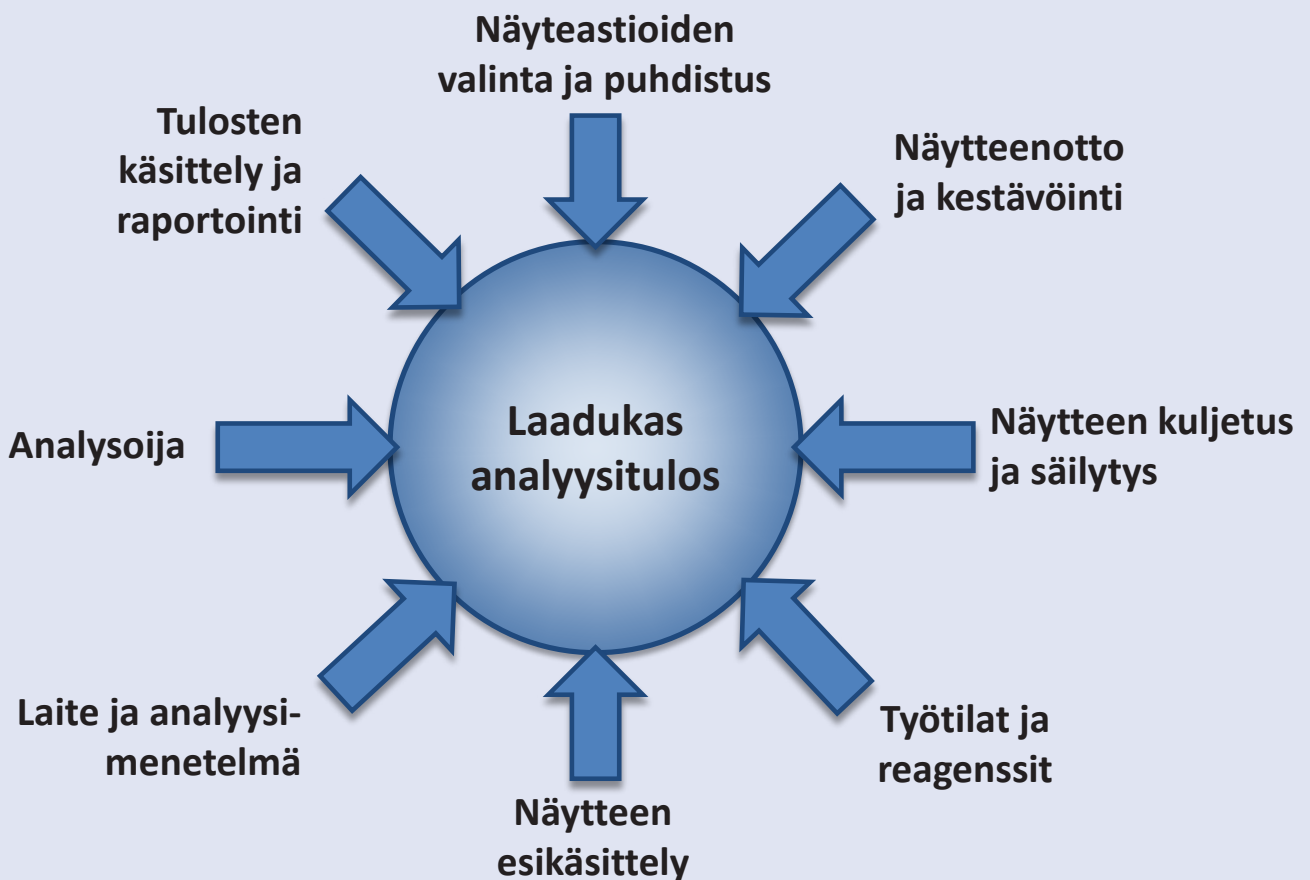


# Laatusuosituksat ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle

Vesistä tehtävien analyttien määritysrajat,  
mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat  
2. uudistettu painos

Teemu Näykki ja Tero Väisänen (toim.)





# Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle

**Vesistä tehtävien analyttien määrittämisrajat,  
mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat**

**2. uudistettu painos**

**Teemu Näykki ja Tero Väisänen (toim.)**

**Ohjeen kirjoittajat:**

Teemu Näykki, SYKE/LAB

Helena Kyröläinen, Etelä-Pohjanmaan ELY-keskus

Allan Witick, Jyväskylän yliopiston ympäristöntutkimuskeskus, 29.3.2014 alkaen Nab Labs Oy

Irma Mäkinen, SYKE/LAB

Riitta Pehkonen, SYKE/LAB

Pirjo Sainio, SYKE/LAB

Marja Luotola, SYKE/LAB

Tero Väisänen, SYKE/LAB

Helsinki 2016

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUS



S Y K E

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 22 | 2016  
Suomen ympäristökeskus  
Laboratoriokeskus

Taitto: Pirjo Lehtovaara  
Kansikuva: Teemu Näykki

Julkaisu on saatavana vain internetistä: [www.syke.fi/julkaisut](http://www.syke.fi/julkaisut) | [helda.helsinki.fi/syke](http://helda.helsinki.fi/syke)

2. uudistettu painos

ISBN 978-952-11-4572-8 (PDF)  
ISSN 1796-1726 (verkkoj.)

## SAATESANAT

Laatusuosituksset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle julkaistiin ensimmäisen kerran vuoden 2013 syksyllä ympäristöhallinnon ohjeena (<http://hdl.handle.net/10138/40920>). Tarve laatusuosituksille oli tunnistettu ja ohjeen tarkoituksena oli parantaa tuotetun tiedon vertailtavuutta ja käytettävyyttä. Laatusuosituksiin pyydettiin ohjeen julkaisun yhteydessä palautetta. Saadussa palautteessa todettiin muun muassa, että suositus yhtenäistää menetelmien ja määritysrajojen käyttöä velvoitetarkkailuissa ja parantaa tuotetun tiedon laatua ja käyttökelpoisuutta. Suositus parantaa myös laadukasta työtä tekevien laboratorioiden toimintamahdollisuuksia. Oikein käytettynä suositus myös auttaa asiakkaita ja valvontaviranomaisia valitsemaan laadukkaan laboratorion. Voitiin siis todeta ohjeen edistäneen ympäristömittausten laatutasoa.

Ympäristöhallinnon seurantoja uudistetaan ja kevennetään tulevina vuosina Ympäristöministeriön seurantastrategian 2020 mukaisesti. Uudet seurantamenetelmät, kuten kaukokartoitus ja kenttämittarit ovat voimakkaan kehitystyön kohteena ja odotukset niiden merkityksestä seurantojen uudistamiseksi ovat korkealla. Ympäristöhallinnossa on käynnissä useita tutkimus- ja kehityshankkeita uusien menetelmien käytön edistämiseksi (mm. Envibase- ja MONITOR-hankkeet). Ohjeen kirjoittajat saivat palautetta, jotka käsittelivät ympäristöseurannassa käytettävän mittausmenetelmän hyväksyntää uudeksi seurantamenetelmäksi. Kyseistä ohjeen kohtaa on tarkennettu esimerkkien avulla kuvaamaan paremmin seurantamenetelmän menetelmämuutoksen hyväksynnän tarvetta ja toteutusta. Perusperiaate on, että uusi seurantamenetelmä tuottaa vertailukelpoisia tuloksia aiemmin käytettyyn menetelmään verrattuna, menetelmä kuvaa analyysiä aiempaa paremmin ja että menetelmämuutoksesta on joko teknistä, taloudellista tai työsuojelullista hyötyä. SYKE, ympäristöhallinnon seurantojen koordinaattorina, hyväksyy kulloinkin käytettävät seurantamenetelmät ja ne kirjataan seurantaohjelmaan DB-koodeineen. DB-koodeilla varmistetaan oikeiden, hyväksytyjen menetelmien käyttö seurannassa. ELY-keskukset vastaavat uusien seurantamenetelmien käyttöönotosta tilatessaan seurantaohjelman toteutuksen alueellaan. Uutta menetelmää voi siis käyttää seurannassa, kun se on ELY-keskuksen tilauksessa, oikealla DB-koodilla ja kyseinen menetelmä on validoitu, mielellään akkreditoitu omassa laboratorioissa.

Lisäksi palautetta saatiin osittain tiukoiksi koetuista ohjeen määritysraja- ja mittausepävarmuussuosituksista. Suositusten lukuarvojen pohjana ovat alkuperäisen ohjeen laadinnan yhteydessä järjestetyn analyysimenetelmäkyselyn tulokset sekä ympäristöhallinnon laboratorioverkkoan osallistuneiden testauslaboratorioiden suorituskyky seuranta-analytiikan tuottamisessa. Monissa tapauksissa ympäristöseurannassa tarvitaan mittausmenetelmää, jolla on alhainen määritysraja. Vesienhoidon ohjeistuksen mukaan määritysraja tulisi olla enintään 10 % kyseisen vesistöalueen alimmasta mitatusta analyysin pitoisuustasosta, jos tavoitteena on alentaa analyysin pitoisuustasoa vähintään puoleen nykyisestä tasosta. Määritysrajan tavoitteeksi saattaa riittää 50 % vesistöalueilla, missä vedet ovat laadullisesti hyvässä kunnossa eli pitoisuuksia ei ole tarvetta tai ei voida oleellisesti alentaa vesiensuojelutoimenpiteillä. Ohje on suositus ja sen useissa kappaleissa on kerrottu soveltamisohjeita erityyppisille tilanteille ja näytetriekkeille. On mainittu mm., että teknis-taloudellisista syistä joudutaan joissain tilanteissa hyväksymään suosituksia korkeampia määritysrajoja ja mittausepävarmuuksia. Lupa- tai valvontaviranomainen voi määritysrajasuosituksien soveltavuutta arvioidessaan ottaa huomioon havaintopaikkakohtaiset pitoisuustasot.

Myös ELY-keskukset, seurannan toteutuksen tilaajina, voivat arvioida määritysraja-suositusten soveltuvuutta ja soveltamista alueellaan.

Ympäristöministeriö on käynnistänyt ympäristösuojelulain muutostyön, jossa aiemman 209§:n mukainen vesitutkimuslaitosten hyväksyminen poistetaan. Lisäksi vuodelta 1962 oleva asetus julkisen valvonnan alaisista vesitutkimuslaitoksista on esitetty kumottavaksi (tilanne 05/2016).

Toimittajat kiittävät rakentavasta palautteesta, minkä olemme parhaamme mukaan ottaneet huomioon tässä uudessa, ohjeen toisessa versiossa. Tekstiä on tarkennettu mm. seurantamenetelmän muutoksen osalta. Lisäksi tehtiin pieniä muutoksia yleisiin suositukseen tulosten ilmoitustarkkuudesta ja toteamisrajan laskemisesta. Tekstiä mittausepävarmuuden huomioimisesta raja-arvon lähellä päivitettiin. Myös lähdeluetteloa on päivitetty. Toimittajat kiittävät myös ohjeen kirjoittajia ja arvokkaita kommentteja ensimmäiseen versioon antaneita henkilöitä: Petri Ekholm, Seppo Hellsten, Olli Järvinen, Jaakko Mannio, Jouko Rissanen, Timo Sara-Aho ja Jaakko Saukkoriipi. Aluehallintoneuvos Olavi Rantasaari ja kehittämispäällikkö Pasi Iivonen ansaitsevat kiitokset työn edistämisestä ohjeen ensimmäistä versiota laadittaessa.

Suomen ympäristökeskuksessa 18.5.2016

johtava metrologi Teemu Näykki

kehittämispäällikkö Tero Väisänen

## TIIVISTELMÄ

Suomen ympäristökeskus, SYKE julkaisee laatusuositukset vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle edistääkseen ympäristömittausten laatutason ja jäljitettävyyden parantamista. Rekisteritiedon laatuongelmia on havaittu muun muassa seurantojen EU-raportointien yhteydessä, koska useiden eri toimijoiden rekistereihin tuottama seuranta- ja tarkkailutieto ei ole ollut riittävän vertailukelpoista.

Suosituksen taustalla on säädösten edellyttämät menettelytavat ja käytössä olevat standardimenetelmät. Suosituksissa on huomioitu seurantatiedon raportoinnin tarpeita sekä Suomen vesistöjen erityispiirteitä, kuten vesien luontaisesti pienet taustapitoisuudet. Suositusten laadintaa varten järjestettiin kysely rekisteriin tietoa tuottaville laboratorioille. Kyselyssä kartoitettiin nykyisiä käytäntöjä määritysrajan, mittausepävarmuuden ja näytteiden säilyttämisen osalta. Suositusten luonnoksesta pyydettiin lausuntoja/kommentteja, jotka otettiin huomioon suositusten laadinnassa.

Ohjeessa on annettu suosituksia vesistä määritettävien analytyttien akkreditoinnille, määritysrajoille, mittausepävarmuuksille sekä näytteiden säilytysajoille ja -tavoille. Määritysrajojen ja mittausepävarmuuksien suosituksissa on otettu huomioon tarpeet pienten pitoisuuksien määrittämiseen. Esimerkiksi metallien kohdalla kyky määrittää Suomen vesistöjen pieniä metallipitoisuuksia on tärkeää, jotta mm. jokivesien Itämereen tuoma metallikuormitus pystytään selvittämään. Koska suosituksia annetaan yleisimmille luonnonvesien määrityksille, on erityisnäytteiden ja erityisanalytiikan laatuvaatimukset määriteltävä tapauskohtaisesti.

Suosituksen valmisteluvaiheen kyselyssä toivottiin laatusuosituksia myös jätevesille, jotta erityisesti velvoitetarkkailussa tuotettavan tiedon laatutasoa voidaan parantaa. Vaikka jätevesille annettavia suosituksia hankaloittaa jätevesien ominaisuuksien ja ainepitoisuuksien tapauskohtainen vaihtelu, on ohjeessa annettu myös jätevesiä koskevia suosituksia – lähinnä antamaan suuntaa laatuajattelulle.

Ohjeen laadintavaiheessa havaittiin myös tarve orgaanisten haitta-aineiden laatusuosituksille. Niitä on käsitelty tässä ohjeessa vain yleisellä tasolla. Tarkempaa tietoa kaikista haitallisista ja vaarallisista aineisiin liittyvistä ohjeista löytyy raportista ”Vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annettujen säädösten soveltaminen. Kuvaus hyvistä menettelytavoista”, joka on tällä hetkellä (05/2016) päivitettävänä.

Suosituksen noudattaminen saattaa aiheuttaa lisäkustannuksia toimijoille. Suositusten mukaan ottaminen esimerkiksi velvoitetarkkailujen kilpailutukseen helpottaa kuitenkin tarjousten vertailua, erityisesti määritysten laadukkuuden arvioinnissa. Rekisteriin vietävän tiedon laatutason, vertailtavuuden ja käytettävyyden varmistaminen edellyttää suositusten huomioimista analytiikan tuottajien valinnassa.

Suositukset julkaistaan verkkoversiona kahtena osana: 1 Laatusuositusten taustaa ja teoriaa, sekä 2 Laatusuositukset. Suositukset on ladattavissa Hertta -tietokannan etusivulla ([ymparisto.fi](http://ymparisto.fi)) ja SYKEN kalibrointilaboratorion ENVICAL [www](http://www.syke.fi) -sivulla ([syke.fi](http://syke.fi)). Tämän ohjeen suosituksista voi lähettää palautetta osoitteella [palautteet.laatusuositukset@ymparisto.fi](mailto:palautteet.laatusuositukset@ymparisto.fi)

## SISÄLLYS

Saatesanat .....	3
Tiivistelmä.....	5
<b>Osa I Laatusuositusten taustaa ja teoriaa .....</b>	<b>9</b>
<b>1 Johdanto .....</b>	<b>11</b>
<b>2 Lainsäädännön vaatimuksia.....</b>	<b>13</b>
<b>3 Hertta -tietokanta.....</b>	<b>15</b>
3.1 Tulosten toimittaminen rekistereihin .....	15
3.2 Tulosten ilmoitustarkkuus (Pivet, Povet) .....	15
3.3 Tuloksia kuvailevat tiedot - lipputietojen käyttö.....	16
3.4 Tarkkailuohjelmat ja raportointi .....	16
3.5 Määrittyskoodistot.....	17
<b>4 Määrittysmenetelmät ja laadunvarmistus.....</b>	<b>18</b>
4.1 Yleiset periaatteet .....	18
4.2 Kenttä- ja on-line -menetelmät.....	18
4.3 Määrittysmenetelmän muutos ympäristöseurannoissa.....	19
4.4 Määrittysmenetelmien erityistapauksia ja sovelluksia .....	19
<b>5 Määrittysraja ja mittausepävarmuus.....</b>	<b>21</b>
5.1 Määrittysraja .....	21
5.2 Mittausepävarmuus.....	22
<b>6 Analyyttien määrittysrajat ja mittausepävarmuudet luonnonvesinäytteissä .....</b>	<b>23</b>
6.1 Yleisesti mitattavat analyytit.....	23
6.2 Metallit.....	23
6.3 Haitalliset ja vaaralliset aineet .....	24
<b>7 Jätevesinäytteiden määrittysrajat ja mittausepävarmuudet .....</b>	<b>25</b>
<b>8 Luonnonvesinäytteiden kuljettaminen, esikäsittely ja säilyttäminen .....</b>	<b>26</b>
<b>Osa 2 Laatusuositukset.....</b>	<b>27</b>
<b>1 Yleiset suositukset.....</b>	<b>29</b>
1.1 Tulosten tallennus Hertta -tietokantaan .....	29
1.2 Määrittysmenetelmät.....	30
1.3 Määrittysraja ja mittausepävarmuus.....	30



<b>2 Suositukset määritysrajoille ja mittausepävarmuuksille luonnonvesinäytteissä</b> .....	32
2.1 Yleisesti mitattavat analyytit.....	32
2.2 Metallit.....	34
2.3 Suositeltavat aineryhmät orgaanisille haitta-aineille.....	36
<b>3 Suositukset jätevesinäytteiden määritysrajoille ja mittausepävarmuuksille</b> .....	37
<b>4 Suositukset luonnonvesinäytteiden kuljettamiselle, säilyttämiselle ja esikäsittelylle</b> .....	40
4.1 Näytteiden kuljettaminen .....	40
4.2 Näytteiden säilyttäminen .....	40
4.3 Näytteiden esikäsittely .....	41
4.3.1 Yleisimmin mitattavien analyyttien esikäsittelyt .....	41
4.3.2 Metallianalyyttien esikäsittelyt.....	42
Lähdeluettelo .....	44
Liite 1. Käsitteet.....	47
Liite 2. Mittausepävarmuuden arviointi.....	50
Liite 3. Mittausepävarmuuden huomioiminen raja-arvon lähellä .....	53
Kuvailulehti .....	55
Presentationsblad.....	56
Documentation page .....	57



## Osa 1

# Laatusuositusten taustaa ja teoriaa



# 1 Johdanto

Ympäristönsuojelulain [2014/527] 209 §:n perusteella lain täytäntöönpanon edellyttämät mittaukset, testaukset, tutkimukset ja selvitykset on tehtävä pätevästi, luotettavasti ja tarkoituksenmukaisin menetelmin. Ympäristön tilan seurannan strategia 2020 [YM, 2011] korostaa koko seurannan tuotantoketjun laadukkuutta ja kattavuutta. Vertailukelpoiset mittaukset varmistavat oikein kohdistetut toimenpiteet sekä mahdollistavat luotettavan yhteistyön kansallisesti ja kansainvälisesti. Tuottajille asetetut riittävän yhtenevät pätevyyskriteerit samoin kuin mittausten laatuun liittyvät kriteerit ovat edellytys laadukkaille mittauksille.

Vesienhoidon järjestämisestä annetun lain [2004/1299] 9§:n mukaan pinta- ja pohjaviesien seuranta vesienhoitoalueella on järjestettävä siten, että niiden tilasta saadaan yhtenäinen ja monipuolinen kokonaiskuva. Rekisteriin vietävän tiedon tulee täyttää myös kansallisen ja kansainvälisen raportoinnin vaatimukset, koska vesienhoidon toimien vaikuttavuus raportoidaan Hertta-rekisterin tietojen perusteella.

Mittaustietoa käytetään yhteiskunnallisessa päätöksenteossa monin tavoin, esimerkiksi lainsäädännön valmisteluun, luvanvaraisen toiminnan kriteerien asettamiseen tai muihin ympäristön suojelutoimiin. Täten tiedon käyttöön liittyy myös suuria taloudellisia intressejä. Mittaustoiminnassa on viime vuosina tapahtunut merkittäviä muutoksia ja siitä on tullut yhä enenevässä määrin kilpailtua liiketoimintaa. Koska tuottajajoukko on heterogeeninen ja alihankintojen kautta mittaustiedon tuottaminen hajautuu useaan maahan, on se tuonut omat ongelmansa mm. mittaustiedon laatuun ja tiedonsiirtoon liittyen.

