

Laatusuosituksset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: vesistä tehtävien analyyttien määrittämissrajat, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat

YMPÄRISTÖN-
SUOJELU

Teemu Näykki, Helena Kyröläinen, Allan Witick, Irma Mäkinen, Riitta Pehkonen, Tero Väisänen, Pirjo Sainio ja Marja Luotola



Laatusuosituks^{et} ympäristöhallinnon
vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle:
vesistä tehtävien analyyttien määritysrajat,
mittausepävarmuudet sekä säilytysajat
ja -tavat

**Teemu Näykki, Helena Kyröläinen, Allan Witick, Irma Mäkinen,
Riitta Pehkonen, Tero Väisänen, Pirjo Sainio ja Marja Luotola**



S Y K E

YMPÄRISTÖHALLINNON OHJEITA 4 | 2013
Suomen ympäristökeskus
Laboratoriokeskus

Taitto: Pirjo Lehtovaara

Kansikuva: Teemu Näykki

Julkaisu on saatavana ainoastaan internetistä: www.syke.fi/julkaisut | helda.helsinki.fi/syke

ISBN 978-952-11-4225-3 (PDF)
ISSN 1796-1653 (verkkokj.)

ALKUSANAT

Tarve ympäristöhallinnon rekisteritiedon laatusuosituksille on tunnistettu erityisesti vesiin liittyvien viranomaistehtävien hoidossa. Tässä ohjeessa esitetään ympäristöhallinnon rekistereihin vietäville tiedoille laatusuositukset, joiden tarkoitus on parantaa tiedon vertailtavuutta ja käytettävyyttä.

Laatusuositusten laatiminen on edellyttänyt pitkäjänteistä työtä. Työn käynnisti ympäristöhallinnon laboratorioverkon ohjausryhmä [Luotola et al. 2012]. Ympäristöministeriön puolesta työstä vastasi aluehallintoneuvos Olavi Rantasaari. Laboratorioverkon aikana työhön osallistuivat Carola Storgård-Envall ja Helena Kyröläinen Länsi-Suomen ympäristökeskuksesta (nykyisin Etelä-Pohjanmaan ELY -keskus), Irma Mäkinen SYKEstä sekä Allan Witick Jyväskylän yliopiston ympäristöntutkimuskeskuksesta. Tämä ryhmä toteutti laajan analyysimenetelmäkyselyn, valmisti luonnoksen suosituksista ja järjesti luonnoksen kommentointikierroksen laboratorioalan toimijoiden piirissä. Työn loppuunsaattamiseen osallistuivat SYKEstä Teemu Näykki, Tero Väisänen, Riitta Pehkonen, Pirjo Sainio, Marja Luotola, Petri Ekholm, Seppo Hellsten, Olli Järvinen, Jaakko Mannio, Jouko Rissanen, Timo Sara-Aho ja Jaakko Saukkoriipi.

Vesien seurantoihin kohdistuu lähivuosina taloudellisia muutospaineita, joiden vuoksi vaihtoehtoisten tiedontuotantomuotojen merkitys lisääntyy. Kaukokartoitus, kenttämittaukset ja kansalaishavainnointi tuovat uusia haasteita ympäristötiedon laatuvarmistamiseen. Myös seurannoissa käytettävät laboratoriomenetelmät kehittyvät ja monipuolistuvat. Menetelmästandardeja ja standardiohjeita päivitetään jatkuvasti.

Laatusuositusten tarkoitus on, että mittauksiin liittyvät epävarmuustekijät tunnistetaan ja otetaan huomioon ja edistetään näin hallinnon rekistereihin vietävän tiedon laatua.

Parhaat kiitokset kaikille työhön osallistuneille. Erityiskiitokset aluehallintoneuvos Olavi Rantasaarelle ja kehittämisspällikkö Pasi Iivoselle työn edistämisestä ja innostavista keskusteluista.

Suomen ympäristökeskuksessa 30.8.2013,

Kirjoittajien puolesta,

Marja Luotola
Laboratorionjohtaja SYKE

TIIVISTELMÄ

Suomen ympäristökeskus, SYKE julkaisee laatusuosituksia 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.

Suosituksien 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 analyttien akkreditoinnille, määritysrajoille, mittausepävarmuuksille sekä näytteiden säilytysajoille ja -ta-voille. 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.

Suosituksien 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.

Suosituksien 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.

Suosituksia julkaistaan verkkoversiona kahtena osana: 1 Laatusuosituksien taustaa ja teoriaa, sekä 2 Laatusuosituksia. Suositukset on ladattavissa Hertta -tietokannan etusivulla (ymparisto.fi) ja SYKEN kalibroitilaboratorion ENVICAL [www -sivulla](http://www-envical.fi) (syke.fi). Tämän ohjeen suosituksista voi lähettää palautetta osoitteella laatusuosituks@ymparisto.fi vuoden 2014 maaliskuun loppuun mennessä. Ohjeen suosituksia (osa 2) päivitetään vuoden 2014 aikana. Päivittämisestä tiedotetaan Hertta -tietokannan etusivulla ja ENVICALin [www -sivuilla](http://www-envical.fi) sekä SYKEN [www -palveluissa](http://www-syke.fi). Jatkossa ohjeen päivitystarve kartoitetaan noin kolmen vuoden välein.

SISÄLLYS

Alkusanat	3
Tiivistelmä.....	4
Osa 1. Laatusuositusten taustaa ja teoriaa	7
1 Johdanto	9
2 Lainsäädännön vaatimuksia	11
3 Hertta -tietokanta.....	13
3.1 Tulosten toimittaminen rekistereihin	13
3.2 Tulosten ilmoitustarkkuus (Pivet, Povet)	13
3.3 Tuloksia kuvailevat tiedot - lipputietojen käyttö.....	14
3.4 Tarkkailuohjelmat ja raportointi	14
3.5 Määrittyskoodistot.....	14
4 Määrittysmenetelmät ja laadunvarmistus	16
4.1 Yleiset periaatteet	16
4.2 Kenttä- ja on-line -menetelmät.....	16
4.3 Määrittysmenetelmän muutos ympäristöseurannoissa.....	17
4.4 Määrittysmenetelmien erityistapauksia ja sovelluksia	17
5 Määrittysraja ja mittausepävarmuus.....	18
5.1 Määrittysraja	18
5.2 Mittausepävarmuus.....	19
6 Analyyttien määrittysrajat ja mittausepävarmuudet luonnonvesinäytteissä	20
6.1 Yleisesti mitattavat analyytit.....	20
6.2 Metallit.....	20
6.3 Haitalliset aineet.....	21
7 Jätevesinäytteiden määrittysrajat ja mittausepävarmuudet	22
8 Luonnonvesinäytteiden kuljettaminen, esikäsittely ja säilyttäminen	23
Osa 2. Laatusuositukset.....	25
1 Yleiset suositukset.....	27
1.1 Tulosten tallennus Hertta -tietokantaan	27
1.2 Määrittysmenetelmät.....	28
1.3 Määrittysraja ja mittausepävarmuus.....	28

