



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

**TIINA MÖNKÄRE**  
**JÄTTEENKÄSITTELYKESKUKSEN JÄTEVESIEN**  
**NÄYTTEENOTTO- JA ANALYSOINTIPROSESSIN ARVIOINTI**  
Diplomityö

Tarkastajat: professori Jaakko  
Puhakka ja lehtori Simo Isoaho  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty  
Luonnontieteiden ja  
ympäristötekniikan  
tiedekuntaneuvoston  
kokouksessa 8. joulukuuta 2010

# TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Ympäristö- ja energiatekniikan koulutusohjelma

**MÖNKÄRE, TIINA:** Jätteenkäsittelykeskuksen jätevesien näytteenotto- ja analysointiprosessin arviointi

Diplomityö, 62 sivua, 3 liitesivua

Huhtikuu 2011

Pääaine: Vesi- ja jätehuoltotekniikka

Tarkastajat: professori Jaakko Puhakka ja lehtori Simo Isoaho

Avainsanat: näytteenotto, analysointi, jätteenkäsittelykeskuksen jätevedet, kokonaisvirhe

Näytteenotto- ja analysointiprosessin tarkoituksena on selvittää tutkittavan kohteen ominaisuuksia. Prosessi alkaa näytteenotosta, jossa kohteesta otetaan mahdollisimman edustava näyte tutkittavaksi. Näytteenotossa tehtyjä virheitä ei voi korjata analysoinnin myöhemmissä vaiheissa. Näyte säilytetään sille tarkoitettussa pullossa tai astiassa ja kuljetetaan siinä laboratorioon analysoitavaksi. Laboratoriossa näytettä saatetaan säilyttää ennen analysointia, jolloin säilytysolosuhteet eivät saa vaikuttaa näytteen koostumukseen ja näytteeseen lisätään tarvittaessa kestäväntikemikaaleja. Kun näytettä analysoidaan laboratoriossa, sitä usein ensin esikäsitellään, minkä jälkeen analytiikan avulla saadaan tuloksia tulkittavaksi.

Jätteenkäsittelykeskuksessa käsitellään sinne saapuvia jätteitä erilaisilla prosesseilla ja syntyviä jätevesiä säilötään väliaikaisesti säiliöissä tai altaissa, jotka sijaitsevat jätteenkäsittelykeskuksen alueella. Jäteveden laatua tarkkaillaan useissa eri näytteenottokohdissa. Tässä diplomityössä tarkasteltiin kuutta eri näytteenottokohtaa, joista kaksi oli säiliöitä, kaksi allasta, yksi putkivirtaus ja yksi viikon ajan kerätty virtaamaohjattu kokoomanäyte.

Diplomityössä tutkittiin näytteenotto- ja analysointiprosessin toimivuutta toistettavuuden avulla. Säilytysajan pidentäminen pienensi haihtuvien yhdisteiden pitoisuuksia. Lisäksi näytteiden säilyttäminen lämpimässä lisäsi kokonaisrikin määrää, mihin ei tässä tutkimuksessa löydetty syytä. Näytteenottomenetelmien todettiin olevan parhaita mahdollisia kohteissa kokeilemalla erilaisia näytteenottotapoja esimerkiksi vaihtelemalla sekoitusaikaa. Rinnakkaisia näytteitä lähetettiin eri laboratorioihin, joiden analyysituloksia vertailtiin keskenään. Useiden analyyttien kohdalla tulokset olivat mittaasepävarmuuksien sisällä, mutta joidenkin analyyttien kohdalla tulokset poikkesivat paljon. Myös muutama selkeä analyysivirhe havaittiin.

Rinnakkaisista tuloksista laskettiin näytteenotto- ja analysointiprosessille maksimivirhettä, joka voitaisiin huomioida jätteenkäsittelykeskuksen toiminnassa esimerkiksi viemäroitävän jäteveden laadun simuloinnissa. Pienen otannan ja rinnakkaisnäytteiden vähäisen määrän takia virhettä laskettiin prosentuaalisesti vertaamalla analyysituloksien keskiarvoon. Tulosten hajontaa arvioitiin myös keskihajonnalla. Maksimivirheeksi saatiin 5,4 %, minkä lisäksi on huomioitava analytiikan mittaasepävarmuudet.

## ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Environmental and Energy Engineering

**MÖNKÄRE, TIINA:** The sampling and analysis of wastewater at a waste treatment centre

Master of Science Thesis, 62 pages, 3 Appendix pages

April 2011

Major: Water and waste management engineering

Examiners: Professor Jaakko Puhakka and Lecturer Simo Isoaho

Keywords: Sampling, analysing, wastewater of waste treatment centre, total error

The sampling and analysis process is done to research properties of studied targets. The process consists of sampling, storage and transportation in a sample bottle, storage in a laboratory in proper circumstances, preparation and analysis in a laboratory and reading results. The sampling is the most important part of the process, because mistakes done in sampling cannot be fixed later.

There are treated a wide variety of wastes with different treatment processes in the waste treatment centre. Wastewater consists of wastewater produced in treatment processes and rain water that is collected from site of the waste treatment centre. Wastewater is treated and reused in treatment processes as much as possible. Wastewater is stored for example in tanks and basins located in waste treatment centre and quality of wastewater is researched from various sampling points. In this case six different sampling points were studied: two sinks, two basins, one pipe sample and one composite sample.

Functioning of the sampling and analysis process was studied by taking duplicate samples for multiple times. Sampling methods were as good as possible. This was studied by changing mixing time or place of the sampling point. Longer storage times in laboratory decreased concentration of volatile compounds like acetone and mercury. Storage in warm conditions decreased also concentration of volatile compound but increased concentration of sulphur, which should be studied more. To study more this difficult sampling matrix, duplicate samples were sent to five different laboratory and the results were compared. Most of the results were nearly the same when the uncertainty of measurement was considered, but some of the results differed a lot and in few cases the analysis was doubt to be wrong.

Maximum error of the sampling and analysis process was calculated by comparing the analysis results with average of three duplicate samples. Deviation of duplicate results was also calculated with standard deviation. Maximum error calculated was 5,4 %, but it does not include the uncertainty of measurement that are different for every analyte. When uncertainty of measurement is considered the maximum error varies between 12,9 – 22,9 % in the laboratory of the waste treatment centre.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on kirjoitettu Tampereen teknillisellä yliopistolla vuoden 2010 aikana TTY-Säätiön stipendillä. Näytteenotto suoritettiin tutkimuskohteen jätteenkäsittelykeskuksessa kesän ja syksyn aikana.

Haluan kiittää lehtori Simo Isoahoa diplomityöaiheen tarjoamisesta sekä tietenkin työn ohjaamisesta vuoden aikana. Kiitos myös professori Jaakko Puhakalle. Neuvoista, opastuksesta, ohjauksesta ja kannustuksesta työn aikana haluan kiittää Toni Anderssonia, Heli Helléniä ja Juha Nykästä. Kiitos myös Petri Lahdelle ja muille näytteenottajille, jotka ovat ottaneet näytteitä ja esitelleet jätteenkäsittelykeskuksen toimintaa. Lisäksi iso kiitos Tarja Heinoselle ja laboratorion henkilökunnalle, jotka ovat suorittaneet lukuisia analyysejä työtäni varten.

Lopuksi haluan kiittää perhettä ja ystäviäni tuesta ja kannustuksesta koko diplomityöprosessin ajan.

Tampereella 11.3.2011.

Tiina Mönkäre

## SISÄLLYS

Tiivistelmä .....	I
Abstract .....	II
Alkusanat .....	III
Termit ja niiden määritelmät .....	VI
1 Johdanto .....	1
1.1 Näytteenoton hyödyntäminen .....	1
1.2 Työn tarkoitus, tavoitteet ja suoritus .....	2
2 Kirjallisuus .....	4
2.1 Näytteenotto-prosessi .....	4
2.1.1 Näytteenotto .....	4
2.1.2 Näytteenotto heterogeenisestä materiaalista .....	5
2.1.3 Näytteenoton virhelähteet .....	6
2.2 Matemaattiset menetelmät .....	7
2.2.1 Tietoaineiston tilastollinen käsittely .....	7
2.2.2 Monimuuttujamenetelmät .....	8
2.3 Teollisuusjätevesien johtaminen viemäriin .....	10
2.3.1 Lainsäädäntö .....	10
2.3.2 Sopimukset .....	11
2.3.3 Valvonta .....	13
3 Näytteenotto- ja analysointi-prosessin tarkastelun menetelmät .....	15
3.1 Näytteenotto- ja analysointiprosessi .....	15
3.2 Näytteenotto-kohteiden ja -oton tarkistuslista .....	17
3.3 Näytteenotto jätteenkäsittelykeskuksessa .....	17
3.3.1 Säiliöt S1 ja S2 .....	17
3.3.2 Altaat A1 ja A2 .....	18
3.3.3 Putkivirtaus P1 .....	18
3.3.4 Kokoomanäyte K1 .....	19
3.4 Näytteenoton arviointimenetelmät .....	20
3.4.1 Rinnakkaisten näytteiden otto .....	20
3.4.2 Näytteenotto altaan eri pisteistä .....	21
3.4.3 Säiliöiden sekoitus .....	21
3.4.4 Vanhennuskoe .....	21
3.5 Viemäroinnin analyysitulosten simulointi .....	22
4 Tulokset ja niiden tarkastelu .....	24
4.1 Mittausaineiston käsittely .....	24
4.2 Näytteenoton toistettavuus .....	28
4.3 Näytteenkäsittelyn toistettavuus .....	30
4.4 Analytiikan toistettavuus .....	32
4.5 Näytteesäilytysajan vaikutus .....	34
4.6 Vanhennuskoe .....	35

4.7	Analyyttien pitoisuuksien jakautuminen altaassa .....	38
4.8	Sekoitusajan vaikutus säiliöissä .....	41
4.9	Rinnakkaiset analyysit vertailulaboratorioissa.....	43
4.10	Näytteenotto- ja analysointiprosessin virhe .....	52
4.11	Simuloinnin virhe.....	55
5	Johtopäätökset.....	57
	Lähteet.....	61

## TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

<b>AVL</b>	Asukasvastineluku.
<b>Kertanäyte</b>	Koko näytetilavuus otetaan kerralla ja sen perusteella saadaan selville tutkittavan jäteveden koostumus näytteenottohetkellä. (Mäkelä et al. 1992.)
<b>Kokoomanäyte</b>	Kaksi tai useampi näyte, jotka kerätään säännöllisin väliajoin, sekoitettuna keskenään. (Mäkelä et al. 1992.)
<b>Kokoomanäyte virtaaman suhteessa</b>	Osanäytteet otetaan säännöllisin väliajoin, mutta niiden tilavuus verrannollinen näytteenottohetken virtaamaan tai yhtä suuret osanäytteet otetaan kun tietty määrä jätevettä on virrannut näytteenottopisteen ohi. (Mäkelä et al. 1992.)
<b>Mittausepävarmuus</b>	Testaustulokseen liittyvä arvio, joka ilmoittaa rajat, joiden välissä todellisen arvon valitulla todennäköisyydellä katsotaan olevan. (Mäkinen et al. 1996.)
<b>Määrittämisraja</b>	Pitoisuus, joka voidaan määrittää hyväksyttävällä tarkkuudella ja täsmällisyydellä. (Mäkinen et al. 1996.)
<b>Pitoisuus</b>	Tarkasteltavan aineen määrä jossain toisessa aineessa. Voidaan ilmoittaa massakonsentraationa, ainemääräkonsentraationa, massa-, tilavuus- tai mooliosuutena. (Isoaho & Valve 1986.)
<b>Toistettavuus</b>	Mittaustulosten yhtäpitävyys, kun mittauksen tehdään samalla menetelmällä, saman tai eri tekijän toimesta samassa laboratorioissa. (Mäkinen et al. 1996.)
<b>Toteamisraja</b>	Pitoisuus, jolla voidaan todeta onko näytteessä määritettävää yhdistettä vai ei, ja joka eroaa nollanäytteen arvosta merkittävästi. (Mäkinen et al. 1996.)
<b>Viemärointi</b>	Jäteveden, huleveden ja perustusten kuivatusveden poisjohtaminen.
<b>Virtaama</b>	Vesimäärän tilavuus aikayksikössä.

# 1 JOHDANTO

## 1.1 Näytteenoton hyödyntäminen

Näytteenotolla selvitetään haluttuja tietoja tutkittavasta kohteesta. Esimerkiksi jätevesistä voidaan määrittää sen sisältämien yhdisteiden, erityisesti saastuttavien yhdisteiden ja ravinteiden, pitoisuuksia ja tarkkailla niiden muutosta jätevesivirrassa eli jätevesien ympäristöön kohdistamaa kuormitusta sekä eri kuormituslähteiden määrää. Teollisuudessa näytteenotolla saadaan tietoa prosessin toiminnasta ja tiedon avulla voidaan kehittää prosessia niin, että raaka-ainehäviöt pienenevät ja ympäristöön kohdistuva kuormitus vähenee. (Isoaho & Valve 1986.)

Näytteenottoa hyödynnetään pitoisuuksien valvonnassa, esimerkiksi teollisuustoiminta ei saa tuottaa jätevettä, jossa haitallisten yhdisteiden pitoisuus on liian korkea. Näytteenoton tuloksien avulla voidaan myös suunnitella tarvittavaa puhdistusprosessia jätevesille, jos pitoisuudet ylittävät reilusti sallitut rajat. (ISO 1992.)

Jotta näytteenotolla saatua näytteen pitoisuuksia voidaan tulkita, on näyte ensin analysoitava. Näytteestä analysoidaan laboratoriossa halutut ominaisuudet, esimerkiksi ravinteiden, kiintoaineen tai analyyttien pitoisuuksia. Näytteen ominaisuuksia voidaan analysoida osana näytteenottoprosessia, esimerkiksi näytteen lämpötila, joka voi muuttua kuljetuksen ja säilytyksen aikana helposti. Analysointiin käytetään erilaisia tutkimusmenetelmiä, joilla yleensä pyritään määrittämään pitoisuus. (Isoaho & Valve 1986.)

Ympäristönsuojelulaki ja vesihuoltolaki rajoittavat ympäristöön, vesistöön ja viemäriverkkoon laskettavia päästöjä. Päästöjä halutaan vähentää ympäristön ja vesistöjen pilaantumisen ehkäisemiseksi. Päästöjä voidaan rajoittaa ympäristöluvalla, joka vaaditaan jätevedenpuhdistamoilta ja toimijoilta, joilta syntyy asumisjätevedestä poikkeavaa jätevettä. Vesi- ja viemärilaitokset ja poikkeavan jäteveden tuottaja laativat myös keskinäisen yleiseen viemäriverkkoon liittymissopimuksen sekä teollisuusjätevesisopimuksen, jos jäteveden johdetaan yleiselle jätevedenpuhdistamolle. Ympäristöluvassa ja sopimuksissa määritellään pitoisuus- ja kuormitusrajat, jotka päästöille sallitaan. Pitoisuus- ja kuormitusrajojen suuruus vaihtelee eri paikkakunnilla ja toimijoilla riippuen muun muassa jätevesien määrästä ja vesistöstä, johon puhdistetut jätevedet johdetaan.

Teollisuusjätevesisopimus velvoittaa myös tarkkailemaan jäteveden pitoisuuksia ja kuormituksia. Näitä tarkkaillaan säännöllisin väliajoin, mikä on määritetty sopimuksessa ja riippuu jäteveden määrästä ja sen sisältämistä yhdisteistä. (VVY 2002.)



Jätteenkäsittelykeskuksen puhdistettuja jätevesiä sekä puhdistettuja sadevesiä hyödynnetään alueen toiminnoissa ja prosesseissa. Ylimääräiset jätevedet johdetaan puhdistuksen jälkeen kunnalliseen viemäriverkkoon. Vesi- ja viemärlaitoksen kanssa solmitussa teollisuusjätevesisopimuksessa on asetettu pitoisuus- ja kuormitusrajoja, jotka sallitaan viemäroitävissä vesissä. Sallitut pitoisuudet ovat hyvin pieniä. Tällöin on tärkeää, ettei näytteenotto- ja analysointiprosessissa tapahdu virheitä, jotka vääristäisivät tulosta johonkin suuntaan. Näytteenotto on suoritettava siten, että näyte on edustava sekä vastaa mahdollisimman tarkasti ja edustavasti koko tutkittavan vesimäärän todellisia pitoisuuksia.

## 1.2 Työn tarkoitus, tavoitteet ja suoritus

Tämän työn tarkoituksena on löytää jätteenkäsittelykeskuksen jätevesien näytteenottoon ja analytiikkaan sekä näytteen käsittelyyn liittyviä kehityskohteita näytteenotto- ja analysointiprosessin optimoimiseksi. Tulosten pohjalta määritetään merkittävimmät kehityskohteet ja potentiaaliset virhetekijät näytteenotossa ja analytiikassa. Tavoitteena on minimoida näytteenotosta ja näytteen käsittelystä sekä säilytyksestä aiheutuvat virheet. Erityisesti halutaan lisätä analytiikan luotettavuutta ja toistettavuutta keskittymällä myös sisäiseen menetelmäkehitykseen ja menetelmien soveltuvuuden arviointiin.

Työssä tutkitaan kuutta eri näytteenottopistettä, jotka sijaitsevat neljässä eri toiminnosta. Yhdessä näissä näytteenottopisteistä kerätään kokoomanäytettä, joka otetaan kunnan viemäriin johdettavasta jätevedestä ja johon tulee muiden näytteenottopisteiden kautta kulkenut vesi. Tutkimuksissa perehdytään mahdollisiin virhelähteisiin normaalissa näytteenotto- ja analysointiprosessissa sekä arvioidaan niiden todennäköisyyttä. Tätä tehdään ottamalla rinnakkaisia näytteitä kaikista näytteenottopisteistä. Virhelähteitä tutkitaan tarkemmin erilaisilla kokeilla, jotka poikkeavat normaaleista toimintatavoista, jotta voidaan havaita toimintatapojen muutoksien aiheuttamat vaikutukset mittaustuloksissa. Poikkeavia toimintatapoja on esimerkiksi sekoitustavan muuttaminen, eri näytteenottopiste ja näytteen säilytysajan pidentäminen ja säilytysolosuhteiden muuttaminen.

Näytteiden analysoinnissa perehdytään erityisesti seitsemään eri analytyttiin, jotka ovat rikki, kloridi, nitraatti, elohopea, syanidi, syanaatti ja asetoni. Nämä analytytit ovat ominaisuuksiltaan erilaisia, esimerkiksi haihtuvuudeltaan ja haitallisuudeltaan sekä niiden analysoinnissa käytetään erilaisia menetelmiä ja analytiikkaa. Niiden määrät vaihtelevat jätteenkäsittelykeskuksen eri toiminnoissa, kaikista toiminnoista ei päädy viemärointiin kaikkia yhdisteitä vaan ne poistuvat esikäsittelyssä sekä laitoksen puhdistusprosesseissa tai niitä ei ole vesissä lainkaan. Kaikkien tutkittavien analytyttien osalta pitoisuus viemäroitävissä vesissä on matala, jopa alle määritysrajojen, mikä

vaikeuttaa analytiikkaa. Myös muiden jätevedessä esiintyvien analyyttien pitoisuuksia vertaillaan osassa tutkimusta.