SYKEN ylläpitämä ympäristöhallinnon Hertta -järjestelmä on tietokanta, johon talletetaan monipuolisesti tietoa ympäristön tilasta. Hertta sisältää tietokokonaisuudet mm. vesivaroista, pintavesien tilasta (Pivet), pohjaviesistä (Povet), eliölajeista sekä ympäristön kuormituksesta (VAHTI). Useat eri laboratoriot ja laitokset tuottavat tietoa Hertan rekistereihin. Rekisteriin vietävän tiedon laadussa on huomattavia eroavaisuuksia. Sekä näytteiden käsittelyyn liittyvät menettelyt (mm. näytteiden säilytyskäytännöt) että analyyttien määritysrajat ja mittausepävarmuudet vaihtelevat tiedon tuottajien välillä. Nämä tekijät vaikuttavat oleellisesti mittaustulosten luotettavuuteen.

Tässä ohjeessa esitetään laatusuositukset ympäristöhallinnon Hertan rekistereihin (Pivet, Povet, Vahti) vietäville tiedoille, jotka ovat käytettävissä myös OIVA - ympäristö- ja paikkatietopalvelun kautta. Ohjeessa annetaan yleiskuva tärkeimmistä tekijöistä, jotka vaikuttavat ympäristöstä tehtyjen mittausten tulosten laatuun ja on käytännössä todettu välttämättömäksi tulosten vertailukelpoisuuden kannalta. Suosituksia on laadittu yleisimmille veden laadun määrityksille ja ne koskevat lähinnä luonnonvesiä (pinta- ja pohjavedet). Vaikka jätevesille annettavia suosituksia hankaloittaa jätevesien ominaisuuksien ja ainepitoisuuksien tapauskohtainen vaihtelu, on ohjeessa annettu myös jätevesiä koskevia suosituksia lähinnä antamaan suuntaa laatuajattelulle. Myös orgaanisia haitallisten aineiden määrityksiä on käsitelty ohjeessa. Laatusuosituksen tavoitteena on parantaa tulosten laatua, käytettävyyttä ja

vertailtavuutta ja sekä antaa tilaajille keino asettaa tuottajat nykyistä tasavertaisempaan asemaan.

Suosituksen laadintaa varten järjestettiin kysely rekisteriin tietoa tuottaville laboratorioille 2000-luvun alussa. Lisäksi haastateltiin tulosten käyttäjiä ja muita asiantuntijoita. Suositusten luonnoksesta pyydettiin lausuntoja/kommentteja, jotka otettiin huomioon suositusten laadinnassa. Laatusuosituksen julkaisu on katsottu tarpeelliseksi. Suosituksilla voi olla vaikutuksia laboratorioiden väliseen kilpailuun ja taloudellisia vaikutuksia.

## 2 Lainsäädännön vaatimuksia

Valtioneuvoston asetusten tavoitteena on pinta- ja pohjavesien hyvä kemiallinen tila vesipuitedirektiivin [2000/60/EY] ja sen tytärdirektiivin [2006/118/EY] mukaisesti. Sitä varten on laadittu ympäristölaatonormit (EQS), annettu analyysimenetelmien suorituskykyä koskevia vähimmäisvaatimuksia sekä muita laboratorioiden tuottamien analyysitulosten laatuun ja vertailtavuuteen liittyviä vaatimuksia. EQS sisämaan pintavesille sekä merivesille ja muille pintavesille annetaan yhden seurantapisteen vuosikeskiarvona (EQS-AA) ja sallittuna enimmäispitoisuutena (EQS-MAC). Veden laatonormit orgaanisille aineille ovat yksittäisten yhdisteiden tai yhdisteryhmien summan kokonaispitoisuuksia, mutta metalleille liukoisia pitoisuuksia (suodatus 0,45 µm) tai biosaatava osuus.

VPD:n haitallisten aineiden seurannasta vesistä, sedimenteistä ja eliöstöstä on annettu tekninen ohjeistus [CIS Guidance No. 19]. Ohjeessa on myös ainekohtaista tietoa analytiikasta, standardeista ja referenssimateriaaleista.

Valtioneuvoston asetuksessa [2010/868] annetaan analyysimenetelmiä ja tulosten tulkintaa koskevia vaatimuksia:

1. Laboratoriolla tulee olla standardin [SFS-EN ISO/IEC 17025] mukainen laatu- tai johtamisjärjestelmä. Kaikkien käytettävien analyysimenetelmien suorituskyvyn vähimmäisvaatimuksena on määrittäjä, jonka arvo on enintään 30 % ympäristölaatonormin (EQS) arvosta sekä mittausepävarmuus, joka on enintään 50 % ( $k=2$ ) aineen ympäristölaatonormin tasolla. Jos tiettyä parametria varten ei ole sopivaa ympäristölaatonormia tai jos käytettävissä ei ole analyysimenetelmää, joka täyttää edellä määritetyt suorituskykyä koskevat vähimmäisvaatimukset, seuranta suoritetaan käyttäen parhaita käytettävissä olevia tekniikoita, joista ei aiheudu kohtuuttomia kustannuksia.
2. Kaikki analyysimenetelmät, mukaan luettuina laboratorio-, kenttä- ja online-menetelmät, joita käytetään vesienhoidon järjestämisestä annetun lain 9 §:ssä tarkoitetuissa kemiallisen seurannan ohjelmissa, validoidaan ja dokumentoidaan SFS-EN ISO/IEC 17025 -standardin tai muiden kansainvälisellä tasolla hyväksytyjen vastaavien standardien mukaisesti.
3. Pintaveden tarkkailussa ja vesiympäristölle vaarallisten ja haitallisten aineiden pitoisuuden määrittämisessä päästöissä ja huuhtoutumisissa tulee käyttää SFS-, EN- tai ISO- standardien mukaisia menetelmiä tai niitä tarkkuudeltaan ja luotettavuudeltaan vastaavia menetelmiä.
4. Jos fysikaalis-kemiallisten tai kemiallisten mittaussuureiden määrät tietyssä näytteessä ovat alle määrittäjä, käytetään keskiarvojen laskemisessa mitaustuloksena puolta määrittäjä arvosta. Jos laskettu keskiarvo edellä tar-

koitetuista mittaustuloksista on alle määritysrajan, arvon ilmoitetaan olevan alle määritysrajan. Tulokset, jotka jäävät alle yksittäisten aineiden määritysrajan, merkitään kuitenkin nollassa niissä tapauksissa, joissa mittaussuureet ovat tiettyjen fysikaalis-kemiallisten parametrien tai kemiallisten mittasuureiden ryhmän kokonaissummaa, mukaan lukien niiden aineenvaihduntatuotteet ja hajoamis- ja muuntumistuotteet.

5. Laboratoriot tai niiden alihankkijat osoittavat pätevyytensä fysikaalis-kemiallisten tai kemiallisten mittaussuureiden analysoinnissa seuraavin tavoin:
  - a) osallistumalla pätevyyden testausohjelmaan (*kirjoittajien huomautus*: = *pätevyyskokeet* tai vertailumittaukset), joka kattaa 2 kohdassa tarkoitettuja mittaussuureiden analyysimenetelmät pitoisuustasoilla, jotka ovat edustavia vesienhoidon järjestämisestä annetun lain 9 §:n mukaisesti toteutettujen kemiallisten seurantaohjelmien suhteen; ja
  - b) analysoimalla käytettävissä olevia vertailumateriaaleja, jotka ovat edustavia sellaisten kerättyjen näytteiden suhteen, jotka sisältävät asianmukaisia pitoisuustasoja suhteessa 1 kohdassa tarkoitettuihin ympäristölaatuunormeihin.

Edellä a) alakohdassa tarkoitettuja pätevyyden testausohjelmia saavat järjestää akkreditoidut organisaatiot tai kansainvälisesti tai kansallisesti tunnustetut organisaatiot, jotka täyttävät ISO/IEC guide 43-1 -julkaisun tai muiden kansainvälisellä tasolla hyväksytyjen vastaavien standardien vaatimukset. Tulokset, jotka saadaan osallistumisesta näihin ohjelmiin, arvioidaan ISO/IEC guide 43-1 -julkaisussa, ISO-13528 -standardissa taikka muissa kansainvälisellä tasolla hyväksytyissä vastaavissa standardeissa esitettyjen arviointijärjestelmien perusteella.



## 3 Hertta -tietokanta

Ympäristöhallinnon Hertta -tietokannassa on erilliset osiot pinta- ja pohjavesien tilaa koskevalle tiedolle. Pintavesien Pivet -rekisteri sisältää vedenlaatua kuvaavia analyysituloksia sekä pohjaeläinaineistoja sisä- ja rannikkovesistä. Pivetin vedenlaatuosaan on tallennettu ympäristöhallinnon seurantojen ja vesistöjen velvoitetarkkailujen sekä erillisten tutkimusten ja selvitysten fysikaalis-kemiallisia analyysituloksia. Pohjavesitietojärjestelmä (Povet -rekisteri) kattaa ympäristöhallinnon luokittelimilta pohjavesialueilta ja ympäristöhallinnon pohjavesiasemilta sekä yksittäisistä kaivoista ja lähteistä saatavat tiedot.

Valvonta- ja kuormitustietojärjestelmä (Vahti) on osa ympäristönsuojelun tietojärjestelmää (YSL 222§ [2014/527]), johon tallennetaan ja jossa ylläpidetään tietoja mm. ympäristöluvista ja jätteistä sekä päästöistä vesiin ja ilmaan.

OIVA eli Ympäristö- ja paikkatietopalvelu on asiantuntijoille ja valvutuneille kansalaisille suunnattu maksuton palvelu. OIVAn käyttöönoton myötä myös vedenlaatu-rekistereissä (Pivet ja Povet) olevan tiedon käyttö ja käyttömuodot ovat laajentuneet huomattavasti aiemmasta viranomais- ja tutkimuskäytöstä.

Ohjeen osan 2 luvussa 1 on annettu yleisiä suosituksia Hertta -tietokantaan viettäville tiedoille.

### 3.1

#### Tulosten toimittaminen rekistereihin

Tulokset toimitetaan pinta- ja pohjavesirekisteriin (Pivet ja Povet) siirtotiedostojen avulla. Pivet- ja Povet -siirtotiedostojen periaate on siltä osin sama, että molemmissa on sekä kuvaustiedosto että datatiedosto. Rekisteriin siirrettävien tietojen osalta kuvaus- ja datatiedostojen tietosisällöt eroavat jonkin verran toisistaan. Tiedostojen rakennekuvaukset löytyvät internetistä ymparisto.fi -sivulta hakusanalla ”pivet” tulevasta linkistä: Esimerkkejä kuvaus- ja datatiedostoista.

Koska analyysityön tilaaja on vastuussa tulosten siirrosta rekistereihin, on tilaajan huomioitava, että se saa tulokset käyttöönsä rekisteriin siirtokelpoisessa muodossa. Vaihtoehtoisesti tilaajan tulee ohjeistaa ja valvoa tiedon tuottajaa tallentamaan tulokset rekisteriin itse oikeilla koodeilla.

### 3.2

#### Tulosten ilmoitustarkkuus (Pivet, Povet)

Tulokset tallentuvat vedenlaaturekisterin tietokantaan 16 merkkiä sisältävänä liukulukuna (float), mistä syystä siirtotiedostossa olevan tuloksen merkitsevien numeroiden määrällä ei ole merkitystä. Hertan rekisterien (Pivet ja Povet) ylläpitäjät voivat kuitenkin vaikuttaa DB -koodikohtaiseen ilmoitustarkkuuteen eli tulostettavien desimaalien tai merkitsevien numeroiden määrään. Tästä syystä kullakin DB -koodilla

on vain yksi ilmoitustarkkuus pitoisuudesta riippumatta. Tulokset ilmoitetaan pääsääntöisesti kolmella merkitsevällä numerolla. Happipitoisuus ilmoitetaan yleensä aina yhden desimaalin tarkkuudella johtuen tulosten suhteellisen kapeasta pitoisuusalueesta.

### 3.3

## Tuloksia kuvailevat tiedot - lipputietojen käyttö

Pinta- ja pohjavesirekisteriin voi ja tulee toimittaa tulokseen liittyviä ns. lipputietoja. Laboratorion määritysrajan alittava tulos tulisi toimittaa rekisteriin aina määritysraja-arvona lippukoodi L mukaan lukien. Esimerkiksi laboratoriossa mitattu arvo 0,6 viedään rekisteriin merkinnällä L2, kun laboratorion määritysraja on ollut 2.

Pintavesirekisteristä (Pivet) haettaessa tuloksia määritysrajan alle oleville tuloksille käytetään lukuarvona määritysrajan puolikasta. Tällöin haun tuloksesta häviää todellinen tieto määritysrajasta ja näiden tulosten soveltuvuus käyttötarkoitukseen on tulosten käyttäjän vastuulla. Laboratorion määritysrajan ollessa korkea "määritysrajan puolikas" ei välttämättä vastaa todellista näytteen pitoisuutta. Käytettäessä seurantahankkeissa pitoisuustasoon soveltuvia menetelmiä riittävän pienillä määritysraja-arvoilla, vältetään tulosten puolittamisilta ja näin virheellisten lukuarvojen käytöltä ja mahdollisilta virhetulkinnoilta. Suosituksissa esitettävät määritysrajojen arvot ovat kohtuullisen tiukat ja niin voidaan vähentää "huonolaatuisilla" menetelmillä tuotettuja tuloksia (esim. Hg:n määritysraja 100 ng/l) ja määritysrajan puolittaminen ei ole niin suuri ongelma rekistereissä olevia tietoja käytettäessä.

Rekistereihin vietävään tulokseen liitetty lippukoodi W tarkoittaa, että tulos on epävarma. Tunnus W tarkoittaa, että tulokseen liittyy normaalia enemmän epävarmuutta, mutta tuloksen suuruusluokka on oikea. Tunnusta W voi rajatusti käyttää silloin, kun esim. määritysaika on ylitetty tai näytteessä on häiritsevä tekijä, jota ei kokonaisuudessaan saada määritettäessä eliminoitua (esim. laimentamisesta aiheutuva virhe on kasvanut). Tunnusta W voidaan käyttää myös tilanteissa, joissa määritys on tehty ja saatu suuruusluokaltaan oikea tulos, mutta näyttemäärän loppumisen takia näytettä ei voida enää analysoida uudestaan tarkan arvon saamiseksi. Tunnus W voidaan liittää myös määritysrajan alittavalle tulokselle, mikäli määritysraja on selvästi suositeltua korkeampi.

Tunnuksen W käyttö tulee edelleenkin pysyä poikkeuksena eikä sen avulla voida sivuuttaa esim. näytteiden säilyttämiseksi asetettuja määräaikoja. Mikäli epäillään myös tuloksen suuruusluokkaa, tulosta ei saisi antaa edes lippukoodin W kanssa. Lippukoodin W käytön suosituksista huolimatta tulosten käyttäjällä ei ole tietoa siitä, kuinka vähän tai paljon epävarma kyseinen tulos on.

Rekistereiden hyväksymistä lippukoodeista ja käyttötarkoituksista löytyy lisätietoa internetistä ymparisto.fi -sivulta hakusanalla "pivet" avautuvasta linkistä: Pintavesien tilan tietojärjestelmä – vedenlaatu.

### 3.4

## Tarkkailuohjelmat ja raportointi

Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskusten (ELY -keskusten) rooli laatusuositusten täytäntöönpanossa on oleellinen, koska suurin osa rekisteriin toimitettavista tuloksista tulee ELY -keskusten hyväksymistä tarkkailuista. Lupapäätösten yhteydessä annetaan tarkkailun sisältöä koskevia määräyksiä. Tarkkailuissa tuotettavan tiedon tulee olla niin laadukasta, että se täyttää sekä kansallisen että kansainvälisen raportoinnin vaatimukset. Vesienhoitosuunnitelmien toteuttamisen seuranta ja raportointivelvoitteet EU:lle vaativat entistä laadukkaampaa rekisteriaineistoa.

Ympäristöministeriö on käynnistänyt ympäristösuojelulain muutostyön, jossa aiemman 209§:n mukainen vesitutkimuslaitosten hyväksyminen poistetaan. Lisäksi vuodelta 1962 oleva asetus julkisen valvonnan alaisista vesitutkimuslaitoksista on esitetty kumottavaksi (tilanne 05/2016).

3.5

## Määrittyskoodistot

Pinta- ja pohjavesirekistereihin vietävät määrittystulokset viedään rekisteriin määrittyskoodeihin, eli DB -koodeihin liitettynä. Vahti -järjestelmässä on käytössä oma määrittyskoodisto.

DB -koodi muodostuu kolmesta osiosta: analyytistä, esikäsittelyistä ja menetelmästä

- analyytti (suure): määritettävä suure
- esikäsittelyt: näytteelle tehdyt esikäsittelyt
- menetelmä: näytteen analyysimenetelmä

Laboratoriomittauksiin ja kenttämittauksiin käytettävät menetelmät ovat aina eri menetelmiä, joten niiden tuloksia ei saa viedä samoilla koodeilla rekisteriin.

Laboratorioiden käyttämiä DB -koodeja eli määrittyskoodeja ylläpitää SYKEN laboratorion keskus. Olemassa olevat vedenlaadun DB -koodit sekä DB -koodien hakeuslomakkeen voi hakea internetistä ymparisto.fi palvelusta kirjoittamalla sivulla olevaan hakukenttään hakusanan DB-koodi.

Sekä vesistövesien että pohjavesien tulokset viedään rekisteriin samoja DB -koodeja ja samaa DB -koodikohtaista luonnonvesiyksikköä käyttäen. Pohjavesille ei perusteta ”omia” koodeja, vaan tiedonsiirto-ohjelmaan on tarvittaessa sisällytettävä muunnoskertoimet, esim. nitraatin, mg/l, muuttamiseksi rekisteriä varten nitraattitypeksi, µg/l. Erityisesti nitraattityypen, ammoniumtyypen ja permanganaattiluvun COD<sub>Mn</sub> -menetelmien koodeissa on huomioitava muunnoskertoimien käyttö.

Rekistereihin tietoja toimittavien tahojen tulee tarkistaa, että tulokset viedään rekistereihin oikeilla DB -koodeilla. Kun menetelmä muuttuu, tulee tarkistaa, pitääkö muuttaa myös DB -koodi. Rekisteriin mahdollisesti väärällä koodilla toimitettujen tulosten koodit tulisi korjata mahdollisimman nopeasti. Vastuu tietojen oikeellisuudesta on aina tietojen toimittajalla.

Tuloksia ei suositella vietävän rekistereihin ns. summakoodilla, ellei summakoodi ole riittävästi yksilöitävissä. Riittävä yksilöinti on suureeseen liitettävissä oleva ns. CAS -numero, suureen kuvauksesta ilmenevä menetelmä tai kuvaus kertoo yksilöivästi summasta koostuneet yhdisteet. Esimerkiksi suureen PAH16 (kuvaus: PAH, summa 16 US EPA) kuvaus perustuu tunnettuun ainelistaan. Samoin suureen DCP2425 (kuvaus: 2,4- + 2,5-dikloorifenoli) kuvaus kertoo yksilöivästi, minkä kloorifenolien summa on kyseessä. Sitä vastoin suureen DIFU (kuvaus: Dioksiinien ja furaanien summa) kuvauksesta ei voi varmuudella päätellä, onko mittaustulos sisältänyt kaikki dioksiinit ja furaanit. Summakoodin selitys kertoo ainoastaan sen, että suureen kuvauksen mukaisia yhdisteitä on mitattu.

Ohjeen osan 2 luvussa 1 on annettu määrittyskoodeja (DB -koodeja) koskevia suosituksia.

## 4 Määrittämenetelmät ja laadunvarmistus

### 4.1

#### Yleiset periaatteet

Laboratorioissa käytössä olevat menetelmät perustuvat suurelta osin kansainvälisiin menetelmästandardeihin. Modifioidut standardimenetelmät sisältävät vähäisiä muutoksia standardimenetelmiin verrattuina. Laboratorioiden käytössä olevat ns. sisäiset menetelmät ovat itse kehitettyjä tai laitevalmistajan suosituksiin perustuvia menetelmiä. Kaikki menetelmät, myös kentällä tehtävien mittausten menetelmät, tulee validoida ennen käyttöä, jolloin niiden käyttökelpoisuus ja suorituskyky tulee testattua [Eurachem, 2014; IUPAC, 2002].