2 Suositukset määritysrajoille ja mittausepävarmuuksille luonnonvesinäytteissä	30
2.1 Yleisesti mitattavat analyytit.....	30
2.2 Metallit.....	32
2.3 Suositeltavat aineryhmät orgaanisille haitta-aineille.....	34
3 Suositukset jätevesinäytteiden määritysrajoille ja mittausepävarmuuksille	35
4 Suositukset luonnonvesinäytteiden kuljettamiselle, säilyttämiselle ja esikäsittelylle	38
4.1 Näytteiden kuljettaminen	38
4.2 Näytteiden säilyttäminen	38
4.3 Näytteiden esikäsittely	39
4.3.1 Yleisimmin mitattavien analyyttien esikäsittelyt	39
4.3.2 Metallianalyyttien esikäsittelyt.....	41
Lähdeluettelo	42
Liite 1. Käsitteet.....	44
Liite 2. Mittausepävarmuuden arviointi	47
Liite 3. Mittausepävarmuuden huomioiminen raja-arvon lähellä	50
Kuvailulehti	52
Presentationsblad.....	53
Documentation page	54

Osa 1

Laatusuosituksen taustaa ja teoriaa

1 Johdanto

Ympäristönsuojelulain (86/2000) 108 §:n perusteella lain täytäntöönpanon edellyttämät mittaukset, testaukset, tutkimukset ja selvitykset on tehtävä pätevästi, luotettavasti ja tarkoituksenmukaisin menetelmin. Laadukkuusvaatimukset säilyvät ja täsmentyvät myös työn alla olevan lakiuudistuksen jälkeen. 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 pohjavesien 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), pohjavesistä (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 analytytien määritysrajat ja mittausepävarmuudet vaihtelevat tiedon tuottajien välillä. Nämä tekijät vaikuttavat oleellisesti mittaustulosten luotettavuuteen.

Tässä ohjeessa esitetään laatusuosituksia 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 määrittämiselle ja ne koskevat lähinnä luonnonvesiä (pinta- ja pohjavedet). Vaikka jätevesille annettavia suosituksia hankaloittaa jätevesien ominaisuuksien ja ainepitoisuuksin tapauskohtainen vaihtelu, on ohjeessa annettu myös jätevesiä koskevia suosituksia lähinnä antamaan suuntaa

laatuajattelulle. Myös orgaanisia haitallisten aineiden määrittämiä on käsitelty ohjeissa. 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. Lisäksi haastateltiin tulosten käyttäjiä ja muita asiantuntijoita. Suositusten luonnoksesta pyydettiin lausuntoja/kommentteja, jotka otettiin huomioon suosituksen 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 ympäristölaatunormit (EQS). EQS annetaan yhden seurantapisteen vuosikeskiarvona (EQS-AA) ja enimmäispitoisuutena (EQS-MAC). Veden laatunormit orgaanisille aineille ovat kokonaispitoisuuksia, mutta metalleille liukoisia pitoisuuksia (suodatus 0,45 µm).

VPD:n haitallisten aineiden seurannasta sekä sedimenttien ja eliöstön seurannalle on annettu tekninen ohjeistus [CIS Guidance No. 19 ja 25]. Ohjeessa 19 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 % ympäristölaatunormin (EQS) arvosta sekä mittausepävarmuus, joka on enintään 50 % ($k=2$) aineen ympäristölaatunormin tasolla. Jos tiettyä parametria varten ei ole sopivaa ympäristölaatunormia tai jos käytettävissä ei ole analyysimenetelmää, joka täyttää edellä määritetyt suorituskäytännöt, 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 mittaustuloksena puolta määrittäjä arvosta. Jos laskettu keskiarvo edellä tarkoitetuista mittaustuloksista on alle määrittäjä, arvon ilmoitetaan olevan alle määrittäjä. Tulokset, jotka jäävät alle yksittäisten aineiden määrittäjä, merkitään kuitenkin nolllaksi 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*), joka kattaa 2 kohdassa tarkoitettut 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 ympäristönlautunormeihin.

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 luokittelemilta pohjavesialueilta ja ympäristöhallinnon pohjavesiasemilta sekä yksittäisistä kaivoista ja lähteistä saatavat tiedot.

Valvonta- ja kuormitustietojärjestelmä (Vahti) on osa ympäristönsuojelun tietojärjestelmää (YSL 27§ [2000/86]), johon tallennetaan ja jossa ylläpidetään tietoja mm. ympäristöluvista ja jätteistä sekä päästöistä vesiin ja ilmaan.

OIVA eli Ympäristö- ja paikkatietopalvelu on asiantuntijoille ja valveutuneille 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 vieväille 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.

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 kahdella merkitsevällä numerolla. Happipitoisuus ilmoitetaan yleensä aina yhden desimaalin tarkkuudella johtuen tulosten suhteellisen kapeasta pitoisuusalueesta.

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 käyttäjän vastuulla. Laboratorion määritysrajan ollessa korkea ”määritysrajan puolikas” ei välttämättä vastaa todellista näytteen pitoisuutta. Käytettäessä seuranta-hankkeissa pitoisuustasoon soveltuvia menetelmiä riittävän pienillä määritysraja-arvoilla, vältetään tulosten puolittamisilta ja ’virheellisten lukuarvojen’ käytöltä ja mahdollisilta virhetulkinnoilta.

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 näytemäärän 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.

Tarkkailuohjelmat ja raportointi

Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskusten (ELY -keskusten) rooli laatusuosituksien 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.

Määrityskoodistot

Pinta- ja pohjavesirekistereihin vietävät määritystulokset viedään rekisteriin määrityskoodeihin, eli DB -koodeihin liitettyinä. Vahti -järjestelmässä on käytössä oma määrityskoodisto.

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

- analyytti (suure): määritettävä suure
- esikäsittelyt: näytteelle tehtyt 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 määrityskoodeja ylläpitää SYKEN laboratoriolakeskus. Olemassa olevat vedenlaadun DB -koodit sekä DB -koodien hake-muslomakkeen voi hakea internetistä ympäristö.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 nitraat-titypeksi, µg/l. Erityisesti nitraattitypen, ammoniumtypen ja permanganaattiluvun COD_{Mn} -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 oikeellisuu-desta on aina tietojen toimittajalla.