Tutkimusten perusteella määritetään näytteenotto- ja analysointiprosessin eri vaiheille virhe ja arvioidaan koko ketjussa syntyvää kokonaisvirhettä. Lisäksi vertaillaan mittaustuloksia jätteenkäsittelykeskuksessa käytettävään viemäröinnin simulointiohjelman antamiin mittaustuloksiin, jotta kyseisen ohjelman käytettävyyttä viemäröinnissä voidaan parantaa.

## 2 KIRJALLISUUS

### 2.1 Näytteenotto prosessi

#### 2.1.1 Näytteenotto

Näytteenotto on tutkimusprosessin tärkein vaihe eikä näytteenotossa tapahtuneita virheitä voi korjata myöhemmissä vaiheissa. Näytteenottajalla on erittäin suuri vastuu näytteenotto prosessin onnistumisesta. Tärkeä osa näytteenottoa on tutkimus- ja näytteenottosuunnitelman laatiminen, jotta näytteenottoa suoritettaessa tiedetään, mitä varten ja minkälaisia näytteitä ollaan ottamassa, ja voidaan ottaa huomioon mahdollisesti tarvittavat erikoistoimenpiteet. (Mäkelä et al. 1992.)

Näytteenottopaikka on valittava huolellisesti. Sen on sijaittava niin, että siitä otetulla näytteellä saadaan kuvattua tutkittavaa kohdetta mahdollisimman hyvin. Näytteenottopaikassa ei saisi olla ylimääräistä likaa, kuten lietettä, suolakerrostumia ja bakteerifilmiä seinämällä tai pohjassa. Virtauskohdissa olisi valittava piste, jossa jätevesi virtaa turbulentsisesti, jotta näytevesi olisi sekoittunutta ja kuvaisi koko virtausta. Ihanteellisesti näytteenottopiste sijaitsisi kolmasosan jäteveden syvyydestä veden pinnan alapuolella. (ISO 1992.) Tämä voi olla usein hankalaa virtauspaikoissa vaihtelevan virtauksen takia. Kokonaisen prosessiketjun tarkasteluun tarvitaan useita näytteenotto kohtia eri vaiheista prosessia sekä näytteitä verkostoista, puhdistamolta ja vesistöistä (Isoaho & Valve 1986).

Turvallisuuden takia näytteenottopisteiden tulisi olla pysyviä eikä väliaikaisia rakennelmia. Lisäksi näytteenottopisteen olosuhteista on pidettävä huolta, muun muassa puhtauden ja kontaminaation välttämisen takia. (ISO 1992.)

Näytteenotossa käytettävät tarvikkeet ja välineet on oltava tarkoituksen mukaisia. Yksinkertaisimmillaan vesinäytteenotin käsin tehtävässä näytteenotossa on ämpäri, kauha tai leveäsuinen pullo. (ISO 1992.) Lisäksi on kehitetty erilaisia vesinoutimia, joilla voi ottaa vedestä tiettyä syvyydeltä näytteen. Tällaisia ovat esimerkiksi Ruttner ja Limnos -tyyppiset noutimet. (Mäkelä et al. 1992.) Näytteenottotilavuus on oltava mielellään vähintään 100 ml. Välineiden ja tarvikkeiden materiaalien tulee olla inerttejä, jotta ne eivät reagoi näyteveden kanssa tai adsorboi siitä aineita eli muuta näytteen koostumusta, jolloin sillä olisi vaikutusta myöhemmin tehtäviin analyyseihin ja sitä kautta tutkimuksen tuloksiin. (ISO 1992.) Esimerkiksi metallimäärityksiä tehtäessä näytevesi ei saa joutua kosketuksiin metallisten tarvikkeiden kanssa. Jotta tämä

pystytään välttämään, joskus näyte otetaan suoraan näytepulloon, jos näytteenottokohde sallii sen. (Mäkelä et al. 1992.)

Näytteenotossa voidaan hyödyntää myös automaattisia näytteenottovälineitä. Kaupallisilla markkinoilla on saatavilla erityyppisiä näytekeraimiä, jotka toimivat portaattomasti ja sopivat kaikentyypisille jätevesille. Automaattisia näytteenottimia on kahta eri tyyppiä, aika- tai virtausohjattuja. Aikaohjattu laite ottaa tietyn aikavälein näytteen, jonka tilavuus riippuu virtaamasta. Virtausohjattu laite ottaa tietyn tilavuuden näytevettä, kun näytteenottopisteen ohi on virrannut tietty tilavuus vettä. (ISO 1992.)

Näytteenottoväline on käyttökelpoinen, jos sillä saadaan edustavia ja sopivan suuruisia näytteitä. Jos sillä ei saada kerralla tilavuudeltaan tarpeeksi isoa näytettä, näytteenoton toisto riittävän näytemäärän saamiseksi voi esimerkiksi sekoittaa näytekohdan vettä liikaa, vaikka kaikissa tapauksissa se ei haittaa. Näytteenottovälineen on oltava tyyliältään yksinkertainen ja helppo hoitaa, operoida ja puhdistaa (Mäkelä et al. 1992).

Näytteet on kuljetettava laboratorioon mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen ja ne on säilytettävä asianmukaisesti kuljetuksen ja säilytyksen ajan. Säilytys ja kuljetus on hyvä tehdä 1-5 °C lämpötilassa ja valolta suojattuna. (ISO 1992.)

Toistettavuudella tarkoitetaan mittaustulosten yhtäpitävyyttä eli mahdollisuutta toistaa näytteenotto ja mittaukset samalla tavalla lyhyen aikavälin sisällä. Toistettavuutta voidaan tutkia näytteenotto- ja -käsittelyprosessin eri vaiheissa tekemällä toistoja, jotka tutkitaan samalla menetelmällä, saman tai eri tekijän toimesta, samoilla tai eri mittaustulotteilla samassa laboratoriossa. (Mäkinen et al. 1996.)

### **2.1.2 Näytteenotto heterogeenisestä materiaalista**

Materiaalit voidaan jakaa homogeenisiin ja heterogeenisiin. Homogeeniset materiaalit ovat tasalaatuisia ja hyvin sekoittuneita eikä niissä ole erotettavissa erillisiä faaseja. Heterogeeniset materiaalit ovat homogeenisten vastakohtia. Ne eivät ole täysin tasalaatuisia, hyvin sekoittuneita ja niissä on erotettavissa toisistaan erillisiä faaseja. Heterogeenisiä materiaaleja ovat esimerkiksi kiinteät jätteet ja jätevedet. Homogeenisiä materiaaleja voivat olla yksittäiset jätekomponentit.

Näytteenotossa virhettä voi syntyä väärin otetusta näytteestä, mutta myös oikein suoritetusta näytteenotosta. Homogeenisestä kohteesta on helpompi ottaa edustava näyte kuin heterogeenisestä kohteesta, sillä näyte on yhtä homogeeninen kuin kohde, jota se kuvaa. Suunnittelulla ja optimoinnilla on mahdollista löytää paras vaihtoehto näytteenoton suorittamiselle myös heterogeenisessä kohteessa. (Minkkinen 2008.)

Näyte on edustava, kun eroja on pyritty minimoimaan ennakkoon oikeilla näytteenottomenetelyillä. Heterogeenisessä materiaalissa tämä tarkoittaa sitä, että

kaikilla materiaalin komponenteilla on oltava yhtä suuri todennäköisyyspäätyä näytteeseen. Näytteenoton jälkeen virheitä syntyy sattumanvaraisesta hajonnasta johtuen näytetilavuuden pienentymisestä suhteessa tutkittavan kohteen tilavuuteen. (Minkkinen 2008.)

Näytteenotossa on huomioitava lisäksi tutkittavan kohteen dimensiot. Jos kohdetta ei pystytä sekoittamaan homogeeniseksi tai sitä ei voida ottaa kokonaan näytteeksi, on siitä otettava useita näytteitä, jotka sijoittuvat tutkittavassa kohteessa mahdollisimman tasaisesti eri puolille. Yksiulotteisuudessa näytteenotossa otetaan huomioon vain yksi dimensio, kaksiulotteisuudessa kaksi ja kolmiulotteisuudessa kolme. Mitä suurempi tutkittava kohde on, sitä todennäköisemmin tarvitaan kolme dimensiota, jotta näytteiden voidaan sanoa kuvaavan kohdetta kattavasti. (Minkkinen 2008.)

### **2.1.3 Näytteenoton virhelähteet**

Virhe on saadun tuloksen ja todellisen tuloksen välinen erotus. Virheet ovat joko systemaattisia tai satunnaisia. Systemaattiset virheet toistuvat säännöllisesti tuloksissa tehden niistä joko liian suuria tai pieniä. Systemaattinen virhe voi johtua työskentelyssä aina tapahtuvasta samasta virheestä. Satunnainen virhe kuvaa sattumanvaraisesti syntyvää hajontaa, kun samasta näytteestä tehdään määrittystoistoja. Tällaisia virheitä syntyy esimerkiksi lukema-, laskenta- tai laimennusvirheestä. Satunnaisvirheitä ei tapahdu aina näytteenottoketjussa. (Isoaho & Valve 1986.)

Näytteenottoprosessissa ja analysoinnissa on useita mahdollisia virhelähteitä. Virhettä voi kertyä jokaisessa prosessin vaiheessa ja sen suuruus voi vaihdella eri kohdissa. Yleensä toistettavuudella pystytään kartoittamaan suurimmat yksittäiset virhelähteet, jolloin näihin pystytään puuttumaan ja pienentämään virhettä. Näytteenottoprosessiin vaikuttavat samalla hetkellä monet yksityiskohdat, jolloin yhden asian muuttuminen voi vaikuttaa muihinkin.

Virhelähteitä voivat esimerkiksi olla väärin valittu näytteenoton ajankohta, paikka, näytteenotin, keräysväline, säilytys- ja kuljetustapa tai käsittely. Väärän näytteenottoaikan seurauksena näyte ei välttämättä edusta näytteenottokohdetta. (Mäkelä et al. 1992.)

Edustavalle näytteenotolle on myös tärkeää näytteenottimen huoltaminen ja puhdistus. Huollon ansiosta näytteenotin toimii pidempään oikealla tavalla, esimerkiksi ottaa oikean kokoisia näytteitä. Näytteenottimeen voi kuitenkin kertyä likaa ja sakkaa näytteistä, jolloin uusissa näytteissä on korkeammat pitoisuudet tutkittavia aineita. Tämän takia näytteenottimen ja keräysastioiden on oltava puhtaita ja mahdollisimman helppoja puhdistaa. (Mäkelä et al. 1992.)

Koska näytteen absoluuttisen tarkan pitoisuuden määrittäminen on mahdotonta lukuisten virhelähteiden takia, ei absoluuttista virhettäkään voida täysin määrittää. (Isoaho & Valve 1986.)

Virhettä syntyy näytteenotossa helposti myös tutkittavan näytteen tilavuuden pienentymisestä. Tutkittava kohde saattaa olla hyvinkin suuri ja siitä otettava näytetilavuus on pieni verrattuna koko kohteen tilavuuteen. Otetusta näytteestä osa päätyy laboratoriossa esikäsitteilyyn ja esikäsitellystä näytteestä pieni osa menee analyysiin. Analyysitulokset saadaan siis hyvin pienestä tilavuudesta verrattuna koko kohteen tilavuuteen. Jos näyte ei ole hyvin sekoittunut, voi analysoitavassa tilavuudessa olla joko paljon tai ei yhtään tutkittavaa analyyyttiä. Tällaisia ongelmia on paljon, kun pitoisuudet ovat erittäin pieniä, jolloin muutama molekyyli voi muuttaa analyysitulosta hyvinkin paljon. (Minkkinen 2008.)

## 2.2 Matemaattiset menetelmät

### 2.2.1 Tietoaineiston tilastollinen käsittely

Tietoaineisto eli data koostuu muuttujista, jotka kuvaavat tiettyä yksilöä. Data voi kuvata kohteen ominaisuutta, esimerkiksi määrää, suuruutta tai pitoisuutta, jotka perustuvat mitattuun tai muulla tavoin havaittuun tietoon. Data koostuu muuttujista  $x_i$ , joita on yhteensä  $n$  kappaletta. Datan määrä on pieni, jos  $n < 100$ . Datan määrän on oltava sitä suurempi, mitä luotettavampia analyysejä halutaan tehdä. (Laininen 1998.)

Tietoaineisto pitää järjestää muotoon, jossa havaintojen lukeminen on helppoa ja muuttujat ovat loogisessa järjestyksessä. Tietoaineisto voidaan järjestää taulukkoon tai matriisiin eri tavoin, esimerkiksi havaintojen aikajärjestykseen tai kuvailtavan kohteen mukaiseen järjestykseen. (Johnson & Wichern 1992.) Tietoaineistoa pyritään esittämään havainnollisilla menetelmillä, jotka voivat olla kuvallisia tai numeraalisia, esimerkiksi erilaisia tietoaineistosta laskettuja tunnuslukuja. Kuvalliseen esitykseen voidaan käyttää kuvaajia kuten erilaisia diagrammeja ja histogrammeja. (Laininen 2007.) Kuvallisessa esityksessä voidaan hahmottaa tietoaineiston laajuutta, muuttujien suuruutta ja niiden suhteita toisiinsa.

Tunnusluvuilla pyritään tiivistämään otosinformaatiota, joita yksittäiset tulokset  $x_i$  antaa. Ne kuvaavat yhdellä luvulla jakauman sijaintia tai arvojen vaihtelua. Tunnuslukuja ovat muun muassa keskiarvo, odotusarvo, varianssi ja keskihajonta. Aritmeettinen keskiarvo kuvaa koko otosjoukon keskimääräistä arvoa eli se on otosjoukon summa jaettuna otoksien lukumäärällä. (Laininen 2007.)

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

Tulosten hajontaa voidaan mitata monella tavalla, joista tavallisimmat ovat varianssi ja keskihajonta. Varianssi kuvaa muuttujien hajontaa keskiarvosta. (Laininen 2007.)

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

Keskihajonta on varianssin neliöjuuri ja se mittaa havaintotulosten  $x_i$  jakautumista keskiarvon molemmin puolin. Mitä suurempi  $s$  on, sitä enemmän arvot  $x_i$  poikkeavat keskiarvosta. (Laininen 2007.)

$$\sigma = \sqrt{s^2} = s \quad (3)$$

Tietoaineistoa kerätessä ollaan välttämättä tekemisissä virheen kanssa. Virheitä on kahdenlaisia, satunnaisia ja systemaattisia. Satunnaisvirheen odotusarvo on nolla, sillä samasta pisteestä tehdyt havainnot vaihtelevat sattumanvaraisesti oikean arvon ympärillä, jolloin havaintojen summassa virheet kumoavat toisensa. Systemaattinen virhe ei kuitenkaan kumoudu samalla lailla kuin satunnaisvirhe vaan se aiheuttaa poikkeamaa tuloksiin. (Laininen 2007.)

## 2.2.2 Monimuuttujamenetelmät

Tietoaineisto voi koostua useista eri muuttujista, jotka kuvaavat tiettyjä yksilöitä, jolloin sitä sanotaan monimuuttuja-aineistoksi. Esimerkiksi analyyttien pitoisuudet kuvaavat eri paikoista ja eri aikaan otettuja jätevesinäytteitä. Muuttujina ovat lisäksi jäteveden määrä ja lämpötila. (Chatfield & Collins 1980.) Monimuuttujamenetelmät käsittelevät näitä useiden muuttujien välisiä suhteita samanaikaisesti. Monimuuttujamenetelmiä varten tarvittavan aineiston on oltava hyvin laaja, jotta sillä saadaan kattavia tuloksia.

Tarkasteltaessa kahden tai useamman muuttujan välisiä yhteyksiä tarkastellessa käytetään usein tilastollisia menetelmiä kuten regressioanalyysi ja korrelaatioanalyysi. Tietoaineistossa esiintyy aina satunnaisvirheen ja systemaattisen virheen aiheuttamaa hajontaa, jolloin muuttujien välille ei voida löytää täydellisesti soveltuvaa mallia. Tilastolliset mallit ovat realistisempia ja ne huomioivat satunnaisvaihtelut tietoaineistossa. Nykyaikaiset tilastolliset ohjelmistot sisältävä erilaisia malleja, jotka etsivät ja kokeilevat erilaisia ratkaisuja, jolloin ratkaisun löytäminen tapahtuu helposti ja nopeasti. (Laininen 2007.)

Regressioanalyysissä on selitettävä muuttuja tai riippuva muuttuja  $Y$ , johon vaikuttaa yksi tai useampi selittäjä tai riippumaton muuttuja  $X$ . Regressiomallissa tarkastellaan yhtä selitettävää muuttujaa kerrallaan, vaikka niitä olisi havaintoaineistossa useampia.  $Y$ - ja  $X$ -muuttujista tehdään havaintoja, jotka vastaavat toisiaan, esimerkiksi havainnot

otetaan samalla ajan hetkellä. Näitä havaintoja sovitetaan lineaariseen regressiomalliin, joka yksinkertaisimmillaan kahden muuttujan tapauksessa on ensimmäisen asteen polynomi eli kaava 4. Malleissa tarvitaan muuttujien lisäksi regressiokertoimia  $b$ . (Laininen 2007.)

$$Y = b_0 + b_1X_1 \quad (4)$$

Useamman muuttujan tapauksessa  $b_iX_i$  tekijöiden määrä kasvaa yhtälössä. Jos kuitenkin havainnot osoittavat, että  $Y$ :n riippuvuus muuttujista on epälineaarista, on havaintoihin sovitettava monimutkaisempi funktio. Kahden riippumattoman muuttujan  $X$  tapauksessa voitaisiin käyttää täydellistä toisen asteen polynomia, joka on esitetty kaavassa 5, mutta vasta käytännön sovitus tietoaaineistoon osoittaa, millainen polynomi malliin tarvitaan. (Laininen 2007.)

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 \quad (5)$$

Usean muuttujan regressioanalyysissä on riippumattomia muuttujia  $X_i$  runsaasti. Tehtävänä on löytää regressiokertoimien suhteen lineaarinen funktio, joka selittää riippuvan muuttujan  $Y$  arvojen vaihtelun. (Laininen 2007.)

Lineaarinen regressiomalli on hyvä tilastollinen malli muuttujien välisten yhteyksien löytämiseen, on siinä myös ongelmia. Koska tietoaaineistossa voi olla useita muuttujia, jotka toimivat selitettävän muuttujan tavoin, laskennassa selitettävänä muuttujana käytettävän muuttujan valinta voi olla hankalaa. Riippumattomia muuttujia eli selittäjiä saattaa lisäksi olla laskennassa mukana liikaa, jolloin mallia tehdessä olisi tarkemmin tehtävä valinta siitä, mitkä muuttujat ovat laskennan kannalta oleellisia, sillä ylimääräiset muuttujat hidastavat ratkaisun löytämistä. (Johnson & Wichern 1992).