Standardimenetelmille riittää, että validoidaan keskeisimmät ominaisuudet, mukaan lukien määrittärajat ja mittausepävarmuus. Laboratorioiden sisäisten menetelmien validoinnin tulee olla standardimenetelmiä kattavampi. Määrittämenetelmien akkreditointi edellyttää aina validointia. Menetelmä tulee myös validoida tehtäessä merkittäviä muutoksia vanhaan menetelmään tai otettaessa uusi analyysilaitteeseen. Tällöin selvitetään ero aikaisemmin käytössä olleeseen menetelmään tai laitteeseen.

Rannikkovesien määrittäyksissä tulee noudattaa HELCOMin antamia ohjeita [Helcom, 2006], koska tulokset raportoidaan ICESille (The International Council for the Exploration of the Sea). Vesipuitteidirektiivissä tarkoitetuissa kemiallisen seurannan ohjelmissa edellytetään laboratorion käyttävän validoituja analyysimenetelmiä sekä soveltavan standardin [SFS-EN ISO/IEC 17025] mukaista tai vastaavaa laatu- tai johtamisjärjestelmää. Laboratorion tulee osallistua myös pätevyyskokeisiin ja käyttää sopivia vertailuaineita [2009/90/EY]. Menetelmien akkreditoinnilla voidaan osoittaa edellä olevien vaatimusten täyttyvän.

Ohjeen osan 2 luvussa 1 on annettu määrittämenetelmiä koskevia suosituksia.

### 4.2

#### Kenttä- ja on-line -menetelmät

Kenttä- ja on-line -mittareita käytettäessä tulee kiinnittää erityistä huomiota mittalaitteen teknisiin ominaisuuksiin (mm. mitta-alue ja toistettavuus), menetelmän validointiin ja mittapään (anturin) kalibrointiin. Validoinnissa ja kalibroinnissa tulee huomioida, että mittaolosuhteet vaihtelevat maastossa huomattavasti ja mittaukseen vaikuttavia häiriötekijöitä on enemmän kuin laboratoriossa. Esimerkiksi veden lämpötila vaikuttaa merkittävästi veden happipitoisuuden mittaukseen ja tällöin on erityisen tärkeää, että kalibrointi on varmistettu oikeassa lämpötilassa.

Mikäli on-line -mittarilla tuotetaan seuranta- tai valvontatietoa tulee mittapäälle tehdä kalibrointi, joka on havaintopaikkakohtainen tai edustaa hyvin mittauskohdetta. Kalibrointinäytteitä tulisi tällöin olla vähintään 5 kpl, jotka on otettu erilaisissa

olosuhteissa mittarin mittausalueelta. Kalibrointinäytteet analysoidaan laboratorio-menetelmin ja tuloksia verrataan kenttämittarin tuottamiin mittaustuloksiin, molempien menetelmien mittausepävarmuudet ja näytteenoton epävarmuus huomioiden. Kalibroinnin perusteella arvioidaan mittarin tuottaman tiedon luotettavuus ja mitta-usepävarmuus sekä tarvittaessa säädetään mittari. Lisäksi kalibrointijakson jälkeiset ylläpito- ja huoltotoimenpiteet ovat avainasemassa luotettavien mittaustulosten saamiseksi koko suunnitellun mittaustulosten aikana.

#### 4.3

### Määritysmenetelmän muutos ympäristöseurannoissa

Jos laboratorio aikoo ottaa veden laadun seurannassa käyttöön sellaisen analyysimenetelmän jota SYKE ei ole aiemmin hyväksynyt seurantamenetelmäksi, niin tällöin laboratorio voi tehdä menetelmävertailun sekä validointitietojen pohjalta hyvin perustellun seurantamenetelmän muutosesityksen SYKELLE (menetelmat.sykelab@ymparisto.fi).

Seurantamenetelmän muutosesityksen arvioi tapauskohtaisesti valittu asiantuntijaryhmä, joka koostuu seurantaohjelman vastuuhenkilöistä, menetelmäasiantuntijoista sekä muista alan asiantuntijoista tai tutkijoista. Peruseriaate on, että uusi seurantamenetelmä tuottaa vertailukelpoisia tuloksia aiemmin käytettyyn menetelmään verrattuna, menetelmä kuvaa analyysiä aiempaa paremmin ja että menetelmämuutoksesta on joko teknistä, taloudellista tai työsuojelullista hyötyä. SYKE, ympäristöhallinnon seurantojen koordinaattorina, hyväksyy ehdotetun menetelmän seurantamenetelmäksi asiantuntijaryhmän puollosta. Tämän jälkeen menetelmä kirjataan ympäristöhallinnon seurantaohjelmaan DB-koodeineen. ELY-keskukset vastaavat uusien seurantamenetelmien käyttöönotosta tilatessaan seurantaohjelman toteutuksen alueellaan. Uutta menetelmää voi siis käyttää seurannassa, kun se on ELY-keskuksen tilausohjelmassa, analyysi on indentifioitu oikealla DB-koodilla ja kyseinen menetelmä on validoitu, mielellään myös akkreditoitu.

Veden laadun seurannassa käytettävää analyysimenetelmää muutettaessa tulee muutoksen vaikutukset huomioida seurannan suunnittelun ja toteutuksen vastuutahoihin (näytteenotto ja laboratorio) sekä raportoinnin ja valvonnan vastuutahoihin.

Edellä mainitun prosessin mukaista käsittelyä vaativa menetelmämuutos tulee kyseeseen esimerkiksi silloin, kun analyysimenetelmän peruseriaate muuttuu. Esimerkiksi raudan analyysimenetelmä vaihtuu spektrofotometrisestä menetelmästä ICP-OES -tekniikkaan perustuvaan menetelmään (eikä ICP-OES-tekniikkaan perustuva rautamääritys ole vielä hyväksytyjen seurantamenetelmien joukossa). ICP-OES-tekniikkaan perustuva rautamääritys hyväksyttiin seurantamenetelmäksi vuonna 2012, minkä jälkeen kaikki laboratoriot voivat käyttää ko. menetelmää validoinnin (ja akkreditoinnin) jälkeen. Yleisesti ottaen menettelytapoja ei tule muuttaa tarpeettomasti, ettei tulosten tulkinta ja raportointi vaarannu. Menetelmämuutos on kuitenkin perusteltua, kun uusi mittaustekniikka selvästi parantaa mittauksen suorittamiseen liittyviä tekijöitä, laatutasoa ja lisää kustannustehokkuutta.

#### 4.4

### Määritysmenetelmien erityistapauksia ja sovelluksia

Luonnonvesien metallimäärityksissä ICP-OES- ja ICP-MS -menetelmillä on Suomessa yleisesti käytössä kansainvälisistä esikuvastandardeista poikkeava käytäntö. Standardien mukaan analyysit määritetään joko kokonaispitoisuutena (happohajotettu näyte) tai liukoisena pitoisuutena (suodatettu ja happokestävyitys näyte). Voimassa

olevat standardit eivät tunne menettelyä, jossa metallien kokonaispitoisuus määritetään suoraan kestävädyistä näytteestä ilman esikäsittelyä, kuten Suomessa on tehty.

Salinometriä tulee käyttää saliniteetin määrittämisessä aina, jos tulosten tarkkuusvaatimus on korkea. Muulloin voidaan käyttää muita menetelmiä tai sähkönjohtavuudesta laskettua saliniteettiarvoa.

COD<sub>Cr</sub>-määrittämismenetelmää tulisi käyttää vain likaantuneiden vesien (esim. kaatopaikan suotovesien) määrittämiseen. COD<sub>Cr</sub>-määrittämismenetelmää ei suositella käytettäväksi luonnonvesien määrittämiseen (ks. [SFS 5504] ja [ISO 15705]: soveltamisalue).

## 5 Määrittämiss raja ja mittausepävarmuus

Laboratoriomäärittämiss rajan ja mittausepävarmuuden laskenta on akkreditoidun laboratorion menetelmän perusta. Laskentaa on ohjeistettu [Nordtest, 2012] ja ohjeiden pohjalta on laadittu SYKEssä laskentaohjelmisto [Näykki et al, 2012; Näykki et al, 2014]. Laskentaohjelmisto (MUKit –ohjelmisto) on vapaasti hyödynnettävissä laboratorion laatutyön tukena syke.fi palvelun kautta.

Ohjeen osan 2 luvussa 1 on annettu yleisiä määrittämiss rajaa ja mittausepävarmuutta koskevia suosituksia. Ohjeessa CIS Guidance 19 on kirjattu vesipolitiikan puitteiden toteuttamiseen liittyvien ohjeita mm. toteuttamis- ja määrittämiss rajasta sekä mittausepävarmuudesta.

### 5.1

#### Määrittämiss raja

Laboratorioilla on erilaisia käytäntöjä määrittämiss rajan arvioinnissa. Määrittämiss raja on mahdollisimman todellinen silloin, kun siinä on huomioitu mm. astioista ja reagensseista aiheutuvat kontaminaatiomahdollisuudet. Määrittämiss raja arvioidaan menetelmän validoinnin yhteydessä. Määrittämiss raja määritetään yleensä käyttämällä nollanäytteen hajontaa tai pienen pitoisuuden omaavien näytteiden rinnakkais tulosten keskihajontaa.

**Määrittämiss raja:** Kvantitatiivisen määrittämiss rajan pitoisuus raja, jolle voidaan ilmoittaa epävarmuus arvio [Eurachem-Suomi, 1996].

**Toteuttamis raja :** Määrittämiss rajan pienin pitoisuus, joka voidaan todeta luotettavasti ja joka eroaa nollanäytteen arvosta merkittävästi [Eurachem-Suomi, 1996]

Usein määrittämiss raja lasketaan keskihajonnan monikertana, mutta myös muita menetelmiä käytetään [ISO/TS 16489, 2006; ISO/TS 13530, 2009]. Yksityiskohtaisia ohjeita määrittämiss rajan arvioimiseksi on annettu myös oppaissa [Eurachem, 2014; IUPAC, 2002].

Ilmoitus raja tai raportointi raja saattaa olla samansuuruinen kuin määrittämiss raja, mutta voi olla myös selvästi määrittämiss rajaa korkeampi. Näitä termejä ei saisi käyttää ilmoitettaessa tuloksia asiakkaalle, koska em. raja-arvojen laskentaan ei ole välttämättä sisällytetty kaikkia samoja elementtejä kuin määrittämiss rajan laskentaan.

Toteuttamis rajan ja määrittämiss rajan väliin jäävällä alueella voidaan todeta olevan analyttä, mutta sen kvantifiointi sisältää huomattavan epävarmuuden [Ehder T, toim. 2005]. Luonnonvesissä olevat pienetkin pitoisuudet voivat olla merkityksellisiä ja alhainen määrittämiss raja voi olla tarpeellinen esimerkiksi silloin, kun lasketaan jokivesien mukana kulkevaa kuormitusta. Pienikin ero pitoisuudessa voi aiheuttaa ison eron kuormitus arvoon, joka lasketaan analyysituloksen ja joen kokonaisvirtaaman perusteella.

## Mittausepävarmuus

**Mittausepävarmuus** on tuloksen perässä  $\pm$  merkin jälkeen ilmoitettava lukuarvo (voi olla myös prosentteina) ja se on arvio niistä rajoista, joiden sisäpuolella oikean mittaustuloksen oletetaan olevan tietyllä todennäköisyydellä.

Käytännön mittauksissa mittaustuloksen mittausepävarmuuteen vaikuttavat monet tekijät, kuten näytteenotto, näytematriisi ja sen aiheuttamat häiriöt. Lisäksi epävarmuutta aiheuttavat ympäristöolosuhteet, massan ja tilavuuden määrittämiseen liittyvät epävarmuudet, mittausmenetelmän optimointiin liittyvät arviot ja oletukset sekä satunnaiset vaihtelut.

Mittausepävarmuustietoja tarvitaan, kun halutaan arvioida, onko mittaustuloksen tarkkuus riittävä esim. päätöksenteon kannalta. Mittausepävarmuuden huomioiminen on tärkeää esimerkiksi seurattaessa raja-arvojen tai muiden asetettujen spesifikaatioarvojen noudattamista. Laskentaperusteet mittausepävarmuuden määrittämiseksi on esitetty liitteessä 2 ja esimerkki mittausepävarmuuden huomioimisesta raja-arvon läheisyydessä on esitetty liitteessä 3.

Mikäli tavoitellaan tuloksen kokonaismittausepävarmuutta, tulisi näytteenotto-prosessi ja siinä vaikuttavat epävarmuustekijät olla tiedossa. Tämän ohjeen osassa 2 esitetyt suositukset eivät sisällä näytteenotosta johtuvaa mittausepävarmuutta.



## 6 Analyyttien määrittämissrajat ja mittausepävarmuudet luonnonvesinäytteissä

Vesiensuojelullisten tavoitteiden saavuttamisen ja pitkän aikavälin pitoisuustason seuraamiseksi tarvitaan suosituksia määrittämissrajoista ja mittausepävarmuuksista. Suositukset on esitetty osan 2 luvussa 2. Taloudellisesti-tekniisistä syistä joudutaan joissain tilanteissa hyväksymään suosituksia korkeampia määrittämissrajoja ja mittausepävarmuuksia. Lupa- tai valvontaviranomainen voi määrittämissrajasuosituksen soveltuvuutta arvioidessaan ottaa huomioon havaintopaikkakohtaiset pitoisuustasot esimerkiksi sameissa jokivesissä.

### 6.1

#### **Yleisesti mitattavat analyytit**

Ravinteille ja muille yleisesti mitattaville analyteille ei ole esitetty yksittäisiä määrittämissrajia koskevia laatuunormeja direktiivissä [2009/90/EY]. Määrittämissrajojen tulisi olla em. analyteille enintään 10 % – 50 % kyseiseltä vesistöalueelta mitattua alimmasta pitoisuustasosta, jotta tulosten käyttökelpoisuus toteutuu pidemmällä aikavälillä. Määrittämissraja tulisi olla enintään 10 % kyseisen vesistöalueen alimmasta mitattua analyytin pitoisuustasosta, jos tavoitteena on alentaa analyytin pitoisuustasoa vähintään puoleen nykyisestä tasosta. Määrittämissrajan tavoitteeksi saattaa riittää 50 % vesistöalueilla, missä vedet ovat laadullisesti hyvässä kunnossa eli pitoisuuksia ei ole tarvetta tai ei voida oleellisesti alentaa vesiensuojelutoimenpiteillä.

### 6.2

#### **Metallit**

Määrittämissraja- ja mittausepävarmuussuositukset metalleille on esitetty osassa 2, taulukossa 2. Erityisesti määrittämissrajojen suositusarvot luonnonvesille ovat suhteellisen tiukkoja, jolloin niitä ei välttämättä voida saavuttaa kaikissa laboratorioissa tekniisistä ja taloudellisista syistä. Esitetyt alhaiset määrittämissrajasuositukset asettavat lisävaatimuksia näytteenotolle. Ohjeita näytteenotolle on esitetty standardissa [SFS 5503, 1990] sekä yleisesti oppaassa [SYKE 2008].

Ympäristölaatuunormilla tarkoitetaan sellaista vesiympäristölle vaarallisen ja haitallisen aineen pitoisuutta esimerkiksi pintavedessä, jota ei saa ihmisen terveyden tai ympäristön suojelemiseksi ylittää. Raskasmetallien ympäristölaatuunormin mukainen raja-arvo tarkoittaa metallin liukoista pitoisuutta tai biosaatavaa osuutta vesinäytteessä. Joillekin metalleille määrittämissraja- ja mittausepävarmuussuositukset ovat tiukemmat kuin ne olisivat vesipuitelidirektiivin ympäristölaatuunormin perusteella laskettuna. Suomessa luonnonvesien raskasmetallipitoisuudet ovat useimmissa tapauksissa erittäin pieniä, minkä vuoksi ympäristöhallinnon seurantaohjelmissa on tarve havaita muutoksia pienissäkin pitoisuuksissa.



## 7 Jätevesinäytteiden määritysrajat ja mittausepävarmuudet

Jätevesissä esiintyvät pitoisuudet ovat yleensä kertaluokkaa suurempia kuin luonnonvesien pitoisuudet. Maatalouden ja teollisuuden jätevesissä vaihtelut eri jätevesien pitoisuuksien välillä voivat olla merkittäviä.

Ympäristöhallinnossa on valmisteltu hyvien menettelytapojen kuvaus yhdyskuntajätevesien puhdistuslaitosten päästöjen seurantaan ja raportointiin [Heikkinen et al., 2011]. Siinä on esitetty suosituksia näytteiden ottamisesta, säilyttämisestä ja kokoomänäytteiden muodostamisesta, joita voidaan soveltaa myös teollisuuslaitosvesien tapauksissa.

Jätevesissä tulee pyrkiä vähintään sellaisiin määritysrajoihin, että voidaan vastata EU:n E-PRTR -asetuksen ja -rekisterin vaatimukseen [E-PRTR]. Vahti -rekisterissä määritysrajan alittavat tulokset ovat nolliä, muista rekistereistä poiketen. Erityisesti jätevesivirtaaman ollessa suuri tulee määritysrajojen olla riittävän alhaisia, koska muutoin kuormituslukuihin saattaa tulla isoja virheitä.

Suosituksia määritysrajoista ja mittausepävarmuuksista jätevesinäytteiden määrittämiselle on esitetty osan 2 luvussa 3.

## 8 Luonnonvesinäytteiden kuljettaminen, esikäsitteleminen ja säilyttäminen

Merkittävä osa analyttisen määrityksen luotettavuudesta perustuu näytteenottajan kokemukseen, ammattitaitoon ja hyvään harkintakykyyn sekä laboratorion antamien ohjeiden noudattamiseen. Näytteenottajan pätevyyden voi varmistaa SYKEN myöntämällä näytteenottajan henkilösertifioinnilla (lisätietoja syke.fi palvelusta) ja/tai näytteenotto toiminnan akkreditoinnilla. Vesinäytteiden kuljettaminen, kestäväntä ja säilyttäminen on ohjeistettu standardissa [SFS-EN ISO 5667-3] sekä SYKEN oppaissa [SYKE 2008 ja Rintala & Suokko, 2008].

Näytteenoton standardiohjeen [SFS-EN ISO 5667-3] ja laboratoriossa käytettävien menetelmästandardiohjeiden välillä voi olla suuriakin eroja kestäväntäjenkin näytteiden säilytysajoissa. Joskus joudutaan taloudellis-teknisistä syistä hyväksymään laboratoriomenetelmän standardista poikkeava säilytystapa (esim. pitkät kuljetusmatkat). Validoinnilla tulee tällöin osoittaa, että mittausepävarmuus ja/tai systemaattinen virhe ei oleellisesti kasva tuloksessa.

Suomessa pidetään kontaminaatiovaaran vuoksi laboratoriossa tehtävää suodatusta luotettavampana kuin kentällä tehtävää suodatusta silloinkin, kun näytteenoton standardiohjeessa [SFS-EN ISO 5667-3] ohjeistetaan suodattamaan kentällä. Kontaminaation estämiseksi kestäväntä ja kestäväntä näytteet tulisi samanaikaisessa kuljetuksessa kuljettaa eri laatikoissa. Sama koskee myös puhtaita ja likaisia (jätevedet tms.) vesinäytteitä.

Näytteiden säilyvyystutkimuksia tulisi lisätä, sillä erityyppisten luonnonvesinäytteiden analyttikohtaisissa säilyvyyksissä on eroja. Eri standardien väliset erot (näytteenoton standardi vs. laboratoriomenetelmien standardit) tulisi selvittää tarkemmin.

Ohjeen osan 2, luvussa 4 on esitetty eri analyttien näytteenottoon, kuljetukseen ja säilytykseen liittyviä yksityiskohtaisia ohjeita.

Osa 2

Laatusuositukset



# 1 Yleiset suositukset

*Tähän kappaleeseen on koottu yhteenveto osassa I esitetyistä Hertta-tietokantaan, määrittymenetelmiin sekä määrittysrajoihin ja mittausepävarmuuteen liittyvistä yleisistä suosituksista.*

1.1

## Tulosten tallennus Hertta -tietokantaan

### **Tulosten Ilmoitustarkkuus (Pivet, Povet)**

Kaikki määrittysrajan ylittävät tulokset annetaan kolmella merkitsevällä numerolla. Samalla tarkkuudella annetaan määrittysrajan lähellä oleva mittausepävarmuus (absoluuttinen).