Tuloksia ei suositella vietävän rekistereihin ns. summakoodeilla, ellei summa-koodi ole riittävästi yksilöitävissä. Riittävä yksilöinti on suureeseen liitettävissä ole-va 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 menetelmään. Samoin suu-reen 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 määrityskoodeja (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, 1998; 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 [2000/90/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 kenttä- tai 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 laboratoriomenetelmin ja tuloksia verrataan kenttämittarin tuottamiin mittaustuloksiin. Kalibroinnin perusteella arvioidaan mittarin tuottaman tiedon luotettavuus ja mittausepävarmuus sekä tarvittaessa säädetään mittari. Lisäksi kalibrointijakson jälkeiset ylläpito- ja huoltotoimenpiteet ovat avainasemassa luotettavien mittaustulosten saamiseksi koko suunnitellun mittaustulosten aikana.

4.3

Määritysmenetelmän muutos ympäristöseurannoissa

Laboratorio voi tehdä menetelmävertailun sekä validointitietojen pohjalta hyvin perustellun seurantamenetelmän muutosesityksen SYKEN seurannoista vastaaville henkilöille. Seurantamenetelmän muutosesityksen arvioi tapauskohtaisesti valittu asiantuntijaryhmä, joka koostuu seurantaohjelman vastuuhenkilöistä, menetelmäasiantuntijoista sekä muista alan asiantuntijoista tai tutkijoista.

Ympäristöseurannassa 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 perusperiaate muuttuu. Esimerkiksi raudan analyysimenetelmä vaihtuu spektrofotometrisestä menetelmästä ICP-OES -tekniikkaan perustuvaan menetelmään. 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 analyytit määritetään joko kokonaispitoisuutena (happokäsittely näyte) tai liukoisena pitoisuutena (suodatettu ja kestävä näyte). Voimassa olevat standardit eivät tunne menettelyä, jossa metallien kokonaispitoisuus määritetään suoraan kestäväidystä näytteestä ilman esikäsittelyä, kuten Suomessa on tehty.

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

COD_{Cr} -määritysmenetelmää tulisi käyttää vain likaantuneiden vesien (esim. kaatopaikkavedet) määrittämiseen. COD_{Cr} -määritysmenetelmää ei suositella käytettäväksi luonnonvesien määrittämiseen (ks. [SFS 5504] ja [ISO 15705]: soveltamisalue).

5 Määritysraja ja mittausepävarmuus

Laboratoriomäärityksen määritysrajan ja mittausepävarmuuden laskenta on akkreditoidun laboratorion menetelmän perusta. Laskentaa on ohjeistettu [Nordtest, 2012] ja ohjeiden pohjalta on laadittu SYKE:ssä laskentaohjelmisto [Näykki et al, 2012]. Laskentaohjelmisto (Mukit –ohjelmisto) on vapaasti hyödynnettävissä laboratorioden laatutyön tukena syke.fi palvelun kautta.

Ohjeen osan 2 luvussa 1 on annettu yleisiä määritysrajaa ja mittausepävarmuutta koskevia suosituksia.

5.1

Määritysraja

Laboratorioilla on erilaisia käytäntöjä määritysrajan arvioinnissa. Määritysraja on mahdollisimman todellinen silloin, kun siinä on huomioitu mm. astioista ja reagensseista aiheutuvat kontaminaatiomahdollisuudet. Määritysraja arvioidaan menetelmän validoinnin yhteydessä. Määritysraja määritetään yleensä käyttämällä nollanäytteen hajontaa tai pienen pitoisuuden omaavien näytteiden rinnakkaistulosten keskihajontaa.

Määritysraja: Kvantitatiivisen määrityksen pitoisuusraja, jolle voidaan ilmoittaa epävarmuusarvio [Eurachem-Suomi, 1996].

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

Usein määritysraja lasketaan keskihajonnan monikertana, mutta myös muita menetelmiä käytetään [ISO/TS 16489, 2006; ISO/TS 13530, 2009]. Yksityiskohtaisia ohjeita määritysrajan arvioimiseksi on annettu myös oppaissa [Eurachem, 1998; IUPAC, 2002].

Ilmoitusraja tai raportointiraja saattaa olla samansuuruinen kuin määritysraja, mutta voi olla myös selvästi määritysrajaa korkeampi. Näitä termejä ei saisi käyttää ilmoitettaessa tuloksia asiakkaalle, koska em. raja-arvojen laskentaan ei ole välttämättä sisällytetty kaikkia samoja elementtejä kuin määritysrajan laskentaan.

Toteamisrajan ja määritysrajan väliin jäävällä alueella voidaan todeta olevan analyttiä, mutta sen kvantifiointi sisältää huomattavan epävarmuuden [Ehder T, toim. 2005]. Luonnonvesissä olevat pienetkin pitoisuudet voivat olla merkityksellisiä ja alhainen määritysraja voi olla tarpeellinen esimerkiksi silloin, kun lasketaan jokivesien mukana kulkevaa kuormitusta. Pienikin ero pitoisuudessa voi aiheuttaa ison eron kuormitusarvoon, 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 mittaus-tuloksen 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 huomioimi-nen on tärkeää esimerkiksi seurattaessa raja-arvojen tai muiden asetettujen spesifikaatiorajojen 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. Taloudellis-teknisistä 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 analyyteille ei ole esitetty yksittäisiä määrittämissrajoja koskevia laatuohjeita direktiivissä [2009/90/EY]. Määrittämissrajojen tulisi olla em. analyyteille enintään 10 % – 50 % kyseiseltä vesistöalueelta mitattua alimmasta pitoisuustasosta, jotta tulosten käyttökelpoisuus toteutuu pidemmällä aikavälillä. Määrittämissraja tulisi olla enintään 10 %:n 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 teknisistä ja taloudellisista syistä. Esitetyt alhaiset määrittämissrajasuositukset asettavat lisävaatimuksia näytteenotolle. Ohjeita näytteenotolle on esitetty standardissa [SFS 5503, 1990] sekä yleisesti oppaassa [SYKE 2008].

Ympäristölaatuohjeilla tarkoitetaan sellaista vesiympäristölle vaarallisen ja haitallisen aineen pitoisuutta esimerkiksi pintavedessä, jota ei saa ihmisen terveyden tai ympäristön suojelemiseksi ylittää. Raskasmetallien ympäristölaatuohjeen mukainen raja-arvo tarkoittaa metallin liukoista pitoisuutta vesinäytteessä. Joillekin metalleille määrittämissraja- ja mittausepävarmuussuositukset ovat tiukemmat kuin ne olisivat vesipuitteidirektiivin ympäristölaatuohjeen perusteella laskettuna. Suomessa luonnonvesien raskasmetallipitoisuudet ovat useimmissa tapauksissa erittäin pieniä,

minkä vuoksi ympäristöhallinnon seurantaohjelmissa on tarve havaita muutoksia pienissäkin pitoisuuksissa.