Kanoninen korrelaatioanalyysi etsii ratkaisua kahden muuttujasarjan välille. Menetelmä on monimutkaisempi kuin regressioanalyysi ja se on kehitetty arvioimaan tutkimaan lukunopeuden ja luetun ymmärtämisen sekä laskunopeuden ja sen osaamisen välisiä relaatioita. Kanoninen korrelaatioanalyysi keskittyy etsimään korrelaatiota kahden erillisen sarjan lineaariyhdistelmistä. Ensin määritetään pari, jolla on suurin lineaariyhdistelmä, tämän jälkeen jäljelle jääneistä sarjoista määritetään suurin lineaariyhdistelmä ja niin edelleen. Muodostuneita pareja kutsutaan kanonisiksi muuttujiksi ja niiden välisiä korrelaatioita kanonisiksi korrelaatioiksi. Kanonisten korrelaatioiden avulla mitataan kahden muuttujasarjan välisiä yhteyksiä. (Johnson & Wichern 1992).

Lineaarinen regressioanalyysi ja korrelaatioanalyysi hyödyntävät usein arvoja, jotka ovat mittavissa olevia, vaikka myös muunlaisia arvoja voidaan hyödyntää, kuten dummy-muuttujia, jotka voivat saada arvokseen 0 tai 1. (Laininen 2007.) Tyypillinen



esimerkki dummy-muuttujasta on tutkittavan henkilön sukupuoli (Regressioanalyysi 2008). Jos kaikki riippumattomat muuttujat  $X_i$  ovat dummy-muuttujia, ratkaisua etsitään varianssianalyysillä. Varianssianalyysi jaetaan yksisuuntaiseen varianssianalyysiin, jolloin selittäjänä on vain yksi muuttuja, ja monisuuntaiseen varianssianalyysiin, jolloin selittäjänä on useampia muuttujia, esimerkiksi kahden muuttujan varianssianalyysi on kaksisuuntainen varianssianalyysi. Varianssianalyysissä arvioidaan yleisesti muuttujien välisiä tasoeroja sekä voidaan myös tutkia mitattavien tekijöiden vaikutuksia. (Laininen 2007).

Jotta monimuuttujamenetelmillä löydetään kattava ratkaisumalli tietoaineiston kuvaamiseen, on tietoaineiston oltava tarpeeksi laaja. Menetelmien luotettavuus kasvaa tietoaineiston laajuuden kasvaessa. (Chatfield & Collins 1980.)

## **2.3 Teollisuusjätevesien johtaminen viemäriin**

### **2.3.1 Lainsäädäntö**

Teollisuudessa syntyy jätevesiä, joiden laatu ja määrä poikkeavat tavallisesta yhdyskuntajätevedestä. Niiden johtamista koskee vesihuoltolaki, ympäristönsuojelulaki sekä muutamat valtioneuvoston asetukset ja päätökset.

Ympäristönsuojelulain 86/2000 tavoitteena on ehkäistä ympäristön pilaantumista, ympäristön pilaantumisen vaaraa aiheuttavaa toimintaa sekä terveystahittoja. Ympäristövahinkoja pyritään minimoimaan noudattamalla esimerkiksi ennaltaehkäisyn ja haittojen minimoinnin, parhaan käyttökelpoisen tekniikan (BAT) ja ympäristön kannalta parhaan käytännön (BEP) periaatteita. Toimijoiden on oltava selvillä toimintansa ympäristövaikutuksista.

Ympäristönsuojeluasetus 169/2000 määrittelee ympäristöluvanvaraisen toiminnan. Jätteenkäsittelykeskus, erilaiset teollisuuslaitokset, energiantuotantolaitokset ja jätevedenpuhdistamot tarvitsevat ympäristöluvan. Jos toimija päästää vesistöihin tai vesi- ja viemärilaitoksen viemäriin jätevettä, joka sisältää asetuksessa mainittuja aineita, toiminnalle on haettava ympäristölupa. Kyseiset aineet eivät saa aiheuttaa ympäristön pilaantumisen vaaraa eivätkä haitata vesi- ja viemärilaitoksen toimintaa. Valtioneuvoston asetuksessa vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista 1022/2006 on lueteltu ympäristöön kertyviä ja pysyviä aineita, joita ei saa päästää vesistöihin, sekä aineita, joiden päästämiseen tarvitaan lupa ja joiden pitoisuuksia on tarkkailtava.

Vesihuoltoa ja viemäröintiä koskee vesihuoltolaki 119/2001, jota sovelletaan asutuksen ja siihen rinnastuvan elinkeino- ja vapaa-ajantoiminnan vesihuoltoon. Lain mukaan vesihuolto pitää järjestää alueilla, joilla suuri asukasjoukko, terveydelliset tai

ympäristönsuojelulliset syyt vaativat sitä. Vesihuoltolaitoksen ei ole pakko vastaanottaa toiminta-alueeltaan asumisjätevesistä poikkeavaa jätevettä. Se voi kuitenkin vastaanottaa teollisuusjätevesiä, jos ne on esikäsittely asianmukaisesti viemäriverkon ja puhdistamon työntekijöiden terveyden suojelemiseksi, laitteiden suojelemiseksi, jäteveden ja lietteen käsittelyprosessien vaikeutumisen ehkäisemiseksi ja puhdistamon päästöjen ympäristöön kohdistamien haittojen ehkäisemiseksi (VVY 2002).

### **2.3.2 Sopimukset**

Koska vesi- ja viemärilaitos on vastuussa vesistöihin päästämistään puhdistetuista jätevesistä ja niiden sisältämistä yhdisteistä ja ravinteista, sopimuksilla se voi turvata, että jätevesien tuottaja joutuu vastaamaan vesi- ja viemärilaitokselle tuottamistaan jätevesistä. (VVY 2002.)

Jokaisen viemäriin liittyvän kiinteistön on tehtävä liittymissopimus vesi- ja viemärilaitoksen kanssa vesihuoltolain 21 § perusteella. Liittymissopimuksessa sovitaan liittymisestä ja liittymisehdoista, kuten yleisistä toimitusehdoista, tonttijohtojen liittymiskohdista ja –korkeuksista, padotuskorkeudesta ja tulvavastuusta, tonttijohtojen rakentamisesta ja kunnossapidosta, laadittavista suunnitelmista ja niiden hyväksyttämistä sekä jäteveden johtamisesta aiheutuvista maksuista. (VVY 2002.)

Liittymissopimuksen lisäksi voidaan laatia käyttösopimus. Tällainen voi olla mahdollista, jos toiminnanharjoittaja on vuokrannut kiinteistön tai kiinteistöllä on useita toiminnanharjoittajia. (VVY 2002.)

Liittymis- ja käyttösopimuksissa on määritelty yleisluontoisia ehtoja jätevesien johtamisesta viemäriin. Näiden sopimusten tekeminen on yksinkertaista ja nopeaa, mutta niistä puuttuu asumajätevesistä poikkeavien jätevesien johtamisen kannalta tarpeellisia tietoja. Ne voivat riittää sellaisille teollisuuslaitoksille, joiden tuottaman jäteveden määrän ja laadun vaikutukset jätevedenpuhdistamolla ovat tavanomaisia, eikä jätevesi vaadi mitään erityiskäsittelyä tai sitä ei muuten tarvitse rajoittaa. Jos jätevesi poikkeaa määrältään ja laadultaan, laaditaan teollisuusjätevesisopimus, jossa on yleisten sopimusasioiden lisäksi tapauskohtaisia erityisehtoja. Näillä halutaan varmistaa, etteivät teollisuudesta tulevat jätevedet vaikeuta viemärilaitoksen toimintaa sekä niiden tulkinta on yksiselitteisempää kuin yleisten liittymis- ja käyttöehtojen. (VVY 2002.)

Pelkän liittymis- ja käyttösopimuksen tai pelkän teollisuusjätevesisopimuksen lisäksi teollisuuslaitos ja viemärilaitos voivat laatia teollisuusjätevesien johtamissopimuksen, joka on liittymis- ja käyttösopimuksen liitteenä, täysin erillisenä sopimuksena. Tämä tapa sopii tilanteisiin, joissa liittymis- ja käyttösopimus halutaan laatia ennen kuin jäteveden ominaisuudet ja määrä ovat tarkkaan tiedossa. Yleisessä liittymissopimuksessa voidaan tehdä hyvin aikaisessa vaiheessa ja siinä mainita, että

erityisehdot sovitaan teollisuusjätevesisopimuksessa tiettyyn päivämäärään mennessä. (VVY 2002.)

Teollisuusjätevesisopimuksen tarve on vesi- ja viemärlaitoksen omassa harkinnassa. Lisäksi laissa ei säädetä sopimuksessa määritettävästä toiminnan laadusta ja määrästä. Jos teollisuuden jätevedet ovat rinnastettavissa asumajätevesiin, ei teollisuussopimus ole välttämättä tarpeellinen. Käytännössä teollisuusjätevesisopimus tehdään aina kun teollisuuslaitos on ympäristölupavelvollinen, varsinkin jos ympäristölupa koskee jätevesiä. Jokaisen liittyjän kanssa on harkittava erikseen erityisehtojen tarve, mutta vesi- ja viemärlaitoksen on kohdeltava kaikkia toimialueellaan sijaitsevia teollisuuslaitoksia tasapuolisesti. (VVY 2002.)

#### *Erityisehdot*

Erityisehdot, joista voidaan sopia, koskevat erityisesti viemärintijärjestelyjä, jäteveden määrää, laatua ja johtamistapaa sekä tarkkailua. Lisäksi voidaan sopia vesi- ja viemärlaitoksen mahdollisuudesta hyväksyä ennakkoon suunnitelmat ja rakenteet, jotka koskevat viemärintiä sekä puuttua liittyjän kiinteistön alueella tarvittaviin teknisiin järjestelyihin. Sopimuksessa voidaan myös velvoittaa yhteydenpitoon liittyjän sekä vesi- ja viemärlaitoksen välillä. (VVY 2002.) Teollisuusjätevesisopimuksella ei voida sopia Valtioneuvoston asetuksessa 1022/2006 mainittujen kertyvien ja pysyvien aineiden johtamisesta viemäriin. Kuitenkin jo teollisuuslaitoksen ympäristöluvassa on huomioitu nämä sekä muut ympäristölle haitalliset aineet.

#### *Teollisuusjätevesisopimuksen valmistelu*

Teollisuusjätevesisopimuksen valmistelua varten täytyy molemmilta osapuolilta, teollisuuslaitokselta ja viemärlaitokselta tietää perustiedot. Teollisuuslaitokselta on tunnettava pääpiirteittäin asumajätevesistä poikkeavien jätevesien laatu ja määrä, niiden vaihtelut sekä jätevesien aiheuttamat hajuhaitat, jotka saattavat syntyä vasta viemäriverkostossa. (VVY 2002.)

Viemärlaitoksen on kartoitettava toimintaedellytyksensä eli verkoston ja puhdistamon perustiedot. Viemäriverkostosta on otettava huomioon liittymiskohdan viemäriin koko ja materiaali sekä liittymiskohdan sijaintiverkostossa ja siirtoviemärien pituus. Erityisesti on huomioitava laitoksen kapasiteetti, kuinka paljon se pystyy ottamaan jätevettä vastaan ja mihin aikaan sekä kuinka puhdistamo kykenee poistamaan jäteveden ravinteita, kiintoainetta ja yhdisteitä. Viemärlaitoksen on selvitettävä myös henkilökunnan työturvallisuus eli etteivät työntekijät pääse missään puhdistusprosessin vaiheessa altistumaan haitallisille yhdisteille. (VVY 2002.)

#### *Teollisuusjätevesisopimuksen tekeminen ja ylläpito*

Teollisuusjätevesisopimuksen ehdoista sopivat vesi- ja viemärlaitos ja viemäriverkostoon liittyjä yhdessä. Pitoisuusehdot määräytyvät viemärlaitoksen tai

teollisuuslaitoksen ympäristöluvan mukaan ja viemärilaitos arvioi tarkkailun tarpeen siten, että se on suoritettavissa kohtuullisella vaivalla. Sopimuksessa sovitaan jätevesimaksujen lisäksi sopimusrikkomuksista, esimerkiksi aikataulujen tai pitoisuusrajojen rikkomisesta, seuraavista sanktioista. Sanktiot voivat olla taloudellisia ja niiden suuruus voi riippua rikkomuksen vakavuudesta ja toistuvuudesta. Vesi- ja viemärilaitos voi myös keskeyttää jäteveden vastaanottamisen tai talousveden toimittamisen, jos sopimusehtoja rikotaan toistuvasti eikä sanktioita makseta. (VVY 2002.)

Olosuhteiden, esimerkiksi lainsäädännön tai viemärilaitoksen lupaehtojen, muuttuessa teollisuusjätevesisopimusta on pystyttävä muuttamaan vastaamaan uusia olosuhteita. Teollisuuslaitos on myös ilmoitusvelvollinen toiminnan muutoksista, jotka vaikuttavat viemäritävän jäteveden laatuun ja määrään. Teollisuuslaitoksen on viipymättä ilmoitettava vesi- ja viemärilaitokselle poikkeus- ja vaaratilanteista, jotka saattavat aiheuttaa haittaa jätevedenpuhdistamon toiminnalle. (VVY 2002.)

Sopimukseen on merkittävä selkeästi, milloin se astuu voimaan. Yleensä sopimus astuu voimaan, kun molemmat osapuolet ovat allekirjoittaneet sen, mutta kunnallisella vesi- ja viemärilaitoksella sopimus saattaa tulla voimaan vasta kun kunnan hyväksymispäätös tulee lainvoimaiseksi. Teollisuuslaitos voi hakea lykkäystä sopimuksen voimaantuloon esimerkiksi esikäsittelyn rakentamisen ajaksi, mutta tässä tapauksessa on selkeästi määritettävä toteuttamisaikataulu viemäroinnin aloittamiselle. (VVY 2002.)

### **2.3.3 Valvonta**

Teollisuusjätevesien kuormituksen määrän, laadun ja vaihtelun tarkkailua edellytetään teollisuusjätevesisopimuksessa. Valvonnalla halutaan selvittää, että sopimusehtoja noudatetaan ja toimenpiteet kuormituksen vähentämiseksi tehoavat. Tarkkailusta vastaa ensisijaisesti jäteveden vastaanottava vesi- ja viemärilaitos, joka on vastuussa vesistöön laskettavista vesistä. (VVY 2002.)

Tarkkailu voidaan suorittaa useilla eri tavoilla, joista valitaan kohteeseen sopivin menetelmä. Valinta riippuu siitä, mihin tarkkailulla pyritään eli onko kyseessä haitallisten aineiden pääsyn viemäriin ennaltaehkäisyä, annettujen raja-arvojen valvomista, esikäsittelyn tarpeen selvittämistä vai korotetun jätevesimaksun laskemista. Tavoitteena voi olla myös useampi näistä. Menetelmiä tarkkailun suorittamiseksi ovat näytteenotot, kirjanpito tai ainetaseet tai näiden yhdistelmät. Tarkkailu ei saa aiheuttaa kohtuutonta haittaa työrasitteena tai taloudellisesti jätevesien tuottajalle. (VVY 2002.)

Viemärilaitos ja viemäriverkostoon liittyjä laativat tarkkailuohjelman, jossa sovitaan tarkkailun sisällöstä, suorittajasta ja laajuudesta. Tarkkailun tavoitteena on luotettavasti selvittää toiminnan aiheuttamat kokonaispäästöt. Tarkkailun tulokset raportoidaan viranomaisille ja tämän jälkeen ne ovat julkisia. (VVY 2002.)

Tarkkailuohjelmassa määritetään näytteenottopaikka ja –tapa yksiselitteisesti eli ne ovat kaikilla näytteenottokerroilla samat. Sen sijaan näytteenottojakson ajankohtaa ja pituutta ei ole aina järkevää sitoa tiettyyn hetkeen. Teollisuuslaitoksella saattaa olla vaihtelua toiminnassa kausittain, viikoittain tai päivittäin. Näytteenotolla pyritään ottamaan mahdollisimman hyvin ajankohtaa ja teollisuuslaitoksen toimintaa edustavasti kuvaava näyte. Näytteenotto voi olla kerta- tai kokoomanäyte ja näyte on edustavin, jos se on suhteutettu virtaamaan, mutta tätä ei voida vaatia kaikilta toiminnoilta. (VVY 2002.)

Näytteiden vuotuinen määrä on määriteltävä puhdistamojen koon mukaan. Valtioneuvoston asetuksen yhdyskuntajätevesistä 888/2006 liitteessä on ohjeistettu ottamaan sitä useampia näytteitä, mitä isompi puhdistamo on kyseessä. Kun AVL on alle 500, riittää kaksi näytettä ja kun AVL on alle 2 000, riittää 5 näytettä vuodessa. Jos puhdistamon koko on 2 000-9 999, näytteitä otetaan neljä kertaa vuodessa paitsi ensimmäisen vuoden aikana 12 näytettä ja jos jokin neljästä näytteestä ei täytä vaatimuksia, seuraavana vuonna otetaan 12 näytettä. Jos puhdistamon AVL on 10 000-49 999, niin näytteitä on otettava 12 vuodessa ja jos yli 50 000, niin 24 näytettä vuodessa.

Mikäli jätevesien laadun tarkkailu ei onnistu näytteenotolla, se voidaan toteuttaa myös ainetaseella, jolloin oletetaan raaka-aineiden ja tuotteiden sisältämien aineosien erotuksesta tietyn osuuden päätyvän jätevesiin. Pitkäaikaisempaan tarkkailuun kuitenkin näytteenotto on parempi ja ainetaseella saadaan vain suuntaa antavia tuloksia. (VVY 2002.)

## 3 NÄYTTEENOTTO- JA ANALYSOINTI-PROSESSIN TARKASTELUN MENETELMÄT

### 3.1 Näytteenotto- ja analysointiprosessi

Jätteenkäsittelykeskuksessa yleiseen viemäriin johdettavat jätevedet puretaan suoraan viemäriin sisäistä viemäriä myöten tai välivarastoidaan ennen johtamista välivarastointisäiliöihin ja –altaisiin. Säiliöiden koko on 100 m<sup>3</sup>. Altaat ovat 100 m<sup>3</sup> ja 250 m<sup>3</sup>. Näissä kohteissa suoritetaan näytteenotto. Näytteenotto suoritetaan aina tarvittaessa, yleensä altaan tai säiliön täytyessä tai säännöllisesti virtauksesta tietyin aikaväleihin tai tilavuusvirtaaman mukaisesti. Altaiden ja säiliöiden jätevedet johdetaan yleiseen viemäriin näytteiden analysoinnin jälkeen.

