



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Jussi Laustela

Näytteenoton ja kuljetuksen vaikutus verkostovesinäytteisiin

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Energia- ja ympäristötekniikka

Insinöörityö

3.1.2020

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Jussi Laustela Näytteenoton ja kuljetuksen vaikutus verkostovesinäytteisiin 29 sivua + 5 liitettä 3.1.2020
Tutkinto	insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Energia- ja ympäristötekniikka
Ammatillinen pääaine	Ympäristötekniikka
Ohjaajat	Laboratoriopäällikkö Tuula Laakso Lehtori Mia Ruismäki
<p>Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymän (HSY) vedenpuhdistusosaston tehtävänä on tuottaa asiakkailleen laadukasta vettä. Vedentuotantoon liittyy myös sosiaali- ja terveysalan lupa- ja valvontavirasto Valviran säätämän talousvesiasetuksen mukainen laitoksen tuottaman veden määrästä riippuvainen näytteenottomäärä. Viranomaisnäytteitä ottaa ulkopuolinen kilpailutettu laboratorio ja omavalvontanäytteitä ottaa vesilaitoksen henkilökunta.</p> <p>Opinnäytetyö toteutettiin HSY:n Pitkälän vedenpuhdistuslaitoksen käyttölaboratoriolle, jonka henkilökunta huolehtii omavalvontanäytteiden ottamisesta ja analysoinnista. Opinnäytetyössä selvitettiin verkostoveden näytteenoton toistettavuutta ja epävarmuutta. Työssä tutkittiin myös vesinäytteissä kentältä laboratorioon kestävän kuljetuksen aikana tapahtuvia kemiallisia muutoksia.</p> <p>Rinnakkaisnäytteiden tulokset eivät eroa toisistaan juuri ollenkaan. Eniten muutoksia näytteissä oli sameusarvoissa ja kokonaismikrobien määrässä, joskin muutokset olivat erittäin pieniä johtuen veden hyvästä laadusta.</p> <p>Näytteiden kuljetusolosuhteet vaikuttivat tuloksiin siten, että ilman kylmälaukkuja kuljetettujen näytteiden pH-arvo ja klooripitoisuus muuttuivat enemmän kuin toimintamallin mukaisesti kylmälaukussa kuljetettujen näytteiden. Ilman kylmälaukkuja kuljetettujen näytepullojen ulkoiset muuttujat edistivät kloorin haihtumista, sillä auringonvalo pääsi paistamaan suoraan auton ohjaamossa säilytettyihin näytteisiin.</p>	
Avainsanat	Mittausepävarmuus, rinnakkaisnäyte, vesihuolto, HSY, näytteenotto

Author Title Number of Pages Date	Jussi Laustela Impact of Sampling And Transport on Water Network Samples 29 pages + 5 appendices 3 January 2020
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Energy- and Environmental Engineering
Professional Major	Environmental Engineering
Instructors	Tuula Laakso, Laboratory Manager Mia Ruismäki, Senior Lecturer
<p>Helsinki Region Environmental Services Authority HSY is a federation of municipalities, whose mission is to provide good quality of water. Water production is also linked to the annual number of samples set by Valvira, the National Supervisory Authority for Welfare and Health, which depends on the amount of water produced by the waterworks. Official samples are taken by an external tendered laboratory whereas self-control samples are taken by the waterworks staff.</p> <p>This thesis was carried out for the laboratory of HSY Pitkääkoski waterworks, whose staff is responsible for taking and analyzing self-control samples. The repeatability and uncertainty of samples taken from water supply system were studied. Also the changes in water samples during transport from field to laboratory were examined.</p> <p>On the basis of the results, parameters of the replicates do not differ significantly. Most differences in the samples were in turbidity values and total microbial numbers, although the differences were very small due to the good water quality.</p> <p>Due to transport conditions, the pH value and chlorine content in the samples transported without a cold bag changed more than those carried inside a cold bag. The external parameters of the sample bottles transported without the cold bag were optimal for the evaporation of chlorine as the sunlight was able to shine directly on the samples stored in the car cabin.</p>	
Keywords	Measurement uncertainty, replicate sample, water supply, HSY, sampling

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Helsingin seudun ympäristöpalvelut	2
2.1	Vesihuolto	2
2.2	Jätehuolto	3
2.3	Seutu- ja ympäristötieto	4
3	Veden tuotanto	4
3.1	Päijännetunneli ja Silvolan tekojärvi	4
3.2	Vesilaitokset ja niissä käytetyt vedenpuhdistusprosessit	5
3.3	Vesijohtoverkosto	5
3.4	Vesitornit ja paineenkorotusasemat	6
4	Talousveden laatua koskevat säännökset	6
4.1	Lainsäädäntö	6
4.2	Laatuvaatimukset ja -tavoitteet	7
4.3	Vesinäytteiden otto	9
4.4	Näytteistä tehtävät analyysit	10
4.4.1	Kokonaiskloori	10
4.4.2	pH	10
4.4.3	Rautapitoisuus	11
4.4.4	Sameus	11
4.4.5	Sähkönjohtavuus	12
4.4.6	TOC-analyysi	12
4.4.7	UV-absorptio	12
4.4.8	Heterotrofinen pesäkeluku	13
4.4.9	Kokonaismikrobit	13
4.4.10	Koliformiset bakteerit	13
4.4.11	Aistinvaraiset analyysit	14
5	Rinnakkaisnäytteenotto ja mittausepävarmuus	15
5.1	Mittausepävarmuus	15

5.2	Näytteenoton epävarmuus	18
5.3	Mittausten jäljitettävyys	18
5.4	Ohjelmistot epävarmuuden laskemiseksi	19
6	Kuljetuksen vaikutus näytteisiin	20
6.1	Kuljetuksen olosuhteet	20
6.2	Näytteen analysointi kentällä	20
6.3	Kenttäanalysoinnin tulokset verrattuna laboratoriosta saatuihin tuloksiin	20
6.4	Eri kuljetustapojen vertailu t-testin avulla	21
7	Yhteenveto	24
	Lähteet	26
	Liitteet	
	Liite 1. Lähtevän veden keskimääräinen laatu HSY:n pintavesilaitoksilta	
	Liite 2. Rinnakkaisnäytteenottopalopostien sijainti	
	Liite 3. Rinnakkaisnäytteiden tulokset	
	Liite 4. Kenttämittausten tulokset verrattuna laboratoriomittauksien tuloksiin	
	Liite 5. MUKit-raportit	

Lyhenteet

FINAS	Finnish Accreditation Service, Suomen kansallinen akkreditointielin
FNU	Formazine Nephelometric Unit, sameuden yksikkö
HSY	Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä
ISO	International Organization for Standardization, kansainvälinen standardisoimisliitto
LIMS	Laboratory Information Management System, laboratorion tiedonhallintajärjestelmä
MPN	Most Probable Number, todennäköisin lukumäärä koliformisia bakteereita määritettäessä
MUkit	Measurement Uncertainty Kit -mittausepävarmuusohjelma
PMY	Pesäkkeen muodostava yksikkö mikrobiologisissa määrityksissä
SFS	Suomen Standardisoimisliitto
TOC	Total Organic Carbon, orgaaninen kokonaishiili
TSV	Tuusulan Seudun Vesi

1 Johdanto

Tämä insinöörityö on tehty Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymän Pitkäkosken vesilaitoksen FINAS-akkreditoidulle käyttölaboratoriolle. Laboratoriossa tehdään fysikaalis-kemiallisia, mikrobiologisia sekä aistinvaraisia analyysyjä raaka-, prosessi- ja verkostovesinäytteistä. Käyttölaboratorion henkilökunta ottaa Sosiaali- ja terveysministeriön antaman talousvesiasetuksen mukaisia omavalvontaan liittyviä näytteitä laitoksilta lähtevästä vedestä, verkostovedestä ja vesisäiliöissä olevasta vedestä, loppukäyttäjien veden laadusta tulleista valituksista sekä verkko- ja investointiosastojen tilaamia uusien vesijohtojen käyttöönottonäytteitä. Vuosittain laboratoriossa käsitellään noin 9 000 näytettä. Käyttölaboratoriossa analysoidaan näytteet ja tiedot tallennetaan laboratorion tiedonhallintajärjestelmä LIMS:iin.

Tässä insinöörityössä tarkastellaan verkostovesinäytteenoton epävarmuustekijöitä analysoimalla rinnakkaisnäytteitä ja kuljetuksen vaikutusta näytteisiin. Verkostonäytteet otetaan HSY:n toiminta-alueen paloposteista, joissa vettä juoksetaan jatkuvasti sen laadun ja edustavan näytteen takaamiseksi. Näytepaloposteja on 41 Helsingissä, 31 Espoossa ja Kauniaisissa ja 28 Vantaalla, ja ne on pääasiassa sijoitettu alueille, joissa veden juoksetus on tarpeen putkiston kunnan tai muuten vähäisen veden kulutuksen takia, jotta varmistetaan veden hyvä laatu. Kutakin rinnakkain tutkittavaa näytettä otetaan kaksi viiden näytepullon sisältävää sarjaa, ensimmäiset nimetään numerolla yksi ja toiset numerolla kaksi. Kuljetusolosuhteet sekä analysointitoimenpiteet ovat molemmille näytesarjoille samanlaiset.

Rinnakkaisnäytteistä tutkitaan kemiallisina analyysinein ulkonäkö, kokonaisklooripitoisuus, pH, sameus, sähkönjohtavuus, rauta- ja TOC-pitoisuus sekä UV-absorptio. Mikrobiologisina analyysinein tutkitaan heterotrofinen pesäkeluku, kokonaismikrobit, koliformiset bakteerit ja *Escherichia coli*.

Insinöörityössä selvitän myös, miten erilaiset kuljetusolosuhteet vaikuttavat näytteisiin. Normaalin toimintamallin mukaisesti näytteet kuljetetaan pakettiauton tavaratilassa kylmälaukuissa, joissa on kylmävaraajat. Kuljetuksen vaikutuksen tutkimiseksi toista rinnakkaisnäytesarjaa kuljetetaan ohjaamossa, missä valo ja lämpötila poikkeavat huomattavasti tavaratilan vastaavista arvoista. Kuljetusolosuhteiden vaikutuksen arvioimiseksi näytteistä mitataan kentällä pH, kokonaiskloori sekä lämpötila. Laboratorioon

saavuttaessa samat analyysit tehdään uudelleen. Kenttämittauksia varten käytössä on kannettavat pH- ja kloorimittarit.

2 Helsingin seudun ympäristöpalvelut

Helsingin seudun ympäristöpalvelut HSY on Helsingin, Espoon, Vantaan ja Kauniaisten perustama kuntayhtymä, joka tuottaa alueella vesi- ja jätehuoltoa sekä seutu- ja ympäristötietoa yli miljoonalle pääkaupunkiseutulaiselle ja alueen yrityksille. HSY aloitti toimintansa vuoden 2010 alussa, kun alueelliset vesilaitokset ja Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta YTV yhdistyivät. YTV:n tehtävänä oli tuottaa alueen joukkoliikennettä, jätehuoltoa sekä ilmansuojelun ja kehityssuunnittelun palveluita [1]. HSY jaetaan kolmeen toimialaan: vesihuoltoon, jätehuoltoon sekä seutu- ja ympäristötietoon. Suomen suurimpana ympäristöalan toimijana HSY:n palveluksessa työskentelee hieman alle 800 henkilöä, joista noin puolet on vesihuollon toimialalla. [2.]

2.1 Vesihuolto

HSY:n vesihuollon toimialalla työskentelee noin 420 työntekijää. Vesihuolto jaetaan talousveden tuottamisen ja jätevesien puhdistamisen osastoihin sekä verkko- ja investoinnit-osastoihin, joissa huolehditaan vesijohtoverkoston ylläpito- ja saneeraustehtävistä sekä liitos- ja tilaustöiden suorittamisesta asiakkaiden kanssa. [3.] Juomavettä tuotetaan Pitkähäskosken sekä Vanhankaupungin pintavesilaitoksilla, joihin raakavesi johdetaan 120 kilometriä pitkän kalliotunnelin kautta Päijänteestä sekä Tuusulassa sijaitsevalla Kuninkaanlähden pohjavesilaitoksella, joista puhdistettu vesi syötetään vesijohtoverkostoon loppukäyttäjille. Vuonna 2018 Pitkähäskoskella vedentuotanto on ollut noin 5 690 m³ per tunti, Vanhassakaupungissa noin 5 130 m³ per tunti ja Kuninkaanlähdeellä noin 60 m³ per tunti [4].

Jätevedet puhdistetaan Helsingin Viikinmäen ja Espoon Suomenojan jätevedenpuhdistamoilla. Pohjoismaiden suurimpana puhdistamona Viikinmäellä käsitellään Helsingin, Keski- ja Itä-Vantaan, Keravan, Tuusulan, Järvenpään ja Sipoon alueen noin 800 000 asukkaan ja teollisuuden tuottamat jätevedet. Valmistuttuaan 1990-luvun puolivälissä Viikinmäki korvasi ympäri Helsinkiä sijoitetut pienpuhdistamot. [5.] Suomenojan puhdistamolle johdetaan Espoon, Kauniaisten, Länsi-Vantaan ja Kirkkonummen noin 310 000

asukkaan ja teollisuuden jätevedet [6]. Suomenojan puhdistamo korvataan vuonna 2022 valmistuvalla Espoon Blominmäen kallioon louhittavalla jätevedenpuhdistamolla, sillä Suomenojan puhdistamon kapasiteetti ei tulevaisuudessa tule riittämään alueen jatkuvasti kasvavalle asukasmäärälle. Blominmäen puhdistamon kapasiteetti on mitoitettu riittämään ainakin seuraavaksi sadaksi vuodeksi eteenpäin. [7.] Puhdistamoilta talteen kerätty liete mädätetään biokaasuksi, joka otetaan talteen. Jäljelle jäävä loppuliete kuivataan ja jalostetaan edelleen viherrakentamiseen käytettäväksi mullaksi. Läpi virtaava vesi johdetaan molemmilta laitoksilta noin kahdeksan kilometrin pituisia meritunnelaita pitkin merelle, Viikinmäestä Katajaluodon edustalle ja Suomenojalta Gåsgrundetsaaren edustalle. [5; 6.]

2.2 Jätehuolto

HSY järjestää pääkaupunkiseudun ja Kirkkonummen alueella jätelain mukaista jätehuoltoa. Jätelain mukaan kaikkien asuinkiinteistöjen ja vapaa-ajan asuntojen on liityttävä kunnalliseen jätehuoltoon [8]. HSY:n alueella kerätään seka- ja biojätettä, lasia, kartonki-, ja muovipakkauksia, pienmetallia sekä sako- ja umpikaivolietettä. HSY:n kilpailuttamat jätehuoltoyritykset hoitavat kiinteistöjen jätekuljetuksia, joiden lisäksi alueella toimii Ämmässuon jätteenkäsittelykeskus, viisi Sortti-asemaa ja huoltoasemien sekä kauppakeskusten yhteydessä olevia vaarallisten jätteiden keräyskontteja. [9.] Espoon Ämmässuon entisellä kaatopaikka-alueella toimii nykyään HSY:n jätteenkäsittelykeskuksen ja biojätteen kompostointilaitoksen lisäksi Ekomo – Ämmässuon ekoteollisuuskeskus. Ekomo toimii kiertotalouden edelläkävijänä ja siellä toimivat yritykset ovat teollisessa symbioosissa keskenään hyödyntämällä alueelle tuotavia kierrätysmateriaaleja ja työstämällä niistä uusia tuotteita.