Luonnonvesien pienistä pitoisuuksista osoituksena ovat laajan Pohjoismaisen järvikartoituksen 1995 aineiston tulokset. Tutkimusta varten oli analysoitu lähes viidensadan suomalaisen järven metallipitoisuudet. Kuormittamattomissa rannikkovesissä metallipitoisuudet ovat yleensä vieläkin pienempiä. Suosituksia laadittaessa on otettu huomioon Itämeren valuma-alueen kuormitustarkkailuun jokiseurantoihin tietoa tuottaville laboratorioille suositellut määritysrajat (Helcom, 2005).

Metallien määrittämenetelmien validoinnin yhteydessä määritysraja arvioidaan usein puhdistetusta vedestä tehtyjen nollanäytteiden tai pienen pitoisuuden omaavien synteettisten liuosten perusteella. Näin saatu tulos edustaa siksi ihannetilannetta. Luonnonvesistä tehtäviin määrittäksiin sisältyy kuitenkin enemmän epävarmuutta ja tämä on huomioitu suosituksissa.

6.3

Haitalliset aineet

Haitallisia ja vaarallisia yhdisteitä määritetään luonnonvesistä erityisesti valtioneuvoston asetusten [2006/1022, 2009/342 ja 2010/868] ja vesienhoitolain edellyttämässä seurannassa. Myös ns. kansallisessa velvoitetarkkailussa (havaintopaikat, joita ei ole nimetty vesienhoitoalueen seurantaan) tehdään paljon erikoisanalytiikkaa. Tarkempia suosituksia vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annettujen säädösten soveltamisesta on esitetty Ympäristöministeriön ja Suomen ympäristökeskuksen ohjeessa [Karvonen et al. 2012]. Velvoitetarkkailun ohjeistamista on kirjattu myös ympäristöhallinnon ohjeeseen [Vuoristo et al, 2010].

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 huomattavia/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, esikäsittely ja säilyttäminen

Merkittävä osa analyttisen määrittelyn 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). Vesinäytteiden kuljettaminen, kestäväointi 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 kestäväoityjenkin näytteiden säilytysajoissa. Joskus joudutaan taloudellis-teknisistä syistä hyväksymään laboratorion menetelmän 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 kestäväoidyt ja kestäväimättömät 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. laboratorion menetelmien 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, määrittymenelmiin sekä määrittysrajoihin ja mittausepävarmuuteen liittyvistä yleisistä suosituksista.

I.1

Tulosten tallennus Hertta -tietokantaan

Tulosten Ilmoitustarkkuus (Pivet, Povet)

Kaikki määrittysrajan ylittävät tulokset annetaan kahdella merkitsevällä numerolla, ellei ole sovittu, että merkitseviä numeroita pitää olla enemmän (esim. happipitoisuus ilmoitetaan yhdellä desimaalilla). 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 analyysiteille 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 testausselesteessä tulee ilmetä näytteenottoon, näytteen ja määrittymiseen liittyvät tiedot. Kuljetusolosuhteisiin, näytteen säilytykseen tai analyysiaikaan mahdollisesti liittyvät poikkeavuudet tulee mainita.

Määrittyskoodistot

Tulokset viedään rekisteriin oikeilla DB-koodeilla.

(DB -kooditaulukot löytyvät ympäristö.fi palvelussa kirjoittamalla sivulla olevaan hakukenttään sanan db-koodi).

Määrittymenetelmät

Yleiset periaatteet

Käytetään akkreditoituja määrittymenetelmiä.

Laboratorion akkreditoinnin ja sen menetelmät voi tarkistaa Mittatekniikan keskuksen www-sivuilta (www.mikes.fi\finas\akkreditoidut_toimielimet\testauslaboratoriot).

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 mittaus tapoja. Menetelmämuutosesitys tulee tehdä yhteistyössä seurantaohjelmien vastuuhenkilöiden kanssa.

Erityistapauksia

Ilman esikäsitteilyä tehtävissä metallimäärittymisissä viitataan standardeihin modifioituina.

Rannikkovesien saliniteettimäärittymisissä tulee HELCOMin (2006) ohjeiden mukaan käyttää salinometriä.

Luonnonvesien orgaanisen aineksen määrittämiseen tulee käyttää TOC -määrittymistä tai COD_{Mn} -määrittymistä.

Määrittymäraja ja mittausepävarmuus

Määrittymäraja

Keskihajonta arvioidaan vähintään 10 erillisen toistomittauksen perusteella nollanäytteestä tai pienen pitoisuuden omaavasta näytteestä, jonka matriisi vastaa menetelmällä analysoitavia näytteitä.

Toteamisrajan arvo saadaan, kun nollanäytteen keskiarvoon lisätään 3 kertaa keskihajonta.

Määrittymäraja on 3 kertaa toteamisraja

Mittausepävarmuus

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

Mittausepävarmuustarkastelu tehdään useammalla kuin yhdellä pitoisuusalueella huomioiden erityisesti pienet pitoisuudet.

Määrittämissuorituksen tuntumassa mittausepävarmuus tulisi ilmoittaa absoluuttisena pitoisuutena ja suuremmissa pitoisuuksissa suhteellisenä pitoisuutena eli prosentteina. Tällöin mittausepävarmuusfunktioista saadaan jatkuva koko pitoisuusalueelle. Ohjeen osassa 2 taulukossa 1, 2, 6 ja 8 suositukset on annettu kahdelle eri mittausalueelle, mutta mittausalueita voi olla useampiakin.

2 Suositukset määrittämissä rajoille ja mittausepävarmuuksille luonnonvesinäytteissä

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

Vesiensuojelullisten tavoitteiden saavuttamisen ja pitkän aikavälin pitoisuustason seuraamiseksi tarvitaan suosituksia määrittämissä rajoista ja mittausepävarmuuksista. Taloudellisesti-tekniisistä syistä joudutaan joissain tilanteissa hyväksymään suosituksia korkeampia määrittämissä rajoja ja mittausepävarmuuksia. Lupa- tai valvontaviranomainen voi määrittämissä rajojen soveltuvuutta arvioidessaan ottaa huomioon havaintopaikkakohtaiset pitoisuustasot esimerkiksi sameissa jokivesissä sekä meri- ja murtovesien suolapitoisuuden aiheuttamat häiriöt esimerkiksi metalli- ja TOC -määrittämissä.

2.1

Yleisesti mitattavat analyytit

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

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

Sekä ammoniumtyyppiä että nitraatti- ja nitriittityyppiä summalle riittää useimmiten määrittämissä rajaksi 5 µg/l. Alhaisen määrittämissä rajojen tarve typpiyhdisteillä vaihtelee kuitenkin alueittain ja siihen voi vaikuttaa myös vuodenaika. Vastaavasti fosforiyhdisteille on ainakin kesällä tarpeen saavuttaa määrittämissä raja 3 µg/l sekä sisävesissä että merialueella. Kesäaikana ravinnepitoisuudet ovat levätuotannon takia pieniä, minkä vuoksi riittävän alhainen määrittämissä raja on merkityksellinen. Mikäli tarvitaan tietoa levätuotantoa rajoittavasta tekijästä (ns. minimitekijästä), saatetaan tarvita aiemmin mainittuja alhaisempia määrittämissä rajoja typpi- ja fosforiyhdisteille. Tämä koskee typpi- ja fosforiyhdisteiden lisäksi orgaanisen hiilen ja silikaatin määrittämissä rajoja merialueelta.