Jätevesien laatu voi muuttua virtauksen ja säilytyksen aikana. Analyyttejä voi kertyä putkien, säiliöiden ja altaiden seinämiin sekä niistä voi irrota tai liueta yhdisteitä jäteveeseen.

Näytteenotto mittauspisteistä: säiliöstä, altaasta, putkesta ja kokoomasäiliöstä

Näytteenotto suoritetaan eri mittauspisteissä kohteen vaatimalla tavalla. Vaihtelua tuloksiin voi aiheuttaa näytteenoton suorittaminen väärin tai eri tavalla kuin yleensä, esimerkiksi näin voi tapahtua, jos näytteenottaja vaihtuu. Mittauspisteiden lämpötilat vaihtelevat vuorokauden ja vuodenajan mukaan.

Useissa mittauspisteissä suoritetaan myös sekoitus, jonka epäonnistuminen aiheuttaa vaihtelua tuloksiin. Näytteenotossa saatetaan käyttää apuna näytteenottoletkua, jonka tukkeutuminen aiheuttaa ongelmia näytteenotolle sekä vaihtelua näytteisiin, jos kiintoainesta kulkeutuu suurina määrinä näytteeseen. Näytteenottovälineiden ja näytepullojen on oltava myös puhtaita ja pulloja huuhdeltava näytevedellä ennen niiden täyttämistä.

Näytteenotto- ja analysointiprosessi jatkuu varsinaisen näytteenoton jälkeen seuraavien vaiheiden mukaisesti. Lisäksi on lueteltua mahdollisia virhelähteitä, joita prosessin eri vaiheissa voi syntyä.

i. Näytteiden säilytys

Näytepulloissa näytteiden yhdisteet voivat muuttua monella eri tavalla. Analyytit voivat reagoida keskenään tai hapen kanssa, jos sitä on pullossa. Lisäksi pullossa voi tapahtua adsorboitumista tai aineiden liukenemista pullosta.

ii. Näytepullojen kuljetus

Kuljetuksen aikana voi tapahtua muuntumista. Kuljetuksen kesto voi vaihdella riippuen mittauskohteesta tai näytteenottajan muista työtehtävistä. Kuljetusaika kasvaa huomattavasti, jos analysointi suoritetaan ulkopuolisessa laboratoriossa.

iii. Näytteiden säilytys laboratoriossa

Laboratoriossa näytteet säilytetään pulloissa huoneenlämmössä, jos ne analysoidaan välittömästi. Pullot voidaan myös säilyttää viileässä.

Säilytyksen aikana voi tapahtua muuntumista adsorboitumisena, reagoitina toisen yhdisteen kanssa tai hajoamisena. Säilytys voi tapahtua myös väärässä lämpötilassa eli liian kylmässä tai liian kuumassa.

iv. Näytteiden esikäsittely

Laboratoriossa näytepulloista otetaan ohjeiden mukaisesti tarvittava määrä näytettä, joka esikäsitellään. Esikäsitelyyn kuuluu kemikaalien lisääminen, esimerkiksi kestäväointi, ja näytteen laimentaminen sekä kaikki muu käsittely ja valmistelu, joka tehdään ennen lopullisen tuloksen saamista.

Esikäsitelyssä käytetyt menettelyt ja kemikaalit saattavat aiheuttaa muutoksia esimerkiksi reagoitina tai liiallisena laimentumisena pienille pitoisuuksille. Tuloksia voi haitata myös laboratoriovälineiden likaisuus.

v. Analysointi

Esikäsitelyn jälkeen näyte analysoidaan ja analytiikalla määritetään analyytin pitoisuus. Tämä tulos annetaan tietyllä tarkkuudella ja tietynä yksikkönä, joka voi esimerkiksi olla mg/l.

Analytiikkaa toteutetaan validoiduilla menetelmillä, jolloin virherajat tunnetaan tarkasti. Erityisesti matalilla pitoisuuksissa lähellä määritysrajaa virherajat voivat olla suhteellisen suuria. Lisäksi analyysilaitteistojen herkkyys tutkittavalle analyyttille asettaa analysointitarkkuudelle omat rajansa. Analyysiä saattaa häiritä näytteen matriisi. Laitteisto voi aiheuttaa mittausvirhettä esimerkiksi jos se on likainen tai siellä on jäämiä vanhoista mittauksista tai sitä ei ole kalibroitu oikein tai säännöllisesti.

vi. Tulosten kirjaus ja tulkinta

Tuloksia hyödynnetään esimerkiksi yleiseen viemäriin johdettavan jäteveden laadun simuloinnissa ja niitä tarvitaan osoittamaan lupaehtojen täyttyminen.

Tulokset kirjataan tietokantaan. Kirjauksessa voi tapahtua virhe. Tuloksien hyödyntämisessä on huomioitava mahdollinen virhe, joka syntyy näytteenotto- ja analysointiprosessin aikana. Virhettä voi syntyä myös simuloinnin laskentavirheistä tai vesimäärän arviointivirheestä.

## 3.2 Näytteenottokohteiden ja -oton tarkistuslista

Näytteenottojärjestelmän tarkistamista varten laadittiin tarkistuslista, joka on esitetty Liitteessä 1. Tarkistuslistalla listataan näytteenottoon liittyviä laitteita ja välineitä sekä kuvaamaan näytteenoton suoritusta ja siihen liittyviä toimenpiteitä. Tarkistuslistassa halutaan huomioida kaikki näytteenoton vaiheet ja siinä käytettävät välineet ja laitteet.

Tarkistuslista koostuu viidestä eri osa-alueesta. Ensimmäisenä osana on näytteenottokohdan kuvaus, jossa kuvataan näytteenottokohdan virtausta sekä jäteveden sekoittuneisuutta. Toisessa osassa kuvataan näytteenottolaitteiston rakennetta, kokoa, materiaalia ja sen sijaintipaikkaa. Kolmantena osana on näytteenoton suoritus, jossa kuvataan laboratorionäytteenottoa sekä käytettäviä laboratorionäytteenottoastioita. Lisäksi kuvataan näytetyyppi, rinnakkaisnäytteiden määrä sekä laboratorionäytteenottoastioiden puhdistusta ja näytteiden kestäväintä. Neljäntenä osa-alueena kuvataan näytteenottolaitteiston puhdistusta ja huoltoa. Viidentenä osana on näytteen kuljetus ja varastointi eli kuinka näytettä kuljetetaan ja kuinka pitkä varastointiaika on.

Tarkistuslistaan kirjataan näytteenoton havainnot. Tämä tehdään eri näytteenottokohdille ja eri näytteenottajien toimesta. Tarkistuslistalla pyritään havaitsemaan eroja toiminnassa sekä löytämään selkeitä parannuskohtia näytteenotossa.

## 3.3 Näytteenotto jätteenkäsittelykeskuksessa

Näytteitä otetaan kuudesta eri näytteenottokohdasta, jotka kuuluvat neljään eri toimintoon. Näytteenottokohdista kaksi on säiliöitä, kaksi altaita ja yksi ottaa näytteen putkessa virtaavasta vedestä. Viimeinen näytteenotto on viemäröinnin kokoomanäyte, johon muiden näytteenottokohtien jätevesi tulee.

Jokaisessa näytteenottokohdassa on erilaiset toimintatavat. Kokoomanäytteenotosta on laadittu ohjeistus, jossa kuvataan kuinka näytteenotto prosessi on hoidettava vaihe vaiheelta. Muista näytteenottopisteistä ei ole laadittu kirjallista ohjeistusta.

### 3.3.1 Säiliöt S1 ja S2

Säiliöiden S1 ja S2 jätevedestä otetaan näytteitä aina säiliöiden täytyttyä. Säiliöitä on kaksi ja niiden koko on 100 m<sup>3</sup>. Ennen näytteenottoa säiliöiden jätevedettä sekoitetaan noin minuutin ajan paineilmalla, joka johdetaan säiliöön jäteveden syöttöputkea pitkin pohjaan noin 5-6 bar:n paineella. Sekoituksen jälkeen jäteveden annetaan hetken aikaa laskeutua. Näytteet otetaan säiliön ulkopuolella olevien venttiilien kautta säiliön alaosaan. Näytevesi tulee säiliön reunasta. Vettä juoksetetaan jonkin aikaa ennen näyteveden laskemista näytepulloihin. Näytepullot kuivataan ulkopuolelta ja merkitään, minkä jälkeen ne kuljetetaan laboratorioon.



### 3.3.2 Altaat A1 ja A2

Altaiden A1 ja A2 jätevesistä otetaan näytteitä altaiden täytyttyä. Altaita on kaksi erikokoista. Pienemmän altaan (A1) tilavuus on 100 m<sup>3</sup> ja sen pituus on 17,32 m, leveys 2,02 m ja syvyys 2,9 m. Isompi allas (A2) on tilavuudeltaan 250 m<sup>3</sup> ja sen pituus on 19,85 m, leveys 3,96 m ja syvyys 3,05 m. Altaiden jätevettä ei sekoiteta ennen näytteenottoa. Altaiden pohjalle on laskeutunut sakkaa ja altaan reunoilla on suolakerrokset, jotka saattavat lohkeilla silloin tällöin veteen. Näyte otetaan kolmesta eri kohtaa allasta, kolmelta eri syvyydeltä. Ensimmäinen piste on altaan purkupäässä pohjalla, toinen piste altaan puolivälissä keskisyvyydeltä ja viimeinen piste altaan syöttöputken päästä pinnalta. Näytteet otetaan altaan reunalta, etäisyydeltä, jolla näytteenottaja yltää ottamaan näytteen. Näytteet otetaan altaasta Limnos-mallisella noutimella, joka on esitetty kuvassa 1. Kolme eri näytettä sekoitetaan samassa ämpärissä, josta kaadetaan näytevesi näytepulloihin. Pullot kuivataan ulkopuolelta ja merkitään, minkä jälkeen ne kuljetetaan laboratorioon.



**Kuva 1** Altaiden jätevesinäytteisiin käytetty Limnos-mallinen näytteenotin

### 3.3.3 Putkivirtaus P1

Vesilaitoksella käsitellään alueelta kerättyjä sade- ja sulamisvesiä sekä pieniä määriä muita vesiä. Suurin osa vesistä hyödynnetään prosessivesinä, mutta osa johdetaan viemäriin. Vesilaitoksella käsitellään vesiä hiekka- ja aktiivihiilisuodatuksella, käänteisosmoosilla ja raskasmetalli-ioninvaihdolla, jonka jälkeen vesi viemäröidään.

Ioninvaihdon jälkeen otetaan vesinäyte putkessa olevasta venttiilistä. Vettä juoksutetaan letkusta jonkin aikaa, minkä jälkeen pullo tyytätään näytevedellä. Lopuksi venttiili suljetaan. Pullo kuivataan, merkitään ja kuljetetaan laboratorioon.

### 3.3.4 Kokoomanäyte K1

Kokoomanäyte kerätään viikon aikana suhteessa virtaamaan eli kunnalliselle jätevedenpuhdistamolle viemäritästä vedestä kerätään kerranäyte tietyn tilavuuden välein kokoomasäiliöön, jota pidetään viileässä. Kerran viikossa maanantaisin kokoomasäiliöstä käydään ottamassa näyte ja kokoomasäiliö tyhjennetään. Tähän näytteenottopisteeseen tulevat jätevedet vesilaitokselta, fysikaalis-kemiallisesta käsittelystä ja haihdutuslaitokselta. Kokoomanäyte kerätään säiliöön suhteessa virtaamaan laitteistolla, joka koostuu imuputkesta, näytekeräimestä ja kokoomasäiliöstä. Laitteisto sijaitsee erillisessä rakennuksessa, joka sijaitsee viemärikanavan yläpuolella. Kokoomasäiliön koko on noin 200 litraa.

Näytteenottolaitteiston ensimmäinen osa on noin 1,5 metriä pitkä muovinen imuputki, joka imee näyteveden viemärikanavan keskiosasta. Näytevedettä kerätään 2 dl näytekeräimeen, josta näyte lasketaan kokoomasäiliöön. Muovinen kokoomasäiliö vuorattu eristeellä ja sitä pidetään jääkaappilämpötilassa. Kokoomasäiliössä on porakoneella toimiva sekoitin, jossa on kaksi lapaa, yksi pohjalla ja toinen kokoomasäiliön puolivälissä. Kokoomasäiliön pohjasta lähtee muovinen näytteenottoletku, josta näytevesi lasketaan näytepulloihin. Kokoomasäiliön pohjasta lähtee myös isompi purkuputki, jonka kautta kokoomasäiliö voidaan näytteenoton lopuksi tyhjentää. Kuvassa 2 on valokuva jätteenkäsittelykeskuksen kokoomasäiliöstä.



**Kuva 2** Kokoomanäytteenottolaitteisto

Ennen näytteenottoa keräysastiaa sekoitetaan porakoneella toimivalla sekoittajalla. Poran suuntaa vaihdetaan myös toiseen suuntaan näytteen sekoittumisen varmistamiseksi. Näyte otetaan letkulla säiliön alaosasta. Näytteenoton jälkeen tyhjennetään keräysastia näytteenottoletkun sekä tyhjennysputken kautta. Tyhjentymisen jälkeen astia ja sekoittaja huuhdotaan huolellisesti vedellä. Pesun jälkeen odotetaan astian tyhjäntyvän, minkä jälkeen venttiilit suljetaan.

Kertanäyte otetaan kokoomanäytteen yhteydessä tai se voidaan hakea erikseen. Kertanäyte otetaan suoraan näytteenottimesta. Keräin täyttyy joko tietyn virtaaman välein tai sen voi täyttää manuaalisesti. Näytteenottimen suppiloon kertyy näytettä n. 200 ml ja se tyhjäntyy letkua pitkin.

### **3.4 Näytteenoton arviointimenetelmät**

Näytteenotto arvioidaan tässä tutkimuksessa useilla eri menetelmillä. Niiden tavoitteena on tutkia näytteenoton toistettavuutta sekä tuloksien luotettavuutta. Toistettavuutta tutkitaan rinnakkaisten näytteiden ottamisella jokaisesta näytteenottopisteestä. Luotettavuutta arvioidaan tekemällä näytteenotto normaalikäytännöistä poiketen esimerkiksi tutkimalla näytteenotto-kohteen sisällä eri pisteiden eroavaisuuksia ja muuttamalla sekoitusta. Lisäksi vanhennuskokeella tutkitaan näytteenoton jälkeen kuljetuksen ja säilytyksen aikana tapahtuvaa muutosta, jos säilytys ei tapahdu asianmukaisissa olosuhteissa, luomalla näytteeseen luodaan epäihanteelliset olosuhteet, jossa näyte pääsee huoneenlämpötilassa kosketuksiin ilman tai typen kanssa.

#### **3.4.1 Rinnakkaisten näytteiden otto**

Rinnakkaisia näytteitä otetaan normaalilla näytteenottomenettelyllä. Näytteitä otetaan kaikista kuudesta näytteenottopisteestä eri aikoina. Osassa näytteenottokerroilla on eri näytteenottajia. Yhdellä näytteenottokerralla otetaan kolme rinnakkaista näytettä, joista tehdään mahdollisimman samanlaisia suorittamalla näytteenottomenettely kolme kertaa samalla tavalla.

Näytteiden rinnakkaisuutta häiritsee sekoituksen käyttö, koska toista ja kolmatta rinnakkaista näytettä otettaessa alkutilanne ei ole enää sama kuin ensimmäisellä näytteellä. Tällä saattaa olla pieni merkitys ainoastaan säiliöiden näytteenotossa. Näytteenottopisteissä on kuitenkin näytteenottovettä niin paljon, ettei näytteisiin otettu näytetilavuus vaikuta seuraaviin näytteisiin.

### 3.4.2 Näytteenotto altaan eri pisteistä

Molemmista altaista A1 ja A2 otetaan erillisiä näytteitä yhdeksästä eri kohdasta altaita. Tarkoituksena on tutkia analyyttipitoisuuksien jakaumaa altaan eri puolilla allasta eri kerroksissa.

Näytteitä otetaan kolmesta kohtaa allasta, jotka ovat samat kuin normaalissa näytteenotossa. Näistä kolmesta kohdasta otetaan näytteen kolmelta eri syvyydeltä eli altaan pinnalta, keskeltä ja pohjalta. Näytteenottoa ennen on otettu normaalinäytteenotto. Erillisten näytteiden otto aloitettiin altaan purkuputken päästä ensin pinnalta, sitten keskeltä ja lopuksi pohjalta. Seuraavana otettiin kolme näytettä altaan keskeltä ja viimeiseksi altaan tuloputken vierestä. Kaikki erilliset näytteet analysoitiin ja tällä tutkittiin analyyttipitoisuuksien jakautumista altaassa.

### 3.4.3 Säiliöiden sekoitus

Säiliöiden sekoitusajan sopivuutta ja merkitystä analyyttien pitoisuuksiin tutkittiin ottamalla rinnakkaisia näytteitä kolmella eri sekoitusajalla. Sekoitusaika on normaalisti minuutin. Säiliöstä S2 otettiin näyte 30 sekunnin, 1 minuutin ja 2 minuutin sekoituksen jälkeen. Sekoitusten välillä säiliöiden annetaan laskeutua yli kolmen tunnin ajan, jotta tilanne ennen sekoitusta olisi mahdollisimman sama jokaisella näytteenottokerralla. Näytteenotto suoritetaan niin, että aamulla klo 7.30 otetaan näyte 1 minuutin sekoitusajalla, klo 11.30 käytetään 30 sekunnin sekoitusta ja klo 14.45 2 minuutin sekoitusta. Vuorokauden aikana säiliöön ei tule lisää jätevettä, vaan sen koostumus pysyy samana, ainoastaan näytteenotto voi aiheuttaa muutoksia jäteveeten. Mittaustuloksia vertailtaessa voidaan kuitenkin huomioda mahdollisuus, että sekoitusten välillä säiliöiden jätevesi ei ehdi laskeutua näytteenottojen välillä samaan tilanteeseen kuin ensimmäisessä, 1 minuutin sekoitusajalla otetussa näytteessä.

Sekoitusajan vaikutusta mitataan kahdella erillisellä näytteenottokerralla. Näytteistä tutkitaan syanidi- ja asetonipitoisuudet, sillä näiden yhdisteiden pitoisuuksia tutkitaan normaalissa näytteenotto- ja analysointiprosessissa.

### 3.4.4 Vanhennuskoe

K1-kokoomanäytettä vanhennetaan keinotekoisesti syöttämällä näytteeseen happea. Hapen syöttö tapahtuu paineilmalla. Rinnakkaisena näytteenä vanhennetulle näytteelle on normaalinäyte sekä näyte, johon syötetään typpeä.

Laitteisto koostuu kolmikaulaisesta kolvista, johon yhdestä aukosta syötetään paineilmaa tai typpeä kaasuna pasteur-pipetin avulla korkin läpi. Toiseen kolvin aukkoon on jätetty pieni aukko, josta vapautuva kaasu pääsee pois, jotta kolviin ei synny painetta. Kolmas aukko on tukittu korkilla. 500 ml:n kolvi on täytetty noin puoleen

väliin. Kaasu syötetään kolvin pohjalle. Kolvit säilytetään kokeen ajan huoneenlämpötilassa. Kuvassa 3 on valokuva kokeessa käytetystä kolmikaulaisesta ilmastuskolvista.