### **Määrittysrajan alittava tulos**

Laboratorion määrittysrajan alittava tulos tulee toimittaa rekisteriin aina määrittysraja-arvona lippukoodi L mukaan lukien.

### **Tarkkailuohjelmat ja raportointi**

Tarkkailuohjelmiin tulee sisällyttää määrittysraja- ja mittausepävarmuusvaatimuksia mitattaville analyyteille sekä näytteiden säilyttämistä koskevia vaatimuksia. Tarkkailuohjelmia hyväksyttäessä tulisi edellyttää, että tulokset toimitetaan rekisterisiirtokelpoisessa tiedostomuodossa. Tarkkailussa käytettävistä menetelmistä ja menetelmien muutoksista tulee sopia tarkkailua valvovan viranomaisen kanssa.

Tarkkailuun liittyvässä testauselosteessa tulee ilmetä näytteenottoon, näytteeseen ja määrittäykseen liittyvät tiedot. Kuljetusolosuhteisiin, näytteen säilytykseen tai analysointiin mahdollisesti liittyvät poikkeavuudet tulee mainita.

### **Määrittyskoodistot**

Tulokset viedään rekisteriin oikeilla DB-koodeilla.

DB -kooditaulukot löytyvät ymparisto.fi palvelussa kirjoittamalla sivulla olevaan hakukenttään "db-koodi". Linkistä "Pintavesien tilan tietojärjestelmä - vedenlaatu - ohjeita tiedontuottajille" löytyy tiedosto käytössä olevista määrittyskoodeista.

[http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kartat\\_ja\\_tilastot/Tietojarjestelmat/Pintavesien\\_tilan\\_tietojarjestelma\\_\\_vede\(25878\)](http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kartat_ja_tilastot/Tietojarjestelmat/Pintavesien_tilan_tietojarjestelma__vede(25878))

Sivu löytyy myös ymparisto.fi palvelusta seuraavan polun kautta: Kartat ja tilastot > Tietojärjestelmät > Pintavesien tila ja vesienhoito > Pintavesien tila - vedenlaatu - ohjeita tiedontuottajille

## Määrittymenetelmät

### Yleiset periaatteet

Käytetään akkreditoituja määrittymenetelmiä.

Laboratorion akkreditoinnin ja sen menetelmät voi tarkistaa Finasin www-sivuilta ([www.finas.fi](http://www.finas.fi)).

**Kenttämittarin** teknisten ominaisuuksien tulee sopia suunniteltuihin mittauksiin ja sopivuus tulee todentaa validoinnin ja kalibroinnin avulla. Kenttämittarin ylläpito ja huolto tulee olla suunnitelmallista ja todennettua, jotta tulokset ovat luotettavia koko mittausjakson ajan.

Suositteluaan osallistumista kenttämittausten vertailukokeisiin, mikäli niitä on saatavilla. SYKEN järjestämistä vertailukokeista saa tietoa SYKEN www-palveluista.

### Määrittymenetelmän muutos ympäristöseurannoissa

Seurantaohjelmien toteutuksessa tulee käyttää niissä hyväksytyjä määrittymenetelmiä ja mittaustapoja. Menetelmämuutosesitys tulee tehdä yhteistyössä seurantaohjelmien vastuuhenkilöiden kanssa.

### Erityistapauksia

Ilman esikäsittelyä tehtävissä metallimäärittämissä viitataan standardeihin modifioituina.

**Rannikkovesien saliniteettimäärittämissä** tulee HELCOMin (2006) ohjeiden mukaan käyttää salinometriä.

**Luonnonvesien orgaanisen aineksen** määrittämiseen tulee käyttää TOC -määrittäystä tai  $COD_{Mn}$  -määrittäystä.

## Määrittämiss raja ja mittausepävarmuus

### Määrittämiss raja

**Keskihajonta** arvioidaan vähintään 10 erillisen toistomittauksen perusteella nol-lanäytteestä tai pienen pitoisuuden omaavasta näytteestä, jonka matriisi vastaa menetelmällä mitattavia näytteitä.

**Toteamisraja** on 3 kertaa keskihajonta.

**Määrittämiss raja** on 10 kertaa keskihajonta.

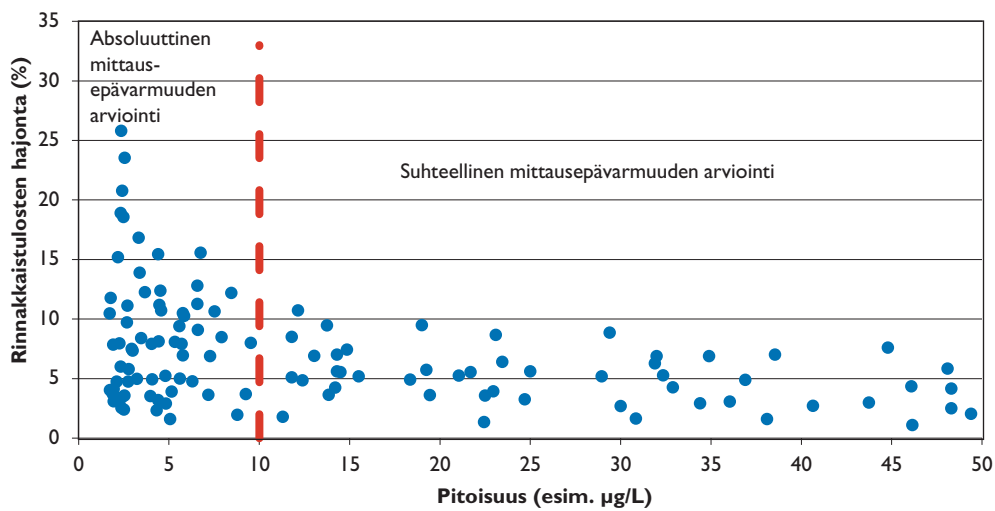
### Mittausepävarmuus

*Määrittämiss raja:* Mittaustulokseen liittyvänä parametrina mittausepävarmuus kuvaa mittaussuurelle saatujen arvojen oletettua vaihtelua [SFS-OPAS 99 (VIM)]. Mittausepävarmuus ilmoitetaan yleensä laajennettuna mittausepävarmuutena U, käyttäen kattavuuskerrointa  $k = 2$ , joka vastaa 95 % merkitsevyytensä.



Mittausepävarmuustarkastelu tehdään useammalla kuin yhdellä pitoisuusalueella huomioiden erityisesti pienet pitoisuudet.

Määrittäjärajalla tuntumassa mittausepävarmuus tulisi ilmoittaa absoluuttisena pitoisuutena ja suuremmissa pitoisuuksissa suhteellisena pitoisuutena eli prosentteina. Tällöin mittausepävarmuusfunktioista saadaan jatkuva koko pitoisuusalueelle. Ohjeen osassa 2 taulukossa 1, 2, 5 ja 7 suositukset on annettu kahdelle eri mittausalueelle, mutta mittausalueita voi olla useampiakin. HUOM. Taulukoissa 1, 2, 5 ja 7 esitetyt pitoisuusalueet ovat suuntaa-antavia. Se miten mittausalue jaetaan pieniin ja suuriin pitoisuuksiin, on laboratorio- ja laitekohtaista sekä ennen kaikkea matriisikohtaista. Usein jakokohdan määrittelee satunnaisvirheen käyttäytyminen pitoisuuden funktiona (Kuva 1) Jakokohta voidaan asettaa siihen, missä hajonta alkaa voimakkaasti kasvaa.



Kuva 1. Mittausalueen jakamiseen pieniin ja suuriin pitoisuuksiin voidaan tehdä esimerkiksi tarkastelemalla rinnakkaistulosten vaihtelua (r-%) pitoisuuden funktiona.

## 2 Suositukset määritysrajoille ja mittausepävarmuuksille luonnonvesinäytteissä

Mittausepävarmuussuositukset on esitetty jatkuvana funktiona siten, että määritysrajan tuntumassa ilmoitetaan mittausepävarmuus absoluuttisena pitoisuutena ja sitä suuremmissa pitoisuuksissa suhteellisenä arvona. Mittausepävarmuuksissa ei ole mukana näytteenotosta aiheutuvaa epävarmuutta.

Vesiensuojelullisten tavoitteiden saavuttamisen ja pitkän aikavälin pitoisuustason seuraamiseksi tarvitaan suosituksia määritysrajoista ja mittausepävarmuuksista. Taloudellis-teknisistä syistä joudutaan joissain tilanteissa hyväksymään suosituksia korkeampia määritysrajoja ja mittausepävarmuuksia. Lupa- tai valvontaviranomainen voi määritysrajasuosituksen soveltuvuutta arvioidessaan ottaa huomioon havaintopaikkakohtaiset pitoisuustasot esimerkiksi sameissa jokivesissä sekä meri- ja murtovesien suolapitoisuuden aiheuttamat häiriöt esimerkiksi metalli- ja TOC -määrityksissä.

### 2.1

#### **Yleisesti mitattavat analyytit**

Ravinteille ja muille yleisesti mitattaville analyyteille määritysrajojen tulisi olla enintään 10 % – 50 % kyseiseltä vesistöalueelta mitatusta alimmasta pitoisuustasosta, jotta tulosten käyttökelpoisuus toteutuu pidemmällä aikavälillä. Edellä esitettyä määritysrajasuositusta eri pitoisuusalueilla tulisi soveltaa seuraavasti:

- Määritysraja tulisi olla enintään 10 % kyseisen vesistöalueen alimmasta mitatusta analyytin pitoisuustasosta, jos tavoitteena on alentaa analyytin pitoisuustasoa nykyisestä vähintään puoleen kyseisellä vesistöalueella.
- Määritysrajan tavoitteeksi saattaa riittää 50 % vesistöalueilla, missä vedet ovat laadullisesti hyvässä kunnossa eli pitoisuuksia ei ole tarvetta tai niitä ei voida oleellisesti alentaa vesiensuojelutoimenpiteillä.

Sekä ammoniumtyyppien että nitraatti- ja nitriittityyppien summalle riittää useimmiten määritysrajaksi 5 µg/l. Alhaisen määritysrajan tarve typpiyhdisteillä vaihtelee kuitenkin alueittain ja siihen voi vaikuttaa myös vuodenaika. Vastaavasti fosforyyhdisteille on ainakin kesällä tarpeen saavuttaa määritysraja 3 µg/l sekä sisävesissä että merialueella. Kesäaikana ravinnepitoisuudet ovat levätuotannon takia pieniä, minkä vuoksi riittävän alhainen määritysraja on merkityksellinen. Mikäli tarvitaan tietoa levätuotantoa rajoittavasta tekijästä (ns. minimitekijästä), saatetaan tarvita aiemmin mainittuja alhaisempia määritysrajoja typpi- ja fosforyyhdisteille. Tämä koskee typpi- ja fosforyyhdisteiden lisäksi orgaanisen hiilen ja silikaatin määritystä merialueelta.

Taulukossa 1 on esitetty suositeltavat määritysrajat ja mittausepävarmuudet yleisesti mitattaville analyyteille kirkkaissa luonnonvesinäytteissä. Toisinaan näytteessä on määritystä häiritsevä tekijä (esim. kiintoaine tai sameus) ja näytettä joudutaan laimentamaan ennen analyysiä. Tällöin määritysraja nousee laimennuksen myötä ja

mikäli mittaustulos on määrittäjärajien tuntumassa, on laimennuksen vaikutus määrittäjärajaan huomioitava tuloksia raportoidessa.

Taulukko 1. Suositukset kirkkaista luonnonvesistä mitattavien analyttien määrittäjärajoille ja mittausepävarmuuksille (k=2).

Analyytti	Yksikkö	SUOSITUS					
		Määrittäjäraja	Pitoisuusalue	Mittausepävarmuus	Pitoisuusalue	Mittausepävarmuus	Lisätieto ks. viite
pH				± 0,2		± 0,2	
Alkaliniteetti	mmol/l	0,02	0,02-0,1	± 0,01	>0,1	± 10 %	
Alumiini, spektrofot.	µg/l	10	10-50	± 5	>50	± 10 %	2)
Asiditeetti	mmol/l	0,02	0,02-0,1	± 0,01	>0,1	± 10 %	
AOX	µg/l	10	10-20	± 3	>20	± 15 %	
BOD <sub>7</sub>	mg/l	0,5	0,5-3	± 0,5	>3	± 20 %	
COD <sub>Mn</sub> , happena (KMnO <sub>4</sub> :na)	mg/l	0,5 (2)	0,5-4 (2-16)	± 0,4 (± 1,6)	>4 (>16)	± 10 % (± 10 %)	
Fluoridi	µg/l	100	100-500	± 75	>500	± 15 %	
Fosfori, kokonais-	µg/l	3 - 5	3-10	± 1,5	>10	± 15 %	1)
Fosfori, fosfaatti-	µg/l	2 - 5	2-10	± 1,5	>10	± 15 %	1)
Happi	mg/l	0,5	0,5-2	± 0,2	>2	± 10 %	
Kiintoaine, suodatin GF/C	mg/l	2	2-3	± 0,5	>3	± 20 %	5)
Kiintoaine, suodatin 0,45 µm	mg/l	2	2-3	± 0,5	>3	± 20 %	5)
Kiintoaine, suodatin 0,4 µm	mg/l	2	2-3	± 0,5	>3	± 20 %	5)
Kloridi	mg/l	0,5	0,5-2	± 0,2	>2	± 10 %	
Klorofylli-a	µg/l	1	1-2	± 0,4	>2	± 20 %	
Kokonaiskovuus	mmol/l	0,05	0,05-0,2	± 0,02	>0,2	± 10 %	
Mangaani, spektrofot.	µg/l	10	10-50	± 5	>50	± 10 %	2)
Rauta, spektrofot.	µg/l	10	10-50	± 5	>50	± 10 %	2)
Saliniteetti, salinometri	‰ tai PSU	0,02	0,02-1	± 0,02	>1	± 2 %	
Saliniteetti, muut menetelmät	‰	0,2	0,2-1	± 0,1	>1	± 10 %	
Sameus	FTU	0,5	0,5-1	± 0,2	>1	± 20 %	
Silikaatti	mg/l	0,05	0,05-0,20	± 0,02	>0,20	± 10 %	
Sulfaatti	mg/l	0,5	0,5-2	± 0,2	>2	± 10 %	
Sähkönjohtavuus	mS/m	1	1-4	± 0,2	>4	± 5 %	
TOC, kokonaisorg.hiili	mg/l	0,5	0,5-2,5	± 0,4	>2,5	± 15 %	3)
Typpi, kokonais-	µg/l	50	50-70	± 10	>70	± 15 %	
Typpi, ammonium-	µg/l	5	5-20	± 3	>20	± 15 %	4)
Typpi, nitriitti-	µg/l	2	2-7	± 1	>7	± 15 %	
Typpi, nitraatti-/ nitriitti-nitraatti-	µg/l	5	5-13	± 2	>13	± 15 %	4)
Väri	mg/l Pt	5	5-25	± 5	>25	± 20 %	
Natrium	mg/l	0,1	0,1-0,5	± 0,05	>0,5	± 10 %	2)
Kalium	mg/l	0,1	0,1-0,5	± 0,05	>0,5	± 10 %	2)
Kalsium	mg/l	0,1	0,1-0,5	± 0,05	>0,5	± 10 %	2)
Magnesium	mg/l	0,1	0,1-0,5	± 0,05	>0,5	± 10 %	2)

1) Jos fosfori rajoittaa selvästi tuotantoa, tulisi käyttää määrittäjärajoja 3 µg/l (kokonaisfosfori) ja 2 µg/l (fosfaattifosfori).

2) Määrittäjärajan saavuttaminen ei ole yleensä ongelma. Tarvittaessa herkempääkin mittaustekniikkaa on tarjolla.

3) Jos suolaisuus häiritsee merivesissä, voi määrittäjäraja olla korkeampi (esim. 1,5 mg/l).

4) Tapauskohtaisesti voidaan tarvita alemmaa määrittäjärajaa (2-3 µg/l).

5) Tapauskohtaisesti voidaan tarvita alemmaa määrittäjärajaa (0,5-1 mg/l).

## Metallit

Määrittämissuositukset ja mittausepävarmuussuositukset metalleille on esitetty taulukossa 2. Luonnonvesien metallipitoisuudet ovat useimmissa tapauksissa luonnostaan erittäin pieniä. Tästä on osoituksena laajan Pohjoismaisen järvikartoituksen 1995 aineiston tulokset (taulukko 3). Kuormittamattomissa rannikkovesissä metallipitoisuudet ovat yleensä vieläkin pienempiä. Suosituksia laadittaessa on otettu huomioon Itämeren valuma-alueen kuormitustarkkailuun jokiseurantoihin tietoa tuottaville laboratorioille suositellut määrittämissuositukset (taulukko 4).

Metalleille suositellut määrittämissuositukset ovat saavutettavissa kirkkaiden luonnonvesien määrittämissuosituksissa riittävän herkillä määrittämissuosituksilla. Pienissä pitoisuuksissa näytteiden mahdollinen esikäsittely (esim. suodatus tai happohajotus mikroaltonuunissa) voi lisätä mittausepävarmuutta ja vaikuttaa myös määrittämissuositusta nostavasti. Jos näytteessä on sameutta tai kiintoainetta, joka edellyttää näytteen happohajotusta kokonaispitoisuuden määrittämissuositusta varten, on määrittämissuositusta nostavasti nostettava 10-kertaa suurempi kuin kirkkailla vesillä.

Näytteessä olevista häiriötekijöistä johtuen luonnonvesistä tehtäviin määrittämissuosituksiin sisältyy epävarmuutta. Tämä on huomioitu suosituksissa siten, että määrittämissuositusta ilmoitettava laajennettu mittausepävarmuus voi olla tavanomaista korkeampi, enintään 100 %.

Suosittelut määrittämissuositukset ovat saavutettavissa metalleille ilman erityisiä puhdistusolosuhteita, mutta huolellista laboratoriokäytäntöä noudattaen sekä riittävän herkillä analyysilaitteilla. Nykyaikaisella ICP-MS -laitteistolla metallien sekä CV-AFS tai CV-ICP-MS -laitteistolla elohopean pienten pitoisuuksien määrittäminen on mahdollista. FAAS- ja ICP-OES -tekniikoiden käyttöä rajoittaa riittämätön herkkyys useille metalleille. GAAS- tekniikan määrittämissuositukset ovat selvästi pienempiä kuin em. tekniikoilla, mutta suurempia kuin ICP-MS -tekniikalla. Lisäksi eri pitoisuustasoa olevien näytteiden määrittämissuositusta saavuttamiseksi tarvitaan eri laitteet kontaminaation riskin pienentämiseksi.

Erityisesti vanhemmalla ICP-MS -tekniikalla voivat suositellut määrittämissuositukset ja mittausepävarmuudet olla hankala saavuttaa merivesissä. Esimerkiksi arseenin määrittämissuosituksissa meriveden kloridi aiheuttaa häiriötä mittauksissa. Joillakin metalleilla (esim. alumiinilla, bariumilla, raudalla ja strontiumilla) pitoisuudet luonnonvesissä ovat usein niin suuria, että määrittämissuosituksella ei ole käytännön merkitystä. Tällöin epäherkempikin menetelmä (esim. AAS -menetelmä) on riittävä. Mittausepävarmuussuositus pätee näissäkin tapauksissa.

Suomessa luonnonvesien raskasmetallipitoisuudet ovat useimmissa tapauksissa erittäin pieniä. Tästä syystä nikkelille, kadmiumille, lyijylle ja elohopealle annetut määrittämissuositukset ja mittausepävarmuussuositukset ovat tiukemmat kuin vesipuiterektiivissä esitetyn ympäristölaatuolosuhteiden liukoisen pitoisuuden tai biosaatavan pitoisuuden arvot (taulukko 2). Metallin liukoinen pitoisuus saadaan suodattamalla vesinäyte 0,45 µm:n suodattimella.

Näytteen kanssa kosketukseen joutuvien astioiden ja muiden laboratoriovälineiden happopesu tai -huuhtelu on usein välttämätöntä, koska esimerkiksi uusissa muoviasioissa saattaa esiintyä epäpuhtautena sinkkiä tai kuparia.

Taulukko 2. Suositukset metallien määrittämissuorituksille ja laajennetuille mittausepävarmuuksille (k=2) luonnonvesistä. Nämä suositukset koskevat suoraan ilman esikäsittelyä luonnonvesinäytteestä tehtäviä määrittämissuorituksia tai suodatetusta näytteestä tehtäviä määrittämissuorituksia.