HSY:n biojätteen kompostointilaitoksessa mädätetään pääkaupunkiseudulla erilliskerätty biojäte sekä noin puolet Suomenojan jätevedenpuhdistamolla syntyneestä jätevesilietteestä [10, s. 20]. Mädättämällä saadun biokaasun ansiosta HSY pystyy tuottamaan alueen toiminnot lähes täysin energiaomavaraisesti ja myymään osan kaasusta ulkopuolisille toimijoille [11, s. 22]. Ekoteollisuuskeskuksen alueella käsitellään myös muun muassa pilaantunutta maata sekä puutarha- ja purkujätettä, joista asbesti loppusijoitetaan erilleen. Alueelle toimitetaan myös Vantaan Energian jätteenpolttolaitoksesta syntynyt tuhka ja kuona, joka stabiloidaan ennen loppusijoitusta. Stabiloinnissa tuhkaan sekoitetaan sementtiä ja vettä, joilla tuhka saadaan tiivistettyä kovaksi massaksi

ja näin sidottua haitalliset aineet. [10, s. 36–37.] HSY:n jätehuollon palveluksessa työskentelee hieman alle 300 henkilöä [12].

2.3 Seutu- ja ympäristötieto

HSY:n seutu- ja ympäristötiedon toimialan tehtävänä on tuottaa ja ylläpitää ajantasaisia seudullisia perusrekisteri- ja paikkatietoaineistoja sekä antaa tietoa alueen ilmanlaadusta ja sen ylläpitämisestä hyvällä tasolla. Seututieto tuottaa muun muassa asiantuntijakäyttöön suunniteltuja rekisteri-, kartta- ja suunnitteluaineistoja, joita hyödyntävät esimerkiksi liikennesuunnittelijat ja kaavoittajat. [13.] Ympäristötiedon kaupunkilaisille näkyvin osa on ilmanlaadun mittaukseen käytetyt ilmanlaatuasemat, joita on seitsemän kiinteää ja neljä liikuteltavaa eri puolilla pääkaupunkiseutua. Ilmanlaatu julkaistaan tunneittain HSY:n verkkosivuilla. [14.] Seutu- ja ympäristötiedon toimialalla työskentelee noin 40 henkilöä [15].

3 Veden tuotanto

3.1 Päijännetunneli ja Silvolan tekojärvi

HSY ottaa tarvitsemansa raakaveden Päijänteen Asikkalanselältä, josta alkaa vuonna 1982 valmistunut maailman toiseksi pisin kalliotunneli. 120 kilometriä pitkään Päijännetunneliin otetaan vettä 25 metrin syvyydestä ja 350 metrin päästä Päijänteen rannasta, keskimäärin 3,3 m³ sekunnissa, vapaan pudotuskorkeuden ollessa lähemmäs 10 m³ sekunnissa. Vedenottamossa on kolminkertainen suodatus, joista kahden ensimmäisen väljän silmäkoot ovat 30 millimetriä ja 15 millimetriä. Kolmantena suodattimena on silmäkooltaan 0,57 millimetriä oleva koriketjusuodatin, joka estää kalanmädin ja pienen roskan pääsyn tunneliin. [16.] Syvimmillään 100 metriä maanpinnan alapuolella kulkevan tunnelin puolen välin paikkeilla Hausjärven Kalliomäessä on voimalaitos, joka tuottaa energiaa tunnelissa virtaavasta vedestä. Voimalaitoksen vuosittainen sähköntuotanto on noin 7,3 GWh. Kalliomäen voimalaitosluolasta, joka on 80 metriä maanpinnan alapuolella, haarautuu vesiputket Porvoon ja Hyvinkään alueille. Keski-Uudenmaan Vesi Kuntayhtymä, entinen TSV, tekee tekopohjavettä Päijännetunnelin Korpimäen pumppaamolta pumpatusta vedestä. [17.]

Tunneli haarautuu eteläpäässä Ylästön sulkukeskuksessa kahteen tunneliin, joista toinen johtaa Silvolan tekojärvelle ja toinen läheisen Vantaanjoen jokivedenottamon kautta Pitkälän vesilaitokselle sekä eteenpäin Vanhankaupungin vesilaitokselle. Silvolan tekojärven tilavuus on noin 5 miljoonaa m³ ja se toimii pääkaupunkiseudun vesihuollon varavesialtaana ja paineen tasaajana. Tekojärvestä johdetaan myös kirkastettua Mätäjän tilan parantamiseksi. [16.]

3.2 Vesilaitokset ja niissä käytetyt vedenpuhdistusprosessit

HSY:n Pitkälän ja Vanhankaupungin pintavesilaitokset puhdistavat vettä lähes samanlaisella prosessilla. Orgaanisen aineen saostamiseksi raakaveteen lisätään ferri-sulfaattia. Syntynyt sakka hämmennetään ja se erotetaan vedestä vaakaselkeytysaltaissa ja laitoksesta riippuen hiekka- tai kalkkikivisuodattimissa. Suodatuksen jälkeen veden pH nostetaan Pitkälällä kalkkiveden avulla hieman emäksiseksi putkiston korroosion ehkäisemiseksi. Vanhassa kaupungissa erillistä kalkkivettä ei tarvita, sillä emäksisyys tulee kalkkikivisuodattimista. pH:n noston jälkeen vesi otsonoidaan mikrobien vähentämiseksi ja maun parantamiseksi. Korroosion vähentämiseksi veteen lisätään myös hiilidioksidia, joka lisää veden alkaliteettia eli puskurikykyä happamoitumista vastaan. Jäljelle jäänyt orgaaninen aine poistetaan aktiivihiilisuodatuksessa, jonka jälkeen vesi desinfioidaan UV-valolla. Lopuksi veteen lisätään ammoniakilla sidottua natriumhypokloriittia. Reaktiossa muodostuu klooriamiinia, millä rajoitetaan mikrobien kasvua vesijohtoverkostossa.

Tuusulassa sijaitseva Kuninkaanlähteen pohjavesilaitos jakaa vettä pääasiallisesti Korson läntiselle alueelle. Vantaalaisista noin 6 % saa vetensä Kuninkaanlähteen laitoksesta. [18.] Vedenpuhdistusprosessissa poistetaan pohjavedelle tyypillistä hiilidioksidia ilmastamalla. Veden pH:ta nostetaan suodattamalla vesi kalkkikivisuodattimien läpi, jolloin erillistä kalkin lisäystä ei tarvita. Vesi desinfioidaan UV-valolla ja veteen lisätään ammoniakilla sidottua natriumhypokloriittia.

3.3 Vesijohtoverkosto

HSY:n vesijohtoverkoston kokonaispituus on noin 3 000 kilometriä, josta noin 300 kilometriä on runkovesijohtoja, jotka johtavat veden vesitorneihin ja suurimmille kulutus-

alueille. Runkolinjoista haarautuvat pienemmät jakelujohdot, jotka haarautuvat edelleen kiinteistöille vieviin tonttivesijohtoihin. Niiden ylläpidosta ja omistuksesta vastaa kiinteistön omistaja. [19.] Vesihuoltoverkoston ylläpitämiseksi HSY tekee jatkuvasti ennakoivia kunnossapitotoimenpiteitä, kuten verkostojen puhdistuksia, huuhteluita ja tarkastuksia.

3.4 Vesitornit ja paineenkorotusasemat

HSY:llä on 12 vesitornia, neljä Helsingissä, neljä Vantaalla, kolme Espoossa ja yksi Kauniaisissa. Vesitornien yhteistilavuus on noin 106 000 m³, joka vastaa noin 40 %:a vesijohtoverkostoon pumpatusta vuorokautisesta vesimäärästä. [20.] Vesitornien tehtävänä on ylläpitää vedenpainetta verkostossa sekä varastoida vettä vuorokausittaisia kulutushuippuja varten. Öisin hiljaisen veden kulutuksen aikana vesitornit ajetaan täyteen. HSY:n vedenjakelualue on jaettu 12 painepiiriin, joiden välillä vettä pumpataan 15 paineenkorotusasemalla. Lisäksi verkoston alueella on 21 pienempää paikallista paineenkorotusasemaa.

4 Talousveden laatua koskevat säännökset

4.1 Lainsäädäntö

Kaikkien yli 50 henkilön tarpeisiin tai vähintään 10 m³ päivässä vettä tuottavien vesilaitoksien toimintaa säädellään kansallisella sosiaali- ja terveysministeriön vuonna 2015 julkaisemalla talousvesiasetuksella 1352/2015 ja sen vuonna 2017 ilmestyneellä muutoksella 683/2017. Talousvesiasetuksessa asetetaan laatuvaatimukset ja -tavoitteet talousvedelle ja säädetään talousveden desinfioinnista, valvonnasta ja menettelytavoista, mikäli vesi ei täytä laatuvaatimuksia. Talousvesiasetuksella saatettiin voimaan Euroopan unionin neuvoston vuonna 1998 ihmisten käyttöön tarkoitetun veden laadun määräävä direktiivi. [21.] Sosiaali- ja terveysalan lupa- ja valvontavirasto Valvira on julkaissut talousvesiasetukseen perustuvan kolmiosaisen talousvesiasetuksen soveltamisohjeen, joka on päivitetty vuonna 2018 [22].

Vesilaitoksen pitää laatia talousvesiasetuksen pykälän 8 mukainen valvontatutkimusohjelma yhdessä kunnan terveydensuojeluviranomaisen sekä mahdollisen tukkuvesilaitoksen kanssa. Valvontatutkimusohjelmaan kirjataan tiedot laitoksesta, sen käyttämis-

tä raakavedestä ja vedenpuhdistusprosessista, vedenjakeluverkostosta ja asiakaskunnasta. Lisäksi valvontatutkimusohjelmassa määritellään laitoksen tuottamaan talousvedeen liittyvä viranomaisvalvonta ja omavalvontasuunnitelma. [22, s. 58–60.]

Talousvesiasetuksessa säädetään viranomaisvalvontaan kuuluvien vesinäytteiden ototiheys erikokoisille laitoksille. HSY:n vesilaitokset pumpaavat verkostoon yhteensä noin 268 800 m³ vettä vuorokaudessa [4]. Talousvesiasetuksen mukaan yli 100 000 m³ vuorokaudessa tuottavan laitoksen vedestä tulee ottaa vuosittain 301 näytettä sekä kolme lisänäytettä jokaista alkavaa 1 000 m³ kohden, joka ylittää alarajan 100 000 m³ [22, s. 68]. Vuosittaista näytemäärää laskettaessa veden määrän kriteerinä pidetään keskimääräistä vuorokausivirtaamaa edellisen kalenterivuoden ajalta [22, s. 69]. Veden määrästä vähennetään toiselle vedenjakelualueelle, HSY:n tapauksessa Kirkkonummelle, Sipooseen, Tuusulaan sekä kahdelle itsenäiselle vesiosuuskunnalle Espooseen myyty vesi. Pääkaupunkiseudulle toimitettu vesimäärä on näin ollen vuonna 2018 ollut keskimäärin noin 258 000 m³ vuorokaudessa [4]. Tällä vesimäärällä näytteitä tulisi ottaa 775 kappaletta vuodessa. Näytteet tulee ottaa jakeluverkoston eri osista tasaisin väliajoin siten, että veden laadusta saadaan kattava kuva koko jakeluverkostosta eri vuodenaikoina [22, s. 66].

4.2 Laatuvaatimukset ja -tavoitteet

Talousvesiasetuksen osassa III kerrotaan talousvedelle määräytyistä laatuvaatimuksista ja -tavoitteista. HSY julkaisee neljästi vuodessa oman vedenlaatatutaulukon, johon on eritelty Pitkälän ja Vanhankaupungin vesilaitoksilta lähtevän veden omavalvontatulokset sekä talousvesiasetuksen mukaiset laatuvaatimukset ja -tavoitteet [23]. HSY:n vedenlaatu on selvästi tavoitteita parempi (taulukko 1).

Taulukko 1. Talousvesiasetuksen mukaiset mikrobiologiset ja kemialliset laatuvaatimukset sekä -tavoitteet talousvedelle tässä työssä tutkittavien suureiden osalta [22, s. 21, s. 34].

Muuttuja	Laatuvaatimus	Laatutavoite
<i>Escherichia coli</i>	0 pmy/100 ml	-
Koliformiset bakteerit	-	0 pmy/100 ml
Pesäkkeiden lukumäärä 22 °C	-	Ei epätavallisia muutoksia
Haju ja maku	-	Ei epätavallisia muutoksia
Lämpötila	-	Alle 20 °C
pH	< 9,5	6,5–9,5
Rauta	-	Alle 200 µg/l
Sameus	-	Ei epätavallisia muutoksia, käyttäjien hyväksyttävissä
Sähkönjohtavuus	-	Alle 2500 µS/cm
TOC	-	Ei epätavallisia muutoksia

Taulukossa 1 on selvitetty tässä työssä tutkittavien suureiden talousvesiasetuksen mukaiset mikrobiologiset ja kemialliset laatuvaatimukset ja -tavoitteet talousvedelle. Mikrobiologisina muuttujina koliformisia bakteereita ei saa olla puhdistetussa vedessä yhtäkään. Heterotrofisen pesäkeluvun tavoite on, että pitoisuudessa ei ole epätavallisia muutoksia yleiseen pitoisuustasoon. pH-arvon pitää olla laatuvaatimusten mukaisesti alle 9,5. Liian emäksinen vesi voi aiheuttaa limakalvojen kirvelyä, iho-oireita ja maha-vaivoja. Laatutavoitteiden mukaan pH ei saa olla alle 6,5. Liian hapan vesi aiheuttaa vesijohtoverkostoon korroosiota. Sameudelle ei ole määritetty erillistä laatutavoitetta, mutta siinä ei saa olla epätavallisia muutoksia ja sen pitää olla käyttäjien hyväksyttävissä. HSY:n vedenpuhdistuslaitoksilta lähtevän veden sameus on ollut keskimäärin 0,06 FNU. Ihmissilmä ei pysty erottamaan vielä noin 2 FNU:n sameutta, mutta esimerkiksi vettä käyttävä teollisuus voi havaita pienemmätkin muutokset, jotka haittaavat teollisuuden prosesseja. Lämpötilan osalta laatutavoite on alle 20 °C. Mikäli kylmän veden lämpötila pääsee nousemaan yli 20 °C:seen, lisääntyy riski, että *Legionella*-bakteeri alkaa lisääntyä rakennuksen vesijärjestelmässä. Raudalle ei ole määritetty laatuvaatimusta, mutta laatutavoitteena rautaa pitäisi olla alle 200 µg/l. Putkistoissa tapahtuvan virtaaman tai paineen muutos voi kuitenkin saada rautasakan irtomaan ja aiheuttamaan ulkonäöllisiä muutoksia vedessä. Sähkönjohtavuudella on laatutavoitteellinen yläraja 2 500 µS/cm. TOC-arvoissa ei saa esiintyä epätavallisia muutoksia. [22.]

4.3 Vesinäytteiden otto

Otettaessa vesinäytettä palopostista sen kansi lakaistaan irtoroskasta huolellisesti ennen kannen nostamista. Kansi nostetaan magneettinostimella ja palopostin liittimeen kiinnitetään palopostin pystyputki näytteenottoa varten. Riippuen palopostin virtaamasta vettä on hyvä juoksuttaa minuutista kymmeneen minuuttiin, jotta pystyputki puhdistuu ja veden laatu tasoittuu pystyputken liittämisen jälkeen. Mikäli pystyputki on ollut pidemmän aikaa käyttämättä tai osunut esimerkiksi maahan, se pitää desinfioida 70 tilavuusprosenttisella etanoliliuksella. Tällöin vettä tulee kuitenkin juoksuttaa pystyputken läpi pidemmän aikaa, jotta etanoliliuos ei vaikuta mikrobiologisiin tuloksiin tai TOC-analyysiin.

Vesitorninäytteenotossa käytetään Limnos-putkinoudinta, jonka vesisäiliön tilavuus on 2 litraa. Vesitorninäytteistä ei tehdä TOC-analyysiä, sillä Limnos-putkinoudin desinfioidaan etanoliliuksella huolellisesti ennen sen upottamista vesitornin vesitilaan.