**Kuva 3** Ilmastuskolvi, jossa keskeltä syötetään ilmaa ja oikeanpuolimmaisesta kaulasta ilma pääsee poistumaan

Ensimmäistä näytettä tyytetään noin neljän tunnin ajan, minkä jälkeen kolvi suljetaan huolella. Toista näytettä ilmastetaan paineilmailla kahden vuorokauden ajan. Tämän jälkeen molemmat näytteen analysoidaan yhtä aikaa.

Vanhennuskokeella pyritään selvittämään hapen vaikutusta näytteen säilyvyyteen ja muuntumiseen.

### 3.5 Viemäröinnin analyysitulosten simulointi

Viemäriin, josta jätevesi johdetaan jätevedenpuhdistamolle, johdetaan jätevedet altaista, säiliöistä sekä sade- ja sulamisvesien käsittelystä. Näiden eri syntypaikkojen jätevesien määrää ja pitoisuuksia simuloidaan Excel-tilukkolaskentaohjelmalla. Simulointitaulukko laskee virtaamien ja laboratorioanalyysien tuloksien perusteella kokoomaviemäriin tulevan virtaaman ja pitoisuuden.

Simulointitaulukolla lasketaan vuorokausikuormitus g/vrk sekä viemäroitävän veden analyyttipitoisuus g/l. Lisäksi taulukolla simuloidaan neljän viikon kuormitusta g/ 4 viikkoa.

Simuloinnissa tarvitaan myös virtaamatietoja eri syntypaikoille. Altaista ja säiliöistä virtaama lasketaan niiden tilavuuden perusteella. Kokoomanäytteestä ja putkivirtauksesta virtaamaa lasketaan virtausmittarilla.

Simuloinnin laskenta on erittäin yksinkertainen. Taulukkoon syötetään jostain toiminnosta viemäriin laskettavan veden tilavuus  $V$ . Näytteenotto- ja analysointiprosessilla on määritelty analyyttien pitoisuudet  $c$  kyseisessä vesimäärässä. Viemäroinnin simulointi lasketaan 7 vuorokauden ajan ja yhden vuorokauden kuormituspitoisuus  $C$  lasketaan seuraavasti

$$\frac{c \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}}\right) \cdot V(\text{l})}{7 \text{ vrk}} = C(\text{mg/vrk}) \quad (6)$$

Samalla tavalla lasketaan kuormitusarvo muista toiminnoista viemäröitäville vesille. Näistä lasketaan kokonaisvuorokausikuormitus summaamalla jokaisen toiminnoin vuorokausikuormitukset yhteen.

$$C_{\text{kok}} = \sum_i C_i \quad (7)$$

Kokonaisvesimäärä on

$$V_{\text{kok}} = \sum_i V_i \quad (8)$$

Pitoisuus lasketaan kokonaisvuorokausikuormituksesta

$$C_{\text{kok}} \cdot 7 \text{ vrk} = c_{\text{pitoisuus}} \quad (9)$$

Neljän viikon kuormitusta simuloidaan hyödyntämällä kolmen edellisen viikon mitattuja pitoisuuksia ja viimeisimmän viikon simulointia.

$$C_{4 \text{ viikkoa}} = \sum_{n=1. \text{ vko}}^{4. \text{ vko}} c_{\text{pitoisuus},n} \cdot V_{\text{kok},n} \quad (10)$$

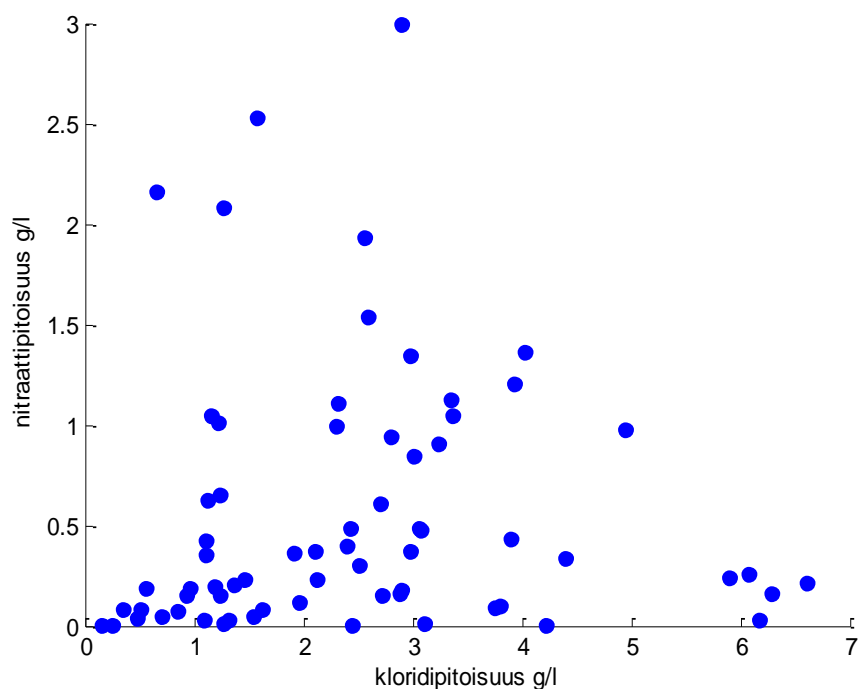
Taulukko vertaa pitoisuutta, vuorokausikuormitusarvoa ja neljän viikon kuormitusarvoa jäteenkäsittelykeskuksen luparajoihin ja varoittaa mahdollisista ylityksistä.

## 4 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELO

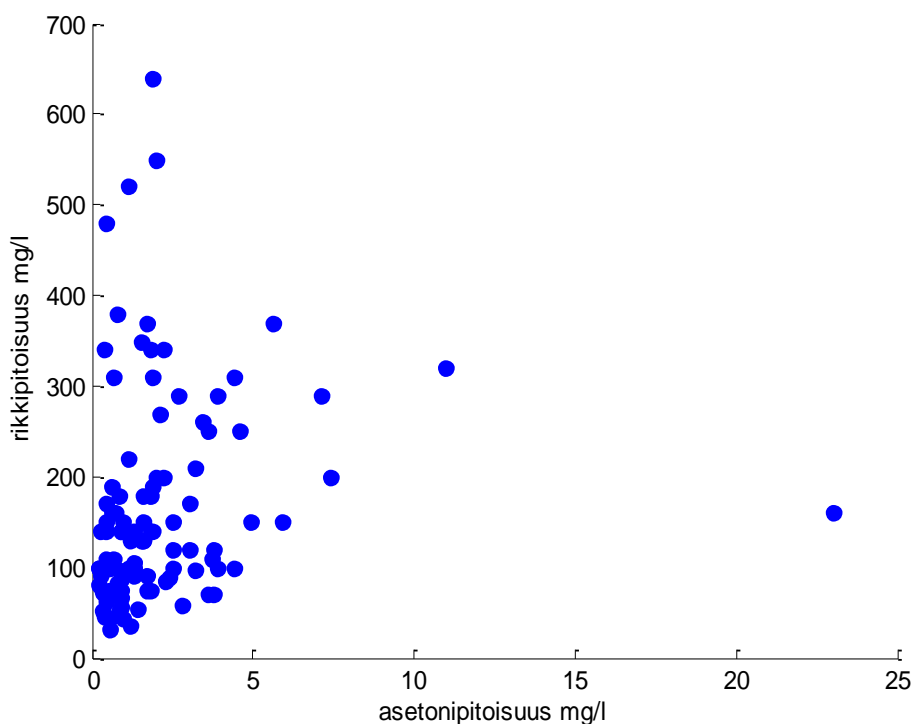
### 4.1 Mittausaineiston käsittely

Kuudesta näytteenottopisteestä tutkitaan useita eri analyytteja. Tässä työssä keskitytään seitsemään eri analyyttiin, jotka ovat syanaatti, syanidi, kloridi, rikki, nitraatti, elohopea ja aseton. Mittausaineiston käsittelyssä tutkitaan eri analyyttien riippuvuutta virtaamasta, mittausajakohdasta ja toisista analyyteista laatimalla taulukkolaskentaohjelmalla kuvaajia, joissa analyytin pitoisuus on y-akselilla ja x-akselilla virtaama, mittausajankohta tai toisen analyytin pitoisuus.

Tarkasteltu mittausaineisto muodostui kokoomanäytteestä mitatuista pitoisuuksista. Alustavassa mittausaineiston käsittelyssä selvitettiin eri analyyttien riippuvuutta toisistaan vertailemalla kahden analyytin pitoisuuksia kerrallaan. Analyyttien pitoisuuksien analyysituloksien pitäisi asettua samalle suoralla, jos analyyttien välillä on riippuvuutta pitoisuuksien suhteen, mutta tällaista ei havaittu minkään kahden analyytin välillä. Kuvissa 4 ja 5 on esimerkkinä kaksi eri kuvaajaa, joissa ei näy riippuvuutta saman näytteen analyyttien pitoisuuksien välillä.



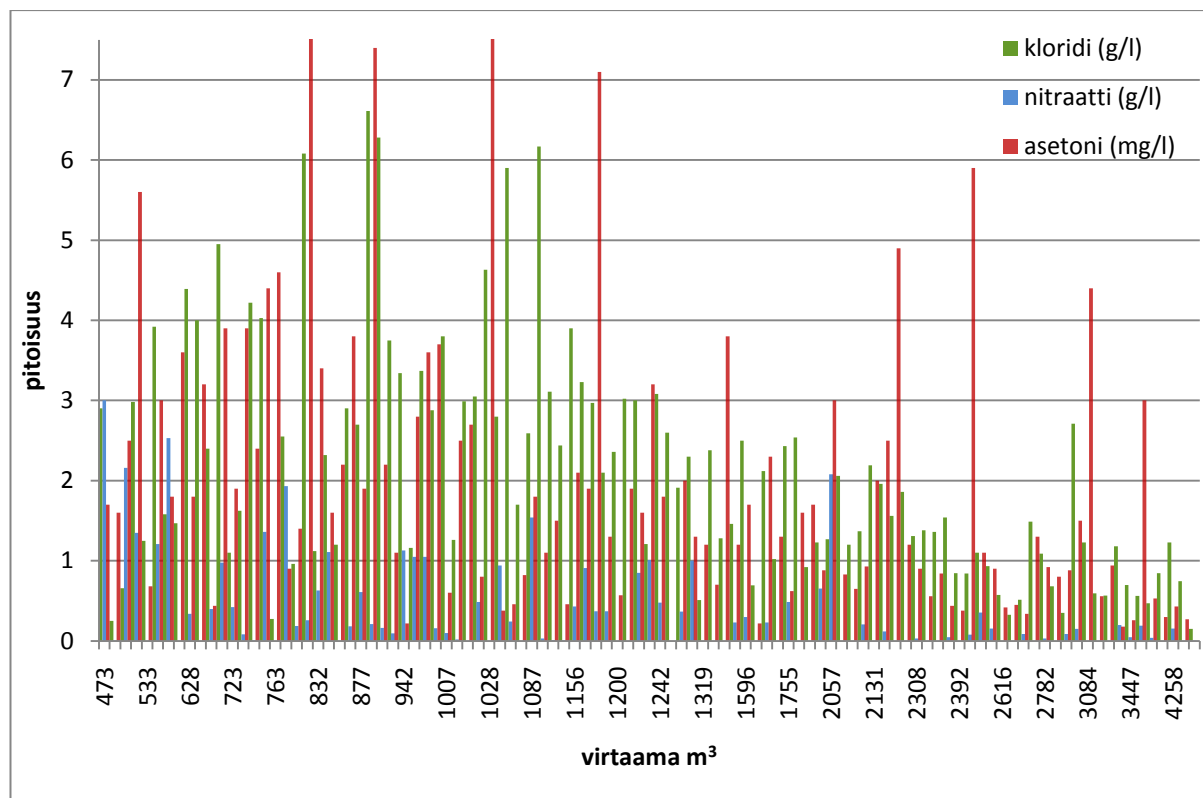
**Kuva 4** Nitraatin pitoisuuden (g/l) suhde kloridin pitoisuuteen (g/l)



**Kuva 5** Rikin pitoisuuden (mg/l) suhde asetonin pitoisuuteen (mg/l)

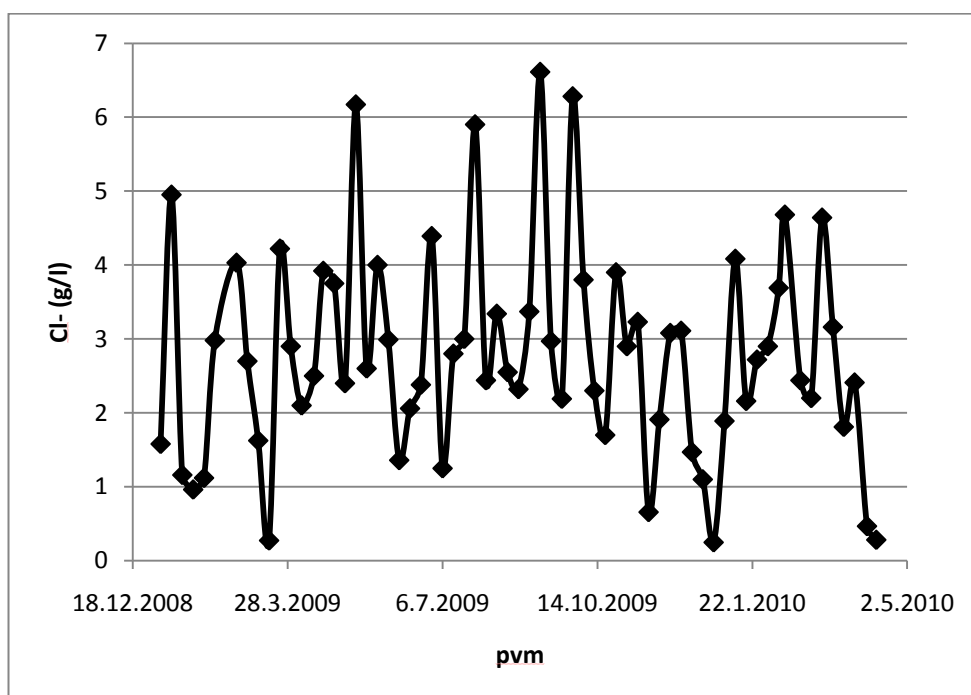
Verrattaessa analyyttien pitoisuuksia virtaamiin, havaittiin että analyyttien pitoisuudet olivat jonkin verran riippuvaisia virtaamasta. Isoilla virtaamilla pitoisuudet ovat pienempiä kuin pienillä virtaamilla, mikä todennäköisesti johtuu suuren vesimäärän aiheuttamasta laimentavasta vaikutuksesta. Isoja virtaamia syntyy sateista ja sulamisvesistä. Pienillä virtaamilla pitoisuudet olivat isompia kuin suurilla virtaamilla, mutta pienissä virtaamissa vaihtelua on myös paljon eli pitoisuudet voivat olla suuria tai pieniä, jolloin riippuvuutta virtaamasta ei ole. Kuvassa 6 on esitetty kolmen eri analyytin pitoisuudet erisuuruksilla virtaamilla.





Kuva 6 Kloridin, nitraatin ja asetonin pitoisuuksien suhde virtaamaan

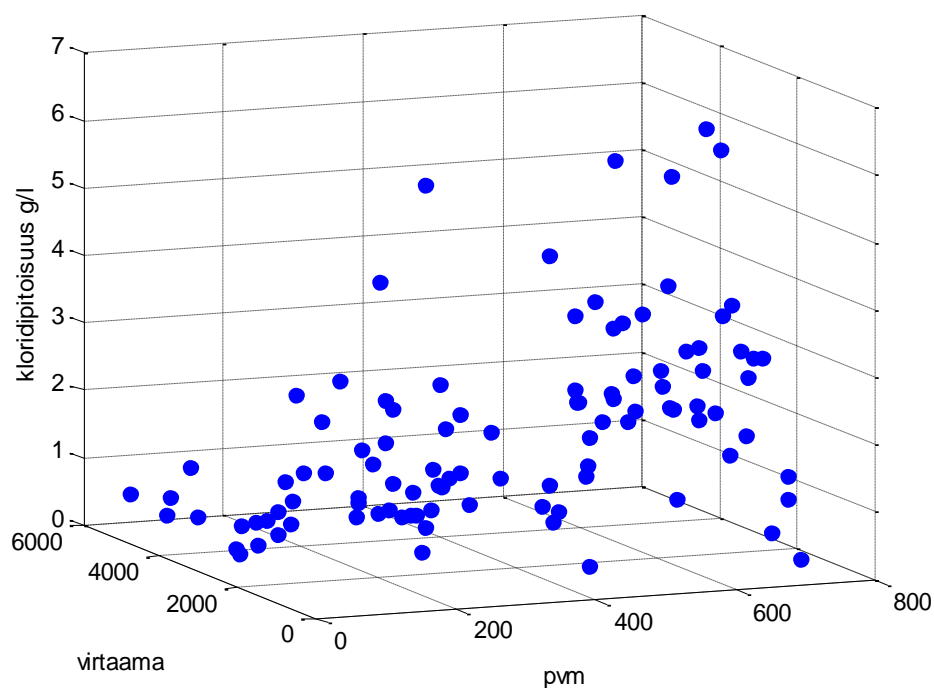
Pitoisuudet eivät ole riippuvaisia ajasta kuten kuvasta 7 nähdään kloridin kohdalla. Vuodenajalla ei ole merkitystä pitoisuuksiin vaan pitoisuuksissa on vaihtelua ympäri vuoden.



