróbkowe  $s_w$  (odchylenie powtarzalności próbek podwójnie wykonanych) oraz międzypróbkowe odchylenie standardowe  $s_s$ .

Dodatkowo zostanie sprawdzona statystyczna istotność różnic między obiektami badania biegłości za pomocą analizy wariancji, stosując test  $F$  przy  $\alpha = 0,05$  (ISO 2854).

Organizator stwierdza, że obiekty badania biegłości są wystarczająco jednorodne, jeżeli spełniony jest warunek:

$$s_s \leq 0,3 \sigma_{pt}$$

$$F \leq F_{kr}$$

Gdzie:

$s_s$  - odchylenie standardowe między próbkami

$\sigma_{pt}$  – odchylenie standardowe do badania biegłości

## 9.2 Stabilność

Obiekty badania biegłości można uznać za stabilne, jeśli spełnione jest kryterium:

$$|\bar{y}_1 - \bar{y}_2| \leq 0,3\sigma_{pt}$$

Gdzie:

$\sigma_{pt}$  – odchylenie standardowe do oceny badania biegłości;

$\bar{y}_1$  - średnia wartość oznaczanego parametru dla próbek, otrzymana podczas badania jednorodności, przed rozpoczęciem badania biegłości;

$\bar{y}_2$  -średnia wartość oznaczanego parametru dla próbek, otrzymana podczas badania stabilności, po zakończeniu pobierania próbek przez wszystkich uczestników danej rundy badania biegłości

### 9.3 Postępowanie w przypadku braku jednorodności i stabilności obiektów badania biegłości

Jeżeli uzyskanie jednorodności i stabilności nie będzie możliwe organizator do oszacowania włączy odchylenie standardowe międzypróbkowe  $S_s$  i obliczy  $\sigma'_{pt}$  według wzoru :

$$\sigma'_{pt} = \sqrt{\sigma_{pt}^2 + S_s^2}$$

Wyniki uzyskane przez uczestników zostaną ocenione za pomocą wskaźnika z'.

## 10. Środki zapobiegawcze w celu zapobieżenia zмовie

Program badania biegłości ENVIRONMENT SAMP-3 jest tak projektowany aby zapewnić jak najmniejszą możliwość zмовy i fałszowania wyników. Każdy uczestnik programu pozostaje anonimowy a jego identyfikacja odbywa się za pomocą indywidualnie, losowo przypisanego oznaczenia kodowego. Uczestnicy badania biegłości są zobowiązani do unikania zмовy i fałszowania wyników.

W przypadku stwierdzenia zмовy i/lub fałszowania wyników, organizator:

- odrzuca rezultaty uczestnika/uczestników i nie zostają one uwzględnione w sprawozdaniu,
- decyduje o obciążeniu uczestnika kosztami uczestnictwa w badaniu biegłości,
- powiadamia na piśmie najwyższe kierownictwo uczestnika.

Organizator przy okazji kontaktowania się z uczestnikami porusza temat zмовy i apeluje o etyczne zachowania w tym względzie.



## 11. Kryteria oceny i interpretacja wyników badania biegłości

### 11.1 Wartości odstające

Do wykrywania wartości odstających stosowany będzie dwustronny test Grubbsa na poziomie istotności 0,01. Jeśli wartość statystyki testowej jest większa niż wartość krytyczna to badany wynik uznaje się za wartość odstającą i oznacza się dwiema gwiazdkami.

### 11.2 Raportowanie wyników

Każdy uczestnik badania biegłości dokonujący w terenie pomiarów badanych cech, zobowiązany jest do przedstawienia jednej, **uśrednionej wartości** badanej cechy z dokładnością:

- do jednego miejsca po przecinku – w przypadku temperatury;
- do dwóch miejsc po przecinku – w przypadku odczytu pH oraz poziomu zwierciadła wody (w przypadku pobierania próbek wody podziemnej);
- do pełnych jednostek – w przypadku przewodności elektrycznej właściwej mierzonej w  $\mu\text{S} / \text{cm}$ ;

**wraz z jej niepewnością rozszerzoną** wyznaczoną dla **współczynnika rozszerzenia  $k=2$**  oraz **poziomu istotności  $\alpha=0,05$** . Wyniki należy przekazać Koordynatorowi PT niezwłocznie po wykonaniu pomiarów w miejscu pobierania próbek.