Näytteet otetaan viiteen eri pulloon: aistinvarainen haju- ja makumääritys 500 millilitran lasipulloon, rauta- ja TOC-näytteet molemmat omiin 100 millilitran happopestyihin polyeteenipulloihin, pH-, kloori-, sameus- ja sähkönjohtavuusnäytteet yhteen litran polyeteenipulloon ja mikrobiologiset näytteet steriiliin 500 millilitran polyeteenipulloon, joka sisältää natriumtiosulfaattia verkostoveden sisältämän kloorin inaktivoimiseksi.

Näytteiden analysoinnissa toimitaan SFS:n ja ISO:n julkaisemien standardien pohjalta tehtyjen menetelmäohjeiden mukaisesti. Vesinäytettä otettaessa on tärkeää noudattaa erityistä huolellisuutta edustavan näytteen saamiseksi. Mikrobiologiset näytteet otetaan ja toimitetaan laboratorioon standardin SFS-EN ISO 19458 mukaisesti. Standardissa kerrotaan näytteenottopisteestä, näytteenottohenkilöstön pätevyysvaatimuksista, näyteastioista, näytteenotosta ja näytteen kuljetuksesta. [24.] Kemiallisen näytteenoton suunnittelua ja toteutusta varten on ISO 5667 -standardisarja.

4.4 Näytteistä tehtävät analyysit

4.4.1 Kokonaiskloori

Kokonaiskloori analysoidaan standardiin SFS-EN ISO 7393-2 perustuen. Näytekyvetiin mitataan 10 millilitraa tutkittavaa näytettä, jonka jälkeen kyveti asetetaan kannettavaan HACH2470-kloorimittariin ja mittari nollataan näytteellä. Tämän jälkeen kyvetiin laitetaan N,N-dietyyli-p-fenyleenidiamiinia eli DPD-reagenssijauhetta, joka reagoi kloorin kanssa muodostaen punertavan värin. Kloorimittari mittaa värin voimakkuuden aallonpituudella 528 nm. Mittarin toiminta tarkastetaan viikoittain sekundääristandardeilla. Kloorimittaus pitää tehdä mahdollisimman pian näytteenotosta, tai näytettä tulee kuljetuksen aikana säilyttää kylmälaukussa, sillä kloori reagoi vedessä olevien hapettuvien aineiden kanssa. Lisäksi auringonvalo nopeuttaa reagointia. Erityisesti vapaa kloori häviää näytteestä sidottua klooria nopeammin. Kokonaiskloori on vapaan ja sidotun kloorin summa. [25.] HSY:n toimittamassa talousvedessä ei käytännössä ole vapaata klooria.

4.4.2 pH

pH-mittauksia varten laboratoriossa on kaksi Metrohm 827 pHlab -pH-mittaria. pH-mittarit kalibroidaan käyttöpäivinä. Kalibrointi ja analyysit tehdään standardiin SFS

3021:1979 perustuvalla menetelmällä, pois lukien näytteen temperointi, sillä näytteen halutaan vastaavan kuluttajalle tulevaa vettä. Mitattaessa vesi kaadetaan 100 millilitran polyeteeniseen astiaan ja vesi pidetään liikkeessä magneettisekoittajalla. Mitattaessa vesi vaihdetaan kahdesti ja pH-arvo kirjataan kolmannella mittauskerralla. pH-arvo pitää määrittää enimmillään kolme tuntia näytteenoton jälkeen ja näytettä tulee säilyttää ilmatiiviissä pullossa, jotta ilman hiilidioksidi ei vaikuta pH-arvoon. [26.]

4.4.3 Rautapitoisuus

Raudan määrittäminen suoritetaan standardiin SFS 3028:1976 perustuen. 100 millilitran rautanäytepullon pitää ennen näytteenottoa olla happopesty, jotta mahdollinen edellisistä näytteistä pulloon jäänyt rauta saadaan poistettua. Kun rautanäyte tuodaan laboratorioon, se kestäväidään 1 millilitralla 4 mol/l rikkihappoa. Ennen analysointia näyte temperoidaan huoneenlämpöiseksi, jonka jälkeen rauta hapetetaan peroksidisulfaattilla, jotta rauta muuttuu reagoivaan muotoon. Hapetus suoritetaan kuumentamalla näytettä autoklaavissa tai painekattilassa 120 °C:ssa puolen tunnin ajan. Hapetuksen jälkeen näytteet jäähdytetään huoneenlämpöiseksi, ja niihin lisätään hydroksyyliammoniumkloridia rauta(III):n pelkistämiseksi rauta(II):ksi. Rauta(II):een lisätään TPTZ-liuosta ja natriumasetaatiliuosta violetin värin aikaansaamiseksi. Raudan määrä mitataan spektrofotometrillä aallonpituudella 593 nm. Spektrofotometriin syötetään kalibrintisuora kerran vuodessa. Menetelmä soveltuu näytteille, joiden rautapitoisuus on yli 20 µg/l ja alle 1500 µg/l. [27.]

4.4.4 Sameus

Sameusmittauksella mitataan nesteen läpikuultavuutta, joka heikkenee nesteessä olevasta liukenemattomasta aineesta. Sameusmittaus suoritetaan standardiin SFS-EN ISO 7027:2016 perustuen HACH TU5200 -mittarilla, joka kalibroidaan kuudella eri sameuspitoisuuden omaavalla standardiliuoksella kaksi kertaa vuodessa. Sameusmittari mittaa näytteen sameuden laservaloa hyödyntämällä. Laservalo siroaa mittarin kyvettilässä ja sironnut valo kootaan 90 asteen kulmassa pintavaloon nähden ja 360 astetta näytekyvetin ympäriltä. Näytteen ollessa kylmä, saattaa näytekyvetti huurtua ja tulos olla virheellisen suuri. Tällöin näytettä tulee temperoida, kunnes huurtumista ei enää tapahdu kyvetin pintaan. Ennen mittausta näytepullon sekoitetaan hyvin, ei kuitenkaan ravistamalla. Tämän jälkeen näytekyvetti täytetään merkkiviivaan asti ja kyvettiä seiso-

tetaan kahden minuutin ajan, jotta ilmakuplat nousevat näytteestä pois ja näyte tasaantuu. Sameus ilmoitetaan kahden desimaalin tarkkuudella yksikkönä FNU. [28.]

4.4.5 Sähkönjohtavuus

Sähkönjohtavuudella (γ) tarkoitetaan näytteessä olevien liuenneiden mineraalien konsentraatiota. Sähkönjohtavuuden määritelmänä käytetään tietyn yksikkökuution vesiliuoksen vastakkaisten pintojen välisen mitatun vastuksen käänteislukua, ja tulos ilmoitetaan mikrosiemenseinä per senttimetri. Sähkönjohtavuus mitataan WTW InoLab Cond 720 -mittarilla, joka kalibroidaan kaksi kertaa vuodessa. Vaikka sähkönjohtavuusmittari on varustettu lämpötilakompensaatiokertoimella, niin sähkönjohtavuutta mitattaessa näyte temperoidaan polyteenipullossa lämpöhauteessa 25 °C:een lämpötilaan, jonka jälkeen mittaus suoritetaan. Ultrapuhtaan veden sähkönjohtavuus on 25 °C:een lämpötilassa 0,055 $\mu\text{S/cm}$. Sähkönjohtavuusanalyysi suoritetaan standardiin SFS-EN 27888:1994 perustuen. [29; 30.]

4.4.6 TOC-analyysi

TOC:n eli orgaanisen hiilen kokonaismäärän analyysissä tutkitaan vedessä olevan liuenneen ja liukenemattoman orgaanisen aineen hiilipitoisuutta. Aivan kuten rautanäytepullot, myös TOC-näytepullot pitää happopestä edellisistä vesinäytteistä pulloon mahdollisesti jääneen hiilen pois saamiseksi. Vesinäytteessä oleva orgaaninen hiili hapetetaan hiilidioksidiksi kuumentamalla näytettä 680 °C:ssa. Tämän jälkeen näytteestä poistetaan epäorgaaninen hiili kuplittamalla suolahapolla happamaksi tehtyä näytettä kaasulla, jossa ei ole hiilidioksidia eikä orgaanisia yhdisteitä. Näytteiden TOC-pitoisuus määritetään Shimadzu TOC-Vcph -analysaattorilla, joka kalibroidaan kaksi kertaa vuodessa tai tarvittaessa kalibrointisuoran avulla. TOC-määrittäminen suoritetaan standardiin SFS-EN 1484:1997 perustuen. [31; 32.]

4.4.7 UV-absorptio

UV-absorptiolla mitataan vedessä olevan orgaanisen aineen pitoisuutta. Analysoitaessa UV-absorptiota toimitaan Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 5910 B, 22th Edition 2012:n ohjeiden mukaisesti. Näytteessä oleva orga-

ninen materiaali absorboi UV-säteilyä suhteessa sen pitoisuuteen. Näytteen UV-absorptio mitataan spektrofotometrillä aallonpituudella 254 nm. [33.]

4.4.8 Heterotrofinen pesäkeluku

Menetelmässä määritetään viljeltävissä olevien heterotrofisten mikrobien eli kaikkien aerobisten bakteerien, hiivojen ja homeiden lukumäärää. 1,0 millilitraa näytettä sekoitetaan hiivauuteagariin ja inkuboidaan 22 °C:n lämpötilassa 68 tunnin ajan, jonka jälkeen lasketaan elatusalustalle muodostuneet pesäkkeet. Pesäkelaskennan yläraja maljalla on 300 pesäkettä; tiheämpiä pitoisuuksia ei voi laskea. Pesäkemäärän ja viljelytilavuuden perusteella lasketaan pesäkkeitä muodostavien yksiköiden pitoisuus pmy/ml. Kustakin näytteestä viljellään rinnakkaismääritys. Menetelmä perustuu standardiin SFS-EN ISO 6222:1999. [34.]

4.4.9 Kokonaismikrobit

Kokonaismikrobeita ovat kaikki aerobiset bakteerit, hiivat ja homeet. Näytettä viljellään 0,1 millilitraa R2A-agar -kasvatusalustalle ja kasvatetaan 7 vuorokauden ajan 22 °C:ssa, minkä jälkeen lasketaan kasvatusalustalla kasvavat pesäkkeet. Tulos ilmoitetaan yksikössä pmy/ml ja yläraja pesäkelaskennalle on 200 pesäkettä. Kustakin näytteestä tehdään tarvittaessa laimennossarja ja kustakin laimennoksesta viljellään rinnakkaismaljat. Kokonaismikrobimääritys suoritetaan Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22th Edition 2012:n mukaisesti. [35.]

4.4.10 Koliformiset bakteerit

Koliformisten bakteerien löytyminen talousvedestä tarkoittaa, että veteen on päässyt jotain, mikä ei sinne kuulu. Mikäli näytteestä löytyy *Escherichia colia* eli *E. colia*, tarkoittaa se sitä, että vedessä on ulosteperäistä likaantumista. Muiden koliformisten bakteerien esiintyminen voi johtua veteen päässeestä maaperästä, kasveista, puhdistamattomista pintavesistä tai esimerkiksi häiriöstä vedenpuhdistusprosessissa. Mikäli näytteenotossa havaitaan koliformisia bakteereita talousvedessä, aloitetaan tarvittavat toimenpiteet, kuten verkoston huuhtelu tai desinfiointi klooriliuoksella. Toimenpiteiden jälkeen otetaan uusintanäytteitä ja varmistetaan verkoston puhtaus.

Pitkäkosken laboratoriossa koliformisten bakteerien analysointiin käytetään standardin SFS-EN ISO 9308-2:2014 mukaista menetelmää. Se perustuu koliformisten bakteerien kasvuun nestemäisessä kasvatusalustassa. Koliformiset bakteerit voidaan havaita niiden hajottaman orto-nitrofenyyli- β -D-galaktopyranosidin avulla, joka muuttuu värittömästä keltaiseksi. *E. coli* -bakteerit havaitaan niiden hajottaman 4-metyyliumbelliferyylin takia, jolloin näytteet alkavat fluoresoida UV-valossa 365 nm:n aallonpituudella. [36.]

Analyysi suoritetaan liuottamalla Colilert-reagenssia sataan millilitraan näytettä ja kaatamalla seos Quanti-Tray -liuskaan, joka suljetaan tiiviisti sulkijalaitteella. Reagenssina käytetään 18 tuntia inkuboitavaa Idexx WP200I-18 reagenssia tai edellä mainitun standardin muunnoksen mukaista 24 tuntia inkuboitavaa Idexx WP200I -reagenssia. Inkubointi suoritetaan 36 °C:ssa. Näytteestä ei löydy koliformisia bakteereita, mikäli Quanti-Tray -liuskan kaikki kaivot ovat värittömiä tai hyvin heikosti kellertäviä. Mikäli keltaisuutta on havaittavissa referenssiliuskaa enemmän, tulos on positiivinen. Tulos ilmoitetaan yksikössä mpn/100 ml, määritysrajan ollessa 1 mpn/100 ml. Mikäli koliformisia bakteereita ei löydy, pitoisuus ilmoitetaan <1 mpn/100 ml. [37.]

4.4.11 Aistinvaraiset analyysit

Vesinäytteistä tehdään haju- ja makuanalyysit aistinvaraisesti. Talousvedestä tehdään sekä haju- että makuanalyysi, raakavedestä vain hajuanalyysi veden lämpötilan ollessa 25 ja 60 °C. Näyte otetaan 500 millilitran lasipulloon. Se temperoidaan 25 °C:n lämpötilaan ennen aistinvaraista arviointia, jotta haju ja maku tulevat paremmin esiin. Näytteen tuoja kirjaa näytepulloissa olevat koodit ja näytepaikan, ja aistinvaraiset arviot tehdään sokkona näytteen alkuperää tietämättä. Verkoston uusien vesijohtolinjojen käyttöönotonäytteet arvioidaan vasta, kun vesi on todettu mikrobiologisesti puhtaaksi. Mikäli näytteessä havaitaan sellaisenaan haju- tai makupoikkeamaa, näytettä laimennetaan ultrapuhtaalla vedellä ensin puoleen, jolloin näytteelle annetaan laimennusluvun arvoksi yksi. Mikäli poikkeamaa esiintyy vieläkin, näytettä laimennetaan taas puoleen, ja annetaan laimennusluvun arvoksi kaksi. Tämä arvo vielä hyväksytään, mutta laimennusluvun arvoa kolme ei enää hyväksytä. Tyypillisiä poikkeamia ovat esimerkiksi karvas, kloorimainen, tunkkainen tai ummehtunut haju tai maku. [38.]