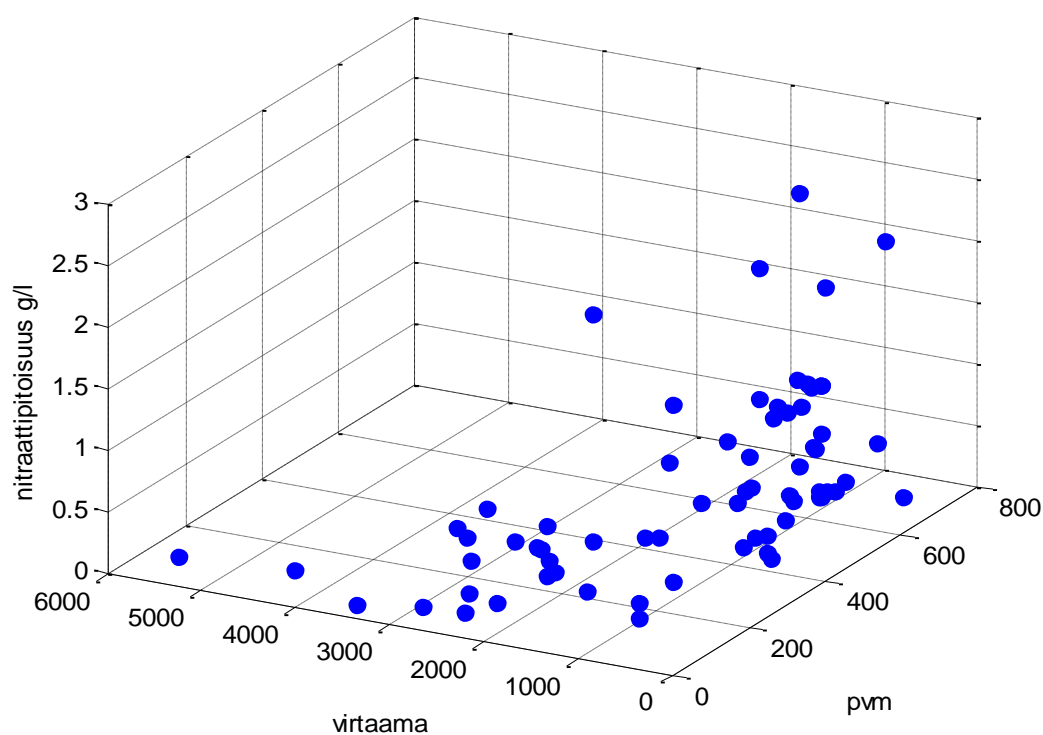
Kuva 7 Kloridin pitoisuus vuodenajan suhteen

Kolmiulotteisissa kuvaajissa havaittiin myös, että pienillä virtaamilla pitoisuudet ovat isompia kuin suurilla virtaamilla eivätkä analyyttien pitoisuudet ole riippuvaisia

ajankohdasta. Mittausajankohdista havaittiin kuitenkin suurimpien virtaamien osuvan keväälle lumien sulamiseen. Lisäksi muutokset prosessissa, esimerkiksi sadevesien kierrätys, saattavat vaikuttaa virtaamien suuruuteen. Kuvissa 8 ja 9 on esitettyinä kloridin ja nitraatin pitoisuudet kolmiulotteisena mallina.



**Kuva 8** Kloridipitoisuuden (g/l) riippuminen virtaamasta ( $m^3$ ) ja päivämäärästä 3D-mallina



**Kuva 9** Nitraattipitoisuuden (g/l) riippuvuus virtaamasta ( $m^3$ ) ja päivämäärästä 3D-mallina

Mittausaineistosta saatiin selville, että pitoisuudet eivät riipu toisesta analyytistä eivätkä mittausajankohdasta. Virtaaman vaikutus pitoisuuksiin nähdään vain suurilla virtaamilla, mutta pienemmällä virtaamalla vaihtelua pitoisuuksissa on runsaasti, joten suoranaista korrelaatiota siitäkään ei voida johtaa. Tämä tulkinta viittaa siihen, että pitoisuuksien vaihtelut ovat sidoksissa käsiteltävien jätteiden ominaisuuksiin.

## 4.2 Näytteenoton toistettavuus

Näytteenoton toistettavuutta testattiin tekemällä rinnakkaisia näytteenottoja yhdellä näytteenottokerralla sekä vertailemalla eri näytteenottokertoja toisiinsa. Näytteenottoprosessi pyrittiin toistamaan rinnakkaissa näytteissä mahdollisimman hyvin. Rinnakkaisia näytteitä otettiin kaikista kuudesta näytteenottokohdasta.

Eri näytteenottokerroilla saattaa muodostua eroja. Esimerkiksi altaiden A1 ja A2 näytteenotossa näytteenottopiste ei välttämättä ole joka kerralla täsmälleen sama vaan vaihtelua saattaa tulla sivusuunnassa ja syvyydessä jonkin verran. Altaiden näyte on kuitenkin kolmen eri pisteen sekoitettu näyte, joten paikan vaihtelu ei välttämättä ole merkittävä kokonaisuuden kannalta.

Jätevesinäytteiden sekoittuneisuudessa voi olla eroja eri näytteenottajien toimesta. Kokoomanäytesäiliötä sekoitettiin koko ajan tai vain ennen näytteenottoa ja hetken verran näytteenottojen välillä. Säiliöiden S1 ja S2 sekoittuneisuus saattaa myös vaihdella, sillä minuutin sekoitusaikaa ei mitata täysin tarkasti. Sekoituksen jälkeen säiliön jätevedellä on aikaa laskeutua riippuen siitä, kuinka nopeasti näytepullot haetaan sekoituksen jälkeen.

Näytepulloja huuhdellaan välillä ja välillä ei huuhdella sekä huuhtelun huolellisuudessa on eroja eri näytteenottajien välillä. Huuhtelua ei useimmiten suoriteta kohteissa, joissa näytevetä ei välttämättä ole riittävästi siihen tai huuhtelun suorittaminen on muuten hankalaa, esimerkiksi altaissa näytevesi kerätään näytteenottomella ämpäriin noin kuusi litraa.

Useissa näytteenottopisteissä näyte otetaan letkun avulla. Kaikissa näissä näytteenottokohdissa annettiin näytteenottoletkun huuhtoutua näytevedellä jonkin aikaa ennen näytteenottoa, joten mahdollisella letkun likaantumisella tai edellisellä näytteenottokerran letkuun jääneellä jätevedellä ei ole vaikutusta tuloksiin.

Pullojen käsittely on hyvin samanlainen kaikissa näytteenotoissa. Kaikissa tapauksissa näytteet kuljetetaan välittömästi laboratorioon analysoitavaksi. Ainoastaan ulkopuoliselle laboratoriolle menevät näytteet kuljetetaan kylmälaukussa viileässä lämpötilassa. Kuljetusaika vaihtelee, mutta enintään se on vuorokauden verran.

Näytteiden muuntumista säilytyksen aikana tarkastellaan luvussa 4.4 Näytteensäilytysajan vaikutus.

Näytteenoton toistettavuutta vertaillaan tilastollisesti tutkimalla kolmea rinnakkaista näytettä, jotka on otettu samasta näytteenotto paikasta saman näytteenottajan toimesta samalla tavalla. Taulukossa 1 on esitettyä eri näytteenotto paikkojen rinnakkaiset analyysitulokset ja prosentuaaliset poikkeamat rinnakkaisten näytteiden pienimmästä tuloksesta. Lisäksi jokaisen kolmen rinnakkaisen näytesarjan alapuolella on kyseisten näytteiden keskiarvo ja keskihajonta sekä keskihajonnan prosentuaalinen poikkeama keskiarvosta.

**Taulukko 1** Eri syntypaikoilta otettujen rinnakkaisten näytteiden analyysitulokset, prosentuaaliset poikkeamat ja näytesarjojen keskiarvo ja keskihajonta sekä keskihajonnan prosentuaalinen poikkeama keskiarvosta

Syntypaikka	S		Hg		CN <sup>-</sup>		asetoni		Cl <sup>-</sup>		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	mg/l	%	µg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
S1	8,8		0,13		0,014		16		<1,0		<5,0	
S1	8,9	1,14	0,14	7,69	0,014	0	18	12,5	<1,0		<5,0	
S1	9,1	3,41	0,18	38,46	0,016	14,29	19	18,75	<1,0		<5,0	
keskiarvo	8,933		0,15		0,0147		17,67					
keskihajonta	0,153	1,71	0,027	17,64	0,0012	7,87	1,53	8,65				
S2	2,8		0,12		<0,006		2,8		<1,0		<5,0	
S2	2,8	0	0,18	50	<0,006		3,2	14,29	<1,0		<5,0	
S2	2,8	0	0,16	33,33	<0,006		3,1	10,71	<1,0		<5,0	
keskiarvo	2,8		0,153				3,03					
keskihajonta	0	0,00	0,031	19,92			0,21	6,86				
P1	230		0,11	10,00	0,013		<0,15		1220	0,83	7,8	2,63
P1	230	0	0,1	0,00	0,013	0	<0,15		1210		7,7	1,32
P1	230	0	0,1		0,014	7,69	<0,15		1220	0,83	7,6	
keskiarvo	230		0,103		0,0133				1216,7		7,7	
keskihajonta	0	0,00	0,006	5,59	0,0006	4,33			5,7735	0,47	0,1	1,30
A2	730		0,15	15,38	<0,006		0,24		17800	4,71	2600	7,00
A2	730	0	0,14	7,69	<0,006		0,28	16,67	17100	0,59	2510	3,29
A2	750	2,74	0,13		<0,006		0,26	8,33	17000		2430	
keskiarvo	736,7		0,14				0,26		17300		2513	
keskihajonta	11,55	1,57	0,01	7,14			0,02	7,69	435,89	2,52	85,05	3,38
K1	120	9,09	<0,10		0,0076	10,14	3,1	6,90	3000	4,90	648	2,53
K1	120	9,09	<0,10		0,0069	0,00	2,9		2890	1,05	632	
K1	110		<0,10		0,0069		3	3,45	2860		638	0,95
keskiarvo	116,7				0,0071		3		2916,7		639,3	
keskihajonta	5,77	4,95			0,0004	5,67	0,1	3,33	73,7	2,53	8,08	1,26

Analyysitulokset eivät poikkea toisistaan juurikaan, vaan ovat hyvin lähellä toisiaan. Prosentuaalisen poikkeaman keskiarvo on 7,5 % ja kaikissa muissa paitsi elohopean tapauksessa tulokset mahtuvat mittausepävarmuuden sisään. Elohopean tuloksissa on eniten poikkeamia, maksimissaan poikkeama on 50 %, mutta pitoisuudet ovat pieniä ja hyvin lähellä määritysrajaa.

Keskihajonta poikkeaa analyysitulosten keskiarvosta vähemmän ja keskihajontojen kokonaispoikkeamaksi keskiarvosta saadaan 5,1 %. Absoluuttisesti suurimmat keskihajonnat ovat nitraatilla ja kloridilla, joilla on myös isoimmat pitoisuudet, mutta prosentuaalisesti isoin hajonta on elohopealla, jonka pitoisuudet vaihtelevat paljon määritysrajan lähellä.

### 4.3 Näytteenkäsittelyn toistettavuus

Näytteenkäsittelyn toistettavuutta selvitettiin laboratoriossa tutkimalla sama näyte kolmeen kertaan eli tekemällä samalle näytteelle kolme kertaa toisistaan erilliset esikäsittelyt ja analyysit. Näytteenkäsittelyssä voi tulla eroja näytteenkäsittelijän toimesta, mutta kaikki näytteenkäsittelijät toimivat laadittujen ohjeiden mukaan, jolloin erot ovat satunnaisia. Epäpuhtaudet välineissä tai reagensseissa eivät ole kovinkaan todennäköisiä, että ne aiheuttaisivat suurta virhettä. Joissakin analyysimenetelmissä näytteitä kestäväidään ennen analysointia.

Taulukoissa 2 ja 3 on esitettyä eri näytteenottoaikoista otettujen näytteiden rinnakkaisten näytteenkäsittelyiden tulokset. Taulukoissa on laskettuna myös prosentuaaliset poikkeamat rinnakkaisten näytteiden pienimmästä tuloksesta. Jokaisen kolmen rinnakkaisen näytteen sarjan perässä sinisellä pohjalla on kyseisten näytteiden keskiarvo ja keskihajonta sekä keskihajonnan prosentuaalinen poikkeama keskiarvosta.

**Taulukko 2** Eri syntypaikoilta otettujen näytteiden rinnakkaisten näytteenkäsittelyiden analyysitulokset, niiden prosentuaaliset erot, näytesarjojen keskiarvo ja keskihajonta sekä keskihajonnan prosentuaalinen poikkeama keskiarvosta

Syntypaikka	S		Hg		CN <sup>-</sup>		asetoni		Cl <sup>-</sup>		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	mg/l	%	µg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
A1	550	1,85	0,55	10,00	<0,060		0,86	10,26	13600		4750	
A1	540	0,00	0,52	4,00	<0,060		0,86	10,26	13600	0	4760	0,21
A1	540		0,5		<0,060		0,78		14600	7,35	5160	8,63
keskiarvo	543,3		0,52				0,83		13933		4890	
keskihajonta	5,77	1,06	0,03	4,81			0,05	5,54	577,35	4,14	233,88	4,78
A1	660	1,54	0,45		<0,006		0,56		3680		6000	0,67
A1	660	1,54	0,46	2,22	<0,006		0,56	0	3690	0,27	5960	
A1	650		0,45	0	<0,006		0,57	1,79	3760	2,17	6030	1,17
keskiarvo	656,7		0,45				0,56		3710		5996,7	
keskihajonta	5,77	0,88	0,01	1,27			0,01	1,02	43,59	1,17	35,12	0,59
A2	670	1,52	0,47	6,82	<0,006		0,37	2,78	6460		8170	
A2	670	1,52	0,44		<0,006		0,36		6500	0,62	8230	0,73
A2	660		0,44	0,00	<0,006		0,37	2,78	6480	0,31	8350	2,20
keskiarvo	666,7		0,45				0,37		6480		8250	
keskihajonta	5,77	0,87	0,02	3,85			0,01	1,57	20	0,31	91,65	1,11
K1	150		0,28	3,70	0,012		0,8	8,11	3440		858	0,82
K1	150	0	0,28	3,70	0,018	50	0,74		3470	0,87	852	0,12
K1	150	0	0,27		0,018	50	0,74	0,00	3460	0,58	851	
keskiarvo	150		0,28		0,02		0,76		3456,7		853,7	
keskihajonta	0	0,00	0,01	2,09	0,00	21,65	0,03	4,56	15,28	0,44	3,79	0,44

**Taulukko 3** Eri syntypaikoilta otettujen näytteiden rinnakkaisten näytteenkäsittelyiden analyysitulokset, niiden prosentuaaliset erot, näytesarjojen keskiarvo ja keskihajonta sekä keskihajonnan prosentuaalinen poikkeama keskiarvosta

Syntypaikka	S		Hg		CN <sup>-</sup>		asetoni		Cl <sup>-</sup>		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	mg/l	%	µg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
K1	160		<0,10		0,024	41,18	2,88		3520		970	0,10
K1	160	0	<0,10		0,023	35,29	2,89	0,35	3520	0	972	0,31
K1	160	0	<0,10		0,017		2,88	0	3610	2,56	969	
keskiarvo	160				0,02		2,88		3550		970,3	
keskihajonta	0	0,00			0,00	17,75	0,01	0,20	51,96	1,46	1,53	0,16
S1					0,011		9,8	3,16				
S1					0,013	18,18	9,9	4,21				
S1					0,013	18,18	9,5					
keskiarvo					0,01		9,73					
keskihajonta					0,00	9,36	0,21	2,14				
S2	2,8		0,18	20,00	<0,006		3,2	3,23	<1,0		<5,0	
S2	2,8	0	0,15	0,00	<0,006		3,2	3,23	<1,0		<5,0	
S2	2,8	0	0,15		<0,006		3,1		<1,0		<5,0	
keskiarvo	2,8		0,16				3,17					
keskihajonta	0,00	0,00	0,02	10,83			0,06	1,82				
S2					<0,006		0,51					
S2					<0,006		0,51	0				
S2					<0,006		0,51	0				
keskiarvo							0,51					
keskihajonta							0	0,00				
S2					0,016		4,1					
S2					0,017	6,25	4,5	9,76				
S2					0,017	6,25	4,5	9,76				
keskiarvo					0,02		4,37					
keskihajonta					0,00	3,46	0,23	5,29				
P1	230		0,1		0,013		<0,15		1210	1,68	7,7	
P1	230	0	0,12	20	0,013	0	<0,15		1190	0,00	7,8	1,30
P1	230	0	0,1	0	0,014	7,69	<0,15		1190		7,9	2,60
keskiarvo	230		0,11		0,01				1196,7		7,8	
keskihajonta	0	0,00	0,01	10,83	0,00	4,33			11,55	0,96	0,1	1,28
P1	99		0,46	6,98	0,012	9,09			766			
P1	100	1,01	0,43		0,011				766	0		
P1	99	0	0,44	2,33	0,014	27,27			777	1,44		
keskiarvo	99,33		0,44		0,01				769,7			
keskihajonta	0,58	0,58	0,02	3,45	0,00	12,39			6,35	0,83		

Prosentuaalisesti poikkeamat eivät ole suuria ja mahtuvat mittausepävarmuuden sisään. Poikkeamat ovat yleisesti hyvin pieniä ja analyysitulokset keskenään samansuuruisia. Prosentuaalisen poikkeaman keskiarvo on 6 %.

Suurimmat prosentuaaliset erot löytyvät syanidin pitoisuuksista. Yhdellä analysointikerralla eroksi saadaan 50 %, mikä johtuu pienistä pitoisuuksista, jolloin prosentuaaliset erot kasvavat suuriksi. Syanidilla on myös parissa muussa mittauskerrassa isoja prosentuaalisia eroja, mutta pitoisuusrajoja ei näillä mittauskerroilla ylitetty. Elohopean analyysituloksissa on seuraavaksi eniten vaihtelua, mutta myös tässä tapauksessa pitoisuudet ovat erittäin pieniä.

Keskihajonta on pientä sekä absoluuttisesti että prosentuaalisesti. Suurimmat keskihajonnat ovat nitraatilla ja kloridilla, joiden pitoisuudet ovat myös suurimpia, jolloin suurempi hajonta on mahdollista, mutta prosentuaalisesti erot olivat myös pienimpiä. Suurinta keskihajonta on syanidilla, jolla vaihtelua tuloksissa on eniten, mutta pitoisuudet ovat pieniä ja lähellä määrittämissä rajoja. Prosentuaaliset erot keskihajonnan ja keskiarvon välillä ovat pienempiä kuin prosentuaaliset erot pienimpien ja suurimpien pitoisuuksien välillä. Keskihajontojen keskiarvoinen poikkeama keskiarvoista on 3,8 %. Todennäköisyys suureen poikkeamaan on siis erittäin pieni. Näytteenkäsittelyssä syntyvä poikkeama on pienempi kuin näytteenotossa.

#### **4.4 Analytiikan toistettavuus**

Analytiikan toistettavuudessa testataan analyysilaitteiden tekemien toistojen poikkeamia toisistaan. Analytiikassa syntyvät erot voivat johtua analyysilaitteiden toiminnan poikkeamista, epäpuhtauksista, edellisen tutkitun näytteen pitoisuuksista tai virheistä analyysilaitteen lukeman tulkitsemisessä. Nämä erot voivat vaihdella laitteiston iästä, käyttötiheydestä tai siitä, kuinka kauan edellisestä huollosta tai kalibroinnista on kulunut. Jos jonkin analyytin osalta laboratoriossa voidaan havaita analysoinnin tarkkuuden heikkenevän, olisi tilanne korjattava mahdollisimman pian.

Mittausepävarmuudet vaihtelevat analyytistä, menetelmästä ja laboratoriosta riippuen 10 – 40 % välillä. Mittausepävarmuudet on määritetty laboratoriossa menetelmien validoinnilla ja nollanäytteiden tutkimisella. Validointi on menetelmän toistettavuuden ja laadun tarkistamista. Nollanäytteillä voidaan tutkia menetelmän aiheuttamaa taustahäiriötä. Validointia suoritetaan säännöllisin väliajoin.