Analyytti		Yksikkö	SUOSITUS				
			Määrittämissuoritus- raja	Pitoisuus- alue	Mittausepävarmuus	Pitoisuus- alue	Mittausepävarmuus
Alumiini	Al	µg/l	10	10-20	± 3	>20	15 %
Antimoni	Sb	µg/l	0,1	0,1-0,66	± 0,1	>0,66	15 %
Arseeni	As	µg/l	0,1	0,1-0,66	± 0,1	>0,66	15 %
Barium	Ba	µg/l	0,5	0,5-3,3	± 0,5	>3,3	15 %
Beryllium	Be	µg/l	0,05	0,05-0,33	± 0,05	>0,33	15 %
Boori	B	µg/l	1	1-6,6	± 1	>6,6	15 %
Elohopea	Hg	µg/l	0,005	0,005-0,033	± 0,005	>0,033	15 %
Hopea	Ag	µg/l	0,05	0,05-0,33	± 0,05	>0,33	15 %
Kadmium	Cd	µg/l	0,01	0,01-0,066	± 0,01	>0,066	15 %
Koboltti	Co	µg/l	0,05	0,05-0,33	± 0,05	>0,33	15 %
Kromi	Cr	µg/l	0,05	0,05-0,33	± 0,05	>0,33	15 %
Kupari	Cu	µg/l	0,05	0,05-0,33	± 0,05	>0,33	15 %
Lyijy	Pb	µg/l	0,05	0,05-0,33	± 0,05	>0,33	15 %
Mangaani	Mn	µg/l	<sup>1)</sup> 10	<sup>1)</sup> 10-20	± 3	>20	15 %
Molybdeeni	Mo	µg/l	0,1	0,1-0,66	± 0,1	>0,66	15 %
Nikkeli	Ni	µg/l	0,05	0,05-0,33	± 0,05	>0,33	15 %
Rauta	Fe	µg/l	<sup>1)</sup> 10	<sup>1)</sup> 10-20	± 3	>20	15 %
Seleen	Se	µg/l	0,2	0,2-0,66	± 0,1	>0,66	15 %
Sinkki	Zn	µg/l	0,5	0,5-3,3	± 0,5	>3,3	15 %
Strontium	Sr	µg/l	0,5	0,5-3,3	± 0,5	>3,3	15 %
Tallium	Tl	µg/l	0,1	0,1-0,66	± 0,1	>0,66	15 %
Tina	Sn	µg/l	0,1	0,1-0,66	± 0,1	>0,66	15 %
Titaani	Ti	µg/l	0,1	0,1-0,66	± 0,1	>0,66	15 %
Uraani	U	µg/l	0,01	0,01-0,066	± 0,01	>0,066	15 %
Vanadiini	V	µg/l	0,05	0,05-0,33	± 0,05	>0,33	15 %

1) Tarvittaessa tulee päästä alempaan määrittämissuorituksijaan

Taulukko 3. Suomalaisen järvesien metallipitoisuudet, mediaani ja vaihteluväli, [Skjelkvåle et al. 2001]

Analyytti		Yksikkö	Mediaani	Minimi	Maksimi
Alumiini	Al	µg/l	60	1,7	2500
Arseeni	As	µg/l	0,26	< 0,05	4,1
Boori	B	µg/l	2	< 0,5	320
Barium	Ba	µg/l	6,3	0,6	98
Beryllium	Be	µg/l	< 0,15	< 0,15	1,1
Kadmium	Cd	µg/l	< 0,03	< 0,03	0,23
Koboltti	Co	µg/l	0,05	< 0,03	20
Kromi	Cr	µg/l	0,27	< 0,10	2,8
Kupari	Cu	µg/l	0,42	< 0,07	13
Rauta	Fe	µg/l	310	< 1	3900
Mangaani	Mn	µg/l	17	< 1	2600
Nikkeli	Ni	µg/l	0,36	< 0,04	48
Lyijy	Pb	µg/l	0,14	< 0,03	2,8
Vanadiini	V	µg/l	0,23	< 0,03	8,3
Sinkki	Zn	µg/l	1,8	< 0,3	55

Taulukko 4. Suositellut määrittämissuorituksrajat metalleille Itämeren valuma-alueen kuormitustarkkailun joki-seurannassa (Helcom 2005).

Analyytti		Yksikkö	Määrittämissuorituksraja
Kadmium	Cd	µg/l	0,01
Kromi	Cr	µg/l	0,05
Kupari	Cu	µg/l	0,05
Nikkeli	Ni	µg/l	0,05
Lyijy	Pb	µg/l	0,05
Sinkki	Zn	µg/l	0,5
Elohopea	Hg	µg/l	0,005

## Suosittelvat aineryhmät orgaanisille haitta-aineille

Ympäristöhallinto [Vuoristo et al, 2010, Karvonen et al. 2012] on antanut tarkempia ohjeita haitallisten ja vaarallisten aineiden seurannan, tarkkailun ja kuormituksen arviointiin. Alla on koottuna suosituksia pintavesien, jätevesien ja kiinteiden matriisien haitallisten aineiden analysointiin yleisellä tasolla. Suomessa tehtyjen kartoitusten ja pilottiseurantojen perusteella on kerätty suositeltavat vedestä ja kiinteistä näytteistä määritettävät aineryhmät. Määrittystarve vaihtelee kohteittain ja edellyttää aina asiantuntevaa tarveharkintaa suunnitteluvaiheessa.

Vesifaasista suositellaan analysoitavaksi seuraavia aineita/aineryhmiä:

- käytössä olevat torjunta-aineet (erityisesti herbisidit, mm. MCPA)
- alkyylifenolit (NP, NPE, OP, OPE)
- ftalaatit (DEHP, DBP, BBP)
- PAH-yhdisteet (n. 15 kpl)
- orgaaniset tinayhdisteet (TBT, DBT, MBT, TPhT)
- diuroni
- TCMTB
- bentsotiatsoli-2-tioli

Yhdyskuntajätevesistä suositellaan selvittävän edellisten lisäksi mm. seuraavia aineryhmiä:

- organotinayhdisteet
- endosulfaani
- bromatut difenyylietterit (PBDE)
- heksabromosyklododekaani (HBCDD)
- keskipitkät klooriparafiinit (MCCP)
- perfluoro-oktaani sulfonaatti (PFOS)
- perfluoro-oktaanihappo (PFOA)

Kattava lista muista jätevesistä (mm. kaatopaikat, kaivokset) selvittävistä aineista löytyy ympäristöhallinnon haitallisten aineiden seurannan, tarkkailun ja kuormituksen arvioinnin ohjeista [Vuoristo et al, 2010, Karvonen et al. 2012].

Kiinteistä matriiseista eli lähinnä eliöistä, sedimenteistä ja lietteistä suositellaan analysoitavaksi aineita tai aineryhmiä, joita on alustavissa kartoituksissa havaittu tai joita laatuohjelmien direktiivi edellyttää seurattavaksi. Mainituista matriiseista pystytään näitä yhdisteryhmiä määrittämään nykyisillä parhailla käytössä olevilla analyysimenetelmillä kohtuullisen hyvin. Suositeltavat määritettävät aineet/aineryhmät ovat seuraavat:

- orgaaniset tinayhdisteet (ainakin TBT, DBT, MBT, TPhT)
- PAH-yhdisteet
- bromatut difenyylietterit (PBDE)
- lyhyt ketjuiset klooriparafiinit (SCCP)
- DEHP
- heksaklooribentseeni (HCB)
- heksaklooributadieeni (HCBD)
- heksakloorisykloheksaani (HCH)
- pentaklooribentseeni (PeCB)
- perfluoro-oktaanisulfonihappo (PFOS)
- heksabromosyklododekaani (HBCDD)
- PCB-yhdisteet
- dioksiinit (PCDD/F)

### 3 Suositukset jätevesinäytteiden määritysrajoille ja mittausepävarmuuksille

Jätevesissä esiintyvät pitoisuudet ovat yleensä kertaluokkaa suurempia kuin luonnonvesissä. Eri tyypisissä jätevesissä (esim. teollisuus- tai yhdyskuntajätevedet) pitoisuudet voivat vaihdella paljonkin.

Jätevesinäytteiden säilyttämiseen suositellaan noudatettavaksi vähintään yhtä tiukkoja säilytysaikavaatimuksia kuin luonnonvesille, koska jätevesinäytteissä mahdollisesti oleva vilkas bakteeritoiminta voi muuttaa näytteen laatua hyvinkin nopeasti. Jätevesinäytteissä kontaminaatiovaara kasvaa, mitä enemmän näytteitä käsitellään ja säilytetään ennen analysointia. Tämä tulee huomioida erityisesti kokoomänäytteiden käsittelyssä.

Jätevesien metalleja määritettäessä näytteet tulee aina esikäsitellä happohajotuksella.

Epähomogeenisten ja mahdollisesti häiritseviä tekijöitä sisältävien jätevesinäytteiden määritykset suositellaan tehtäväksi rinnakkaismäärityksinä. Jätevesinäytteissä on usein mittausta häiritseviä tekijöitä, kuten korkeita suolapitoisuuksia, jotka edellyttävät näytteen laimentamista ennen määrittämistä. Nämä tekijät nostavat määritysrajaa ja kasvattavat mittausepävarmuutta, mikä on huomioitava tulosten käytettävyyttä ja/tai lupaehtojen mukaisuutta arvioitaessa.

Mikäli jätevedelle on asetettu lupaehto, tulisi määritysrajan olla korkeintaan noin 10 % lupaehtorajasta edellyttäen, että laajennettu mittausepävarmuus ( $k=2$ ) on korkeintaan noin 30 %.

Jätevesien analysoinnin määritysrajoja määritettäessä tulee ottaa huomioon jätevesimäärä. Jätevesivirtaaman ollessa suuri tulee määritysrajojen olla alempia kuin virtaaman ollessa pieni. Kuormituslukuihin saattaa tulla isojakin virheitä, mikäli pieniä pitoisuuksia ei pystytä määrittämään luotettavasti virtaaman ollessa suuri.

Taulukossa 5 on esitetty suositeltavat määritysrajat ja mittausepävarmuudet yleisesti mitattaville analyyteille jätevesistä. Taulukossa 6 on esitetty kunnallisilta jätevesipuhdistamoilta vuonna 2007 mitattuja raskasmetallipitoisuuksia. Taulukossa 7 on esitetty suositeltavat määritysrajat ja mittausepävarmuudet jätevesien metallianalyyteille.

Taulukko 5. Suositukset yleisten jätevesistä mitattavien analyttien määritysrajoille ja laajennetuille mittausepävarmuuksille. Käyttötarkoituksesta riippuen määritysrajat voivat olla myös suuremmat, mutta tällöin soveltuva määritysraja on perusteltava raportoinnin yhteydessä.

Analyytti	Yksikkö	SUOSITUS					
		Määritysraja	Pitoisuusalue	Mittausepävarmuus	Pitoisuusalue	Mittausepävarmuus	Lisätieto ks. viite
pH				± 0,2		± 0,2	
Alkaliniteetti	mmol/l	0,2	0,2-1	± 0,15	>1	± 15 %	
AOX	µg/l	10	10-30	± 5	>30	± 20 %	
BOD <sub>7</sub>	mg/l	3	3-5	± 1	>5	± 20 %	
COD <sub>Mn</sub> , happena	mg/l	2	2-5	± 1	>5	± 20 %	
COD <sub>Cr</sub> , happena	mg/l	30	30-50	± 10	>50	± 20 %	
Fluoridi	mg/l	1	1-5	± 1	>5	± 20 %	
Fosfori, kokonais-	µg/l	10	10-20	± 3	>20	± 15 %	
Fosfori, fosfaatti-	µg/l	5	5-20	± 3	>20	± 15 %	
Happi	mg/l	0,5	0,5-2	± 0,2	>2	± 10 %	
Kiintoaine, suodatin GF/C tai GF/A	mg/l	2	2-3	± 0,5	>3	± 20 %	
Kloridi	mg/l	2	2-7	± 1	>7	± 15 %	
Mangaani, spektrofotometrinen	µg/l	50	50-200	± 20	>200	± 10 %	
Rasvat	mg/l	1	1-5	± 1	>5	± 20 %	
Rauta, spektrofotometrinen	µg/l	50	50-200	± 20	>200	± 10 %	
Sameus	FTU tms.	1	1-5	± 1	>5	± 20 %	
Sulfaatti	mg/l	2	2-7	± 1	>7	± 15 %	
Syanidi	mg/l	0,01	0,01-0,05	± 0,01	>0,05	± 20 %	
Sähkönjohtavuus	mS/m	2	2-4	± 0,4	>4	± 10 %	
TOC, kokonaisorg. hiili	mg/l	2	2-5	± 1	>5	± 20 %	
Typpi, kokonais-	µg/l	200	200-500	± 100	>500	± 20 %	1)
Typpi, ammonium-	µg/l	10	10-50	± 10	>50	± 20 %	2)
Typpi, nitriitti-	µg/l	5	5-33	± 5	>33	± 15 %	2)
Typpi, nitraatti-/nitriitti-nitraatti-	µg/l	10	10-66	± 10	>66	± 15 %	2)
Väri	mg/l Pt	10	10-50	± 10	>50	± 20 %	3)

1) Kokonaistypen määrittämiseen jätevesistä käytetään melko yleisesti ns. Kjeldahl -menetelmää, jonka määritysraja on 0,2 - 1 mg/l. Menetelmästä tulisi käyttää nimeä 'Kokonaistyyppi', mikäli tulokseen sisältyy myös nitriitti- ja nitraattityppi. Mikäli jäteveden pitoisuudet ovat selvästi (2-10-kertaisia riippuen tutkimuksen käyttötarkoituksesta ja mittausepävarmuudesta) ko. määritysrajaa korkeampia, Kjeldahl -menetelmää voidaan käyttää.

2) Käyttötarkoituksesta riippuen saattaa riittää selvästi korkeampikin määritysraja.

3) Puunjalostusteollisuuden jätevesissä määritysrajaksi riittää 50 mg/l Pt.



Taulukko 6. Kunnallisissa jätevesipuhdistamoista [16] mitattuja raskasmetallien ns. kokonaispitoisuuksia (Suluissa olevat arvot ovat selvityksessä mitattuja arvoja, mutta ne eivät ole korkean määritysrajan takia käyttökelpoisia).

Analyytti		Yksikkö	Tuleva jätevesi	Lähtevä jätevesi
Arseeni	As	µg/l	<1 - 6	0,5 - <5
Kadmium	Cd	µg/l	0,2 - 0,3 (<10)	<0,1 - 0,2 (<10)
Kromi	Cr	µg/l	3 - 6 (<50)	1,4 - <5 (<50)
Kupari	Cu	µg/l	54 - 100	4 - 8 (<50)
Elohopea	Hg	µg/l	<0,2 - 0,6 (<1)	0,18 - <1
Nikkeli	Ni	µg/l	<3 - 10 (<100)	3 - 8 (<100)
Lyijy	Pb	µg/l	5 - 21 (<100)	1 - 4 (<100)
Sinkki	Zn	µg/l	140 - 170	26 - 150

Taulukko 7. Suositukset jätevesistä mitattavien metallien määritysrajoille ja laajennetuille mittaus-epävarmuuksille (määritysraja = ilmoitusraja). Käyttötarkoituksesta riippuen määritysrajat voivat olla 10 - 100 kertaa suuremmat.

Analyytti		Yksikkö	SUOSITUS				
			Määritysraja	Pitoisuusalue	Mittaus-epävarmuus	Pitoisuusalue	Mittaus-epävarmuus
Alumiini	Al	µg/l	50	50-150	± 30	>150	20 %
Antimoni	Sb	µg/l	1	1-2,5	± 0,5	>2,5	20 %
Arseeni	As	µg/l	1	1-2,5	± 0,5	>2,5	20 %
Elohopea	Hg	µg/l	0,01	0,01-0,05	± 0,01	>0,05	20 %
Hopea	Ag	µg/l	0,5	0,5-1,5	± 0,3	>1,5	20 %
Kadmium	Cd	µg/l	0,1	0,1-0,25	± 0,05	>0,25	20 %
Koboltti	Co	µg/l	0,5	0,5-1,5	± 0,3	>1,5	20 %
Kromi	Cr	µg/l	0,5	0,5-1,5	± 0,3	>1,5	20 %
Kupari	Cu	µg/l	0,5	0,5-1,5	± 0,3	>1,5	20 %
Lyijy	Pb	µg/l	0,5	0,5-1,5	± 0,3	>1,5	20 %
Mangaani	Mn	µg/l	50	50-150	± 30	>150	20 %
Molybdeeni	Mo	µg/l	1	1-2,5	± 0,5	>2,5	20 %
Nikkeli	Ni	µg/l	0,5	0,5-1,5	± 0,3	>1,5	20 %
Rauta	Fe	µg/l	50	50-150	± 30	>150	20 %
Seleeni	Se	µg/l	1	1-2,5	± 0,5	>2,5	20 %
Sinkki	Zn	µg/l	5	5-15	± 3	>15	20 %
Tina	Sn	µg/l	1	1-2,5	± 0,5	>2,5	20 %
Vanadiini	V	µg/l	0,5	0,5-1,5	± 0,3	>1,5	20 %

## 4 Suositukset luonnonvesinäytteiden kuljettamiselle, säilyttämiselle ja esikäsitteilylle

Vesinäytteiden kuljettaminen, kestäväointi ja säilyttäminen on ohjeistettu standardissa [SFS-EN ISO 5667-3] sekä SYKE:n oppaissa [SYKE 2008 ja Rintala & Suokko, 2008]. Mainitusta standardista ja oppaiden ohjeista voidaan poiketa vain silloin, kun standardisoidun laboratoriomenetelmän ohje antaa siitä poikkeavan ohjeen tai on tehty muu luotettava ja hyväksyttävä testaus.

Käytettävät näyteastiat ja niiden puhdistusohjeet ilmenevät em. standardista ja oppaista sekä laboratorion menetelmästandardeista ja ohjeista. Tässä ohjeessa ei käsitellä varsinaista näytteenottoa eikä eri analyysiteille soveltuvia näyteastioita.

Mikäli standardin ja oppaiden ohjeista sekä tässä kappaleessa annetuista suosituksista joudutaan poikkeamaan, on tilanteesta annettava tuloksen yhteydessä kommentti (esim. lipputieto) ja ilmoitettava tulokseen liittyvästä suuremmasta epävarmuudesta.

### 4.1

#### Näytteiden kuljettaminen

Näytteiden tulee olla viimeistään näytteenottopäivää seuraavan päivän aamuna laboratoriossa niin, että laboratorio pystyy tarvittaessa kestäväimään ja määrittämään näytteet menetelmäohjeiden mukaisissa määrärajoissa. Haitallisten ja vaarallisten aineiden osalta ohjeistus löytyy päivitettävänä olevasta ”Vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annettujen säädösten soveltaminen. Kuvaus hyvistä menettelytavoista”

Näytteitä tulee säilyttää kuljettaessa pimeässä ja kuljetusaika tulisi pyrkiä pitämään mahdollisimman lyhyenä. Lämpötilan tulisi kuljetuslaatikon sisällä olla 2 - 8 °C, mikä on hyvin toteutettavissa talviaikana. Kesällä vesien ollessa lämpimiä on tärkeää, että näytteiden lämpötila lähtisi laskuun jo kuljetuksen aikana. Näytteenotokuljetusten lämpötilaseurantojen mukaan voidaan lyhyenkin kuljetuksen aikana saavuttaa näytteille 10 - 15 °C lämpötila. Kuljetuslaatikon lämpötilan seurantaan on tarjolla edullisia jatkuvatoimisia tallentavia lämpötilanseurantalaitteita, joiden käyttöä suosittelemme.

Näytteiden kuljetuksen aikaisen kontaminaation estämiseksi kestäväidyt ja kestäväimättömät näytteet tulisi samanaikaisessa kuljetuksessa kuljettaa eri laatikoissa. Sama koskee myös puhtaita ja likaisia (jätevedet tms.) vesinäytteitä.

### 4.2

#### Näytteiden säilyttäminen

Standardin [SFS-EN ISO 5667-3] antamista näytteiden säilytysohjeista voi poiketa vain silloin, kun standardisoidussa laboratoriomenetelmän ohjeessa on siitä poikkeava-

va ohje tai on tehty luotettava ja hyväksyttävä säilyvyystestaus. Joskus voidaan joutua taloudellis-teknisistä syistä hyväksymään em. menetelmästandardista poikkeava säilytystapa (esim. pitkät kuljetusmatkat). Validoinnilla tulee kuitenkin osoittaa, että mittausepävarmuus ja/tai systemaattinen virhe ei nouse oleellisesti.