Taulukossa 1 on esitetty suositeltavat määrittämissä rajat ja mittausepävarmuudet yleisesti mitattaville analyyteille kirkkaissa luonnonvesinäytteissä. Toisinaan näytteessä on määrittämissä rajoja häiritsevä tekijä (esim. kiintoainetta tai sameus) ja näytettä joudutaan

laimentamaan ennen analyysiä. Tällöin määrittäysraja nousee laimennuksen myötä ja mikäli mittaustulos on määrittäysrajan tuntumassa, on laimennuksen vaikutus määrittäysrajaan huomioitava tuloksia raportoitaessa.

Taulukko I. Suositukset kirkkaista luonnonvesistä mitattavien analyttien määrittäysrajoille ja mittausepävarmuuksille ($k=2$).

Analyytti	Yksikkö	SUOSITUS					
		Määrittäysraja	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 ₇	mg/l	0,5	0,5-3	± 0,5	>3	± 20 %	
COD _{Mn} , happena (KMnO ₄ :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 määrittäysrajoja 3 µg/l (kokonaisfosfori) ja 2 µg/l (fosfaattifosfori).

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

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

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

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

Metallit

Määrittämissä- ja mittausepävarmuussuosituksien 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 määrittämissärajat (taulukko 4).

Metalleille suositellut määrittämissärajat ovat saavutettavissa kirkkaiden luonnonvesien määrittämissäksessä riittävän herkillä määrittämissätekniikoilla. Pienissä pitoisuuksissa näytteiden mahdollinen esikäsittely (esim. suodatus tai happohajotus) voi lisätä mittausepävarmuutta ja vaikuttaa myös määrittämissärajaa nostavasti. Jos näytteessä on sameutta tai kiintoainetta, joka edellyttää näytteen happokäsittelyä kokonaispitoisuuden määrittämissä varten, on määrittämissärajasuositus 10-kertaa suurempi kuin kirkkailla vesillä.

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

Suosittelut määrittämissärajat ovat saavutettavissa metalleille ilman erityisiä puhdistiloja, 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 määrittämissärajat ovat selvästi pienempiä kuin em. tekniikoilla, mutta suurempia kuin ICP-MS -tekniikalla. Lisäksi eri pitoisuustasoa olevien näytteiden määrittämissämiseen saatetaan tarvita eri laitteet kontaminaatoriskin pienentämissäiseksi.

Erityisesti vanhemmalla ICP-MS -tekniikalla voivat suositellut määrittämissärajat ja mittausepävarmuudet olla hankala saavuttaa merivesissä. Esimerkiksi arseenin määrittämissäksessä meriveden kloridi aiheuttaa häiriötä mittauksissa. Joillakin metalleilla (esim. alumiinilla, bariumilla, raudalla ja strontiumilla) pitoisuudet luonnonvesissä ovat usein niin suuria, että määrittämissärajasuosituksella 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 nikkelle, kadmiumille, lyijylle ja elohopealle annetut määrittämissäraja- ja mittausepävarmuussuosituksien ovat tiukemmat kuin vesipuitteidirektiivissä esitetyn ympäristölaatuunormin perusteella lasketut liukoisen 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 esikäsitteilyä luonnonvesinäytteestä tehtäviä määrittämissuorituksia tai suodatetusta näytteestä tehtäviä määrittämissuorituksia.

Analyytti		Yksikkö	SUOSITUS				
			Määrittämissuoritusraja	Pitoisuusalue	Mittausepävarmuus	Pitoisuusalue	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	¹⁾ 10	¹⁾ 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	¹⁾ 10	¹⁾ 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 määrittämissuoritusrajaan.

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 määrittämissuoritusrajat metalleille Itämeren valuma-alueen kuormitustarkkailun joki-seurannassa (Helcom 2005).

Analyytti		Yksikkö	Määrittämissuoritus
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 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. Määrittästarve 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 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 happohajoituksella.

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 jätevesianalyteille.

Taulukossa 6 on esitetty kunnallisilta jätevesipuhdistamoilta vuonna 2007 mitattuja raskasmetallipitoisuuksia. Metallien ympäristölaatunormit on asetettu liukoisille pitoisuuksille ja jätevesipuhdistamoista mitatut pitoisuudet ovat kokonaispitoisuuksia. Taulukon 6 tulokset eivät ole täysin vertailukelpoisia ympäristölaatunormeihin. Taulukossa 7 on esitetty suositeltavat määritysrajat ja mittausepävarmuudet jätevesien metallianalyteille.

Taulukon 6 tulosten perusteella saattaa lähtevässä jätevedessä ylittyä elohopealle ja kadmiumille asetetut ympäristölaatunormit, jotka ovat elohopealle vuosikeskiarvona 0,05 µg/l ja maksimipitoisuutena 0,07 µg/l. Pintavesille asetetut kadmiumpitoisuuksien vuosikeskiarvot ovat 0,08 - 0,25 µg/l riippuen vastaanottavan vesistön veden kovuusarvosta. Korkeimmat sallitut maksimipitoisuudet ovat kadmiumille veden kovuudesta riippuen 0,45 - 1,5 µg/l.

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

Analytti	Yksikkö	SUOSITUS					
		Määrittämisraja	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 ₇	mg/l	3	3-5	± 1	>5	± 20 %	
COD _{Mn} , happena	mg/l	2	2-5	± 1	>5	± 20 %	
COD _{Cr} , 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 määrittämisraja 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. määrittämisrajaa korkeampia, Kjeldahl -menetelmää voidaan käyttää.

2) Käyttötarkoituksesta riippuen saattaa riittää selvästi korkeampikin määrittämisraja.

3) Puunjalostusteollisuuden jätevesissä määrittämisrajaksi 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 SYKEN 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 analyteille 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 kestäväimään ja määrittämään näytteet menetelmäohjeiden mukaisissa määrärajoissa.

Näytteitä tulee säilyttää kuljettaessa pimeässä. Lämpötilan tulisi kuljetuslaatikon sisällä olla 2 - 8 °C, mikä on hyvin toteutettavissa esim. talviaikana. Näytteenottokuljetusten lämpötilaseurantojen mukaan voidaan kuljetuksen aikana saavuttaa kesälläkin näytteille 10 - 15 °C lämpötila. Vähintään tähän tulisi pyrkiä pitämällä kuljetukseen käytetty aika mahdollisimman lyhyenä.