Taulukossa 4 on esitettyä eri näytteenottoaikoista otettujen näytteiden rinnakkaisen analyysien tuloksia. Lisäksi jokaisen kolmen rinnakkaisen näytesarjan alapuolella on laskettu näytesarjan keskiarvo ja keskihajonta sekä keskihajonnan prosentuaalinen poikkeama keskiarvosta.

**Taulukko 4** Eri syntypaikoilta otettujen näytteiden rinnakkaiset analyysitulokset, niiden prosentuaaliset poikkeamat pienimmästä tuloksesta, näytesarjan keskiarvo ja keskihajonta sekä keskihajonnan prosentuaalinen poikkeama keskiarvosta

Syntypaikka	S		Hg		asetoni	
	mg/l	%	µg/l	%	mg/l	%
P1			0,16			
P1			0,17			
P1			0,16			
keskiarvo			0,163			
keskihajonta			0,0058	3,53		
A1	660		0,45		0,56	
A1	660		0,46		0,56	
A1	650		0,45		0,57	
keskiarvo	656		0,453		0,56	
keskihajonta	5,7	0,87	0,0058	1,27	0,0058	1,02
K1	120		0,24		2,1	
K1	170		0,25		2,14	
K1	180		0,25		2,3	
keskiarvo	156		0,246		2,18	
keskihajonta	32,1	20,51	0,0058	2,34	0,11	4,85

Keskihajontojen prosentuaalinen keskiarvopoikkeama on 5,3 %. Jos tuloksesta jätetään huomioimatta K1 näytteen rikkipitoisuus, saadaan keskihajontojen prosentuaaliseksi poikkeamaksi keskiarvosta 2,0 %. Tämä poikkeama on kuitenkin erittäin pieni, jos sitä verrataan analyysimenetelmien mittausepävarmuuksiin. Siksi analytiikan toistettavuutta arvioidaan mittausepävarmuuksien perusteella. Mittausepävarmuudet jokaiselle analyyttille on esitetty taulukossa 5.

**Taulukko 5** Eri analyyttien mittausepävarmuusprosentit jätteenkäsittelykeskuksen laboratoriossa.

Analyytti	%	Analyytti	%
Fluoridi	15	S	10
Kloridi	12,5	Zn	7,5
Nitraatti	10	Hg	10
As	10	CN	10
Cd	10	syanaatti	10
Cr	7,5	öljyt	15
Cu	15	fenolit+kresolit	10
K	17,5	VOC	15
Li	10	asetoni	15
Na	10	alkoholi	15
Ni	7,5	kiintoaine	10
Pb	15		

Näytteenotto- ja analysointiprosessissa syntyvää kokonaisvirhettä laskettaessa hyödynnetään mittausepävarmuuksia, jotta kokonaisvirhe huomioisi kaikki mahdolliset virhelähteet.



## 4.5 Näytteensäilytysajan vaikutus

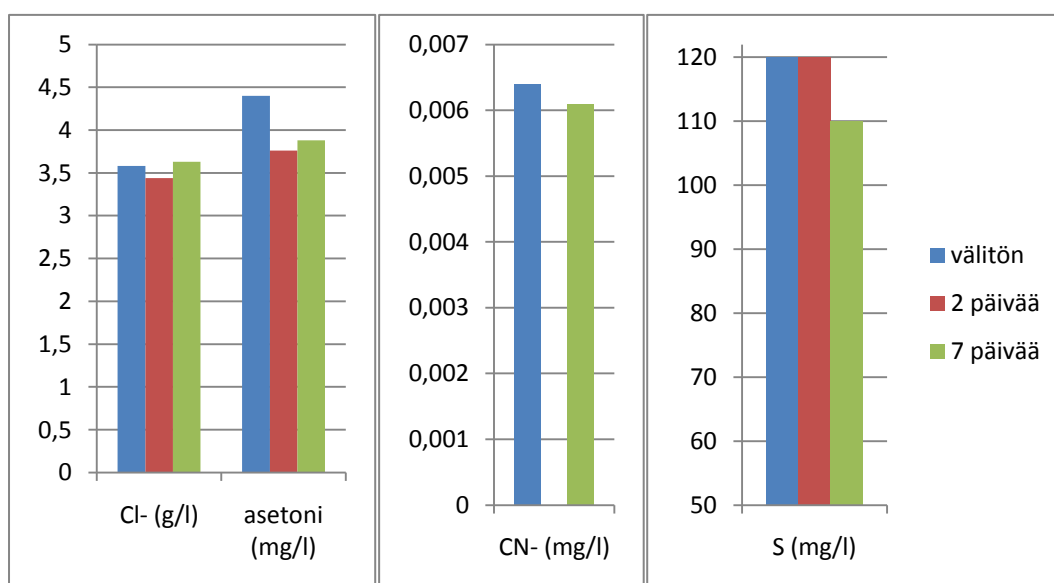
Näytteet pyritään analysoimaan mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen, jotta ne kuvaisivat näytteenottohetken tilannetta. Näytteen säilytyksen aikana voi tapahtua muutoksia näytteissä, koska näytteiden koostumus on hyvin vaihteleva.

Näytteensäilytysajan vaikutusta tutkitaan kahdella eri tavalla. Ensimmäiseksi näytettä säilytetään jääkaapissa noin neljän asteen lämpötilassa. Säilytysajan vaikutuksia tutkitaan kahden ja seitsemän päivän kuluttua näytteenotosta. Kokoomanäytteestä tehdyn säilyvyydestin tulokset on esitetty taulukossa 6.

**Taulukko 6** Kokoomanäytteen jääkaappisäilytys

Analysointi	S (mg/l)	Cl- (g/l)	NO <sub>3</sub> - (g/l)	CN- (mg/l)	Hg (µg/l)	asetoni (mg/l)
Välitön	120	3,58	<0,050	0,0064	<0,10	4,4
2 päivää	120	3,44	<0,050	<0,006	<0,10	3,76
7 päivää	110	3,63	<0,005	0,0061	<0,10	3,88

Tulokset esitetään pylväsdiagrammeina kuvassa 10. Diagrammeista puuttuu alle määritysrajan olevat tulokset.



**Kuva 10** Kloridin (Cl-), asetonin, syanidin (CN-) ja rikin (S) pitoisuudet välittömästi analysoituna sekä 2 ja 7 päivän viileässä säilyttämisen jälkeen.

Tuloksista havaitaan, että analyyttien pitoisuudet pienenevät, kun niitä säilytetään jääkaapissa verrattuna heti analysoituihin mittaustuloksiin. Kuitenkaan säilytysajan pituudella ei kahden ja seitsemän päivän välillä ole eroa, vaan mittaustulosten erot johtuvat todennäköisemmin vaihteluista näytteessä, käsittelymenetelmissä ja analysoinnissa.

Taulukossa 7 on esitetty prosentuaaliset poikkeamat eri analysointipäivien pitoisuuksille suhteessa välittömästi analysoituihin mittaustuloksiin.

**Taulukko 7** Eri päivien analyysitulosten prosentuaaliset tulosten poikkeavuus välittömästi analysoiduista tuloksista

Analysointi pvm	S (mg/l)	%	Cl- (g/l)	%	NO <sub>3</sub> - (g/l)	%	CN- (mg/l)	%	Hg (µg/l)	%	asetoni (mg/l)	%	KA%
välitön	120		3,58		<0,050		0,0064		<0,10		4,4		
2 päivää	120	0,0	3,44	-3,9	<0,050		<0,006		<0,10		3,76	-14,6	-6,2
7 päivää	110	-8,3	3,63	1,4	<0,005		0,0061	-4,7	<0,10		3,88	-11,8	-5,9

Prosentuaalinen keskiarvo 2 päivän analysoiduille tuloksille on -6,2 % ja 7 päivän kuluttua analysoiduille tuloksille -5,9 %. Samansuuruinen virhe syntyy rinnakkaisten näytteiden ottamisesta, näytteiden esikäsittelystä ja analytiikasta. Vaihtelu eri analyttien välillä on kuitenkin suurta ja maksimivirhe on 14,55 %, joka syntyy asetonilla. Muiden analyttien kohdalla virhe on selvästi pienempää eikä syntyvä virhe ole juurikaan merkittävää verrattuna muihin näytteenotto- ja analysointiprosessin eri vaiheissa syntyviin virheisiin. Kuitenkin joidenkin analyttien, esimerkiksi haihtuvien analyttien, tuloksiin säilytysajalla voi olla suuri merkitys.

Suurin virhe eri analyteille syntyy jo kahden vuorokauden kuluessa, jonka jälkeen virheen kasvu on todennäköisesti hitaampaa. Kahden vuorokauden aikana syntyvä virhe poikkeaa siis välittömästi analysoidusta näytteestä maksimissaan 15 % ja keskimääräisesti 6,2 %. Normaalisissa näytteenotto- ja säilytysajassa näytteen säilytysaika on keskimäärin pari tuntia mukaan lukien kuljetukseen kuluva aika. Kahdessa vuorokaudessa on 48 tuntia, joten kahden tunnin säilytyksestä syntyvä virhe on maksimissaan

$$\Delta_{max} = \frac{2 \text{ h}}{48 \text{ h}} \cdot 15 \% \approx 0,63 \%$$

ja keskimäärin

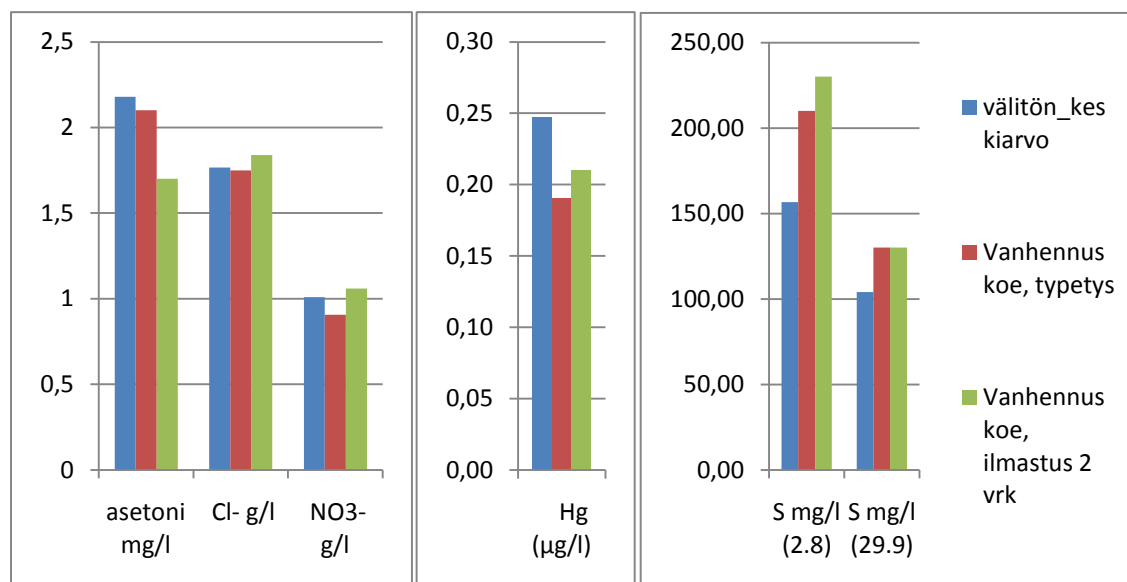
$$\Delta_{ka} = \frac{2 \text{ h}}{48 \text{ h}} \cdot 6,2 \% \approx 0,26 \%$$

Nämä virheet syntyvät siis näytteissä, joiden analysointi aloitetaan n. kahden tunnin kuluessa näytteenotosta. Lähetettäessä näytteitä ulkopuolisiin laboratorioihin näytteiden kuljetus- ja säilytysaika kasvaa ja se voi olla useita vuorokausia, jolloin virhe on myös paljon suurempi ja maksimissaan jopa 15 %.

## 4.6 Vanhennuskoe

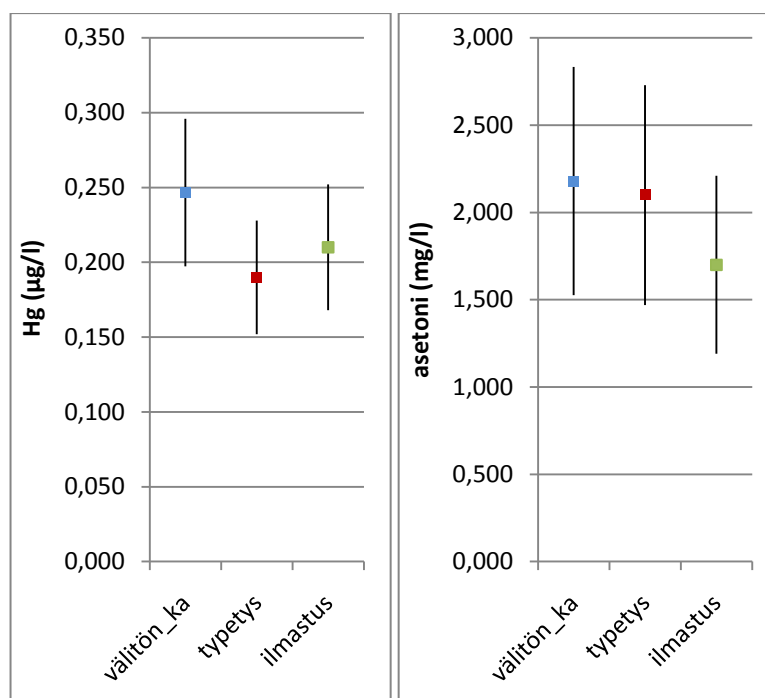
Vanhennuskokeessa tutkittiin hapen vaikutusta analyttien pitoisuuksiin. Näytteisiin johdettiin paineilmaa tietyn ajan ja rinnakkaiseen näytteeseen tyypeä. Typetetyssä näytteessä ei ole lainkaan vapaata happea, jolloin näytteessä ei voi tapahtua reaktioita,

jotka tarvitsevat happea. Hapetetun näytteen tuloksia vertaillaan typetetyn näytteen tuloksiin. Tutkimuksessa näytteet säilytettiin huoneenlämpötilassa, mutta lämpötilan vaikutusta säilyvyyteen, esimerkiksi lämmittämällä näytettä, ei tutkittu. Kuvassa 11 on esitetty graafisesti vanhennuskokeen tulokset.



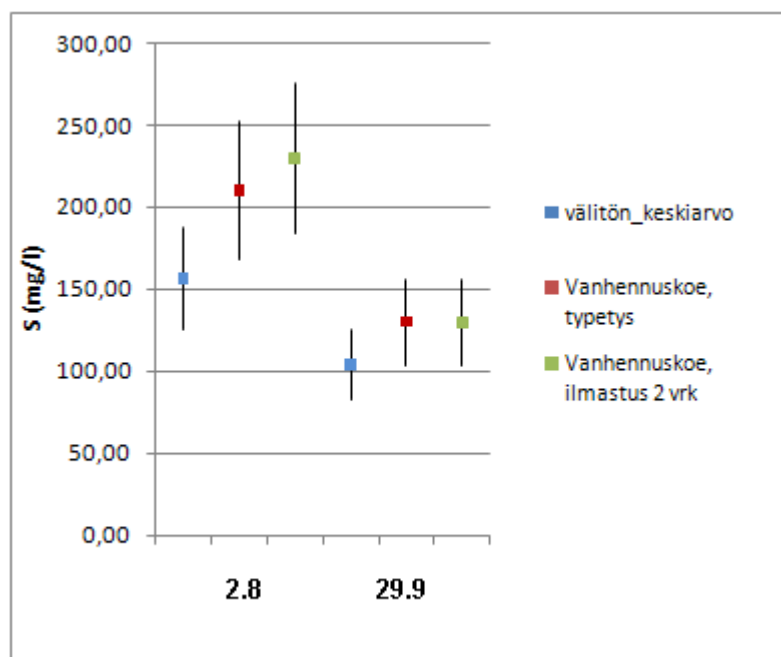
**Kuva 11** Asetonin, kloridin (Cl-), nitraatin (NO3-), elohopean (Hg) ja rikin (S) pitoisuudet välittömästi analysoituna sekä typetyksen ja ilmastuksen jälkeen.

Tuloksista havaitaan, että asetonin pitoisuus putoaa, mikä todennäköisesti johtuu haihtumisesta. Ilmastuksessa näyte on pidempään kosketuksissa virtaavan kaasun kanssa ja aikaa haihtumiselle on eniten, jolloin on selvää, että asetonia on ilmastusnäytteessä vähiten. Helposti haihtuvan elohopean pitoisuus putoaa myös vanhennuksessa, mutta ero typetys- ja ilmastuskokeen välillä on päinvastainen kuin asetonilla. Ero mahtuu kuitenkin mittausepävarmuuksien sisään, joten sen suuruus ei ole merkittävä eikä vanhennuksen aikana tapahtuvan muutokseen ole suuri. Kuvassa 12 on esitetty elohopean ja asetonin pitoisuudet mittausepävarmuuksineen. Kloorin ja nitraatin pitoisuus ei juuri muuttunut ja niiden pitoisuusmuutokset sopivat mittausepävarmuuden rajoihin.



**Kuva 12** Elohopean ja asetoniin pitoisuudet vanhennuskokeessa mittausepävarmuuksineen

Kokonaisrikin määrä kasvoi vanhennuksen aikana, joten sen pitoisuutta tutkittiin kahdesti. Typetetyn ja ilmastetun näytteiden pitoisuudet eivät mahdu välittömästi analysoidun näytteen pitoisuuden mittausepävarmuuksiin. Tulokset ovat kuitenkin mittausepävarmuuksien sisällä. Koska analyysissä tutkitaan kokonaisrikkiä ja vanhennuskokeen aikaa näytteeseen ei lisätä mitään, rikin määrä ei pitäisi kasvaa kokeen aikana. Rikin määrän kasvu voi johtua virheestä analysoinnissa tai sitten rikin esiintymismuoto muuttuu vanhennuksen aikana ja rikin joku esiintymismuoto havaitaan analysoinnissa helpommin kuin toinen. Rikin eri esiintymismuotoja ja niiden muuntumista vanhennuksen aikana näytteessä voisi analysoida tarkemmin jatkotutkimuksissa. Kuvassa 13 nähdään rikin pitoisuudet mittausepävarmuuksineen.



**Kuva 13** Rikin pitoisuudet eri analysointikerroilla mittausepävarmuuksineen

Muiden analyyttien kuin kokonaisrikin kohdalla vanhennuskokeella ei ollut merkittäviä vaikutuksia pitoisuuksiin muuten kuin haihtuvien aineiden poistuminen näytteestä. Analyysin suorittaminen välittömästi olisi suositeltavaa erityisesti haihtumisen takia, mutta myös säilytyksen aikana voi tapahtua muutoksia. Muutokset ovat näiden tutkimusten perusteella pieniä tai olemattomia, mutta ne ovat kuitenkin mahdollisia. Säilytyksen aikana voi tapahtua myös jotain odottamatonta, esimerkiksi säilytystä ei pystytä järjestämään koko aikaa oikeassa lämpötilassa.