Luonnon- ja jätevesinäytteitä on säilytettävä niin, että ristiin kontaminoitumista ei tapahdu (esim. erilliset kylmiöt/jääkaapit). Erityisen suuri kontaminaatiovaara on luonnonvesien typpinäytteissä, jos niitä säilytetään samassa tilassa typpipitoisten jätevesinäytteiden kanssa.

Taulukkoon 8 on koottu useiden analyyttien näytteiden kestäväntiin ja säilytykseen liittyviä tekijöitä. Näytteiden säilytyslämpötilan tulee olla laboratorioissa 1 - 5 °C [SFS-EN ISO 5667-3], ellei sitä ole taulukossa erikseen mainittu.

#### 4.3

### Näytteiden esikäsittely

Näytteiden esikäsittelytoimenpiteet (esim. suodatus ja kestävänti) tulee tehdä vuorokauden sisällä näytteenotosta, mieluummin niin pian kuin mahdollista. Suodatus tulee ehdottomasti tehdä ennen näytteen kestäväntiä (myös ennen mahdollista näytteen pakastamista). Standardiohjeen [SFS-EN ISO 5667-3] mukaan tiettyjen määritysten suodatus tulisi tehdä kentällä, mutta kontaminaatiovaaran vuoksi laboratorioissa tehtävä suodatus on usein luotettavampi.

Näytteiden kestävänti rajoittuu pääosin näytteen pH:n ja/tai lämpötilan säätämiseen, kemikaalilisäykseen, tummasävyisen pullon käyttöön, suodatukseen tai pakastukseen. Täydellisen stabiilisuuden saavuttaminen kaikille näytteen komponenteille on haastavaa, koska kattava kestävänti on käytännössä erittäin vaikeaa. Lisäksi on varmistettava, etteivät kestäväntiaineet (mm. hapot) kontaminoi esimerkiksi anionimäärityksiä varten otettuja näytteitä.

Parhaimmillaankin kestäväntillä voidaan hidastaa kemiallisia ja biologisia muutoksia, jotka väistämättömästi jatkuvat näytteenoton jälkeen. Näytteen lämpötilan äkillinen muutos saattaa muuttaa näytteen pH-arvoa jopa minuuteissa, koska liuenneet kaasut (happi ja hiilidioksidi) voivat poistua näytteestä. Näytteen hapetus-pelkistystasapainon muuttuessa esimerkiksi ravinteiden liukoisuussuhteet muuttuvat. Analyytti voi kiinnittyä astiamateriaalin pintaan tai haihtua astiamateriaalin läpi. Mitä lyhyempi aika näytteenotosta on analysointiin, sen paremmin analyysitulokset kuvaavat tilannetta näytteenottohetkellä.

Taulukossa 8 on esitetty yleisesti mitattavien analyyttien ja metallimääritysten säilytykseen ja esikäsittelyyn liittyviä ohjeita.

#### 4.3.1

### Yleisimmin mitattavien analyyttien esikäsittelyt

Fosfaattifosforimäärityksissä käytetään suomalaisissa laboratorioissa kahta menetelytapaa: näytteet kestäväntiään hapolla ennen analysointia tai happo lisätään näytteeseen analysoinnin yhteydessä. Aika, jonka näyte on happamana, saattaa vaikuttaa saatuun fosfaattifosforipitoisuuteen suodattamattomissa näytteissä.

Humuspitoisista ja savisameista vesistä fosfaattimääritys tulee tehdä kestäväntiä näytteestä, koska happo liuottaa humusaineisiin ja savihukkasiin sitoutunutta (tai kompleksoitunutta) fosfaattia. Kestäväntiä näytteestä fosfaattifosforimääritykset tulee tehdä vuorokauden kuluessa näytteenotosta. Vaihtoehtoisesti voidaan validoinnilla osoittaa, että happokestävänti ei vaikuta fosfaattifosforin tulosarvoon.

Fosfaattifosforianalyysi tehdään tyypillisesti suodattamattomasta näytteestä. Näyte on suodatettu esimerkiksi tutkimuksellisista syistä silloin, kun on haluttu varmistaa veteen liunneen fosfaattifosforin pitoisuus. Suodattimena on yleisesti käytetty Nucleporen polykarbonaattisuodatinta (0,4 µm), jonka käyttökelpoisuudesta Suomen olosuhteissa on olemassa tutkimustietoa, kuten esimerkiksi Ekholm (1998) sekä Ekholm & Krogerus (2003) ovat esittäneet.

Edellä mainittua suodatinta tulisi käyttää silloin, kun tarvitaan tietoa levätuotantoa rajoittavista minimiravinteista. Fosfaattifosforin lisäksi myös muiden mineraaliravinteiden (ammoniumtyppi, nitraattityppi, piidioksidi) näytteet tulisi suodattaa. Tällöin poikkeuksellisesti näytteet tulisi suodattaa kentällä, kuten kansainvälisessä standardiohjeessa [SFS-EN ISO 5667-3] esitetään.

Käytettävästä suodatintyyppistä tulee sopia vastaavan tutkijan tai tarkkailua valvovan viranomaisen kanssa. Käytetty suodatintyyppi tulee mainita analyytin yhteydessä, esim. liuennut fosfaattifosfori (Nuclepore polykarbonaatti 0,4 µm). Vastaavasti myös kiintoaine –analyytin nimestä tulee käydä ilmi käytetty suodatin, esimerkiksi kiintoaine (GF/C).

Standardiohjeen [SFS-EN ISO 5667-3] mukaan ammonium- ja nitraattityppinäytteet tulee suodattaa kentällä, mutta Suomessa näin ei ole yleensä toimittu. Laboratoriossa näyte on saatettu suodattaa siinä tapauksessa, että näyte on ollut ”selvästi samaa”. Kenttäsuodatus tehdään vain silloin, kun se on välttämätöntä. Tällöin tulee varmistua, että näyte ei kontaminoidu.

Laboratoriossa tehdään ravinnemääritykset nykyään pääosin automaattisilla analyysaattoreilla. Näytteissä oleva kiintoaine tulee poistaa ennen analysointia menetelmäohjeiden mukaisesti. Yleensä tähän riittää näytteen laskeutus tai sentrifugointi. Tehdyt toimenpiteet tulee saattaa tulosten käyttäjien tietoon.

#### 4.3.2

### Metallianalyyttien esikäsittelyt

Standardissa SFS-EN ISO 5667-3:ssa ei erikseen anneta ohjeita näytteiden esikäsittelyä varten. Näytteet, joissa on suuri kiintoainepitoisuus, suositellaan suodatettavan 0,45 µm huokoskoon suodattimella. Tällöin tulokset annetaan liukoisten metallien pitoisuuksina.

Mikäli näytteestä määritetään metallin kokonaispitoisuus, on aina käytettävä tilanteeseen soveltuvaa näytteen happohajotusta.

Laboratoriossa tehdään metallimääritykset nykyään pääosin automaattisilla analyysaattoreilla. Näytteissä oleva kiintoaine tulee poistaa ennen analysointia menetelmäohjeiden mukaisesti. Yleensä tähän riittää näytteen laskeutus tai sentrifugointi. Tehdyt toimenpiteet tulee saattaa tulosten käyttäjien tietoon.

Taulukko 8. Luonnonvesinäytteiden säilytystapa ja säilytyksen enimmäisaika laboratoriossa. Säilytyslämpötilan tulee olla laboratoriossa 1 - 5 °C [SFS-EN ISO 5667-3], ellei sitä ole taulukossa erikseen mainittu. Taulukossa olevat säilytysajat on ilmoitettu maksimi vuorokausina (vrk) tai kuukausina (kk) näytteenottohetkestä analysointiin.

Analyytti	Säilytystapa ja säilytyksen enimmäisaika (vrk tai kk)	Lisätietoa (mm. menetelmäohjeissa olleita tietoja)
pH	1 vrk	Ilmattomasti suljettu ja täyteen täytetty pullo.
Alkaliniteetti	1 vrk <sup>1)</sup>	Ilmattomasti suljettu ja täyteen täytetty pullo.
Asiditeetti	1 vrk <sup>1)</sup>	Ilmattomasti suljettu ja täyteen täytetty pullo
AOX	HNO <sub>3</sub> -kestävöinti (5 vrk) tai pakastus (1 kk)	
BOD <sub>7</sub>	1 vrk tai pakastus (1 kk) <sup>2)</sup>	Ilmattomasti suljettu ja täyteen täytetty pullo
COD <sub>Mn</sub> (permang.ind.)	2 vrk tai H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -kestävöinti (7 vrk) tai pakastus (1 kk)	
COD <sub>Cr</sub>	1 vrk (kestävöimätön), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -kestävöinti tai pakastus (1 kk)	
Elohopea	HCl kestävöinti (2 vrk) HCl+KBr+KBrO <sub>3</sub> (1 kk)	SFS-EN ISO 17852 mukaan säilyvyys 7 vrk. EPA Method 1631, Revision E mukaan säilyvyys 90 vrk.
Fluoridi	1 kk tai pakastus (yli 1 kk)	
Fosfori, kokonais-	Kestävöimättä (1 vrk), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -kestävöinti (7 vrk)	SFS-EN ISO 5667-3: voidaan pakastaa. Tätä ei kuitenkaan suositella muulloin kuin silloin, jos pitoisuudet ovat korkeita (yli 1 mg/l).
Fosfori, fosfaatti-	Kestävöimättä ja kestävöitynä (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) vrk:n sisällä	
Happi	Kestävöidään kentällä (4 vrk). Säilytys pimeässä.	Ilmakuplattomuus tarkistettava (sekä kentällä että laboratoriossa).
Hiilidioksidi	1 vrk	Ilmattomasti suljettu ja täyteen täytetty pullo. Määrittäminen mieluummin heti.
Kiintoaine	2 vrk	
Kloridi	1 kk tai pakastus	
Klorofylli-a	Suodatus 1 vrk:n sisällä, suodatinkalvot pakastettuna (1 kk) <sup>3)</sup>	Myös uuttoliuoksia voidaan säilyttää pakasteessa (1 kk)
Kovuus	7 vrk	
Mangaani, fotom.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -kestävöinti, 6 kk	
Rauta, fotom.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -kestävöinti, 6 kk	
Saliniteetti	7 vrk	
Sameus	1 vrk	
Silikaatti	1 kk	Näytteitä ei saa pakastaa (polymeroituminen).
Sulfaatti	1 kk tai pakastus	
Sähkönjohtavuus	1 vrk	Sähkönjohtavuuden perusteella p.o. 1 vrk.
TOC, kok. org. hiili	HCl-kestävöinti (7 vrk) tai pakastus (1 kk)	
Typpi, kokonais-	2 vrk tai pakastus (1kk); H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -kestävöintiä (pH 2, max 8 vrk) ei juurikaan käytetä	SFS-EN ISO 11905-1:n mukaan säilyy autoklavoituna useita viikkoja. Ks. <sup>4)</sup>
Typpi, ammonium-	1 vrk. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -kestävöinti (pH 1-2, 21 vrk): ei yleisesti käytössä.	Standardimenetelmä: 1-3 vrk, luonnonvesille ei yli 1 vrk. Viitteet <sup>4)</sup> ja <sup>5)</sup>
Typpi, nitriitti-	1 vrk	Määrittäminen mieluummin heti
Typpi, nitraatti-	1 vrk (tai pakastus, 1 kk, ei pienille pitoisuuksille)	Suodatettu näyte voidaan säilyttää 4 vrk; ks. <sup>5)</sup>
Väri	5 vrk pimeässä	Hapettomien näytteiden ilmastuminen estettävä
Metallit	HNO <sub>3</sub> -kestävöinti (pH 1-2), 1-6 kk	Huoneenlämpötilassa

1) Vesiemme heikosta puskurikyvystä johtuen alkaliniteetti ja asiditeetti tulee analysoida 1 vrk:n sisällä, vaikka SFS-EN ISO 5667-3:ssa alkaliniteetille ja asiditeetille on esitetty 14 vrk:n maksimisäilytysaika.

2) Pakastus saattaa muuttaa BOD -tulosta selvästi, mikä on otettava huomioon tulosten tulkinnessa.

3) SFS-EN ISO 5667-3 mukaan kalvoja voidaan säilyttää pakastettuna 14 vrk (lämpötila alle -18 °C) ja 1 kk (lämpötila alle -80 °C). SFS 5772 mukaan kalvoja voidaan säilyttää pakastettuna yksi kuukausi.

4) Ammoniakkin imeytyminen ilmasta näytteeseen tulee estää esim. sulkemalla pullot hyvin ja huolehtimalla, että näytteitä ei säilytetä esim. samoissa tiloissa jätevesinäytteiden kanssa.

5) SFS-EN ISO 5667-3:n mukaan näyte tulisi suodattaa kentällä. Suodatusta kentällä ei standardista poiketen suositella.

## LÄHDELUETTELO

- 2000/60/EY. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2000/60/EY, annettu 23 lokakuuta 2000, yhteisön vesipolitiikan puitteista.  
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:327:0001:0072:FI:PDF>
- 2014/527. Ympäristönsuojelulaki.
- 2004/1299. Laki vesienhoidon järjestämisestä.  
<http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2004/20041299>
- 2006/118/EY. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2006/118/EY, annettu 12 päivänä joulukuuta 2006, pohjaveden suojelusta pilaantumiselta ja huononemiselta.  
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:372:0019:0031:FI:PDF>
- 2006/1022. Valtioneuvoston asetus 1022/2006. Asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista.  
<http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2006/20061022>
- 2008/105/EY. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2008/105/EY, annettu 16 päivänä joulukuuta 2008, ympäristölaatuunormista vesipolitiikan alalla, neuvoston direktiivien 82/176/ETY, 83/513/ETY, 84/156/ETY, 84/491/ETY ja 86/280/ETY muuttamisesta ja myöhemmästä kumoamisesta sekä Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin 2000/60/EY muuttamisesta.  
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:348:0084:0097:fi:PDF>
- 2009/90/EY Euroopan Komission direktiivi 2009/90/EY, annettu 31 päivänä heinäkuuta 2009, veden tilaa koskevan kemiallisen analysoinnin ja seurannan teknisten eritelmien määrittämisestä Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin 2000/60/EY mukaisesti (1).  
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:201:0036:0038:FI:PDF>
- 2009/342. Valtioneuvoston asetus 342/2009. Asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annetun asetuksen muuttamisesta.  
<http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2009/20090342>
- 2010/868. Valtioneuvoston asetus 868/2010. Asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annetun asetuksen muuttamisesta.  
<http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2010/20100868>
- 2015/1308. Valtioneuvoston asetus 1308/2015. Asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annetun valtioneuvoston asetuksen muuttamisesta.
- AMC, 2003. Is my uncertainty estimate realistic? Analytical Method Committee AMC technical brief No. 15/2003.  
[http://www.rsc.org/images/realistic-estimate-technical-brief-15\\_tcm18-214874.pdf](http://www.rsc.org/images/realistic-estimate-technical-brief-15_tcm18-214874.pdf)
- CIS Guidance Documents (WFD Common Implementation Strategy): N° 19 - Surface water chemical monitoring. [http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/facts\\_figures/guidance\\_docs\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/facts_figures/guidance_docs_en.htm)
- EA-4/16, 2003. EA Guidelines on The Expression of uncertainty in quantitative testing. European co-operation for Accreditation, 2003.  
<http://www.european-accreditation.org/publication/ea-4-16-g>
- Ekhholm P, 1998. Algal-available phosphorus originating from agriculture and municipalities. Monographs of the Boreal Environment Research 11, 60 p. (PhD thesis for the University of Helsinki)
- Ekhholm P, Krogerus K, 2003. Determining algal available phosphorus of differing origin: Routine phosphorus analyses vs. algal assays. *Hydrobiologia* 492:29–42.
- EPA Method 1631, Hg: määrittäminen. Method 1631. Revision E: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. 2002.  
[http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/metals/mercury/upload/2007\\_07\\_10\\_methods\\_method\\_mercury\\_1631.pdf](http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/metals/mercury/upload/2007_07_10_methods_method_mercury_1631.pdf)
- E-PRTR-asetus ja -rekisteri.  
<http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=21843&lan=fi>
- Ehder Tapio (toim.), 2005. Kemian metrologian opas. Metrologian neuvottelukunta. Mikes julkaisu 6/2005.  
[www.mikes.fi/documents/upload/j6\\_05\\_b5\\_nettiin.pdf](http://www.mikes.fi/documents/upload/j6_05_b5_nettiin.pdf)
- Eurachem, 2014. Guide 'Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics: Second edition (2014)',  
[http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV\\_guide\\_2nd\\_ed\\_EN.pdf](http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf)
- Eurachem-Suomi, 1996. Analyttisen ja kliinisen kemian laadunvarmistussanasto.
- Eurachem/Citac, 2012. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Guide CG 4, Third Edition.  
[http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012\\_P1.pdf](http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf)
- Eurachem/Citac, 2007\_1. Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches.  
[http://eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/UfS\\_2007.pdf](http://eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/UfS_2007.pdf)
- Eurachem/Citac, 2007\_2. Use of uncertainty information in compliance assessment. First edition, 2007  
[http://eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/Interpretation\\_with\\_expanded\\_uncertainty\\_2007\\_v1.pdf](http://eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/Interpretation_with_expanded_uncertainty_2007_v1.pdf)  
[http://eurachem.org/images/stories/leaflets/mu/eurachemcomplianceleaflet\\_18.pdf](http://eurachem.org/images/stories/leaflets/mu/eurachemcomplianceleaflet_18.pdf)

- Eurolab, 2007. Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation. Eurolab, Technical Report No. 1/2007.  
<http://www.eurolab.org/documents/1-2007.pdf>
- Heikkinen M. et al, 2011. Yhdyskuntajätevesien puhdistuslaitosten päästöjen seuranta ja raportointi - hyvien menettelytapojen kuvaus. Ympäristöhallinto 2011.
- Helcom, 2005. Guidelines for the compilation for waterborne pollution load to the Baltic Sea (PLC-Water).  
[http://www.helcom.fi/groups/monas/en\\_GB/plcwaterguide/](http://www.helcom.fi/groups/monas/en_GB/plcwaterguide/)
- Helcom, 2006. Manual for Marine Monitoring in the COMBINE Program of HELCOM.  
[http://www.helcom.fi/groups/monas/CombineManual/en\\_GB/main/](http://www.helcom.fi/groups/monas/CombineManual/en_GB/main/)
- ISO 4259, 2006. Petroleum products -- Determination and application of precision data in relation to methods of test
- ISO 15705, 2002. Water quality -- Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) -- Small-scale sealed-tube method.
- ISO/TS 13530, 2009. Water quality -- Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis.
- ISO/TS 16489, 2006. Water Quality -- Guidance for establishing the equivalency of results.
- IUPAC, 2002. Harmonised guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. Pure Appl. Chem., vol. 74, No. 5, pp. 835-855, 2002  
<http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/2002/pdf/7405x0835.pdf>
- JCGM 100, 2008. Evaluation of Measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM 1995 with minor corrections).  
[http://www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM\\_100\\_2008\\_E.pdf](http://www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf)
- JRC Reference Report on Monitoring (ROM), Monitoring of emissions to air and water Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control).  
[http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/ROM\\_FD\\_102013\\_online.pdf](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/ROM_FD_102013_online.pdf)
- Karvonen A, Taina T, Gustafsson J, Mannio J, Mehtonen J, Nystén T, Ruoppa M, Sainio P, Siimes K, Silvo K, Tuominen S, Verta M, Vuori K-M, Äystö L. 2012. Vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annettujen säädösten soveltaminen - Kuvaus hyvistä menettelytavoista. Ympäristöministeriön raportteja 15/2012, 150s. Raportti on päivitettävänä (tilanne 05/2016)  
[http://www.ym.fi/fi-FI/Ajankohtaista/Julkaisut/Raportteja\\_RA](http://www.ym.fi/fi-FI/Ajankohtaista/Julkaisut/Raportteja_RA)
- Luotola M, Pehkonen R, Näykki T, Väisänen T. Verkostomainen yhteistyö ympäristöhallinnon laboratoriotoiminnan menestystekijänä. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 25/2012, 33 s. helda.helsinki.fi/syke
- Nordtest, 2012. Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories. Nordtest TR 537 versio 3.1, (Suomennos vuodelta 2007: Mittausepävarmuuden laskentaopas ympäristölaboratorioille. Versio 1.3)
- Näykki T, Virtanen A, Leito I, Software support for the Nordtest method of measurement uncertainty evaluation. Accred Qual Assur 17 pp. 603–612, 2012
- Näykki T, Magnusson B, Helm I, Jalukse L, Väisänen T, Leito I, Comparison of measurement uncertainty estimates using quality control and validation data. J Chem Metrol 8 (1): 1–12, 2014
- Reg. EC 110/2008, REGULATION (EC) No 110/2008 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL. on the definition, description, presentation, labelling and the protection of geographical indications of spirit drinks and repealing Council Regulation (EEC) No 1576/89.  
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008R0110&from=EN>
- Rintala J, Suokko T, 2008. Pohjavesinäytteenotto – Nykytila ja kehitystarpeet. Suomen ympäristö 48/2008. ISBN 978-952-11-3285-8. Edita Prima Oy, Helsinki 2008.
- SANCO/12571/2013, Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General, Safety of the food chain.  
[http://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/AqcGuidance\\_Sanco\\_2013\\_12571.pdf](http://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/AqcGuidance_Sanco_2013_12571.pdf)
- SFS 3025 (kumottu), 1986. Veden fosfaatin määrittäminen.
- SFS 3026 (kumottu), 1986. Veden kokonaisfosforin määrittäminen. Hajotus peroksidisulfaattilla.
- SFS 3029, 1976. Veden nitriittityypen määrittäminen.
- SFS 3032, 1976. Veden ammoniumtyypen määrittäminen.
- SFS 3700, 1998. Metrologia. Perus- ja yleistermien sanasto.
- SFS 5503, 1990. Vesitutkimukset. Näytteenotto luonnonvesistä pienten metallipitoisuuksien määrittämistä varten
- SFS 5504, 1988. Veden kemiallisen hapen kulutuksen (COD Cr) määrittäminen suljetulla putkimenetelmällä. Hapetus dikromaattilla
- SFS 5772, 1993. Veden a-klorofyllipitoisuuden määrittäminen. Etanoliiuutto. Spektrofotometrinen menetelmä.
- SFS-EN ISO 5667-3 2013. Water quality. Sampling. Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples.
- SFS-EN ISO 9562, 2004. Water quality. Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)
- SFS-EN ISO 11905:1, 1998. Veden laatu. Tyypin määrittäminen. Osa 1. Peroksidisulfaattihapetus.
- SFS-EN ISO 13395, 1997. Veden laatu. Nitriitti- ja nitraattityypen sekä niiden summan määrittäminen spektrofotometrisesti CFA- ja FIA -tekniikalla.