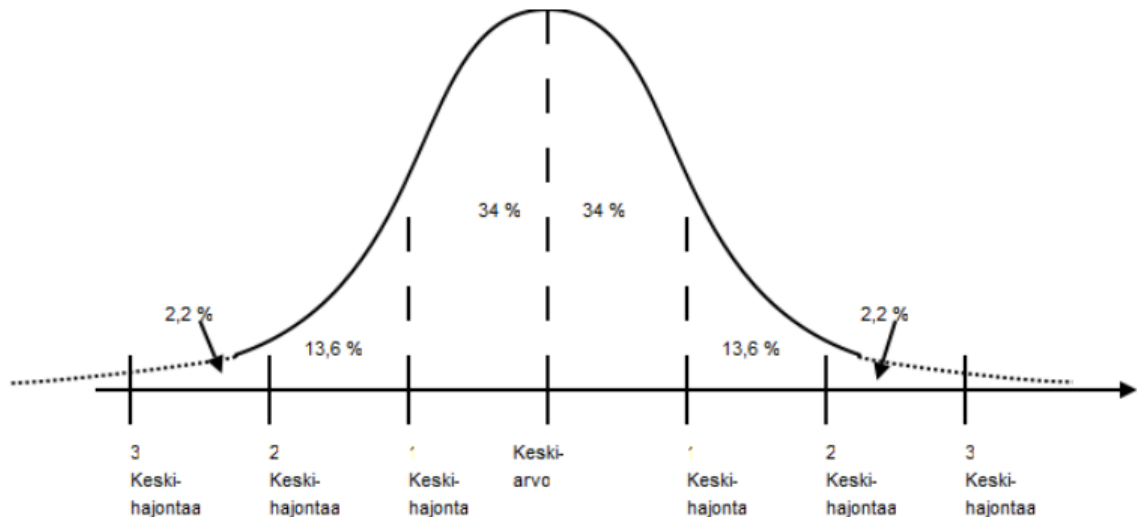
5 Rinnakkaisnäytteenotto ja mittausepävarmuus

Tässä insinööriyössä tutkittiin näytepaloposteista otettujen rinnakkaisten näytteiden eroavaisuuksia ja näytteenoton vaikutusta analyysitulosten epävarmuuteen. Laboratoriossa haluttiin selvittää, tuoko näytteenotto lisää epävarmuutta tuloksiin ja onko erilaisilla kuljetusolosuhteilla vaikutusta näytteisiin. Insinööriyön rinnakkaisnäytepaikoiksi on valittu satunnaisesti 51 näytepalopostia ympäri pääkaupunkiseutua: 21 Helsingistä, 15 Espoosta ja 15 Vantaalta. Eri näytepalopostipaikkoja on 39, loput 12 ovat samoista näytepaloposteista eri päivinä otettuja näytteitä. Liitteestä 2 selviää valittujen näytepalopostien sijainti. Näytteiden otto on jaettu vuoden 2019 toukokuun 8. ja syyskuun 11. päivien väliselle ajalle. Rinnakkaisnäytteistä tehtiin kaikki luvussa 4.3 Vesinäytteiden otto mainitut analyysit, pois lukien koliformiset bakteerit ja aistinvaraiset analyysit, jotka tehtiin vain toisesta näytesarjasta. Liitteessä 3 on esitetty rinnakkaisnäytteiden tulokset.

5.1 Mittausepävarmuus

Mittaustulokset eivät ikinä ole täysin luotettavia, sillä niihin liittyy aina epävarmuustekijöitä. Jokaisella mittalaitteella on tietty erottelukyky, jota tarkemmin laite ei voi mitata. Laitteita pitää säännöllisin väliajoin myös kalibroida, millä pienennetään mittausepävarmuutta. Ympäristöolosuhteet tuovat oman epävarmuustekijän, sillä esimerkiksi lämpötila ja kosteus voivat vaikuttaa tuloksiin. Laitteen käyttäjien erilaiset työskentelytavat aiheuttavat omaa epävarmuutta mittauksiin, sillä jokainen käyttäjä toimii mitattaessa hieman eri tavalla. Käyttäjistä koituvaa epävarmuutta voi ehkäistä esimerkiksi digitaalisilla mittareilla, jotka pienentävät analogisen mittarin väärin lukemista.

Mittausepävarmuus on kvantitatiivinen arvio rajoista, joiden sisällä mittaustuloksen oletetaan olevan tietyllä todennäköisyydellä. Mittausepävarmuutta kuvataan A- ja B-tyyppin mittausepävarmuusarvioilla. A-tyyppin epävarmuuteen lasketaan tilastolliset virheet, joita voidaan arvioida tilastollisin menetelmin. B-tyyppin epävarmuuteen lasketaan systemaattiset virheet, jotka eivät ole tilastollisesti määriteltävissä, kuten olosuhteisiin ja kalibrointiin liittyvät virheet. Yleensä laajennetun mittausepävarmuuden laskemisessa käytetään kattavuuskerrointa 2. Tällöin 95 %:n todennäköisyydellä tulos on mittauksen arvoista Studentin T-jakaumassa kaksi kertaa keskihajonnan suuruinen (kuva 1). [39.]



Kuva 1. Normaalijakauman kattavuus [39]

Tässä opinnäytetyössä mittausepävarmuutta on arvioitu Nordtest TR 537 -mittausepävarmuusraportin mukaisesti. Mittausepävarmuus lasketaan kaavojen 1–5 mukaisesti. Ensin selvitetään kontrollinäytteiden S_{Rw} ja rinnakkaisnäytteiden S_r keskihajonta. Näytteiden pitoisuudet sekä lukumäärä tarvitaan keskihajonnan laskemiseksi. Laboratoriomittausten sisäinen uusittavuus $u(R_w)$ lasketaan kaavalla 1. [40.]

$$u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} \quad (1)$$

Mikäli standardikontrollinäytteiden pitoisuuden epävarmuutta $u(c_{ref})$ ei ole ilmoitettu kontrollinäytteiden sertifikaatissa, niin se lasketaan kaavalla 2 [40].

$$u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref_i})}{n} \quad (2)$$

jossa $u(c_{ref_i})$ on mahdollisten eri standardikontrollinäyte-erien epävarmuus ja n mittauksien lukumäärä.

Laboratorion poikkeama $bias$ lasketaan kaavalla 3 [40].

$$u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref_1})^2} \quad (3)$$

Yhdistetty standardiepävarmuus u_c lasketaan kaavalla 4 [40].

$$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} \quad (4)$$

Laajennettu epävarmuus U kattavuuskertoimella 2 luottamustasolla 95 % lasketaan kaavalla 5. Tulos ilmoitetaan etumerkillä \pm , sillä mitattu tulos voi olla todellisen arvon molemmin puolin. [40.]

$$U = 2 * u_c \quad (5)$$

Taulukossa 2 on vertailtu tätä työtä varten otettujen rinnakkaisnäytteiden laajennettua mittausepävarmuutta ja Pitkälän käyttölaboratorion menetelmärekisteristä otettuja mittausepävarmuuksia samoille analyyseille. Menetelmärekisterissä olevat mittausepävarmuudet on laskettu edellisen vuoden prosessi- ja standardinäytteistä. Menetelmärekisteristä otetut mittausepävarmuudet ovat tässä työssä mitattujen näytteiden mittausalueiden mukaiset, esimerkiksi sameuden 20 %:n mittausepävarmuus on validi sameuden ollessa 0,03–1 FNU. Kun sameus on välillä 1-40 FNU, on mittausepävarmuus 10 %.

Taulukko 2. Rinnakkaisnäytteiden mittausepävarmuudet verrattuna menetelmärekisterin mittausepävarmuuksiin

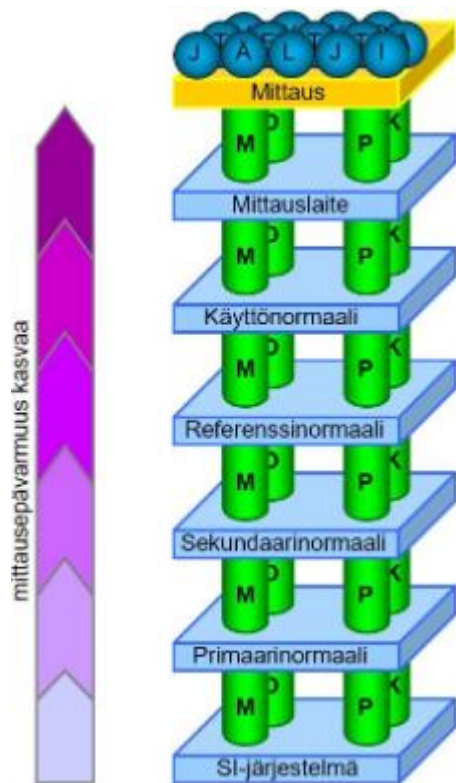
Analyysi	Mittausepävarmuus rinnakkaisnäytteistä	Mittausepävarmuus menetelmärekisteristä
pH	1 %	5 %
Sameus	24 %	20 %
TOC	17 %	20 %
Rauta	16 %	20 %
Kloori	17 %	15 %
Sähkönjohtavuus	2 %	4 %

5.2 Näytteenoton epävarmuus

Näyte on otos jostain suuremmasta kokonaisuudesta, joten aina on mahdollisuus, että näyte ei keskimääräisesti vastaa näytteenottokohdetta. Mikäli näytteenottokohde on heterogeeninen eli sekakoosteinen, aiheuttaa se satunnaisten virhelähteen tulokseen. Riittävän suurella näytemäärällä voidaan pienentää näytteenoton epävarmuutta. Näytteenottajan pätevyydellä voidaan pienentää riskiä näytteenottovirheeseen, kuten kontaminaatioon. [41.]

5.3 Mittausten jäljitettävyys

Mittausten jäljitettävyys on oleellinen osa mittausten luotettavuutta. Jäljitettävyydellä tarkoitetaan polkua mittauksesta SI-suureen määritelmään, josta yrityksen referenssinormaaliin asti normaalit tulee olla jäljitettävissä ja mittausmenetelmä, epävarmuudet ja kalibroinnit dokumentoituina. Mitä ylemmäs kuvan 2 jäljitettävyystornia mennään, sitä epävarmemmaksi mittaus tulee, sillä jokaisen normaalin, mittalaitteen ja mittauksen epävarmuus heikentää mittauksen luotettavuutta. [42.] Mittauksien jäljitettävyyden ansiosta mittauksia voidaan vertailla eri laitteilla eri laboratorioissa. Jäljitettävyyden tyypillisiä puutteita ovat kalibrointiin liittyvät ongelmat ja referenssiaineiden jäljitettävyyden puuttuminen.



Kuva 2. Jäljitettävyystorni [43].

5.4 Ohjelmistot epävarmuuden laskemiseksi

Mittausepävarmuutta voidaan laskea Suomen ympäristökeskuksen julkaisemalla ilmaisella kemian laboratorioille suunnitellulla MUKit -mittausepävarmuusohjelmistolla, jonka toiminta perustuu pohjoismaisten ympäristöalalla toimivien instituuttien julkaisemaan Nordtest TR 537 -raporttiin [40; 44]. Käyttäjä syöttää tunnetut arvot ohjelmistoon, joka antaa tulokset sekä laskemiseen käytetyt kaavat PDF-muodossa. Mittausepävarmuuksien tiedostaminen on oleellista tuloksien jäljitettävyyden ja eri laboratorioiden tuloksien vertailukelpoisuuden takia. Nordtest TR 537 -raportti on tehty pohjoismaisia ympäristölaboratorioita varten helpottamaan mittausepävarmuuden selvittämistä koko analyysiprosessin aikana.

6 Kuljetuksen vaikutus näytteisiin

6.1 Kuljetuksen olosuhteet

Normaalin toimintatavan mukaisesti näytteet kuljetetaan pakettiauton tavaratilassa kylmälaukkuihin pakattuina. Yhteen kylmälaukkuun mahtuu kaksi sarjaa näytteitä sekä kylmävaraajat. Näytteenottokierroksen ensimmäiset näytteet ovat autossa 3-4 tuntia ja viimeiset noin tunnin ennen laboratorioon pääsyä. Näytepullot on pakattu tiiviisti kylmälaukkuihin, mutta ne kuitenkin tärisivät huomattavasti auton ollessa liikkeellä. Tutkimusta varten oli tarkoitus verrata näytteiden kemiallisia muutoksia, kun osa näytteistä kuljetetaankin normaalin toimintatavan vastaisesti ilman kylmälaukkuja ja -varaajia.

6.2 Näytteen analysointi kentällä

Kenttämittauksia varten laboratoriossa on käytössä kenttätyöskentelyyn soveltuvat YSI Professional Plus -pH-mittari sekä HACH2470-kloorimittari. Palopostista juoksutetaan vettä ämpäriin, jossa pidetään pH-elektrodia. Kloorimittaus suoritetaan samalla tavalla kuin laboratoriossa. pH-mittari antaa vedestä myös lämpötila-arvon, jota verrataan laboratoriossa saatuun lämpötilaan.

6.3 Kenttäanalysoinnin tulokset verrattuna laboratoriosta saatuihin tuloksiin

Kylmälaukussa ja ilman kylmälaukkuja kuljetettuja näytteitä mitataan molempia 25 kappaletta. Näytteenottopäivän sää sekä näytteenottoaika ja näytteen analysointiaika laboratoriossa kirjataan ylös. Taulukon 3 tuloksista ilmenee, että lämpötila nousi keskimäärin 2,4 °C kylmälaukussa kuljetettuna ja 5,9 °C, kun näytteet kuljetettiin ilman kylmälaukkuja. Klooripitoisuus laski molemmissa kuljetustavoissa, mutta ilman kylmälaukkuja se laski keskimäärin 50 % enemmän. Kylmälaukussa kuljetetuissa näytteissä pH-arvo pysyi samana tai laski hieman 14 näytteessä ja nousi 11 näytteessä, kun laboratorio-mittausta verrataan kenttämittaukseen. Ilman kylmälaukkuja kuljetetuissa näytteissä pH-arvo laski kaikissa paitsi yhdessä näytteessä. Näytteiden tulokset on eritelty liitteessä 4.

Taulukko 3. Kuljetuksen vaikutus mittaustuloksiin

	Kylmälaukussa	Ilman kylmälaukkua
Lämpötilan muutos °C	+2,4	+5,9
Kloori kenttämittaus - kloori laboratoriomittaus muutos (mg/l)	-0,02	-0,03
pH-kenttämittaus - pH-laboratoriomittaus muutos	+0,01	-0,06

6.4 Eri kuljetustapojen vertailu t-testin avulla

Kuljetuksen aikana tapahtuvien pH- ja klooriarvojen muutoksista tehtiin t-testit, joilla selvitettiin, eroavatko menetelmät tilastollisesti merkittävästi luottamustasolla 95 %. T-testit on esitetty alla olevissa taulukoissa 4–7. Taulukko 4 havainnollistaa kylmälaukkukuljetuksen merkitystä näytteen pH-arvoon. pH-arvo on mitattu kentällä, näyte kuljetettu kylmälaukussa laboratorioon ja mitattu pH-arvo uudelleen laboratoriossa. Taulukossa 5 näyte on kuljetettu laboratorioon ilman kylmälaukkua, ja tutkittu pH-arvo kentällä ja kuljetuksen jälkeen laboratoriossa. Taulukossa 6 havainnollistetaan kylmälaukkukuljetuksen vaikutusta näytteen klooripitoisuuteen. Klooripitoisuus on mitattu kentällä ja kuljetuksen jälkeen laboratoriossa. Taulukossa 7 näyte on kuljetettu laboratorioon ilman kylmälaukkua, ja tutkittu klooripitoisuus kentällä ja kuljetuksen jälkeen laboratoriossa.

T-testien perusteella näytteiden pH-arvot kentällä ja laboratoriossa eivät eroa tilastollisesti merkittävästi toisistaan luottamustasolla 95 % kylmälaukkukuljetuksen jälkeen (taulukko 4). Kun sen sijaan tutkitaan pH-arvoa ilman kylmälaukkukuljetusta (taulukko 5), klooripitoisuutta kylmälaukkukuljetuksen jälkeen (taulukko 6) ja klooripitoisuutta il-

man kylmälaukkukuljetusta (taulukko 7), tulokset eroavat tilastollisesti toisistaan 95 %:n luottamustasolla.