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

Luonnon- ja jätevesinäytteitä ei pitäisi säilyttää samassa kylmiössä/jääkaapissa tai pakastekaapissa kontaminaatiovaaran vuoksi kuljetusten välivarastoinneissa. Erityisen suuri kontaminaatiovaara on luonnonvesien typpinäytteissä, jos niitä säilytetään samassa tilassa typpipitoisten jätevesinäytteiden kanssa.

4.2

Näytteiden säilyttäminen

Standardin [SFS-EN ISO 5667-3] antamista näytteiden säilytysohjeista voi poiketa vain silloin, kun standardisoidussa laboratoriomenetelmän ohjeessa on siitä poikkeava 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 ei pitäisi säilyttää samassa laboratorion kylmiössä/jääkaapissa tai pakastekaapissa kontaminaatiovaaran vuoksi. 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 laboratoriossa 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 laboratoriossa 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 kestäväntimättömästä näytteestä, koska happo liuottaa humusaineisiin ja savihiukkasiin sitoutunutta (tai kompleksoitunutta) fosfaattia. Kestäväntimättömästä 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 varmis-

taa veteen liuenneen 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

Metallianalyttien esikäsittelyt

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

Mikäli näytteestä määritetään metallien 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 ¹⁾	Ilmattomasti suljettu ja täyteen täytetty pullo.
Asiditeetti	1 vrk ¹⁾	Ilmattomasti suljettu ja täyteen täytetty pullo
AOX	HNO ₃ -kestävöinti (5 vrk) tai pakastus (1 kk)	
BOD ₇	1 vrk tai pakastus (1 kk) ²⁾	Ilmattomasti suljettu ja täyteen täytetty pullo
COD _{Mn} (permang.ind.)	2 vrk tai H ₂ SO ₄ -kestävöinti (7 vrk) tai pakastus (1 kk)	
COD _{Cr}	1 vrk (kestävöimätön), H ₂ SO ₄ -kestävöinti tai pakastus (1 kk)	
Elohopea	HCl kestävöinti (2 vrk) HCl+KBr+KBrO ₃ (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 ₂ SO ₄ -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 ₂ SO ₄) 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) ³⁾	Myös uuttoliuoksia voidaan säilyttää pakasteessa (1 kk)
Kovuus	7 vrk	
Mangaani, fotom.	H ₂ SO ₄ -kestävöinti, 6 kk	
Rauta, fotom.	H ₂ SO ₄ -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 ₂ SO ₄ -kestävöintiä (pH 2, max 8 vrk) ei juurikaan käytetä	SFS-EN ISO 11905-1:n mukaan säilyy autoklavoituna useita viikkoja. Ks. ⁴⁾
Typpi, ammonium-	1 vrk. H ₂ SO ₄ -kestävöinti (pH 1-2, 21 vrk): ei yleisesti käytössä.	Standardimenetelmä: 1-3 vrk, luonnonvesille ei yli 1 vrk. Viitteet ⁴⁾ ja ⁵⁾
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. ⁵⁾
Väri	5 vrk pimeässä	Hapettomien näytteiden ilmastuminen estettävä
Metallit	HNO ₃ -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>
- 2000/86. Ympäristönsuojelulaki.
<http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2004/20041299>
- 2004/1299. Laki vesienhoidon järjestämisestä.
<http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2006/20061022>
- 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/2010/20100868>
- 2008/105/EY. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2008/105/EY, annettu 16 päivänä joulukuuta 2008, ympäristölaatuunormeista 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>
- 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
- CIS Guidance Documents (WFD Common Implementation Strategy): N° 19 - Surface water chemical monitoring, N° 25 - Chemical Monitoring of Sediment and Biota.
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>
- Eklholm 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)
- Eklholm 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
- 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
- Eurachem, 1998. Guide 'Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics (1998)',
<http://eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/valid.pdf>
- Eurachem-Suomi, 1996. Analyttisen ja kliinisen kemian laadunvarmistustassanasto.
- Eurachem/Citac, 2012. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Guide CG 4, Third Edition.
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
- 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/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>
- SFS-EN ISO 5667-3 2013. Water quality. Sampling. Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples.
- 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/
- Helcom, 2006. Manual for Marine Monitoring in the COMBINE Program of HELCOM.
http://www.helcom.fi/groups/monas/CombineManual/en_GB/main/
- 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
- 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.
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
- Rintala J, Suokko T, 2008. Pohjavesinäytteenotto – Nykytila ja kehitystarpeet. Suomen ympäristö 48/2008. ISBN 978-952-11-3285-8. Edita Prima Oy, Helsinki 2008.
- SFS-OPAS 99, 2010. Kansainvälinen metrologian sanasto (VIM). Perus- ja yleiskäsitteet sekä niihin liittyvät termit
- SFS 3025 (kumottu), 1986. Veden fosfaatin määrittäminen.
- SFS 3026 (kumottu), 1986. Veden kokonaisfosforin määrittäminen. Hajotus peroksidisulfaattilla.
- SFS 3029, 1976. Veden nitriittityypin määrittäminen.
- SFS 3032, 1976. Veden ammoniumtyypin 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 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 nitraattityypin sekä niiden summan määrittäminen spektrofotometrisesti CFA- ja FIA -tekniikalla.
- SFS-EN ISO 13530 1999. Water Quality. Guide to Analytical Quality Control for Water Analysis. (ISO/TS 13530:2009).
- SFS-EN ISO 15681-1. Water quality. Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA). Part 1: Method by flow injection analysis (FIA) (ISO 15681-1:2003)
- SFS-EN ISO 15681-2. Water quality. Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA). Part 2: Method by continuous flow analysis (CFA) (ISO 15681-2:2003)
- SFS-EN ISO 17852. Water quality. Determination of mercury. Method using atomic fluorescence spectrometry
- SFS- EN ISO/IEC 17025, 2005. Testaus- ja kalibrointilaboratorioiden pätevyys. Yleiset vaatimukset
- Skjelkvåle BL, Andersen T, Fjeld E, Mannio J, Wilander A, Johansson K, Jensen JP ja Moiseenko T. 2001. Heavy Metal Surveys in Nordic Lakes (Nordic Lake Survey 1995); Concentrations, Geographic Patterns and Relation to Critical Limits. *Ambio* 30(1):2-10.
- Vesi- ja viemäriolosuhteiden seuranta 2008. Haitallisten aineiden esiintyminen suomalaisissa yhdyskuntajätevesissä. E-PRTR-selvityksen tulokset. VVY:n monistesarja nro 24, 83 sivua.
- SYKE, 2008. Kettunen I., Mäkelä A, ja Heinonen P., YO Vesistötila näytteenottajille. Suomen ympäristökeskus (SYKE). URN:ISBN:978-952-11-3238-4, ISBN 978-952-11-3238-4 (PDF). helda.helsinki.fi/syke. Julkaisu on saatavana myös painettuna ISBN 978-951-37-5448-8 (nid).
- Vuoristo H, Gustafsson J, Helminen H, Jokela S, Londesborough S, Mannio J, Mehtonen J, Mononen P, Nakari T, Ojanen P, Ruoppa M, Silvo K, Sainio P. 2010. Haitallisten aineiden tarkkailu – päästöt ja vaikutukset vesiin. Ympäristöhallinnon ohjeita 3/2010, 158s.
- Ympäristöministeriö, 2011. Ympäristön tilan seurannan strategia. ympäristöministeriön raportteja 23/2011, 75s.
http://www.ym.fi/fi-FI/Ajankohtaista/Julkaisut/Raportteja_RA

Liite I. Käsitteet

DB –koodi:

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

Analyysi (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 vedenlaatuysikkö.