### 11.3 Wyznaczanie wartości przypisanej $x_{pt}$

Wartość  $x_{pt}$  zostanie wyznaczona zgodnie z ISO 13528 jako wartość uzgodniona na podstawie wyników uzyskanych od uczestników.

#### Wariant I

Wartość przypisana  $x_{pt}$  jako średnia arytmetyczna

$$x_{pt} = \bar{x}$$

gdzie:  $\bar{x}$ - średnia arytmetyczna z wyników uzyskanych przez uczestników danej rundy po odrzuceniu wartości odstających.

Niepewność  $u(x_{pt})$  szacuje się z wzoru:

$$u(x_{pt}) = \frac{s}{\sqrt{p}}$$

gdzie:  $s$  - odchylenie standardowe,  $p$  – liczba wyników po odrzuceniu wartości odstających.

### Wariant II

$$x_{pt} = Me$$

gdzie:  $Me$  – mediana z wyników uzyskanych przez uczestników danej rundy.

Niepewność  $u(x_{pt})$  szacuje się z wzoru:

$$u(x_{pt}) = 1,25 \frac{s^*}{\sqrt{p}}$$

gdzie:  $s^*$  - odchylenie standardowe odporne, wyznaczone za pomocą algorytmu A lub jako unormowane odchylenie standardowe MADe;  $p$  – liczba uzyskanych wyników.

### Wariant III

$$x_{pt} = x^*$$

gdzie:  $x^*$  - średnia odporna obliczona za pomocą algorytmu A.

Niepewność  $u(x_{pt})$  szacuje się z wzoru:

$$u(x_{pt}) = 1,25 \frac{s}{\sqrt{p}}$$

gdzie:  $s$  - odchylenie standardowe odporne wyznaczone za pomocą algorytmu A,  $p$  – liczba uzyskanych wyników.

Kryteria stosowania:

- Jeżeli  $p \geq 15$ , zaleca się stosować  $x^*$  (algorytm A);
- Jeżeli  $p < 15$ , można przyjąć:
  - $x^*$ ,
  - medianę,
  - średnią arytmetyczną, jeżeli wartości odstające zdarzają się sporadycznie i nie ma silnej asymetrii rozkładu,

### **11.4 Wyznaczanie odchylenia standardowego $\sigma_{pt}$**

Jako wartość odchylenia standardowego wyników uzyskanych przez Uczestników danej rundy po odrzuceniu wartości odstających;

Kryteria stosowania:

Jeżeli  $p \geq 20$

- należy preferować  $s^*$  (algorytm A),
- można stosować MADe,
- dopuszcza się stosowanie odchylenia standardowego  $s$ , pod warunkiem, że wartości odstające zdarzają się sporadycznie i nie ma silnej asymetrii rozkładu.

Jeżeli  $p < 20$

W takim przypadku, w razie braku możliwości pozyskania miarodajnej wartości dopuszcza się wyznaczenie na podstawie wyników we wcześniejszych rundach lub jako odchylenia standardowego  $s$ , pod warunkiem, że wartości odstające zdarzają się sporadycznie i nie ma silnej asymetrii rozkładu.

O wyborze wariantu decyduje organizator.

### 11.5 Wskaźnik do oceny uczestników badania PT

Warunkiem, który bezwzględnie należy spełnić, aby możliwe było dokonanie oceny rezultatów działania uczestników badania biegłości w zakresie cech badanych w laboratorium organizatora, określa poniższa nierówność:

$$s_r < 0,5 \sigma_{pt} \text{ lub } s_r < \delta_E / 6;$$

gdzie:  $s_r$  – odchylenie standardowe powtarzalności stosowanej w laboratorium organizatora metody badawczej.

Organizator przyjął zasadę, iż niezależnie od spełnienia warunku  $u(x_{pt}) < 0,3\sigma_{pt}$ ; do oceny zostanie wykorzystany wskaźnik  $z'$ , obliczany według wzorów:

$$1) \quad z'_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{\sigma_{pt}^2 - \frac{s_r^2}{2} + u^2(x_{pt})}}$$

w przypadku oceny w zakresie cech badanych w laboratorium organizatora.

$$2) \quad z'_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{\sigma_{pt}^2 + u^2(x_{pt})}}$$

w przypadku oceny w zakresie cech badanych w miejscu pobierania próbek przez uczestników.