## Liite I. Käsitteet

### DB –koodi:

DB –koodissa on kolme osaa: analyytti, esikäsittely(t) ja menetelmä.

**Analyytti (Suure):** Kertoo, mitä on määritetty.

**Esikäsittely(t):** Kertoo, miten näyte on esikäsitelty. Esikäsittelykoodeja voi olla useita.

**Menetelmä:** Kertoo, millä menetelmällä määrittäminen on tehty.

Jokaista DB -koodiyhdistelmää vastaa yksilöivä numero sekä vedenlaatuyksikkö.

### Hertta:

Hertta -tietokantoihin kootaan ympäristöstä kerättyä ja tuotettua tietoa. Hertta sisältää tietokokonaisuudet vesivaroista, vesistöistä, pintavesien tilasta, pohjavesistä, eliölajeista, ympäristön kuormituksesta, alueiden käytöstä sekä karttapalvelun ja koodilistat.

Kirjoittamalla osoitteessa <http://www.ymparisto.fi> aukeavan sivun hakukenttään ”Pivet”, avautuu hakutulosten sivu, josta löytyy linkki sivulle ”Pintavesien tilan tietojärjestelmä – vedenlaatu”. Täältä pääsee edelleen selaamaan koodilistoja mm. lippukodeja. Sivulta ”Pintavesien tilan tietojärjestelmä – vedenlaatu” pääsee edelleen sivulle ”Ohjeita vedenlaatatietojen ja pohjavesien vedenkorkeustietojen tuottajille”. Täältä löytyy ohjeita tiedon tuottajille rekistereihin luettavista siirtotiedoista.

### Ilmoitusraja, raportointiraja:

Pitoisuus, joka on vähintään yhtä suuri kuin määrittämissuure. Ilmoitusraja voi olla tätä suurempikin, jolloin se perustuu laboratorion ja asiakkaan väliseen sopimukseen analysoitavan pitoisuuden alarajasta. HUOM! Vietäessä tuloksia rekisteriin, käytetään mittauksen alarajana aina määrittämissuurea.

### Kenttämenetelmä:

Maastotyöskentelyä (näytteenottoa tai mittauksia) ohjaava menetelmä. Analysointi/mitaus voi tapahtua myös suoraan mitattavasta kohteesta siihen upotetun anturin avulla ilman erillistä näytteenottoa.

### Keskijajonta:

Samanaikaisen mittauksen kokeellinen keskijajonta  $s$  kuvaa tulosten hajontaa ja se saadaan kaavasta

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

missä  $x_i$  on mittauksen  $i$  tulos ja  $\bar{x}$  on tulosten ( $n$  kpl) aritmeettinen keskiarvo [SFS 3700, 1998].

### Lipputiedot:

Pinta- ja pohjavesirekisteriin vietäviin tuloksiin voi liittää myös lisätiedon lippukoodilla, joka kuvaa sanallisesti tuloksen tarkkuutta tai laatua. Pinta- ja pohjavesirekisterien käyttämät lipputiedot selitteineen löytyvät Hertassa olevista koodilistoista (internetistä sivulta [ymparisto.fi](http://ymparisto.fi) hakusanalla ”pivet” avautuvasta linkistä: Pintavesien tilan tietojärjestelmä – vedenlaatu).

#### Lipputieto L:

Laboratorion määrittämissuuren alittava tulos viedään rekisteriin määrittämissuuren raja-arvona ja lipputiedolla L. Lipputieto L kertoo, että mitattu tulos on ollut pienempi kuin tuloksena ilmoitettu lukuarvo. Esimerkiksi laboratoriossa mitattu arvo 0,6 viedään rekisteriin merkinnällä L2, kun laboratorion määrittämissuureksi on ollut 2.

### Menetelmä, mittausmenetelmä:

Yleisesti kuvattu, looginen toimintosarja, jonka avulla mittaukset suoritetaan [SFS 3700, 1998].

### Mittausepävarmuus:

1. Mittausepävarmuus on tulokseen liittyvä parametri, joka kuvaa mittausuuden arvojen vaihtelua. [SFS 3700, 1998]

Huom. 1. Parametri voi olla esim. keskijajonta (tai sen monikerta) tai puolet luottamusvälin leveydestä.

Huom. 2. Mittausepävarmuus muodostuu yleensä useista osista. Jotkut näistä osista voidaan arvioida mittausjärjestelmän tulosten jakaumasta ja niitä voidaan kuvata kokeellisen keskijajonnan avulla. Toisia osia, joita voidaan kuvata samoin keskijajonnan avulla, arvioidaan kokemukseen tai muuhun informaatioon perustuvan oletetun todennäköisyysjakauman perusteella.

Huom. 3. Mittaustulos on paras mittaussuureen arvon estimaatti ja kaikki epävarmuustekijät vaikuttavat vaihteluun; mukaan lukien ne, jotka aiheutuvat systemaattisista tekijöistä, kuten korjauksista ja referenssinormaaleista.

2. Mittausepävarmuus on ei-negatiivinen parametri, joka käytettyjen tietojen perusteella kuvaa mittaussuureelle saatujen arvojen oletettua vaihtelua [SFS-OPAS 99, 2010].

Huom. 1. Mittausepävarmuuteen sisältyy systemaattisista vaikutuksista aiheutuvia komponentteja, kuten korjauksiin ja mittanormaaleille annettuihin suureen arvoihin liittyviä epävarmuuskomponentteja, sekä määrittelyepävarmuus. Joskus arvioituja systemaattisia vaikutuksia ei korjata, vaan niihin liittyvät mittaasepävarmuuden komponentit otetaan huomioon mittaasepävarmuudessa.

Huom. 2. Parametri voi olla esimerkiksi keskihajonta, jota sanotaan mittauksen standardiepävarmuudeksi (tai sen määrittely monikerta), tai puolet välistä, jolle on ilmoitettu kattavuustodennäköisyys.

Huom. 3. Mittausepävarmuus muodostuu yleensä useista komponenteista. Jotkin näistä komponenteista voidaan arvioida määrittämällä mittaussarjan arvojen tilastollisesta jakaumasta A-tyyppin mukaisesti arvioitu mittaasepävarmuus, jota voidaan kuvata keskihajonnan avulla. Muita sellaisia komponentteja, joita voidaan arvioida määrittämällä B-tyyppin mukaisesti arvioitu mittaasepävarmuus, voidaan myös kuvata keskihajonnan avulla, ja ne arvioidaan kokemukseen tai muuhun informaatioon perustuvan todennäköisyystiheysfunktion perusteella.

Huom. 4. Yleensä tietty informaatiojoukko määrittää mittaussuureen ilmoitettuun arvoon liittyvän epävarmuuden. Jonkin arvon muuttaminen johtaa informaatiojoukkoon liittyvän epävarmuuden muuttumiseen.

### **Määrittäminen → Mittaus:**

1. Mittaus on toimintojen sarja, jonka tarkoituksena on suureen arvon määrittäminen [SFS 3700, 1998]

2. Mittaus on prosessi, jonka avulla saadaan kokeellisesti yksi tai useampia suureeseen mielekkäistä liitettäviä arvoja [SFS-OPAS 99, 2010]

Huom. 1. Nimellisominaisuuksia ei voi mitata.

Huom. 2. Mittaukseen liittyy suureiden vertailua, ja siihen kuuluu myös lukumäärän laskeminen.

Huom. 3. Mittauksen edellytyksenä on mittaustuloksen käyttötarkoitukseen sopiva suureen määrittely, mittausmenettely ja kalibroitu mittausjärjestelmä, joka toimii tietyin, myös mittausolosuhteiltaan hyvin määritellyn mittausmenettelyn mukaisesti.

### **Määrittämissuure:**

Kvantitatiivisen määrittelysuuren pitoisuusraja, jolle voidaan ilmoittaa epävarmuusarvio [Eurachem-Suomi, 1996].

### **Näyttematriisi:**

Kemiallisissa analyysissä näyttematriisilla tarkoitetaan kaikkia näytteen sisältämiä komponentteja lukuun ottamatta analysoitavaa alkuainetta tai yhdistettä.

### **Oiva:**

Ympäristö- ja paikkatietopalvelu asiantuntijoille, sisältää mm. Hertta -tietojärjestelmän.

### **On-Line-menetelmä:**

Maastoon/prosessiin asennettu laitteisto, joka ottaa automaattisesti näytteen esim. jokivedestä ja se analysoidaan mittalaitteella reaaliaikaisesti. Analysointi voi tapahtua myös suoraan näytteestä siihen upotetun anturin avulla.

### **Pivet:**

Hertta-järjestelmässä oleva pintavesien tila –tietokanta, joka sisältää vedenlaatua kuvaavia fysikaalis-kemiallisia analyysituloksia, pohjaeläinaineistoja sisä- ja rannikkovesistä, kvantitatiivisia kasviplanktonitulkoksia sekä tutkittujen levänäytteiden tiedot.

### **Povet:**

Hertta-järjestelmässä oleva pohjavesitietokanta, joka kattaa ympäristöhallinnon luokitteluilta pohjavesialueilta (n. 6500 kpl) ja ympäristöhallinnon pohjavesiasemilta (n.80 kpl) saatavat tiedot. Pohjavesialueilta kootaan pohjaveden laatuun ja määrään liittyviä havaintotietoja sekä alueen tutkimuksiin, riskikohteisiin ja maankäyttöön liittyviä tietoja. Lisäksi järjestelmään on tallennettu tietoa pohjavesialueiden ja pohjavesiasemien ulkopuolella sijaitsevista yksittäisistä kaivoista ja lähteistä.

### **Standardiepävarmuus:**

Keskihajontana ilmaistu mittaasepävarmuus [SFS-OPAS 99, 2010]. Standardiepävarmuus on puolet laajennetusta mittaasepävarmuudesta silloin, kun kattavuuskertoimena on käytetty arvoa  $k=2$ .

**Toteamisraja:**

Määritettävän komponentin pienin pitoisuus, joka voidaan todeta luotettavasti ja joka eroaa nollanäytteen arvosta merkittävästi [Eurachem-Suomi, 1996].

**Vahti:**

Valvonta- ja kuormitustietojärjestelmä (Vahti) on osa ympäristönsuojelun tietojärjestelmää (YSL 27§), johon tallennetaan ja jossa ylläpidetään tietoja mm. ympäristöluvista, päästöistä vesiin ja ilmaan sekä jätteistä. Ensisijaisena tarkoituksena tietojärjestelmällä on toimia alueellisten ELY-keskusten lupakäyttelyn ja -valvonnan työvälineenä (operatiivinen osa). Samalla tietojärjestelmä tuottaa perustiedot valtakunnantason ympäristökuormituksesta ilmaan ja vesiin sekä jätetiedot (raportointi).

## Liite 2. Mittausepävarmuuden arviointi

Testaus- ja kalibrointilaboratorioiden pätevyyden ja yleisten vaatimusten kuvaukseen suunnatun standardin [SFS-EN ISO/IEC 17025, 2000] mukaan laboratorioiden on tunnistettava analyysimenetelmän epävarmuustekijät. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että laboratoriolle on oltava ainakin kvalitatiivinen tieto siitä, missä analyysiketjun vaiheissa virheen mahdollisuudet ovat suurimmillaan. Tämä tieto saadaan menetelmän ja laitteen huolellisesta validoinnista sekä pitkäaikaisesta käyttökokemuksesta.

On olemassa useita erilaisia tapoja arvioida mittausepävarmuutta. Arviointitavan valintaan vaikuttaa esimerkiksi se, minkä tyyppinen on käytettävä analyysimenetelmä. Tärkeimmän kriteerin mittausepävarmuuden arviointitavalle asettaa kuitenkin mittaustuloksen käyttötarkoitus ja miten yksityiskohtaisen mittausepävarmuusarvion halutaan olevan. Mitä tahansa arviointitapaa käytetäänkin, olisi GUM-periaatteita noudatettava [JCGM 100, 2008]. Mittausepävarmuus voidaan arvioida:

- **Suoraan standardimenetelmästä** – Käytettäessä standardimenetelmää, saadaan karkea arvio omasta mittausepävarmuudesta standardimenetelmässä esitetyn uusittavuusdatan avulla. Menettelyn laajempi käyttö ei ole suositeltavaa ja käytön edellytyksenä on, että laboratorio pystyy todistamaan, että heillä menetelmän suorituskyky on verrannollinen standardimenetelmässä esitettyyn dataan [EA-4/16, 2003; Eurachem/Citac, 2012; Nordtest, 2012].
- **Laboratorioiden välisten vertailujen tuloksista** – Mittausepävarmuus arvioidaan vertailumittausten/pätevyyskokeiden raporteissa ilmoitetuista laboratorion poikkeamista sekä laboratorioiden välisistä uusittavuuksista. Luotettavan arvion edellytyksenä on mm. se, että laboratorio on osallistunut tutkittavan analyysin osalta useisiin vertailumittauksiin. Lisäksi vertailuisissa analysoitavien näytteiden tulee olla matriiseiltaan ja pitoisuustasoiltaan samanlaisia kuin laboratoriossa normaalisti analysoitavat näytteet. [Eurolab, 2007; Nordtest, 2012]
- **Sisäisestä laadunvarmistuksesta ja validoinnista** – Tavallisesti mittausepävarmuus arvioidaan laboratorion laadunvarmistus- ja validointitulosten avulla. Epävarmuusarvio suoritetaan tällöin laboratoriossa olemassa olevasta ja havaitusta datasta. Laboratorion sisäinen uusittavuus (eri analysoijat, eri päivät, sama laite, sama laboratorio) arvioidaan esim. referenssimateriaalien tulosten hajonnasta ja todellisten näytteiden rinnakkaisanalyysien tuloksista. Tämän lisäksi epävarmuusarvioon lisätään menetelmästä ja/tai laboratorios- ta aiheutuvat ja analyysituloksissa havaittavat systemaattisten osatekijöiden vaikutukset. Epävarmuuden arvioimiseksi suoritetaan toistomittauksia. Käytännössä vaaditaan vähintään 30 mittausta, jotta epävarmuusarviosta saadaan tilastollisesti luotettava. Joskus mittauksia ei ole mahdollista suorittaa kovin paljon, jolloin epävarmuutta kuvaava vaihteluväli kasvaa [EA-4/16, 2003; Eurachem/Citac, 2012; Nordtest, 2012; SFS-ISO 11352].
- **Matemaattinen malli** – Epävarmuuden arviointi perustuu siihen, että ensin kirjoitetaan analyysituloksen laskemiseen käytettävä mittausten menetelmäkaavio/matemaattinen yhtälö. Selvitetään jokaiseen yhtälön parametriin liittyvät epävarmuudet (keskihajontoina ilmoitettuna) sekä kaikki muut mahdolliset epävarmuutta aiheuttavat komponentit (laitteen ryömintä, näytteen säilyvyys, kontaminaatio jne). Mittausepävarmuus lasketaan muuttamalla kutakin parametria yhtälössä vuorotellen sen epävarmuuden verran. Näin pystytään havaitsemaan helposti suurimmat epävarmuuden lähteet [JCGM 100, 2008; EA-4/16, 2003; Eurachem/Citac, 2012].

Matemaattinen malli on työläin tapa arvioida mittausepävarmuutta, mutta sen avulla pystytään kuvaamaan analyysin jokainen vaihe ja lähestymistapa voi osoittau-

tua hyödylliseksi tarkasteltaessa tai määritettäessä yksittäisiä epävarmuustekijöitä. Tämä on erittäin tärkeää silloin, jos on tarvetta puuttua johonkin tiettyyn mittausepävarmuutta aiheuttavaan vaiheeseen analyysiketjussa. Joissain tapauksissa tämä menetelmä kuitenkin aliarvioi mittausepävarmuutta osittain siksi, että mallin ollessa epätäydellinen, tarkastelusta puuttuu osa epävarmuusosatekijöistä. Käyttäen olemassa olevia ja kokeellisesti määritettyjä laadunohjaustuloksia (QC) ja menetelmän validointitietoja, on todennäköistä, että kaikki epävarmuusosatekijät on sisällytetty arvioon. Matemaattisen mallin mainitaan usein olevan ns. ”GUM lähestymistapa”, mutta todellisuudessa GUM-periaatteet sallivat muitakin, mm. kokeelliseen lähestymistapaan perustuvia arviointimalleja.

Erilaisia mittausepävarmuuden arviointitapoja on vertailtu Eurolabin julkaisemassa raportissa [Eurolab, 2007]. SYKEN ENVICAL kalibrointilaboratoriossa on kehitetty Nordtestin TR 537 [Nordtest, 2012] oppaaseen ja standardiin [SFS-ISO 11352] perustuva laskentaohjelma mittausepävarmuuden arviointiin [Näykki et al, 2012, Näykki et al, 2014] ja se on ladattavissa maksutta ENVICAL SYKEN internetsivulta ([syke.fi/envical/](http://syke.fi/envical/))

## Laboratorioanalyysin mittausepävarmuus

**Laboratorioanalyysin** mittausepävarmuus arvioidaan usein sisäisen laadunvarmistuksen ja validointitulosten avulla ja/tai käyttämällä pätevyyskokeista saatuja tuloksia. Näissä tapauksissa mittausepävarmuus arvioidaan laboratorion sisäisestä uusittavuudesta eli satunnaisvirheestä sekä menetelmän ja laboratorion poikkeamasta eli systemaattisesta virheestä (bias).

**Laboratorion sisäinen uusittavuus:** Termi kuvaa satunnaisvirhettä, joka on määritetty testaustuloksista, jotka on saatu eri tekijän ja/tai laitteen ja/tai analysointiajan kohdan ja/tai kalibroinnin tuloksena, mutta samassa laboratoriossa [Nordtest, 2012].

### **Menetelmän ja laboratorion poikkeama, bias:**

(mittauslaitteen) harha:	mittauslaitteen näyttämän systemaattinen virhe (engl. bias) [SFS 3700,1998]
Systemaattinen virhe; poikkeama:	Mitattavan suureen oletetun mittaustuloksen ja tosiarvon tai sovitun arvon välinen ero [Eurachem-Suomi, 1996]

Poikkeama voi aiheutua esimerkiksi systemaattisesta mittalaitteen väärin lukemisesta, väärän kalibroinnin perusteella säädetystä mittalaitteesta, rajallisesta havaitsemistehokkuudesta tai mittalaitteen epäkuntoisuudesta [Ehder Tapio (toim.), 2005].