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 määrittämissä raja. Ilmoitusraja voi olla tätä suurempikin, jolloin se perustuu laboratorion ja asiakkaan väliseen sopimukseen analysoidun pitoisuuden alarajasta. HUOM! Vietäessä tuloksia rekisteriin, käytetään mittauksen alarajana aina määrittämissä rajaa.

Kenttämenetelmä:

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

Keskiahjonta:

Saman mittausuureen n peräkkäisen mittauksen kokeellinen keskihajonta 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 hakusanalla ”pivet” avautuvasta linkistä: Pintavesien tilan tietojärjestelmä – vedenlaatu).

Lipputieto L:

Laboratorion määrittämissä rajan alittava tulos viedään rekisteriin määrittämissä 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 määrittämissä raja on ollut 2.

Menetelmä mittausmenetelmä:

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

Mittausepävarmuus:

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

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

Huom. 2. Mittausepävarmuus muodostuu yleensä useista osista. Jotkut näistä osista voidaan arvioida mittausarjan tulosten jakaumasta ja niitä voidaan kuvata kokeellisen keskihajonnan avulla. Toisia osia, joita voidaan kuvata samoin keskihajonnan 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-tyypin mukaisesti arvioitu mittaasepävarmuus, jota voidaan kuvata keskihajonnan avulla. Muita sellaisia komponentteja, joita voidaan arvioida määrittämällä B-tyypin mukaisesti arvioitu mittaasepävarmuus, voidaan myös kuvata keskihajonnan avulla, ja ne arvioidaan kokemukseen tai muuhun informaatioon perustuvan todennäköisyystiheyksifunktion 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 mielekkäästi 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, mittausten menetelmä ja kalibroitu mittaustulosten järjestelmä, joka toimii tietyin, myös mittausolosuhteiltaan hyvin määritellyn mittausten menetelyn mukaisesti.

Määrittämissääntö:

Kvantitatiivisen määrittelyksen pitoisuusraja, jolle voidaan ilmoittaa epävarmuusarvio [Eurachem-Suomi, 1996]. Yleensä kolme kertaa toteamisraja.

Näyttematriisi:

Kemiallisessa analyysissä näyttematriisilla tarkoitetaan kaikkia näytteen sisältämiä komponentteja lukuun ottamatta analysoitavaa alkuaainetta 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, pohjajääläimäntietoja sisä- ja rannikkovesistä, kvantitatiivisia kasviplanktonitulosia sekä tutkittujen levänäytteiden tiedot.

Povet:

Hertta-järjestelmässä oleva pohjavesitietokanta, joka kattaa ympäristöhallinnon luokittelimilta 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]. Yleensä nollanäytteen keskiarvo lisättynä kolme kertaa nollanäytteen keskihajonnalla.

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 lupakäsittelyn 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 laboratoriolla 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 laboratoriosta aiheutuvat ja analyysituloksissa havaittavat systemaattisten komponenttien 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].
- **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 osoittautua 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 perustuva laskentaohjelma mittausepävarmuuden arviointiin [Näykki et al. 2012] ja se on ladattavissa maksutta ENVICAL SYKEN internetsivulta (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 säädetyistä 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 rinnakaistulosten 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. hyvällä mittaosalueella, mittausepävarmuus voi jäädä helposti epärealistisen pieneksi mitattavan pitoisuuden lähestyessä määritysrajaa.

Analyysin 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. 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].

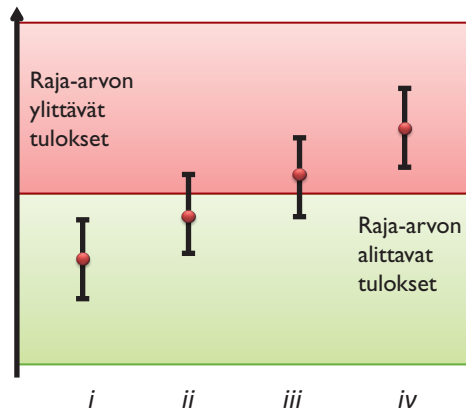
Näytteenoton mittausepävarmuus

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 näytteenottoaikan 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

Eurachem ja Citac ovat kemian mittausten laatuasioihin ja jäljitettävyyteen keskittyviä yhteistyöorganisaatioita. Ne ovat laatineet ohjeistuksen siitä, miten mittaustuloksia ja niihin liittyviä epävarmuustietoja tulisi tulkita esimerkiksi raja-arvojen läheisyydessä.

Kun tuloksia käytetään päätöksentekoon, esimerkiksi arvioitaessa tuotteiden laatuvaatimusten tai säännösten täyttymistä sekä ohje- tai raja-arvojen ylittymistä, täytyy testaustulosten mittausepävarmuus ottaa huomioon. Määräysten mukaisuuden arviointi kuvan 1 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].

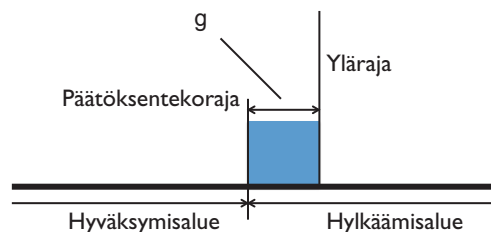


Kuva 1. Testitulokset mittausepävarmuuksineen suhteessa raja-arvoon [Eurachem/Citac, 2007_2].

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 2), 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 yhtymäkohtaa kutsutaan päätöksentekorajaksi, katso kuva 2. (decision limit).

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



Kuva 2. 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 $U = 0,20 \text{ mg/kg}$, $k = 2$ (95 %).

Standardiepävarmuus $u = 0,10 \text{ mg/kg}$ (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 $1,65u = 0,165 \text{ mg/kg}$

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

Päätöksentekoraja on $2 - 0,165 = 1,84 \text{ mg/kg}$. 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.