Interpretacja wskaźnika  $z'$ :

$|z'| \leq 2,0$  – wynik odpowiedni;

$2 < |z'| < 3,0$  – sygnał ostrzegawczy;

$|z'| \geq 3,0$  – wynik nieodpowiedni.

Aby zostać uznanym za biegłego w zakresie pobierania próbek danego obiektu, uczestnik może uzyskać co najwyżej 1 wynik nieodpowiedni. Jednak w przypadku, gdy ocenie podlegają nie więcej niż 2 cechy, uczestnik nie może uzyskać żadnego wskaźnika  $|z'| \geq 3$ . Jednocześnie,

aby uczestnik mógł zostać uznany za biegłego w pobieraniu próbek danego obiektu, obliczona z wartości bezwzględnych wszystkich uzyskanych wskaźników  $z'$  średnia arytmetyczna, musi być mniejsza bądź równa 2. Do liczenia średniej nie bierze się pod uwagę wartości obarczonych błędem grubym (odrzuconych na podstawie wykonanego dwustronnego testu Grubbsa na poziomie istotności 0,01).

$$z'_{\text{średnie}} = (|z'_1| + \dots + |z'_n|) / n, \text{ warunek: } z'_{\text{średnie}} \leq 2$$

gdzie:

$z'_i$  - wartość z'-score wyznaczona dla danego parametru,

$n$  - liczba parametrów, które objęte były porównaniem w przypadku danego uczestnika.

## 12. Poufność i bezstronność

Firma ARQUES Sp. z o.o., jako organizator badania biegłości, zapewnia zachowanie poufności w zakresie uzyskanych wyników swoich klientów oraz bezstronności podczas oceny tych wyników.

Organizator ogranicza możliwość zмовy uczestników, poprzez nadanie każdemu z uczestników indywidualnego kodu od przyjęcia zgłoszenia do wydania raportu(ów) końcow(ego/ych) z badania biegłości. Organizator nie udostępnia listy uczestników biorących udział w badaniu biegłości.

## 13. Określenie zakresu w jakim zostaną opublikowane wyniki uczestników i wnioski wynikające z programu badania biegłości

Uczestnicy po zakończonej rundzie badania biegłości otrzymują raport(y) końcow(y/e) z badania biegłości.

W raporcie/raportach znajdują się następujące informacje:

- Nazwa i dane kontaktowe organizatora badania biegłości;
- Nazwa i dane kontaktowe koordynatora;
- Nazwisko, funkcje i podpisy osoby autoryzującej raporty;
- Data wydania i status raportu;

- Oświadczenie dotyczące stopnia poufności wyników;
- Numer raportu i jednoznaczna identyfikacja programu badania biegłości;
- Wskazanie działań, które były podzlecane przez organizatora badania biegłości (w przypadku, gdy taka sytuacja zaistnieje);
- Dokładny opis wykorzystywanych obiektów badania biegłości, łącznie z niezbędnymi szczegółami dotyczącymi przygotowania obiektów badania biegłości oraz oceny jednorodności i stabilności;
- Wyniki uczestników;
- Wartości przypisane i zestawienia statystyczne dla metod badań stosowanych przez uczestników;
- Procedury stosowane do wyznaczenia wartości przypisanej;
- Szczegóły dotyczące zapewnienia spójności pomiarowej i niepewności pomiaru wartości przypisanej;
- Procedury wykorzystywane w celu wyznaczenia odchylenia standardowego dla oceny biegłości;
- Podsumowanie, łącznie z wartościami przypisanymi i zakresem akceptowalnych wyników oraz prezentacją graficzną;
- Komentarz organizatora dotyczący rezultatów działania uczestników;
- Informacje o projekcie i wdrożeniu programu badania biegłości;
- Procedury wykorzystywane do statystycznej analizy danych.

**Koordinator PT**  
**Rafał Ziółkowski**

tel.: 661 296 587  
adres e-mail: [r.ziolkowski@arques.pl](mailto:r.ziolkowski@arques.pl)