Taulukko 4. T-testi pH-arvosta, kun näyte on kuljetettu kylmälaukussa

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	8,3328	8,3392
Varianssi	0,041521	0,040724333
Havainnot	25	25
Pearsonin korrelaatio	0,982225414	
Arvioitu keskiarvojen ero va	0 24	
t Tunnusluvut	-0,835857749	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,205739851	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,71088208	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,411479703	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,063898562	

Taulukko 5. T-testi pH-arvosta, kun näyte on kuljetettu ilman kylmälaukkua

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	8,416	8,3628
Varianssi	0,019733333	0,015262667
Havainnot	25	25
Pearsonin korrelaatio	0,965832386	
Arvioitu keskiarvojen ero va	0 24	
t Tunnusluvut	6,931534804	
P(T<=t) yksisuuntainen	1,80908E-07	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,71088208	
P(T<=t) kaksisuuntainen	3,61816E-07	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,063898562	

Taulukko 6. T-testi klooripitoisuudesta, kun näyte on kuljetettu kylmälaukussa

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	0,12	0,102916667
Varianssi	0,011869565	0,01057808
Havainnot	24	24
Pearsonin korrelaatio	0,980132267	
Arvioitu keskiarvojen ero va	0 23	
t Tunnusluvut	3,810326503	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,000449977	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,713871528	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,000899954	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,06865761	

Taulukko 7. T-testi klooripitoisuudesta, kun näyte on kuljetettu ilman kylmälaukua

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	0,11125	0,085833333
Varianssi	0,01117663	0,010103623
Havainnot	24	24
Pearsonin korrelaatio	0,985734634	
Arvioitu keskiarvojen ero va	0 23	
t Tunnusluvut	6,851732807	
P(T<=t) yksisuuntainen	2,74682E-07	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,713871528	
P(T<=t) kaksisuuntainen	5,49363E-07	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,06865761	

7 Yhteenveto

Opinnäytetyössä tutustuttiin talousveden laadunvarmistukseen, vesilaitoksia koskeviin viranomaismääräyksiin ja standardeihin sekä mittausepävarmuuden selvittämiseen ja siihen johtaviin syihin. Työssä tutkittiin verkostoveden rinnakkaisnäytteiden eroavaisuutta sekä sitä, miten eri olosuhteissa kuljetettujen näytteiden kemialliset arvot muuttuvat kuljetuksen aikana näytteenotosta laboratorioon.

Rinnakkaisnäytteiden tuloksien (liite 3) perusteella voidaan todeta, että lähestulkoon jokaisessa rinnakkaisnäytesarjassa on pientä eroavaisuutta toisiinsa nähden. Eniten eroavaisuuksia on sameusarvoissa ja kokonaismikrobimäärässä R2A-alustalla, joissa molemmissa on eroavaisuuksia rinnakkaisnäytteisiinsä nähden yli 30 näytesarjassa. Myös rauta- ja klooripitoisuudet eroavat lähes joka toisessa näytesarjassa. pH-tuloksissa eroavaisuutta on vain kuudessa näytteessä. Tuloksia tulkitessa tulee kuitenkin huomioida, että erot ovat äärimmäisen pieniä ja tulokset ovat pyöristetyssä muodossa. Esimerkiksi sameus on saattanut olla 0,084 FNU näytteessä yksi ja 0,085 FNU näytteessä kaksi, jolloin näytteen yksi sameus merkitään 0,08 FNU ja näytteen kaksi 0,09 FNU. Lisäksi näytteissä olevien mikrobien pienen määrän vuoksi on täysin sattumanvaraista mikrobien saaminen pipettiin. Näytteenotto ei tämän tutkimuksen perusteella merkittävästi lisää analyysitulosten epävarmuutta, paitsi sameuden ja kloorin osalta, joissa epävarmuus kasvoi hieman. Eri näytteistä analysoitujen parametrien eroihin vaikuttaa veden heterogeenisuuden lisäksi näytteiden säilytys eri pulloissa ja kuljetuksen aikana tapahtuvat muutokset.

Ilman kylmälaukkuja kuljetettujen näytteiden kemiallisissa arvoissa on selkeästi havaittavissa tapahtuvan muutoksia kuljetuksen aikana. Kahdeksassa näytteessä lämpötila nousi kuljetuksen aikana 4-5 astetta ja lopuissa 17 näytteessä lämpötila nousi yli viisi astetta (liite 4). pH-arvo laski keskimäärin 0,06 yksikköä ja klooripitoisuus laski keskimäärin 0,03 mg/l. pH-arvojen ja klooripitoisuuksien muutokset eivät kuitenkaan ole suoraan verrannollisia lämpötilan nousuun, sillä osassa näytteistä lämpötila on noussut enemmän kuin toisissa, mutta pH-arvo ja klooripitoisuus on laskenut vähemmän. Klooripitoisuutta laskee myös auringon valo ja näytteen kuljetuspäivän pilvisyystilanne on ollut ratkaiseva tekijä, sillä näytteet on kuljetettu auton ohjaamossa. Kylmälaukussa kuljetettujen näytteiden pH-arvo laski 14:ssä ja nousi 11 näytteessä. pH laski keskimäärin 0,02 ja nousi keskimäärin 0,04 yksikköä. Klooripitoisuus laski keskimäärin 0,02 mg/l.

Tutkimuksen perusteella näytteitä on tärkeää kuljettaa kylmälaukussa, jotta näytteiden pH-arvot eivät oleellisesti muutu. Klooripitoisuus tulee kuitenkin mitata jo kentällä, koska klooripitoisuus muuttuu kylmälaukusta huolimatta.

Lähteet

- 1 Koponen, Kalle. 2002. Matkakortti ja YTV. Verkkoaineisto. Helsingin Sanomat. <<https://www.hs.fi/kaupunki/art-2000004083290.html>>. Luettu 23.5.2019.
- 2 Tietoa HSY:stä. 2019. Verkkoaineisto. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä. <<https://www.hsy.fi/fi/tietoa-hsy/Sivut/default.aspx>>. Luettu 23.5.2019.
- 3 Vesihuolto. 2019. Verkkoaineisto. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä. Intranet. Luettu 23.5.2019.
- 4 Vesihuolto. 2018. Raakaveden kulutus ja pumppaukset verkostoon, kuukausiraportti, 1.1. – 31.12.2018. Intranet. Luettu 21.8.2019.
- 5 Viikinmäen jätevedenpuhdistamo. 2019. Verkkoaineisto. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä. <<https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/jatevedenpuhdistus/Viikinmaki/Sivut/default.aspx>>. Luettu 24.5.2019.
- 6 Suomenojan jätevedenpuhdistamo. 2019. Verkkoaineisto. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä. <<https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/jatevedenpuhdistus/suomenoja/Sivut/default.aspx>>. Luettu 24.5.2019.
- 7 Uusi jätevedenpuhdistamo Blominmäkeen. 2019. Verkkoaineisto. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä. <<https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/jatevedenpuhdistus/blominmaki/Sivut/default.aspx>>. Luettu 24.5.2019.
- 8 Jätelaki. 2011. 646/2011.
- 9 Jätehuollon järjestäminen. 2019. Verkkoaineisto. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä. <www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/jatehuolto/Sivut/default.aspx>. Luettu 26.5.2019.
- 10 Ämmässuon jätteenkäsittelykeskuksen toiminta vuonna 2018. 2019. Verkkoaineisto. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä. <https://www.hsy.fi/sites/Esitteet/EsitteetKatalogi/Raportit/Ammassuon_jatteenkäsittelykeskuksen_toiminta_2018.pdf>. Luettu 26.5.2019.
- 11 Vastuullisuus 2018 – Yhdessä teemme maailman kestävimmän kaupunkiseudun. 2019. Verkkoaineisto. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä. <<https://julkaisu.hsy.fi/vastuullisuus-2018.pdf>>. Luettu 26.5.2019.

- 12 Jätehuollon henkilöstö. 2019. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä. Intranet. Luettu 27.5.2019.
- 13 Paikkatiedot. 2019. Verkkoaineisto. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä.
<<https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/seututieto/paikkatiedot/Sivut/default.aspx>>. Luettu 27.5.2019.
- 14 Pääkaupunkiseudun mittaukset. 2019. Verkkoaineisto. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä.
<<https://www.hsy.fi/fi/asukkaalle/ilmanlaatu/paakaupunkiseutu/Sivut/default.aspx>>. Luettu 27.5.2019.
- 15 SYT:n henkilöstö yksiköittäin elokuu 2019. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä. Intranet. Luettu 22.8.2019.
- 16 Päijännetunneli -esittelyvihko. Pääkaupunkiseudun Vesi Oy. Luettu 28.5.2019.
- 17 Taustamuistio PSV:n osakassopimuksen käsittelyä varten. 2017. Verkkoaineisto. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä.
<https://www.kirkkonummi.fi/library/files/5a8d1bc8c9105813cc000767/KH_020517_liite_13_P__kaupunkiseudun_Vesi_Oy_taustamuistio.pdf>. Luettu 30.5.2019.
- 18 Vesihuollon kehittämissuunnitelma 2013–2022. Verkkoaineisto. Vantaan kaupunki.
<https://www.vantaa.fi/instancedata/prime_product_julkaisu/vantaa/embeds/vantaaawwwstructure/108197_Vantaa_vhks_2013.pdf>. Luettu 30.5.2019.
- 19 Vesihuoltoverkostot. 2019. Verkkoaineisto. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä.
<www.hsy.fi/fi/asukkaalle/kodinvesiasiat/vesihuoltoverkostot/Sivut/default.aspx>. Luettu 3.6.2019.
- 20 Vesitornit. 2019. Verkkoaineisto. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä.
<<https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/vesitornit/Sivut/default.aspx>>. Luettu 5.6.2019.
- 21 Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista annetun sosiaali- ja terveysministeriön asetuksen muuttamisesta. 2017. Verkkoaineisto. Finlex. Säädökset alkuperäisinä.
<<https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2017/20170683#Pidp446456624>>. Luettu 15.8.2019
- 22 Talousvesiasetuksen soveltamisohje, osa II, säännöskohtaiset soveltamisohjeet. 2018. Verkkoaineisto. Valvira.
<https://www.valvira.fi/documents/14444/6739502/Talousvesiasetuksen_sovelta

misohje_osa_2.pdf/ba3128f8-8697-8132-9834-65a2920a3492>. Luettu 15.8.2019.

- 23 Keskimääräinen veden laatu Pitkäkosken ja Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitoksilla 1.1.–30.6.2019. 2019. Verkkoaineisto. <
https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/vedenlaatu/Documents/Veden%20laatu%20%202_2019.pdf>. Luettu 28.8.2019.
- 24 SFS-EN ISO 19458. Veden laatu. Näytteenotto mikrobiologista tutkimusta varten. 2007. Suomen standardisoimisliitto SFS.
- 25 Menetelmäohje, 38 Kokonaiskloori. 2019. Sisäinen dokumentti. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä.
- 26 Menetelmäohje, 29 pH. 2019. Sisäinen dokumentti. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä.
- 27 Menetelmäohje, 36 Veden raudan määrittäminen. Fotometrinen menetelmä. 2019. Sisäinen dokumentti. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä.
- 28 Menetelmäohje, 35 Sameus. 2019. Sisäinen dokumentti. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä.
- 29 Menetelmäohje, 23 Sähkönjohtavuus. 2019. Sisäinen dokumentti. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä.
- 30 SFS-EN 27888:1994. Veden laatu, sähkönjohtavuuden määrittäminen. 1994. Suomen standardisoimisliitto SFS.
- 31 Menetelmäohje, 20 TOC, orgaanisen kokonaishiilen määrittäminen. 2019. Sisäinen dokumentti. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä.
- 32 SFS-EN 1484:1997. Vesianalyysi. Ohjeita orgaanisen hiilen kokonaismäärän (TOC) ja liuenneen orgaanisen hiilen (DOC) määrittämiseen. 1997. Suomen Standardisoimisliitto SFS.
- 33 Menetelmäohje, 27 UV-absorption määrittäminen. 2019. Sisäinen dokumentti. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä.
- 34 Menetelmäohje, 32 Heterotrofinen pesäkeluku 22 °C. 2018. Sisäinen dokumentti. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä.
- 35 Menetelmäohje, 33 Kokonaismikrobit R2A-alustalla. 2018. Sisäinen dokumentti. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä.

- 36 SFS-EN ISO 9308-2:2014. Veden laatu. Escherichia colin ja koliformisten bakteerien pesäkemäärän määrittäminen. Osa 2: Todennäköisimmän lukumäärän arviointi. 2014. Suomen standardisoimisliitto SFS.
- 37 Menetelmäohje, 31 Kolimuotoiset bakteerit ja Escherichia coli, Colilert Quanti-Tray -menetelmä. 2018. Sisäinen dokumentti. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä.
- 38 Menetelmäohje, 41 Haju- ja makuanalyysi. 2019. Sisäinen dokumentti. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä.
- 39 Teeriaho Jouko. 2019. Virhearviointi. Verkkoaineisto. <<http://web.lapinamk.fi/jouko.teeriaho/virhearviointia.pdf>>. Luettu 9.9.2019.
- 40 Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. 2012. Verkkoaineisto. Nordtest. <<https://www.nordtest.info/index.php/technical-reports/item/handbook-for-calculation-of-measurement-uncertainty-in-environmental-laboratories-nt-tr-537-edition-3.html>>. Luettu 9.9.2019.
- 41 Opas akkreditointivaatimusten soveltamiseksi ympäristönäytteenotossa. 2014. Verkkoaineisto. FINAS-akkreditointipalvelu. <https://www.finas.fi/Tiedostot%201/Julkaisut/finas_opas_2_2014_Opas_akkreditointivaatimusten_soveltamiseksi.pdf> Luettu 17.9.2019.
- 42 Akkreditoinnin vaatimukset testausmenetelmille ja kalibroinnille. 2019. Verkkoaineisto. FINAS-akkreditointipalvelu. <https://www.fimea.fi/documents/160140/744738/22922_FIMEA_tilaisuus_05022013_akkreditointi_ja_kalibrointi_Sinervo_Tuija.pdf>. Luettu 17.9.2019.
- 43 Jäljitettävyys. 2019. Verkkoaineisto. VTT MIKES. <<https://www.mikes.fi/mittayksik%C3%B6t/j%C3%A4ljitet%C3%A4vyys>>. Luettu 9.9.2019.
- 44 Mittausepävarmuusohjelmisto (MUKit). 2019. Verkkoaineisto. Suomen ympäristökeskus. < https://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut/Laatu_ja_laboratoriopalvelut/Kalibrointipalvelut_ja_sopimuslaboratorio/MUKit_mittausepavarmuusohjelma>. Luettu 9.9.2019.
- 45 Google Maps. 2019. Verkkoaineisto. Google. <<https://www.google.fi/maps/>>. Luettu 9.9.2019.