KUVAILEHTI

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus			Julkaisu-aika Syyskuu 2013
Tekijä(t)	Teemu Näykki, Helena Kyröläinen, Allan Witick, Irma Mäkinen, Riitta Pehkonen, Tero Väisänen, Pirjo Sainio ja Marja Luotola			
Julkaisun nimi	Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: vesistä tehtävien analyttien määritysrajat, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat			
Julkaisusarjan nimi ja numero	Ympäristöhallinnon ohjeita 4/2013			
Julkaisun teema	Ympäristönsuojelu			
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on saatavana vain internetistä: www.syke.fi/julkaisut helda.helsinki.fi/syke			
Tiivistelmä	<p>Suomen ympäristökeskus (SYKE) julkaisee laatusuositukset vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle edistääkseen ympäristömittausten laatutason ja jäljitettävyyden parantamista. 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>Suosituksen laadintaa varten järjestettiin kysely rekisteriin tietoa tuottaville laboratorioille. Kyselyssä kartoitettiin nykyisiä käytäntöjä määritysrajan, mittausepävarmuuden ja näytteiden säilyttämisen osalta ja pyydettiin kommentteja suosituksen luonnoksesta. Muun muassa jätevesistä tehtäville analyteille ja orgaanisten haitta-aineiden analyteille toivottiin laatusuosituksia. Jätevesien ominaisuudet ja ainepitoisuudet vaihtelevat suuresti kuormituslähteestä johtuen. 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>Suositukset julkaistaan vain verkkoversiona ja ne tullaan päivittämään tarvittaessa, koska vesistöjen seurantarpeet ja -vaatimukset muuttuvat. Lisäksi analytiikka kehittyy koko ajan ja menetelmästandardien päivitys on jatkuvaa.</p>			
Asiasanat				
Rahoittaja/toimeksiantaja				
	ISBN	ISBN 978-952-11-4225-3 (PDF)	ISSN	ISSN 1796-1653 (verkkokoj.)
	Sivuja 54	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 September 2013
Författare	Teemu Näykki, Helena Kyröläinen, Allan Witick, Irma Mäkinen, Riitta Pehkonen, Tero Väisänen, Pirjo Sainio och Marja Luotola			
Publikationens titel	Laatusuosituksset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: vesistä tehtävien analyttien määrittämisrajat, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat (Kvalitetsrekommendationer för data som matas in i miljöförvaltningens vattenkvalitetsregister: Bestämningsgränserna, mätningssäkerheten samt förvaringstiderna och -metoderna för analyter i vattenprov)			
Publikationsserie och nummer	Miljöförvaltningens anvisningar 4/2013			
Publikationens tema	Miljövård			
Publikationens delar/andra publikationer inom samma projekt	Publikationen finns tillgänglig på internet: www.syke.fi/publikationer helda.helsinki.fi/syke			
Sammandrag	<p>Finlands miljöcentral (SYKE) publicerar kvalitetsrekommendationer för data som matas in i vattenkvalitetsregistren för att främja förbättringen av kvalitetsnivån och spårbarheten i miljömätningarna. I registeruppgifterna har observerats kvalitetsproblem bland annat i samband med EU-rapporteringar. Syftet med kvalitetsrekommendationerna är att främja jämförbarheten mellan data som matats in av olika aktörer.</p> <p>Bakgrunden till rekommendationerna är de förfaringssätt som bestämmelserna kräver och de standardmetoder som är i bruk. I guiden finns rekommendationer för metodackrediteringen, bestämningsgränserna och mätningssäkerheten för analyterna i vattenproven, samt för lagringstiderna och -metoderna. Dessutom beaktar man både behoven som rapporteringen av uppföljningsdata har och den finska miljöns särdrag, till exempel de naturligt låga bakgrundshalterna.</p> <p>För att kunna utarbeta rekommendationerna ordnades en enkät bland de laboratorier som producerar data för registret. I enkäten kartlades nuvarande praxis för bestämningsgränserna, mätningssäkerheten och lagringen av proven. Dessutom begärdes kommentarer över utkastet till rekommendationer. Bland annat önskades kvalitetsrekommendationer för analyter ur avloppsvatten och för analyter av organiska skadliga ämnen. Avloppsvattens egenskaper och halterna av olika ämnen varierar mycket beroende på belastningskälla. I guiden ges några rekommendationer om avloppsvattnen, men de är inte lika täckande som de som finns för naturliga vattendrag. Kvalitetskraven för organiska skadliga ämnen behandlas i denna guide på ett allmänt plan.</p> <p>Rekommendationerna publiceras endast på internet och de kommer att uppdateras vid behov eftersom behoven av och kraven på att följa upp vattendragen ändras. Dessutom utvecklas analytiken hela tiden och uppdateringen av metodstandarderna är fortgående.</p>			
Nyckelord	vatten, vattenkvalitet, prov, provtagning, förvaring, bestämning, mätning, osäkerhet, mätningssäkerhet, register, kvalitetskontroll, kvalitetssäkring, rekommendationer			
Finansiär/uppdragsgivare				
	ISBN	ISBN 978-952-11-4225-3 (PDF)	ISSN	ISSN 1796-1653 (online)
	Sidantal 54	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> September 2013
<i>Author(s)</i>	Teemu Näykki, Helena Kyröläinen, Allan Witick, Irma Mäkinen, Riitta Pehkonen, Tero Väisänen, Pirjo Sainio and Marja Luotola			
<i>Title of publication</i>	Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: vesistä tehtävien analyttien määrittämissuositukset, 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>	Environmental Administration Guidelines 4/2013			
<i>Theme of publication</i>	Environmental protection			
<i>Parts of publication/ other project publications</i>	The publication is available in the internet: www.syke.fi/publications helda.helsinki.fi/syke			
<i>Abstract</i>	<p>The Finnish Environment Institute (SYKE) publishes quality recommendations for data entered into water quality registers, in order to promote the enhancement of 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>A survey was conducted for laboratories producing data for the register, in order to assist in the preparation of recommendations. Current practices regarding quantification limits, uncertainty of measurement and storage of samples were charted in the survey, and comments were requested on the draft recommendation. Among other purposes, quality recommendations were requested for analytes determined from waste waters and analytes of organic contaminants. Depending on the source of the load in question, there is wide variation between the characteristics and concentrations of substances in waste waters. 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 only 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 978-952-11-4225-3 (PDF)	ISSN	ISSN 1796-1653 (online)
	<i>No. of pages</i> 54	<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 analyttien
määrittämisrajoille, mittausepävarmuuksille, menetelmien akkreditoinnille sekä näyttei-
den säilytysajoille ja -tavoille. Lisäksi suosituksissa on huomioitu sekä seurantatiedon
raportoinnin tarpeita että Suomen ympäristön erityispiirteitä.