Pätevyyskokeiden tulokset ovat osoittaneet, että poikkeama on huomattavasti yleisempi ja suurempi kuin laboratorion sisäinen uusittavuus. Tästä syystä mittausepävarmuuden arviointi ei saisi perustua vain sisäisen uusittavuuden arviointiin. Jos mittausepävarmuus arvioidaan pelkästään näytteiden rinnakkaistulosten hajonnan avulla, saadaan vain suuntaa-antava arvio mittausepävarmuudesta [Eurolab, 2007, s. 16]. Tätä tulisi käyttää ainoastaan silloin, kun ei ole mahdollisuutta saada tietoa poikkeamasta esim. pätevyyskokeiden avulla tai varmennettujen vertailumateriaalien analysoinnilla.

Määritettävillä analyyteillä tulosten hajonta ja myös mittausepävarmuus on usein riippuvainen analyytin pitoisuudesta. Mittausepävarmuus ei yleensä ole vakio koko määrittämisalueella. Jos laboratorio määrittää mittausepävarmuuden vain ns. optimaalisella mittausalueella, mittausepävarmuus voi jäädä helposti epärealistisen pieneksi mitattavan pitoisuuden lähestyessä määrittämisrajaa.

Analyytin pitoisuuden pienentyessä mittausta häiritsevien tekijöiden osuudet korostuvat ja tulokseen liittyvä suhteellinen epävarmuus kasvaa. Mittausepävarmuus

määritysrajan tuntumassa voidaan pääasiassa arvioida samoilla periaatteilla kuin optimipitoisuusalueella [Eurachem/Citac, 2012]. Mittausepävarmuus voidaan tällöin laskea lähellä nollapitoisuutta olevien näytteiden tai lähellä nollapitoisuutta olevien kontrollinäytteiden rinnakkaismääritysten keskihajonnasta. Käytettäessä tunnetun pitoisuuden kontrollinäytettä, saadaan keskihajonnan lisäksi tietoa menetelmän poikkeamasta. Käytännön esimerkkejä mittausepävarmuuden arvioinnista on esitetty Nordtestin TR 537 oppaassa [Nordtest, 2012]. Liitteessä 3 on esitetty teoriaa ja laskentaesimerkki mittausepävarmuuden huomioimisesta määrityksen raja-arvon lähellä.

Mikäli riittävää aineistoa mittausepävarmuuden laskemiseksi ei ole saatavilla, voi asiantunteva henkilö arvioida mittausepävarmuuden myös kokemuksen perusteella. Laajennettua mittausepävarmuutta voidaan pitää realistisesti arvioituna, mikäli se vastaa laboratorion pitkän aikavälin menestymistä laboratorioden välisissä pätevyyskokeissa tai se on suunnilleen kolme kertaa sisäisen laadunvarmistusnäytteen tulosten keskihajonta, kun systemaattista virhettä ei esiinny [AMC, 2003].

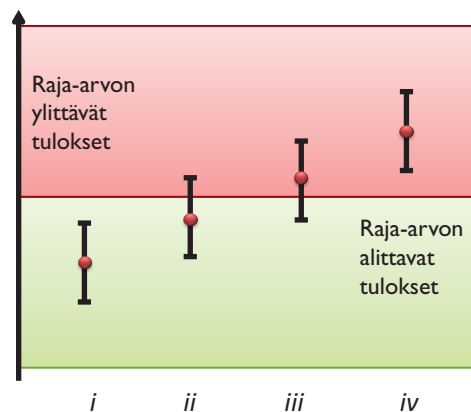
## Näytteenoton mittausepävarmuus

Tulokseen liittyvästä mittausepävarmuudesta on laboratorioanalyysin osalta kohtalaisen hyvä kuva (osa 1, luku 6). Sen sijaan näytteenoton osuus ei useimmiten sisälly tuloksen mittausepävarmuuteen, koska tätä ei systemaattisesti kovinkaan monessa laboratoriossa tai näytteenottolaitoksessa lasketa. Näytteenottoon voidaan laskea kuuluvan kaikki ne tekijät ja vaiheet, jotka tapahtuvat ennen näytteen saapumista laboratorioon. Näihin kuuluvat esimerkiksi näytteenottopaikan valinta (näytteen edustavuus), käytettävät välineet (näytteenotin, näyteastiat), käytettävät reagenssit sekä kuljetusolosuhteet. Näytteenoton mittausepävarmuuden arviointia saattaa vaikeuttaa näytteenoton riittämätön kuvaus. Tässä ohjeessa ei käsitellä tarkemmin näytteenoton mittausepävarmuuden arviointia vaan siitä on kerrottu mm. oppaassa [Eurachem/Citac, 2007\_1].

### Liite 3. Mittausepävarmuuden huomioiminen raja-arvon lähellä

Kun tuloksia käytetään päätöksentekoon, esimerkiksi arvioitaessa tuotteiden laatuvaatimusten tai säännösten täyttymistä sekä ohje- tai raja-arvojen ylittymistä, täytyy testaustulosten mittausepävarmuus ottaa huomioon. Mittausepävarmuuden soveltamisessa raja-arvotulkinnassa on erilaisia toimintatapoja eri toimialoilla. Arvioitaessa ylittääkö mittaustulos asetetun raja-arvon, mittausepävarmuus voidaan lisätä raja-arvoon esim. pestisidien enimmäispitoisuuksien määrittämisessä [SANCO/12571/2013] tai teollisuuden ilma- ja vesipäästöjen seurannassa [JRC ROM/Direktiivi 2010/75/EU]. Joskus puolestaan on käytössä eri kertoimia siihen, kuinka suuri osuus mittausepävarmuudesta vähennetään raja-arvosta [Eurachem 2007\_2] tai lisätään raja-arvoon ennen mittaustuloksen ja raja-arvon vertaamista [Mineraaliöljytuotteet: ISO 4259; Metyylialkoholipitoisuus: Reg. EC 110/2008]. Kansallisessa ympäristölainsäädännössä ei ole vielä otettu kantaa mittausepävarmuuden huomioimisesta raja-arvotulkinnassa.

Eurachem ja Citac ovat kemian mittausten laadun ja jäljitettävyyden edistämiseen keskittyviä yhteistyöorganisaatioita. Ne ovat laatineet ohjeistusta siitä, miten mittaustuloksia ja niihin liittyviä epävarmuustietoja tulisi tulkita esimerkiksi raja-arvojen läheisyydessä. Tässä laatusuositusohjeessa kehoitetaan huomioimaan mittausepävarmuus raja-arvon lähellä Eurachem/Citac-ohjeen mukaisesti [Eurachem 2007\_2], koska siinä esitetty lähestymistapa edistää alhaisen mittausepävarmuuden omaavan laboratorion käyttöä mittaustuloksen tuottajana. Määräysten mukaisuuden arviointi kuvan 2 tapauksissa i ja iv on selkeä: mittaustulokset mittausepävarmuus huomioituna ovat selvästi yli tai alle raja-arvon. Tapauksissa ii ja iii päätös ei ole selvä, sillä epävarmuusväli menee päällekkäin raja-arvon kanssa. Eurachem/Citac oppassa annetaan opastusta tapauksiin ii ja iii [Eurachem/Citac, 2007\_2].

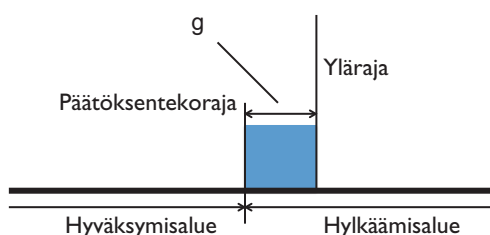


Kuva 2. Testitulokset mittausepävarmuuksineen suhteessa raja-arvoon [Eurachem/Citac, 2007\_2].

Kun arvioidaan, ovatko tulokset säännösten mukaisia tapauksissa ii ja iii, tarvitaan päätöksentekosääntö (decision rule), joka perustuu niihin riskeihin, jotka liittyvät väärän päätöksen tekemiseen. Tämä päätöksentekosääntö mahdollistaa turva-alueen (guard band) laskemisen (katso kuva 3), joka määrittelee hyväksymis- ja hylkäämisalueet (acceptance zone, rejection zone); perustuen ohje- tai raja-arvon ylärajaan [Eurachem/Citac, 2007\_2].

Jos mittaustulos on hyväksymisalueen sisällä, vaatimukset täyttyvät ja tuloksen voidaan arvioida olevan määräysten mukainen. Jos mittaustulos on hylkäämisalueella, tuloksen voidaan arvioida olevan määräysten vastainen. Näiden kahden alueen yhtymäkohta kutsutaan päätöksentekorajaksi, katso kuva 3. (decision limit).

Turva-alue valitaan siten, että todennäköisyys hyväksymisalueella olevan mittauksen väärälle hyväksymiselle/hylkäämiselle on pienempi tai yhtä suuri kuin määritelty luottamustason arvo  $\alpha$  [Eurachem/Citac, 2007\_2].



Kuva 3. Turva-alue (g), päätöksentekoraja (decision limit), hyväksymis- ja hylkäämisalueet (acceptance zone, rejection zone).

### Esimerkki liittyen kuvan 1 tapaukseen ii [Eurachem/Citac, 2007\_2]:

Vedenpuhdistulaitoksen tuottamaa lietettä voidaan käyttää maanparannusaineena. Lietteessä voi kuitenkin olla myrkyllistä kadmiumia, jonka ylärajaksi on asetettu 2 mg/kg. Laboratorioanalyysissä kadmiumin tulos oli 1,82 mg/kg.

Mittaustuloksen laajennettu epävarmuus  $U = 0,20$  mg/kg,  $k = 2$  (95 %).

Standardiepävarmuus  $u = 0,10$  mg/kg (puolet laajennetusta mittausepävarmuudesta).

### Voidaanko katsoa, että kadmiumtulos ei ylitä raja-arvoa?

Määritellään päätöksentekoraja, jossa otetaan huomioon mittausepävarmuus: Päätöksentekoraja on pitoisuus, jossa voidaan tietyllä luottamustasolla (95 %;  $\alpha = 0,05$ ) sanoa, että pitoisuus on alle raja-arvon.

Lasketaan turva-alue kaavalla  $1,65u = 0,165$  mg/kg

( $k$  arvo 1,65  $\leftarrow$  yksisuuntainen t-testiarvo, 95% luottamustaso; viite: [Eurachem/Citac, 2007\_2])

Päätöksentekoraja on  $2 - 0,165 = 1,84$  mg/kg. Kaikki tulokset tämän arvon alapuolella ovat hyväksytyjä. Kaikki arvot, jotka ovat samoja tai suurempia kuin päätöksentekoraja ovat hylättyjä. Esimerkin lietenäytteen kadmiumpitoisuus ei ylitä raja-arvoa.



## KUVAILULEHTI

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus			Julkaisu-aika Toukokuu 2016
Tekijä(t)	Teemu Näykki ja Tero Väisänen (toim.)			
Julkaisun nimi	<b>Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle. Vesistä tehtävien analyttien määritysrajat, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat. 2. uudistettu painos</b>			
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 22/2016			
Julkaisun teema				
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on saatavana vain internetistä: <a href="http://www.syke.fi/julkaisut">www.syke.fi/julkaisut</a>   <a href="http://helda.helsinki.fi/syke">helda.helsinki.fi/syke</a>			
Tiivistelmä	<p>Suomen ympäristökeskus (SYKE) julkaisee laatusuositukset vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle edistääkseen ympäristömittausten laatutasoa ja jäljitettävyyttä. Rekisteritiedon laatuongelmia on havaittu muun muassa seurantojen EU-raportointien yhteydessä. Laatusuosituksilla pyritään edistämään eri toimijoiden rekistereihin tuottaman tiedon vertailukelpoisuutta.</p> <p>Suosituksen taustalla ovat säädösten edellyttämät menettelytavat ja käytössä olevat standardimenetelmät. Ohjeessa on suosituksia vesistä tehtävien analyttien menetelmien akkreditoinnille, määritysrajoille, mittausepävarmuuksille sekä näytteiden säilytysajoille ja -tavoille. Lisäksi on huomioitu sekä seurantatiedon raportoinnin tarpeita että Suomen ympäristön erityispiirteitä, kuten vesien luontaisesti pienet taustapitoisuudet.</p> <p>Ohjeen toista versiota varten alan toimijoilta pyydettiin palautetta vuonna 2013 julkaistuista laatusuosituksista. Saadut palautteet otettiin valtaosin huomioon tässä versiossa. Määritysraja- ja mittausepävarmuussuosituksia ei kuitenkaan ole muokattu, sillä monissa tapauksissa ympäristönsurannassa tarvitaan menetelmää, jolla on alhainen määritysraja. Ohjeessa on annettu joitakin jätevesiä koskevia suosituksia, mutta ei yhtä kattavasti kuin luonnonvesille. Orgaanisten haitta-aineiden laatusuosituksia on käsitelty tässä ohjeessa vain yleisellä tasolla.</p> <p>Ohje julkaistaan verkkoversiona ja se tullaan päivittämään tarvittaessa, koska vesistöjen seurantarpeet ja -vaatimukset muuttuvat. Lisäksi analytiikka kehittyy koko ajan ja menetelmästandardien päivitys on jatkuvaa.</p>			
Asiasanat	vesi, vedenlaatu, näytteet, näytteenotto, säilytys, määritys, mittaus, epävarmuus, mittausepävarmuus, rekisterit, laadunvalvonta, laadunvarmistus, suositukset			
Rahoittaja/ toimeksiantaja				
	ISBN	ISBN 978-952-11-4572-8 (PDF)	ISSN	ISSN 1796-1726 (verkkoi.)
	Sivuja 57	Kieli suomi	Luottamuksellisuus julkinen	Hinta (sis. alv 8 %)
Julkaisun myynti/ jakaja				
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus (SYKE), PL 140, 00251 Helsinki			
Painopaikka ja -aika				

## PRESENTATIONSBLAD

Utgivare	Finlands miljöcentral			Datum Maj 2016
Författare	Teemu Näykki och Tero Väisänen (Red.)			
Publikationens titel	Laatusuosituksset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: vesistä tehtävien analyyttien määrittämissuositukset, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat (Kvalitetsrekommendationer för data som matas in i miljöförvaltningens vattenkvalitetsregister: Bestämningssgränserna, mätningssäkerheten samt förvaringstiderna och -metoderna för analyser i vattenprov)			
Publikationsserie och nummer	Finlands miljöcentrals rapporter 22/2016			
Publikationens tema				
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt	Publikationen finns tillgänglig på internet: <a href="http://www.syke.fi/publikationer">www.syke.fi/publikationer</a>   <a href="http://helda.helsinki.fi/syke">helda.helsinki.fi/syke</a>			
Sammandrag	<p>För att förbättra kvaliteten och spårbarheten av data som registreras i vattenkvalitetsregistren, publicerar Finlands miljöcentral (SYKE) dessa kvalitetsrekommendationer. Kvalitetsproblem har bland annat noterats i registeruppgifterna i samband med EU-rapporteringar. Kvalitetsrekommendationerna förbättrar jämförbarheten mellan data från olika instanser.</p> <p>Rekommendationerna baserar sig på olika bestämmelserns förfaringsätt och på de standardmetoder som är i bruk. Guiden innehåller rekommendationer för metodackreditering, detektionsgränser och mätosäkerhet för analyser i vattenprov, samt för förvaringstider och -metoder. Dessutom beaktas både förutsättningarna för rapporteringen av övervakningsdata och den finska miljöns särdrag, till exempel de naturligt låga bakgrundshalterna.</p> <p>För den andra versionen av guiden samlades feedback från de 2013 publicerade kvalitetsrekommendationerna. Majoriteten av feedbacken har beaktats i denna version. Rekommendationerna för detektionsgränser och mätosäkerheter har inte ändrats, eftersom det oftast krävs metoder med låg detektionsgräns inom miljöövervakning. Guiden innehåller några rekommendationer för avloppsvatten, men inte i lika omfattning som för naturliga vattendrag. Kvalitetskraven för organiska skadliga ämnen behandlas i denna guide bara allmänt.</p> <p>Guiden publiceras som en web-sida som uppdateras vid behov, eftersom kraven och behoven för vattendragens övervakning ändras. Dessutom utvecklas analysmetoderna hela tiden och standardmetoderna uppdateras ständigt.</p>			
Nyckelord	vatten, vattenkvalitet, prov, provtagning, förvaring, bestämning, mätning, osäkerhet, mätningssäkerhet, register, kvalitetskontroll, kvalitetssäkring, rekommendationer			
Finansiär/ uppdragsgivare				
	ISBN	ISBN 978-952-11-4572-8 (PDF)	ISSN	ISSN 1796-1726 (online)
	Sidantal 57	Språk finska	Offentlighet Offentlig	Pris (inneh. moms 8 %)
Beställningar/ distribution				
Förläggare	Finlands miljöcentral, PB 140, 00251 Helsingfors			
Tryckeri/tryckningsort -år				

## DOCUMENTATION PAGE

<i>Publisher</i>	Finnish Environment Institute			<i>Date</i> May 2016
<i>Author(s)</i>	Teemu Näykki and Tero Väisänen (Ed.)			
<i>Title of publication</i>	Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: vesistä tehtävien analyyttien määrittämissrajat, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat (Quality recommendations for data entered into the environmental administration's water quality registers: Quantification limits, measurement uncertainties, storage times and methods associated with analytes determined from waters)			
<i>Publication series and number</i>	Reports of the Finnish Environment Institute 22/2016			
<i>Theme of publication</i>				
<i>Parts of publication/ other project publications</i>	The publication is available in the internet: <a href="http://www.syke.fi/publications">www.syke.fi/publications</a>   <a href="http://helda.helsinki.fi/syke">helda.helsinki.fi/syke</a>			
<i>Abstract</i>	<p>The Finnish Environment Institute (SYKE) publishes quality recommendations for data entered into water quality registers, in order to promote environmental measurements' quality standards and traceability. Quality problems in register data have been detected, for instance in connection with monitoring reports submitted to the EU. SYKE's quality recommendations seek to promote the comparability of information produced for the registers by various actors.</p> <p>Procedures required by regulations, and standard methods in use, lie in the background of SYKE's quality recommendations. Instructions include recommendations for accreditation, quantification limits, measurement uncertainties, as well as storage times and methods related to samples concerning analytes determined from waters. In addition, account has been taken both of needs to monitor data reporting, and the special characteristics of Finnish nature, such as naturally low background concentrations of waters.</p> <p>For this second version of the quality recommendations, the operators in the sector were asked to give feedback about the instructions published in 2013. The feedback received was taken largely into account in this version. Recommendations for limit of quantification and measurement uncertainty, however, have not been modified, since in many cases, for environmental monitoring is required method with a low quantification limit. While the instructions include some recommendations for waste waters, they are not as comprehensive as those given for natural waters. These instructions include only general-level quality recommendations for organic contaminants.</p> <p>Because water body monitoring needs and requirements change, the recommendations are published in an online version and will be updated as necessary. In addition, analytics are under continuous development and method standards are being updated on an ongoing basis.</p>			
<i>Keywords</i>	water, water quality, samples, sampling, storage, determination, measurement, uncertainty, uncertainty in measurement, registers, quality control, quality assurance, recommendations			
<i>Financier/ commissioner</i>				
	ISBN	ISBN 978-952-11-4572-8 (PDF)	ISSN	ISSN 1796-1726 (online)
	<i>No. of pages</i> 57	<i>Language</i> Finnish	<i>Restrictions</i> Public	<i>Price (incl. tax 8 %)</i>
<i>For sale at/ distributor</i>				
<i>Financier of publication</i>	Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland			
<i>Printing place and year</i>				





Suomen ympäristökeskuksen julkaisema ohje sisältää laatusuosituksia vedenlaatu-rekistereihin vietävälle tiedolle. Suositusten taustalla ovat säädösten edellyttämät menettelytavat ja käytössä olevat standardimenetelmät. Laatusuosituksilla pyritään edistämään eri toimijoiden tuottaman tiedon vertailukelpoisuutta ja laatua, koska useat laboratoriot ja laitokset tuottavat tietoa rekistereihin.

Ohje kattaa vesiympäristöstä tehtyjen mittausten tulosten laatuun vaikuttavat tärkeimmät tekijät, jotka on myös käytännössä todettu välttämättömäksi tulosten vertailukelpoisuuden kannalta. Suosituksia on annettu vesistä tehtävien analyyttien määritysrajoille, mittausepävarmuuksille, menetelmien akkreditoinnille sekä näytteiden säilytysajoille ja -tavoille. Lisäksi suosituksissa on huomioitu sekä seurantatiedon raportoinnin tarpeita että Suomen ympäristön erityispiirteitä.