Lähtevän veden keskimääräinen laatu HSY:n pintavesilaitoksilta



HSY
Vedenpuhdistus
Käyttölaboratorio



Keskimääräinen veden laatu Pitkälän ja Vanhakaupungin
vedenpuhdistuslaitoksilla 1.1. - 30.6.2019

Analyysi	Yksikkö	Menetelmä	Puhdistettu vesi		Laatutavoite/ vaatimus ^{c)} enimmäisarvo
			Pitkälä	Vanhakaupunki	
Lämpötila	°C	Sis. menetelmä	4,3	4,0	
Alkaliteetti	* mmol/l	SFS-EN ISO 9963-1:1996	0,72	0,73	
Ammoniumtyppi, NH ₄ -N	* mg/l	ISO 7150-1:1984, muunn.	0,08	0,08	0,5
Kokonaiskloori	mg/l	Sis. menetelmä	0,44	0,43	
Kokonaiskovuus	* °dH	SFS 3003:1987	2,9	3,1	
Org. kokonaishiili, TOC	* mg/l	SFS-EN 1484:1997	1,8	1,9	b)
Permanganaattiluku	* mg/l	SFS 3036:1981	3,4	3,9	
pH	*	SFS 3021:1979	8,3	8,4	6,5–9,5
Sameus	* FTU	SFS-EN ISO 7027:2016	0,06	0,06	a)
Sähkönjohtavuus	* µS/cm	SFS-EN 27888:1994	147	150	2500
Kloridi	* # mg/l	Sis. menetelmä DA	4,7	5,0	250
Sulfaattirikki	# mg/l	Sis. menetelmä DA	8,0	8,3	
Fluoridi	* # mg/l	Sis. menetelmä DA	<0,1	<0,1	1,5
Kalsium, Ca	* # mg/l	SFS-EN ISO 11885:2009	19	20	
Magnesium, Mg	* # mg/l	SFS-EN ISO 11885:2009	1,5	1,7	
Natrium, Na	* # mg/l	SFS-EN ISO 11885:2009	5,7	5,8	200
Kalium, K	* # mg/l	SFS-EN ISO 11885:2009	1,3	1,3	
Rauta, Fe	* µg/l	SFS 3028:1976	33	<20	200
Mangaani, Mn	* # µg/l	SFS-EN ISO 11885:2009	<3	<3	50
Alumiini, Al	* # µg/l	SFS-EN ISO 17294-2:2016	4	<3	200
Kadmium, Cd	* # µg/l	SFS-EN ISO 17294-2:2016	<0,02	<0,02	5,0
Kromi, Cr	* # µg/l	SFS-EN ISO 17294-2:2016	0,06	<0,05	50
Kupari, Cu	* # µg/l	SFS-EN ISO 17294-2:2016	0,2	0,4	2000
Lyijy, Pb	* # µg/l	SFS-EN ISO 17294-2:2016	<0,1	<0,1	10
Sinkki, Zn	* # µg/l	SFS-EN ISO 11885:2009	<5	<5	
Heterotrofinen pes.luku 22°C	* pmy/ml	SFS-EN ISO 6222:1999	<1	<1	
<i>Escherichia coli</i>	* mpn/100 ml	SFS-EN ISO 9308-2:2014	<1	<1	0
Kolimuotoiset bakteerit	* mpn/100 ml	SFS-EN ISO 9308-2:2014	<1	<1	0
Haju, laim.luku 25°C		Sis. menetelmä	0,4	0,0	a)
Maku, laim.luku		Sis. menetelmä	0,3	0,2	a)

* Näyte tutkittu akkreditoidulla menetelmällä, mittausepävarmuudet saa pyydettyäessä
Analyysi teetetty alihankintana MetropoliLab-laboratoriossa.

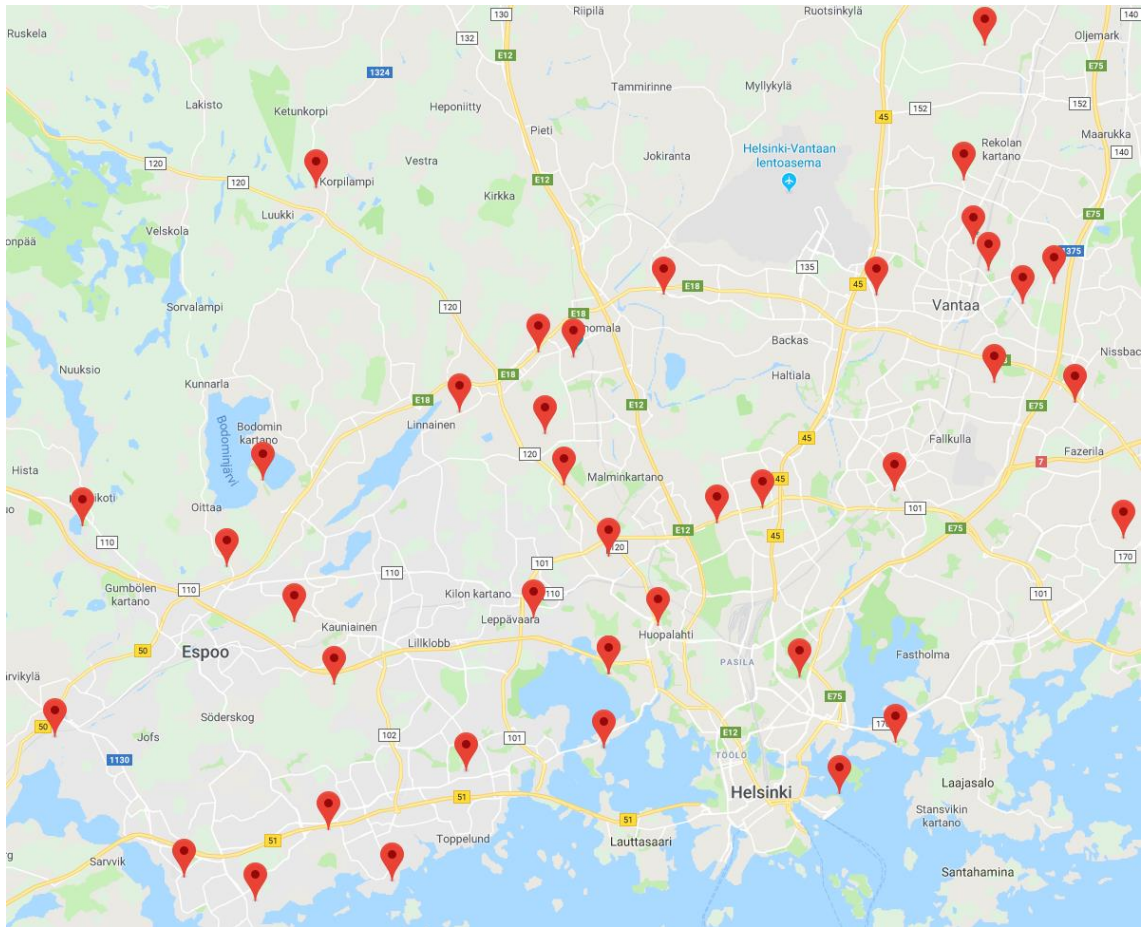
Se on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima testauslaboratorio T058, akkreditointivaatimus on standardi SFS-EN ISO/IEC 17025.

a) Käyttäjien hyväksyttävissä eikä epätavallisia muutoksia

b) Ei epätavallisia muutoksia

c) Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista 1352/2015 sekä muutos 683/2017

Rinnakkaisnäytteenottopalopostien sijainti



Kuva 1. Rinnakkaisnäytepalopostien sijainnit [45].

Rinnakkaisnäytteiden tulokset

Helsingin näytepalopostit

	15.5.		21.5.		22.5.	
Näytepaikka	V72 (1)	V72 (2)	V87A (1)	V87A (2)	V22D (1)	V22D (2)
Näytteenottoaika	9:15	9:15	9:30	9:30	10:25	10:25
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila, °C	7,5	7,5	8,5	8,5	-	-
pH	8,3	8,5	8,4	8,4	8,7	8,7
Sameus, FNU	0,10	0,09	0,11	0,11	0,10	0,11
TOC, mg/l	1,6	1,6	1,8	1,8	1,7	1,7
UV-abs	0,021	0,021	0,021	0,021	0,020	0,020
Sähkönjohtavuus, µS/cm	153	153	151	150	151	150
Kloori, Cl ₂ , mg/l	0,13	0,12	0,17	0,17	0,14	0,14
Rauta, Fe, µg/l	68	69	52	52	27	27
Kokonaismikr. R2A, pmy/ml	4 2 / 30	0 1 / <10	0 0 / <10	0 0 / <10	7 7 / 70	4 5 / 45
Heterotrofiset bakteerit, pmy/ml	- -	- -	- -	- -	0 0 / <1	0 0 / <1

	24.6.		26.6.		1.7.	
Näytepaikka	P61 (1)	P61 (2)	V72 (1)	V72 (2)	P34 (1)	P34 (2)
Näytteenottoaika	10:40	10:40	11:05	11:05	11:00	11:00
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila, °C	11,5	11,5	12,4	12,4	12,9	12,9
pH	8,2	8,2	8,5	8,5	8,4	8,3
Sameus, FNU	0,17	0,18	0,18	0,16	0,17	0,16
TOC, mg/l	1,7	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
UV-abs	-	-	0,025	0,025	0,024	0,029
Sähkönjohtavuus, µS/cm	148	148	155	154	156	156
Kloori, Cl ₂ , mg/l	0,11	0,11	0,03	0,04	0,03	<0,03
Rauta, Fe, µg/l	-	-	120	120	130	130
Kokonaismikr. R2A, pmy/ml	3 5 / 40	5 3 / 40	4 4 / 40	3 5 / 40	18 15 / 170	22 19 / 210
Heterotrofiset bakteerit, pmy/ml	0 0 / <1	0 0 / <1	0 0 / <1	1 0 / <1	1 2 / 2	0 1 / <1

	8.7.		22.7.		22.7.	
Näytepaikka	V36D (1)	V36D (2)	V59A (1)	V59A (2)	V72 (1)	V72 (2)
Näytteenottoaika	11:15	11:15	11:20	11:20	10:30	10:30
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila, °C	9,4	9,4	13,2	13,2	12,8	12,8
pH	8,6	8,6	8,4	8,4	8,4	8,4
Sameus, FNU	0,09	0,08	0,15	0,16	0,08	0,08
TOC, mg/l	1,8	1,8	1,8	1,8	1,7	1,8
UV-abs	0,017	0,017	0,027	0,027	0,017	0,017
Sähkönjohtavuus, µS/cm	157	156	158	158	158	158
Kloori, Cl ₂ , mg/l	0,36	0,35	0,05	0,05	0,10	0,10
Rauta, Fe, µg/l	<20	<20	200	200	51	52
Kokonaismikr. R2A, pmy/ml	1 0 / <10	1 2 / 15	9 4 / 65	5 3 / 40	4 2 / 30	1 3 / 20
Heterotrofiset bakteerit, pmy/ml	0 0 / <1	2 0 / 1	0 0 / <1	1 1 / 1	0 0 / <1	0 0 / <1

	23.7.		23.7.		6.8.	
Näytepaikka	P46A (1)	P46A (2)	V08D (1)	V08D (2)	P61 (1)	P61 (2)
Näytteenottoaika	11:50	11:50	11:05	11:05	10:50	10:50
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila, °C	13,2	13,2	12,8	12,8	13,2	13,2
pH	8,3	8,3	8,4	8,4	8,3	8,2
Sameus, FNU	0,09	0,10	0,07	0,07	0,19	0,20
TOC, mg/l	2,2	2,2	1,6	1,8	1,5	1,6
UV-abs	0,019	0,018	0,017	0,017	0,023	0,022
Sähkönjohtavuus, µS/cm	156	156	158	157	150	149
Kloori, Cl ₂ , mg/l	0,14	0,13	0,14	0,13	0,12	0,11
Rauta, Fe, µg/l	45	47	36	37	130	130
Kokonaismikr. R2A, pmy/ml	6 8 / 90	8 10 / 90	0 0 / <10	1 2 / 15	3 5 / 40	5 8 / 65
Heterotrofiset bakteerit, pmy/ml	0 1 / <1	0 1 / <1	0 0 / <1	0 0 / <1	1 0 / <1	1 2 / 2

	6.8.		13.8.		15.8.	
Näytepaikka	P66A (1)	P66A (2)	P83 (1)	P83 (2)	P86 (1)	P86 (2)
Näytteenottoaika	11:35	11:35	10:45	10:45	10:55	10:55
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila, °C	12,4	12,4	12,1	12,1	11,9	11,9
pH	8,4	8,4	8,3	8,3	8,2	8,2
Sameus, FNU	0,11	0,09	0,10	0,10	0,11	0,10
TOC, mg/l	1,5	1,5	1,6	1,6	1,6	1,6
UV-abs	0,016	0,016	0,017	0,017	0,018	0,018
Sähkönjohtavuus, µS/cm	149	149	150	150	150	149
Kloori, Cl ₂ , mg/l	0,25	0,25	0,24	0,24	0,16	0,16
Rauta, Fe, µg/l	35	36	58	58	69	70
Kokonaismikr. R2A, pmy/ml	1 2 / 15	1 1 / 10	0 0 / <10	0 0 / <10	- -	- -
Heterotrofiset bakteerit, pmy/ml	0 0 / <1	0 0 / <1	0 0 / <1	0 0 / <1	- -	- -

	20.8.		20.8.		2.9.	
Näytepaikka	V72 (1)	V72 (2)	P86 (1)	P86 (2)	P66A (1)	P66A (2)
Näytteenottoaika	10:05	10:05	11:20	11:20	10:55	10:55
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila, °C	14,3	14,3	11,9	11,9	12,6	12,6
pH	8,4	8,4	8,2	8,2	8,4	8,4
Sameus, FNU	0,14	0,14	0,15	0,13	0,11	0,09
TOC, mg/l	1,6	1,6	1,6	1,5	1,5	1,5
UV-abs	0,020	0,020	0,019	0,019	0,015	0,015
Sähkönjohtavuus, µS/cm	158	158	152	151	148	147
Kloori, Cl ₂ , mg/l	0,04	0,04	0,10	0,09	0,25	0,26
Rauta, Fe, µg/l	99	100	99	98	46	46
Kokonaismikr. R2A, pmy/ml	- - / 73	- - / 50	- - / 36	- - / 41	0 0 / <10	0 0 / <10
Heterotrofiset bakteerit, pmy/ml	1 0 / <1	0 0 / <1	0 0 / <1	1 0 / <1	0 0 / <1	1 0 / <1

	2.9.		4.9.		4.9.	
Näytepaikka	P34 (1)	P34 (2)	V72 (1)	V72 (2)	P35 (1)	P35 (2)
Näytteenottoaika	9:50	9:50	9:45	9:45	11:05	11:05
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila, °C	14,6	14,6	14,2	14,2	15,3	15,3
pH	8,3	8,3	8,5	8,5	8,8	8,8
Sameus, FNU	0,15	0,15	0,17	0,15	0,11	0,11
TOC, mg/l	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
UV-abs	0,021	0,021	0,018	0,018	0,017	0,016
Sähkönjohtavuus, µS/cm	157	156	158	157	159	159
Kloori, Cl ₂ , mg/l	<0,03	<0,03	0,05	0,04	<0,03	<0,03
Rauta, Fe, µg/l	120	120	75	75	61	61
Kokonaismikr. R2A, pmy/ml	77 69 / 730	70 71 / 710	3 4 / 35	3 2 / 25	135 123 / 1290	116 124 / 1200
Heterotrofiset bakteerit, pmy/ml	2 2 / 2	2 2 / 2	0 0 / <1	0 0 / <1	1 1 / 1	2 1 / 2

Espoon näytepalopostit

	8.5.		9.5.		14.5.	
Näytepaikka	E35 (1)	E35 (2)	E30 (1)	E30 (2)	EVP23 (1)	EVP23 (2)
Näytteenottoaika	9:40	9:40	11:00	11:00	9:35	9:35
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila, °C	6,1	6,1	6,3	6,3	5,7	5,7
pH	8,2	8,2	8,3	8,3	8,5	8,5
Sameus, FNU	0,10	0,09	0,07	0,06	0,09	0,09
TOC, mg/l	1,9	1,9	1,9	1,9	1,7	1,7
UV-abs	0,022	0,020	0,016	0,016	0,018	0,019
Sähkönjohtavuus, µS/cm	147	147	145	145	148	148
Kloori, Cl ₂ , mg/l	0,06	0,05	0,12	0,12	0,21	0,21
Rauta, Fe, µg/l	64	64	35	35	48	47
Kokonaismikr. R2A, pmy/ml	8 8 / 80	14 11 / 125	1 3 / 20	0 2 / 10	1 1 / 10	0 5 / 25
Heterotrofiset bakteerit, pmy/ml	- -	- -	- -	- -	3 4 / 4	4 4 / 4

	16.5.		2.7.		10.7.	
Näytepaikka	E11 (1)	E11 (2)	E20 (1)	E20 (2)	E23 (1)	E23 (2)
Näytteenottoaika	11:55	11:55	10:10	10:10	10:40	10:40
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila, °C	7,3	7,3	10,9	10,9	11,0	11,0
pH	8,3	8,3	8,2	8,2	8,4	8,4
Sameus, FNU	0,11	0,11	0,20	0,19	0,13	0,12
TOC, mg/l	1,7	1,7	1,7	1,7	1,6	1,6
UV-abs	0,021	0,021	0,022	0,022	0,017	0,017
Sähkönjohtavuus, µS/cm	147	147	149	149	149	149
Kloori, Cl ₂ , mg/l	0,32	0,32	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Rauta, Fe, µg/l	73	74	140	140	69	69
Kokonaismikr. R2A, pmy/ml	0 / <10 0	0 / <10 0	58 / 610 64	68 / 660 64	>200 >2000 >200	>200 >2000 >200
Heterotrofiset bakteerit, pmy/ml	- -	- -	1 / <1 0	3 / 2 1	> 300 >300 > 300	>300 >300 >300

	10.7.		10.7.		15.7.	
Näytepaikka	E26 (1)	E26 (2)	E28 (1)	E28 (2)	E08 (1)	E08 (2)
Näytteenottoaika	10:15	10:15	9:35	9:35	11:10	11:10
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila, °C	12,0	12,0	13,2	13,2	13,4	13,4
pH	8,4	8,4	8,5	8,6	8,3	8,3
Sameus, FNU	0,16	0,14	0,10	0,12	0,29	0,28
TOC, mg/l	1,6	1,6	1,6	1,6	1,7	1,7
UV-abs	0,017	0,017	0,014	0,015	0,027	0,027
Sähkönjohtavuus, µS/cm	149	149	149	149	150	150
Kloori, Cl ₂ , mg/l	<0,03	<0,03	<0,03	0,03	<0,03	<0,03
Rauta, Fe, µg/l	75	75	34	35	220	220
Kokonaismikr. R2A, pmy/ml	>200 >200 >2000	>200 >200 >2000	10 / 80 6	5 / 60 7	30 / 370 44	39 / 40 41
Heterotrofiset bakteerit, pmy/ml	>300 >300 >300	>300 >300 >300	4 / 4 4	6 / 6 5	58 / 52 46	43 / 41 38

	15.7.		24.7.		24.7.	
Näytepaikka	E33 (1)	E33 (2)	E06 (1)	E06 (2)	E08 (1)	E08 (2)
Näytteenottoaika	10:20	10:20	11:15	11:15	10:40	10:40
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila, °C	10,6	10,6	14,9	14,9	13,9	13,9
pH	8,3	8,3	8,4	8,4	8,2	8,2
Sameus, FNU	0,12	0,12	0,08	0,09	0,38	0,40
TOC, mg/l	1,7	1,7	1,6	1,6	1,6	1,6
UV-abs	0,016	0,016	0,016	0,016	0,025	0,026
Sähkönjohtavuus, µS/cm	149	149	151	151	150	150
Kloori, Cl ₂ , mg/l	0,08	0,08	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Rauta, Fe, µg/l	73	74	52	52	210	210
Kokonaismikr. R2A, pmy/ml	10 11 / 105	10 14 / 120	44 43 / 435	34 42 / 380	126 124 / 1250	126 137 / 1315
Heterotrofiset bakteerit, pmy/ml	0 0 / <1	0 0 / <1	3 2 / 3	2 3 / 3	108 94 / 101	90 87 / 89

	14.8.		20.8.		29.8.	
Näytepaikka	E35 (1)	E35 (2)	E24 (1)	E24 (2)	E06 (1)	E06 (2)
Näytteenottoaika	10:10	10:10	10:35	10:35	9:25	9:25
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila, °C	13,1	13,1	15,2	15,2	14,3	14,3
pH	8,3	8,3	8,4	8,3	8,4	8,4
Sameus, FNU	0,11	0,10	0,08	0,09	0,07	0,08
TOC, mg/l	1,6	1,6	1,4	1,5	1,6	1,6
UV-abs	0,017	0,017	0,016	0,015	0,015	0,015
Sähkönjohtavuus, µS/cm	153	153	153	153	150	150
Kloori, Cl ₂ , mg/l	<0,03	<0,03	0,03	0,03	<0,03	<0,03
Rauta, Fe, µg/l	61	61	47	46	54	53
Kokonaismikr. R2A, pmy/ml	32 39 / 355	35 27 / 310	20 24 / 220	21 22 / 215	33 30 / 320	37 32 / 350
Heterotrofiset bakteerit, pmy/ml	0 0 / <1	0 0 / <1	0 1 / <1	0 1 / <1	1 0 / <1	0 0 / <1

Vantaan näytepalopostit

	10.6.		10.6.		11.6.	
Näytepaikka	T25 (1)	T25 (2)	T26 (1)	T26 (2)	T24 (1)	T24 (2)
Näytteenottoaika	10:10	10:10	10:45	10:45	9:30	9:30
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila, °C	8,2	8,2	7,2	7,2	7,9	7,9
pH	8,4	8,5	8,3	8,3	8,4	8,4
Sameus, FNU	0,07	0,08	0,08	0,08	0,29	0,28
TOC, mg/l	1,7	1,7	1,7	1,6	0,8	0,7
UV-abs	0,018	0,020	0,020	0,021	0,023	0,024
Sähkönjohtavuus, µS/cm	149	149	144	144	311	310
Kloori, Cl ₂ , mg/l	0,25	0,25	0,39	0,40	0,18	0,17
Rauta, Fe, µg/l	20	20	40	44	140	140
Kokonaismikr. R2A, pmy/ml	0 0 / <10	0 0 / <10	0 0 / <10	0 1 / <10	1 0 / <10	0 0 / <10
Heterotrofiset bakteerit, pmy/ml	0 0 / <1	0 0 / <1	0 0 / <1	0 0 / <1	0 0 / <1	0 0 / <1

	25.6.		27.6.		3.7.	
Näytepaikka	T37 (1)	T37 (2)	T47 (1)	T47 (2)	T43 (1)	T43 (2)
Näytteenottoaika	9:05	9:05	10:40	10:40	10:35	10:35
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila, °C	10,4	10,4	9,5	9,5	10,0	10,0
pH	8,2	8,2	8,2	8,2	8,5	8,5
Sameus, FNU	0,08	0,10	0,15	0,16	0,11	0,10
TOC, mg/l	1,8	1,7	1,5	1,5	1,8	1,9
UV-abs	0,023	0,023	0,021	0,022	0,018	0,018
Sähkönjohtavuus, µS/cm	148	148	148	148	153	154
Kloori, Cl ₂ , mg/l	0,29	0,28	0,08	0,08	0,15	0,14
Rauta, Fe, µg/l	46	44	115	116	43	43
Kokonaismikr. R2A, pmy/ml	12 19 / 155	11 9 / 100	58 66 / 620	49 55 / 520	1 0 / <10	0 1 / <10
Heterotrofiset bakteerit, pmy/ml	2 1 / 2	0 0 / <1	0 0 / <1	0 0 / <1	0 0 / <1	0 0 / <1

	11.7.		11.7.		16.7.	
Näytepaikka	T23 (1)	T23 (2)	T31 (1)	T31 (2)	T27 (1)	T27 (2)
Näytteenottoaika	10:55	10:55	10:25	10:25	9:25	9:25
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila, °C	11,3	11,3	11,6	11,6	11,5	11,5
pH	8,8	8,8	8,4	8,4	8,4	8,4
Sameus, FNU	0,10	0,10	0,22	0,22	0,10	0,10
TOC, mg/l	1,8	1,8	1,8	1,8	1,6	1,6
UV-abs	0,017	0,017	0,025	0,025	0,016	0,016
Sähkönjohtavuus, µS/cm	158	158	156	156	157	156
Kloori, Cl ₂ , mg/l	0,15	0,14	<0,03	<0,03	0,14	0,15
Rauta, Fe, µg/l	30	31	160	160	29	28
Kokonaismikr. R2A, pmy/ml	2 1 / 15	1 1 / 10	27 18 / 230	19 23 / 210	0 0 / <10	0 0 / <10
Heterotrofiset bakteerit, pmy/ml	- -	- -	0 0 / <1	0 0 / <1	1 1 / 1	1 2 / 2

	16.7.		5.8.		5.8.	
Näytepaikka	T49 (1)	T49 (2)	T31 (1)	T31 (2)	T39 (1)	T39 (2)
Näytteenottoaika	9:55	9:55	11:35	11:35	9:50	9:50
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila, °C	10,9	10,9	12,8	12,8	10,9	10,9
pH	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3
Sameus, FNU	0,09	0,08	0,09	0,10	0,05	0,06
TOC, mg/l	1,5	1,5	1,5	1,5	1,4	1,5
UV-abs	0,014	0,014	0,018	0,018	0,016	0,016
Sähkönjohtavuus, µS/cm	148	149	156	156	149	149
Kloori, Cl ₂ , mg/l	0,30	0,30	0,03	0,03	0,32	0,31
Rauta, Fe, µg/l	26	26	72	72	39	38
Kokonaismikr. R2A, pmy/ml	1 1 / 10	0 0 / <10	22 28 / 250	30 28 / 290	2 2 / 20	0 0 / <10
Heterotrofiset bakteerit, pmy/ml	0 0 / <1	0 0 / <1	0 0 / <1	1 2 / 2	0 0 / <1	0 0 / <1

	19.8.		19.8.		11.9.	
Näytepaikka	T33 (1)	T33 (2)	T41 (1)	T41 (2)	T39 (1)	T39 (2)
Näytteenottoaika	8:45	8:45	7:50	7:50	10:50	10:50
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila, °C	13,3	13,3	11,3	11,3	11,4	11,4
pH	8,1	8,1	8,2	8,2	8,4	8,4
Sameus, FNU	0,18	0,15	0,05	0,06	0,06	0,06
TOC, mg/l	1,6	1,6	1,6	1,6	1,4	1,4
UV-abs	0,021	0,021	0,016	0,015	0,014	0,014
Sähkönjohtavuus, µS/cm	151	151	152	152	146	146
Kloori, Cl ₂ , mg/l	0,04	0,04	0,26	0,26	0,32	0,32
Rauta, Fe, µg/l	115	116	35	36	35	35
Kokonaismikr. R2A, pmy/ml	14 15 / 145	16 15 / 155	0 0 / <10	1 0 / <10	2 2 / 20	1 2 / 15
Heterotrofiset bakteerit, pmy/ml	0 0 / <1	0 1 / <1	1 1 / <1	0 0 / <1	0 0 / <1	0 0 / <1

Kenttämittausten tulokset verrattuna laboratoriomittauksien tuloksiin

Näytteiden kuljetuksessa käytetty kylmälaukku

Päivämäärä	5.8.	5.8.	5.8.	6.8.	6.8.
Näytepaikka	T19	T31	T39	P61	P66A
Näytteenottoaika	10:45	11:35	9:50	10:50	11:35
Näytteen analysointi laboratoriossa	12:35	12:40	12:45	12:40	12:45
Näytteen kuljetuksen aika	1:50	1:05	2:55	1:50	1:10
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila kentällä, °C	13,1	12,8	10,9	13,2	12,4
Lämpötila laboratoriossa, °C	15,6	14,3	14,3	15,3	14,4
pH, kenttämittaus	8,17	8,23	8,24	8,2	8,44
pH, laboratoriomittaus	8,21	8,31	8,33	8,27	8,44
Kloori, kenttämittaus, Cl ₂ , mg/l	0,12	0,03	0,34	0,12	0,30
Kloori, laboratoriomittaus, Cl ₂ , mg/l	0,11	0,03	0,32	0,12	0,25
Sää					
Pilvisyys	1/8	1/8	1/8	3/8	3/8
Ulkoilman lämpötila, °C	21	21	21	19	19
Kuljetus kylmälaukussa	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä

Päivämäärä	8.8.	8.8.	8.8.	8.8.	13.8.
Näytepaikka	E01	E12	E16	E31	P83
Näytteenottoaika	10:25	11:45	9:40	11:05	10:45
Näytteen analysointi laboratoriossa	12:50	12:55	13:00	13:05	13:30
Näytteen kuljetuksen aika	2:25	1:10	3:20	2:00	2:45
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila kentällä, °C	13,5	14,2	13,7	14,2	12,1
Lämpötila laboratoriossa, °C	15,3	15,6	15,8	15,6	16,5
pH, kenttämittaus	8,47	8,34	8,9	8,13	8,32
pH, laboratoriomittaus	8,45	8,37	8,91	8,17	8,31
Kloori, kenttämittaus, Cl ₂ , mg/l	0,04	0,04	0,03	<0,03	0,24
Kloori, laboratoriomittaus, Cl ₂ , mg/l	0,04	<0,03	<0,03	<0,03	0,24
Sää					
Pilvisyys	2/8	2/8	2/8	2/8	2/8
Ulkoilman lämpötila, °C	19	19	19	19	20
Kuljetus kylmälaukussa	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä

Päivämäärä	13.8.	13.8.	13.8.	2.9.	2.9.
Näytepaikka	P86D	P87	P88A	P34	P42
Näytteenottoaika	9:10	9:40	10:10	9:50	9:15
Näytteen analysointi laboratoriossa	13:35	13:40	13:45	13:00	13:05
Näytteen kuljetuksen aika	4:25	4:00	3:35	3:10	3:50
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila kentällä, °C	14,3	14,4	14,5	14,6	12,3
Lämpötila laboratoriossa, °C	17,4	18,1	18,5	16,7	16,4
pH, kenttämittaus	8,09	8,09	8,11	8,24	8,23
pH, laboratoriomittaus	8,07	8,09	8,11	8,25	8,20
Kloori, kenttämittaus, Cl ₂ , mg/l	0,08	0,05	<0,03	<0,03	0,20
Kloori, laboratoriomittaus, Cl ₂ , mg/l	0,08	0,03	<0,03	<0,03	0,16
Sää					
Pilvisyys	2/8	2/8	2/8	3/8	3/8
Ulkoilman lämpötila, °C	20	20	20	22	22
Kuljetus kylmälaukussa	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä

Päivämäärä	2.9.	3.9.	4.9.	4.9.	9.9.
Näytepaikka	P66A	V91A	V67	V72	P86
Näytteenottoaika	10:55	10:15	10:15	9:45	10:00
Näytteen analysointi laboratoriossa	13:10	11:00	12:45	12:50	12:20
Näytteen kuljetuksen aika	2:15	0:45	2:30	3:05	2:20
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila kentällä, °C	12,6	14,3	14,4	14,2	12,2
Lämpötila laboratoriossa, °C	15,8	15,6	16,3	16,4	14,6
pH, kenttämittaus	8,44	8,31	8,38	8,53	8,25
pH, laboratoriomittaus	8,41	8,27	8,37	8,48	8,23
Kloori, kenttämittaus, Cl ₂ , mg/l	-	0,15	0,06	0,06	0,13
Kloori, laboratoriomittaus, Cl ₂ , mg/l	0,25	0,06	0,06	0,06	0,1
Sää					
Pilvisyys	3/8	4/8	6/8	6/8	5/8
Ulkoilman lämpötila, °C	22	20	18	18	17
Kuljetus kylmälaukussa	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä

Päivämäärä	9.9.	9.9.	9.9.	11.9.	11.9.
Näytepaikka	P61	V22D	V29	T39	E10
Näytteenottoaika	9:20	11:25	10:40	10:50	9:10
Näytteen analysointi laboratoriossa	12:25	12:30	12:35	12:20	12:15
Näytteen kuljetuksen aika	3:05	1:05	1:55	1:30	3:05
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila kentällä, °C	13,3	14,8	11,6	11,4	12,6
Lämpötila laboratoriossa, °C	15,0	14,9	15,9	13,2	14,2
pH, kenttämittaus	8,25	8,86	8,31	8,39	8,4
pH, laboratoriomittaus	8,20	8,87	8,30	8,42	8,44
Kloori, kenttämittaus, Cl ₂ , mg/l	0,04	0,06	0,27	0,34	0,18
Kloori, laboratoriomittaus, Cl ₂ , mg/l	0,03	0,05	0,24	0,32	0,17
Sää					
Pilvisyys	5/8	5/8	5/8	4/8	4/8
Ulkoilman lämpötila, °C	17	17	17	17	17
Kuljetus kylmälaukussa	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä

Näytteiden kuljetus ilman kylmälaukua

Päivämäärä	12.8.	12.8.	12.8.	14.8.	14.8.
Näytepaikka	E03	E14	E18	E30	E35
Näytteenottoaika	11:20	10:05	10:40	10:50	10:10
Näytteen analysointi laboratoriossa	12:30	12:35	12:40	12:50	12:55
Näytteen kuljetuksen aika	1:10	2:30	2:00	2:00	2:45
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila kentällä, °C	13,4	13,2	12,1	13,8	13,1
Lämpötila laboratoriossa, °C	18,6	19,3	18,9	19,7	19,3
pH, kenttämittaus	8,64	8,25	8,31	8,34	8,38
pH, laboratoriomittaus	8,60	8,22	8,27	8,31	8,25
Kloori, kenttämittaus, Cl ₂ , mg/l	0,09	0,06	0,12	0,03	<0,03
Kloori, laboratoriomittaus, Cl ₂ , mg/l	0,07	0,04	0,11	<0,03	<0,03
Sää					
Pilvisyys	3/8	3/8	3/8	7/8	7/8
Ulkoilman lämpötila, °C	20	20	20	18	18
Kuljetus kylmälaukussa	ei	ei	ei	ei	ei

Päivämäärä	20.8.	20.8.	20.8.	20.8.	21.8.
Näytepaikka	V24C	V67	V72	P86	E11
Näytteenottoaika	9:20	10:40	10:05	11:20	11:15
Näytteen analysointi laboratoriossa	13:30	13:35	13:40	13:45	13:00
Näytteen kuljetuksen aika	4:10	2:55	3:35	2:25	1:45
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila kentällä, °C	13,0	14,3	14,2	11,9	12,4
Lämpötila laboratoriossa, °C	18,6	18,8	18,4	18,9	18,3
pH, kenttämittaus	8,52	8,33	8,44	8,19	8,33
pH, laboratoriomittaus	8,47	8,32	8,36	8,25	8,28
Kloori, kenttämittaus, Cl ₂ , mg/l	0,38	0,06	0,05	0,14	0,27
Kloori, laboratoriomittaus, Cl ₂ , mg/l	0,33	0,04	0,04	0,10	0,24
Sää					
Pilvisyys	5/8	5/8	5/8	5/8	5/8
Ulkoilman lämpötila, °C	20	20	20	20	19
Kuljetus kylmälaukussa	ei	ei	ei	ei	ei

Päivämäärä	21.8.	21.8.	21.8.	22.8.	22.8.
Näytepaikka	E17	E24	E26	T25	T26
Näytteenottoaika	10:00	10:35	9:20	9:25	10:00
Näytteen analysointi laboratoriossa	13:05	13:10	13:15	12:30	12:35
Näytteen kuljetuksen aika	3:05	2:35	3:55	3:05	2:35
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila kentällä, °C	12,6	15,2	13,4	11,4	11,1
Lämpötila laboratoriossa, °C	18,5	19,3	19,1	18,3	17,3
pH, kenttämittaus	8,46	8,38	8,51	8,47	8,30
pH, laboratoriomittaus	8,39	8,35	8,45	8,41	8,29
Kloori, kenttämittaus, Cl ₂ , mg/l	0,11	0,03	0,09	0,18	0,33
Kloori, laboratoriomittaus, Cl ₂ , mg/l	0,08	0,03	0,03	0,17	0,31
Sää					
Pilvisyys	5/8	5/8	5/8	3/8	3/8
Ulkoilman lämpötila, °C	19	19	19	20	20
Kuljetus kylmälaukussa	ei	ei	ei	ei	ei

Päivämäärä	22.8.	22.8.	26.8.	26.8.	29.8.
Näytepaikka	T37	T45	E22	E23	E06
Näytteenottoaika	11:00	10:30	9:45	10:25	9:25
Näytteen analysointi laboratoriossa	12:40	12:45	11:30	11:35	12:45
Näytteen kuljetuksen aika	1:40	2:15	1:45	1:10	3:20
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila kentällä, °C	12,0	11,9	12,3	12,7	14,3
Lämpötila laboratoriossa, °C	17,4	17,6	17,0	16,9	19,4
pH, kenttämittaus	8,23	8,29	8,53	8,48	8,46
pH, laboratoriomittaus	8,20	8,25	8,45	8,43	8,41
Kloori, kenttämittaus, Cl ₂ , mg/l	0,25	-	0,10	0,05	0,03
Kloori, laboratoriomittaus, Cl ₂ , mg/l	0,23	0,19	0,06	<0,03	<0,03
Sää					
Pilvisyys	3/8	3/8	7/8	7/8	6/8
Ulkoilman lämpötila, °C	20	20	20	20	19
Kuljetus kylmälaukussa	ei	ei	ei	ei	ei

Päivämäärä	29.8.	29.8.	29.8.	9.9.	9.9.
Näytepaikka	E07	E08	E32	E26	E27
Näytteenottoaika	10:35	11:05	9:55	10:00	10:45
Näytteen analysointi laboratoriossa	12:50	12:55	13:00	12:45	12:45
Näytteen kuljetuksen aika	2:15	1:50	3:05	2:45	2:00
Ulkonäkö	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas	kirkas
Lämpötila kentällä, °C	14,8	14,6	14,0	13,3	12,7
Lämpötila laboratoriossa, °C	19,7	19,8	19,7	17,4	17,4
pH, kenttämittaus	8,28	8,33	8,56	8,69	8,70
pH, laboratoriomittaus	8,21	8,23	8,48	8,61	8,58
Kloori, kenttämittaus, Cl ₂ , mg/l	0,07	<0,03	<0,03	0,03	0,20
Kloori, laboratoriomittaus, Cl ₂ , mg/l	0,04	<0,03	<0,03	<0,03	0,14
Sää					
Pilvisyys	6/8	6/8	6/8	3/8	3/8
Ulkoilman lämpötila, °C	19	19	19	13	13
Kuljetus kylmälaukussa	ei	ei	ei	ei	ei

MUKit-raportit

Step	Action	pH	25.9.2019																				
1	Specify Measurand	Concentration range: 5 - 11																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Period of measurements: 8.5.2019 - 11.9.2019 Number of control samples: 86 Average concentration: 8,017209 Standard deviation, S_{Rw} : 0,22 % B: Routine replicate samples : Period of measurements: 8.5.2019 - 11.9.2019 Number of routine replicate samples: 51 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 8,1 - 8,8 Standard deviation estimate from range, S_r : 0,14 % $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 0,26 \%$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1 <table><tr><td>i</td><td>1</td></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>8</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,01 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>8,017209</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td><td>0,22 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>86</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>0,22 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>8.5.2019 - 11.9.2019</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td></tr></table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref\ 1})^2} = 0,22 \%$		i	1	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	8	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,01 %	Measured concentration, c_i	8,017209	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0,22 %	Number of Measurements, n_i	86	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,22 %	Period of measurements	8.5.2019 - 11.9.2019	Matrix		Additional information	
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	8																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,01 %																						
Measured concentration, c_i	8,017209																						
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0,22 %																						
Number of Measurements, n_i	86																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,22 %																						
Period of measurements	8.5.2019 - 11.9.2019																						
Matrix																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,26 \%$ $u(bias) = 0,22 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 0,34 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 1 \%$																					

Kuva 2. pH-määrittysten epävarmuusraportti

Step	Action	Sameus	25.9.2019																				
1	Specify Measurand	Concentration range: 0,01 - 0,6 FNU																					
2	<p>Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$</p> <p>A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample</p>	<p>A: Control samples: Period of measurements: 8.5.2019 - 11.9.2019 Number of control samples: 95 Average concentration: 0,318295 FNU Standard deviation, s_{Rw} : 8,46 %</p> <p>B: Routine replicate samples : Period of measurements: 8.5.2019 - 11.9.2019 Number of routine replicate samples: 51 Number of parallell measurements: 2 Concentration range: 0,055 - 0,435 FNU Standard deviation estimate from range, s_r : 8,26 %</p> <p>$u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 11,83 \%$</p>																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1</p> <table><tr><th>i</th><th>1</th></tr><tr><td>Certified concetration, $c_{ref\ i}$</td><td>0,318 FNU</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,31 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>0,318295 FNU</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>8,46 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>95</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>0,09 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>8.5.2019 - 11.9.2019</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td></tr></table> <p>$u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{s_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref\ 1})^2} = 0,93 \%$</p>		i	1	Certified concetration, $c_{ref\ i}$	0,318 FNU	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,31 %	Measured concentration, c_i	0,318295 FNU	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	8,46 %	Number of Measurements, n_i	95	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,09 %	Period of measurements	8.5.2019 - 11.9.2019	Matrix		Additional information	
i	1																						
Certified concetration, $c_{ref\ i}$	0,318 FNU																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,31 %																						
Measured concentration, c_i	0,318295 FNU																						
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	8,46 %																						
Number of Measurements, n_i	95																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,09 %																						
Period of measurements	8.5.2019 - 11.9.2019																						
Matrix																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	<p>$u(R_w) = 11,83 \%$ $u(bias) = 0,93 \%$</p>																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 11,86 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 24 \%$																					

Kuva 3. Sameusmäärittysten epävarmuusraportti

Step	Action	TOC	25.9.2019																				
1	Specify Measurand	Concentration range: 0,5 - 2,5 mg/l																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Period of measurements: 8.5.2019 - 11.9.2019 Number of control samples: 162 Average concentration: 2,088105 mg/l Standard deviation, s_{RW} : 7,21 % B: Routine replicate samples : Period of measurements: 8.5.2019 - 11.9.2019 Number of routine replicate samples: 51 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 0,75 - 2,2 mg/l Standard deviation estimate from range, s_r : 1,40 % $u(R_w) = \sqrt{s_{RW}^2 + s_r^2} = 7,35 \%$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1 <table><tr><th>i</th><th>1</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>2,02 mg/l</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>1,70 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>2,088105 mg/l</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>7,21 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>162</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}}, 100\%$</td><td>3,37 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>8.5.2019 - 11.9.2019</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td></tr></table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{s_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref\ 1})^2} = 3,82 \%$		i	1	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	2,02 mg/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	1,70 %	Measured concentration, c_i	2,088105 mg/l	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	7,21 %	Number of Measurements, n_i	162	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}}, 100\%$	3,37 %	Period of measurements	8.5.2019 - 11.9.2019	Matrix		Additional information	
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	2,02 mg/l																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	1,70 %																						
Measured concentration, c_i	2,088105 mg/l																						
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	7,21 %																						
Number of Measurements, n_i	162																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}}, 100\%$	3,37 %																						
Period of measurements	8.5.2019 - 11.9.2019																						
Matrix																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 7,35 \%$ $u(bias) = 3,82 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 8,28 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 17 \%$																					

Kuva 4. TOC-määrittysten epävarmuusraportti

Step	Action	Rauta	25.9.2019																				
1	Specify Measurand	Concentration range: 20 - 250 µg/l																					
2	<p>Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$</p> <p>A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample</p>	<p>A: Control samples: Period of measurements: 8.5.2019 - 11.9.2019 Number of control samples: 113 Average concentration: 20,730088 µg/l Standard deviation, s_{Rw} : 7,77 %</p> <p>B: Routine replicate samples : Period of measurements: 8.5.2019 - 11.9.2019 Number of routine replicate samples: 49 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 20 - 220 µg/l Standard deviation estimate from range, s_r : 1,02 %</p> <p>$u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 7,83 \%$</p>																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1</p> <table><tr><th>i</th><th>1</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>20,7 µg/l</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,50 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>20,730088 µg/l</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>7,77 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>113</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>0,15 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>8.5.2019 - 11.9.2019</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td></tr></table> <p>$u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{s_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref\ 1})^2} = 0,90 \%$</p>		i	1	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	20,7 µg/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,50 %	Measured concentration, c_i	20,730088 µg/l	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	7,77 %	Number of Measurements, n_i	113	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,15 %	Period of measurements	8.5.2019 - 11.9.2019	Matrix		Additional information	
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	20,7 µg/l																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,50 %																						
Measured concentration, c_i	20,730088 µg/l																						
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	7,77 %																						
Number of Measurements, n_i	113																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,15 %																						
Period of measurements	8.5.2019 - 11.9.2019																						
Matrix																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	<p>$u(R_w) = 7,83 \%$ $u(bias) = 0,90 \%$</p>																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 7,89 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 16 \%$																					

Kuva 5. Rautamääritysten epävarmuusraportti

Step	Action	Kloori	25.9.2019																				
1	Specify Measurand	Concentration range: 0 - 0,5 mg/l																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Period of measurements: 8.5.2019 - 11.9.2019 Number of control samples: 68 Average concentration: 0,275735 mg/l Standard deviation, s_{Rw} : 3,56 % B: Routine replicate samples : Period of measurements: 8.5.2019 - 11.9.2019 Number of routine replicate samples: 51 Number of parallell measurements: 2 Concentration range: 0,01 - 0,395 mg/l Standard deviation estimate from range, s_r : 2,67 % $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 4,45 \%$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1 <table><tr><th>i</th><th>1</th></tr><tr><td>Certified concetration, $c_{ref\ i}$</td><td>0,29 mg/l</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>5,10 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>0,275735 mg/l</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>3,56 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>68</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-4,92 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>8.5.2019 - 11.9.2019</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td></tr></table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{s_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref\ 1})^2} = 7,10 \%$		i	1	Certified concetration, $c_{ref\ i}$	0,29 mg/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	5,10 %	Measured concentration, c_i	0,275735 mg/l	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	3,56 %	Number of Measurements, n_i	68	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-4,92 %	Period of measurements	8.5.2019 - 11.9.2019	Matrix		Additional information	
i	1																						
Certified concetration, $c_{ref\ i}$	0,29 mg/l																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	5,10 %																						
Measured concentration, c_i	0,275735 mg/l																						
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	3,56 %																						
Number of Measurements, n_i	68																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-4,92 %																						
Period of measurements	8.5.2019 - 11.9.2019																						
Matrix																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 4,45 \%$ $u(bias) = 7,10 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 8,38 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 17 \%$																					

Kuva 6. Kloorimäärittysten epävarmuusraportti

Step	Action	Sähkönjohtavuus	25.9.2019																				
1	Specify Measurand	Concentration range: 140 - 320 μS/cm																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Period of measurements: 8.5.2019 - 11.9.2019 Number of control samples: 90 Average concentration: 148,855556 μS/cm Standard deviation, s_{Rw} : 0,42 % B: Routine replicate samples : Period of measurements: 8.5.2019 - 11.9.2019 Number of routine replicate samples: 51 Number of parallell measurements: 2 Concentration range: 144 - 310,5 μS/cm Standard deviation estimate from range, s_r : 0,16 % $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 0,45 \%$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1 <table><tr><th>i</th><th>1</th></tr><tr><td>Certified concetration, $c_{ref\ i}$</td><td>149,5 μS/cm</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,00 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>148,855556 μS/cm</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,42 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>90</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-0,43 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>-</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td></tr></table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{s_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref\ 1})^2} = 0,43 \%$		i	1	Certified concetration, $c_{ref\ i}$	149,5 μS/cm	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 %	Measured concentration, c_i	148,855556 μS/cm	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,42 %	Number of Measurements, n_i	90	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-0,43 %	Period of measurements	-	Matrix		Additional information	
i	1																						
Certified concetration, $c_{ref\ i}$	149,5 μS/cm																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 %																						
Measured concentration, c_i	148,855556 μS/cm																						
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,42 %																						
Number of Measurements, n_i	90																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-0,43 %																						
Period of measurements	-																						
Matrix																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,45 \%$ $u(bias) = 0,43 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 0,63 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 2 \%$																					

Kuva 7. Sähkönjohtavuusmäärittysten epävarmuusraportti