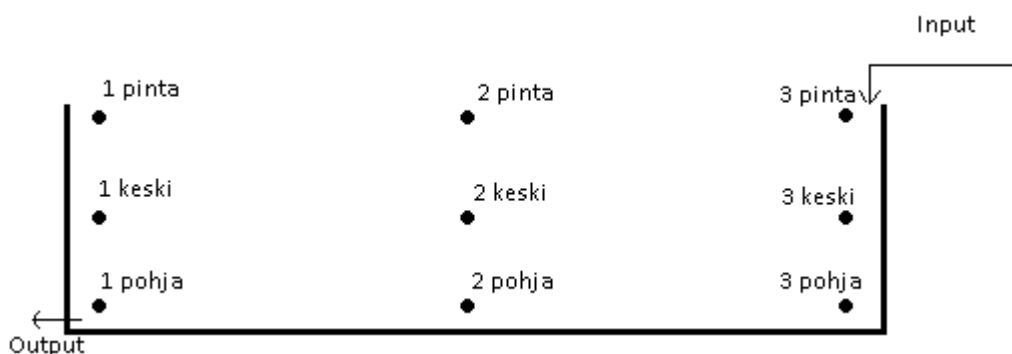
Koska näytteet kuljetetaan välittömästi laboratorioon ja analysoidaan siellä välittömästi, on säilytysaikana tapahtuva muutos merkittävä ainoastaan silloin, kun näyte lähetetään ulkopuoliseen laboratorioon, jolloin näytteenoton ja näytteen saapumisen laboratorioon välillä menee vuorokausi. Näytteenoton ja näytteen analyysin aloittamisen välillä ulkopuolisessa laboratoriossa voi kestää useitakin vuorokausia riippuen analyysistä. Viileässä säilytetyt näytteet eivät juuri muutu kuin haihtuvien aineiden osalta, mutta huoneenlämmössä ja hapelle altistuneissa näytteissä on enemmän muutoksia erityisesti rikin osalta. Jos kuljetuksen ja säilytyksen aikana lämpötila nousee yli normaalin säilytyslämpötilan, voi näytteessä tapahtua muutoksia jotka vaikuttavat ratkaisevasti tuloksiin. Normaalisti toimivassa näytteenotto- ja analysointiprosessissa tätä ei kuitenkaan tapahdu.

#### 4.7 Analyyttien pitoisuuksien jakautuminen altaassa

Altaiden eri kohdista ja syvyyksiltä otettujen näytteiden perusteella arvioidaan analyyttien jakaantumista altaassa. Analyyteistä tutkittiin seitsemän analyyttiä. Jakautumista eri altaan pisteissä verrataan myös normaaliin näytteeseen, joka on sekoitus eri pisteiden näytteistä. Kuvassa 14 on esitetty otettujen näytteiden

jakautuminen näytteenottoaltaasta. Näytteet on otettu läheltä altaan reunaa etäisyydeltä, johon näytteenottaja ylettää näytteenottomella, ei kuitenkaan liian läheltä reunaa, johon on kiteytynyt suolaa jätevedestä.

Altaita on kaksi erikokoista. Pienemmän altaan (A1) tilavuus on  $100 \text{ m}^3$  ja sen pituus on 17,32 m, leveys 2,02 m ja syvyys 2,9 m. Isompi allas (A2) on tilavuudeltaan  $250 \text{ m}^3$  ja sen pituus on 19,85 m, leveys 3,96 m ja syvyys 3,05 m. Näytteenottoa ei ole merkitty, joten näytteenottopisteen etäisyys saattaa vaihdella hieman eri näytteenottokerroilla.



Kuva 14 Kaaviokuva näytteenottoaikoista altaassa suhteessa jäteveden input- ja outputpisteisiin

Normaalisti näyte otetaan pisteistä 1 pohja, 2 keski ja 3 pinta. Näistä pisteistä otetut osanäytteet sekoitetaan yhdeksi näytteeksi, joka analysoidaan. Näytteenottosyvyys vaihtelee hieman pinnan korkeuden mukaan, sillä näytteenottosyvyys määritetään näytteenottimen naruun merkittyjen pisteiden mukaan.

Pienemmän altaan A1 normaalinäytteen pitoisuudet on esitetty taulukossa 8 ja eri näytteiden pitoisuudet on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 8 A1:n normaalinäytteen tulokset

Syntypvm	Syntypaikka	S mg/l	Hg $\mu\text{g/l}$	$\text{CN}^-$ mg/l	asetoni mg/l	$\text{Cl}^-$ mg/l	$\text{NO}_3^-$ mg/l	syanaatti mg/l
14.6.2010	A1	480	<0,10	<0,006	0,41	15300	5840	<1,0

Taulukko 9 A1:n eri pisteistä otettujen näytteiden analyysitulokset

S (mg/l)	1	2	3	$\text{NO}_3^-$ (mg/l)	1	2	3
<b>pinta</b>	480	480	460	<b>pinta</b>	5250	5240	4970
<b>keski</b>	480	470	470	<b>keski</b>	5580	5520	5380
<b>pohja</b>	470	470	460	<b>pohja</b>	6120	5530	5760

asetoni (mg/l)	1	2	3	$\text{Cl}^-$ (mg/l)	1	2	3
<b>pinta</b>	0,39	0,39	0,4	<b>pinta</b>	15000	15100	15200
<b>keski</b>	0,39	0,42	0,49	<b>keski</b>	15000	15000	14900
<b>pohja</b>	0,48	0,39	0,49	<b>pohja</b>	14900	15300	15000

Syntypaikan jätevedessä elohopea, syanidi ja syanaatti ovat alle määrittämissuhteiden, joten vertailua voidaan tehdä vain neljän analyysin suhteen. Analyysit eivät ole jakautuneet täysin tasaisesti eri puolille altaasta. Mittauspisteet ovat kuitenkin vain altaan toiselta reunalta, joten ne eivät anna täydellistä kuvaa analyysittien jakautumisesta. Kuitenkin pinta-, keski- ja pohjakerroksien eroja voidaan pohtia sekä eri kohtia altaan pituusakselilla.

Rikkipitoisuudet ovat suurempia altaan loppupäässä pinnalla ja pienimpiä altaan alkupäässä. Normaalinäytteen pitoisuus on 480 mg/l, mikä on myös korkein altaassa mitattu arvo.

Asetonipitoisuudet ovat suurimmat altaan pohjassa alussa ja lopussa. Pienimmät pitoisuudet ovat pinnalla, mutta myös keskellä altaan pohjassa. Asetoni haihtuu helposti, mikä voi selittää pienet pitoisuudet pinnalla. Normaalinäytteen pitoisuus 0,41 mg/l poikkeaa absoluuttisesti paljonkin pohjan suurimmista pitoisuuksista, mutta tulokset ovat mittauserävarmuuksien sisällä.

Kloridi on jakautunut altaassa tasaisesti ja sen pitoisuudet ovat hyvin lähellä toisiaan ja mittauserävarmuuksien sisällä. Normaalinäytteen kloridipitoisuus 15 300 mg/l on sama kuin korkein yksittäisestä pisteestä mitattu pitoisuus.

Nitraattipitoisuudet ovat suurimpia pohjalla ja pienempiä pinnalla. Tuloksien vaihtelu on myös suurta, 4 970 – 6 120 mg/l. Normaalinäytteen pitoisuus 5840 mg/l on isompi kuin eri pisteiden keskiarvo, ja vain yhdessä pisteessä altaan pitoisuus on sitä suurempi

Suuremman altaan A2 normaalinäytteen tulokset on esitetty taulukossa 10 ja eri pisteiden tulokset taulukossa 11.

**Taulukko 10** A2:n normaalinäytteen tulokset

Syntypvm	Syntypaikka	S	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	Hg	asetoni
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	mg/l
28.6.2010	A2	460	8230	4940	<0,06	0,11	0,48

**Taulukko 11** A2:n eri pisteistä otettujen näytteiden analyysitulokset

S (mg/l)	1	2	3
<b>pinta</b>	450	460	470
<b>keski</b>	460	460	470
<b>pohja</b>	460	470	460

NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	1	2	3
<b>pinta</b>	4370	4450	4460
<b>keski</b>	4910	5020	5020
<b>pohja</b>	5910	5710	5560

asetoni (mg/l)	1	2	3
<b>pinta</b>	0,51	0,53	0,5
<b>keski</b>	0,48	0,46	0,5
<b>pohja</b>	0,42	0,44	0,45

Cl <sup>-</sup> (mg/l)	1	2	3
<b>pinta</b>	6930	7000	7030
<b>keski</b>	7680	7800	7800
<b>pohja</b>	8330	8040	8040

Rikkiä on altaan loppupäässä ja pinnalla vähiten altaassa, mikä on päinvastainen kuin pienemmässä altaassa mitattujen pisteiden pitoisuudet. Vaihtelu rikin kohdalla oli välillä 450 – 70 mg/l ja normaalinäytteen pitoisuus on 460 mg/l, joten näyte kuvaa hyvin altaan rikkipitoisuutta.

Asetonipitoisuudet ovat suurimpia pinnalla, mikä poikkeaa myös pienemmässä altaassa mitatuista tuloksista. Asetonin suurin pitoisuus on 0,53 mg/l ja normaalinäytteen 0,48 mg/l, mutta normaalinäyte kuvaa hyvin koko altaan pitoisuutta sekä tulokset mahtuvat mittausepävarmuuksien sisään.

Nitraatti pitoisuudet ovat pienimpiä pinnalla. Pohjalla pitoisuudet ovat suurimpia purkupuutken päässä. Kloridia on eniten pohjalla. Molempien analyyttien kohdalla eri pisteiden pitoisuudet mahtuvat normaalinäytteen tuloksen mittausepävarmuuksien rajojen sisälle.

Tuloksista havaitaan, että altaan eri pisteissä on hieman vaihtelua eikä se välttämättä ole säännönmukaista. Esimerkiksi asetoni on jakautunut eri mittauskerroilla eri tavalla altaaseen, jolloin ei voida havaita näiden kahden mittauskerran perusteella mitään selkeätä suuntaa asetonin kohdalla. Ainoastaan nitraatin jakaantumisessa on hieman säännönmukaisuutta eli pohjassa pitoisuudet ovat suurimmat, mutta kaksi mittauskertaa ei varmista näin tapahtuvan aina. Vaihtelu pitoisuuksissa voi johtua tulevan jäteveden laadun vaihtelusta eli altaaseen muodostuu erilaisia kerrostumia riippuen siitä, minkälaista jätevetä milloinkin sinne syötetään. Jos syötettävässä vedessä tapahtuu suuria vaihteluita, on oletettavaa, että altaan pohjalla ja pinnalla on eri pitoisuuksia vesissä. Altaiden sekoitus tasaisi tilannetta, mutta saattaisi myös nostaa sakkaa altaan pohjalta liikkeelle ja irrottaa enemmän altaiden seinämien suoloja. Pitoisuuksien erot altaiden eri pisteissä ovat kuitenkin kummassakin altaassa kaikkien analysoitujen analyyttien osalta mittausepävarmuuksien sisällä, jolloin pitoisuuksien vaihtelu ei ole merkittävää näytteenotto- ja analysointiprosessin virheen kannalta.

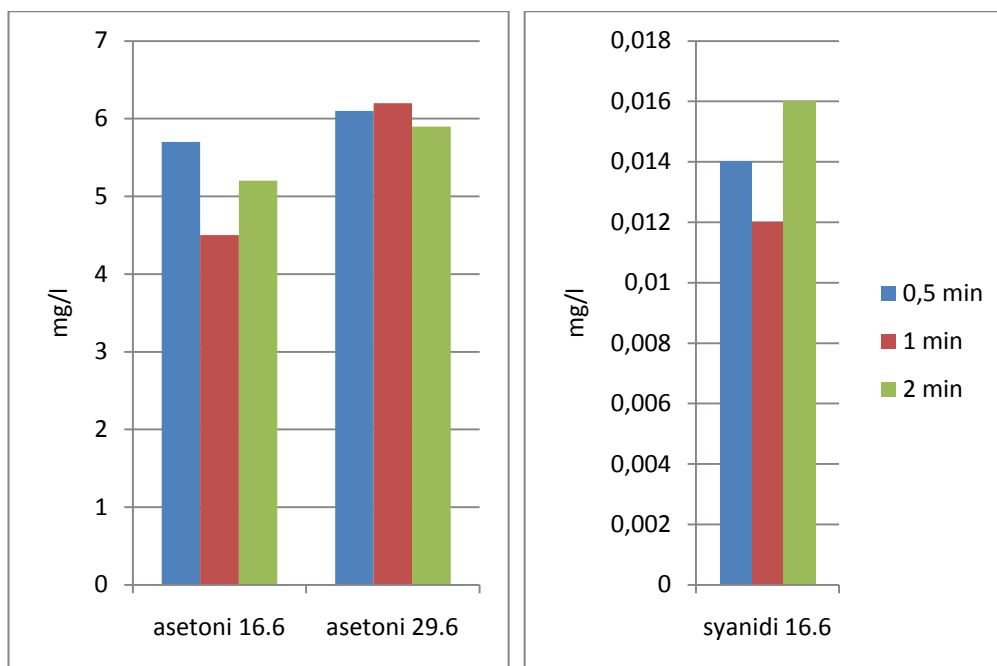
Näytteenottotapa, jossa sekoitetaan kolmesta eri näytepisteestä yksi näyte analysoitavaksi, on hyvä kuvaamaan koko altaan pitoisuutta, eikä tässä tutkimuksessa havaittu poikkeamia tuloksissa, jotka olisivat suurempia kuin analytiikan mittausepävarmuus, eikä näytteenottotavasta mahdollisesti syntyvää virhettä siksi tarvitse huomioida laskettaessa koko näytteenotto- ja analysointiketjussa muodostuvaa virhettä.

#### **4.8 Sekoitusajan vaikutus säiliöissä**

Säiliö, jonka tilavuus on 100 m<sup>3</sup>, sekoitetaan eri sekoitusajoilla, jotka ovat 30 sekuntia, 1 minuutti ja 2 minuuttia ja niillä tutkitaan syanidin ja asetonin pitoisuuden muutosta. Pitoisuuksissa on jonkin verran eroja, mutta kahdesti suoritettussa mittauksessa ei



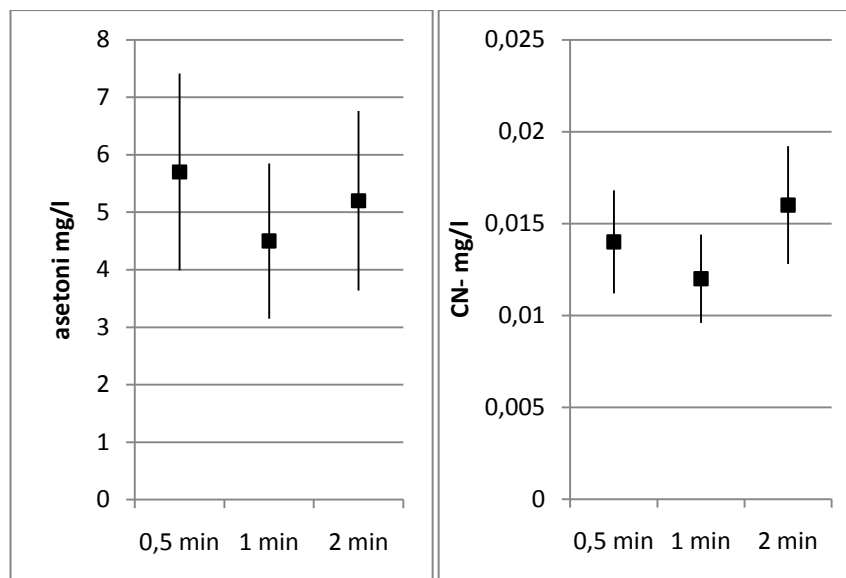
havaita säännönmukaisuutta pitoisuuden ja sekoitusajan perusteella. Kuvassa 15 on esitetty asetonin pitoisuuksien vaihtelu eri sekoitusajoilla kahdessa eri mittauksessa. Ensin suoritettussa mittauksessa 16.6.2010 pitoisuuksien vaihtelu on suurempaa ja 1 minuutin sekoitusajalla pitoisuus on pienin. Jälkimmäisessä, 29.6.2010 suoritettussa mittauksessa, vaihtelu on selvästi pienempää ja 1 minuutin sekoitusajalla pitoisuus on suurin, tosin ero on vain 0,1 mg/l puolen minuutin sekoitusajan arvoon.



**Kuva 15** Sekoitusajan vaikutus asetonin ja syanidin pitoisuuksiin. Asetonilla kaksi erillistä näytteenottokertaa.

Kummallakin näytteenottokerralla 1 minuutin sekoitus suoritettiin ensimmäisenä ja on mahdollista, ettei muilla näytteenottokerroilla säiliö ole ehtinyt laskeutua täysin samanlaiseen tilanteeseen kuin 1 minuutin sekoitusajalla otetussa näytteessä. Tällä ei kuitenkaan ole merkitystä tuloksiin, koska pitoisuuksien vaihtelut ovat pieniä eli 1 minuutin sekoitusajalla saadut tulokset ovat yhtä luotettavia kuin muillakin sekoitusajoilla saadut tulokset.

Tulosten vaihtelu 29.6.2010 suoritettussa mittauksessa mahtuu analyysin mittausepävarmuuden rajojen sisään. Ensimmäisessä 16.6.2010 suoritettussa mittauksessa tuloksissa on enemmän vaihtelua. Kuvassa 16 on esitetty 16.6.2010 mitatut tulokset mittausepävarmuusrajoineen.



**Kuva 16** Asetonin ja syanidin pitoisuudet mittausepävarmuuksineen eri sekoitusajoilla

Kuvaajista nähdään, että analyysitulokset asettuvat mittaasepävarmuuksien sisään juuri ja juuri 1 minuutin sekoitusaika on riittävä pitoisuuksien määrittämiseksi eikä sekoitusajan vaihtelu aiheuta virhettä, joka tulisi huomioida laskettaessa koko näytteenotto- ja analysointiketjussa syntyvää virhettä.

Paineilmalla sekoittaessa ilman mukana saattaa haihtua helposti haihtuvat yhdisteet, esimerkiksi asetoni. Paineilma ja yhdisteet poistuvat säiliön yläkautta hönkäkaasujen käsittelyyn.

#### 4.9 Rinnakkaiset analyysit vertailulaboratorioissa

Kokoomanäyte K1 analysoitiin eri laboratorioissa, jotta voitaisiin vertailla laboratorion vaikutusta analyysituloksiin. Laboratorioiden vertailu suoritettiin kaksi kertaa viidessä laboratorioissa A-E. Ensimmäisellä vertailukerralla oli mukana kuudes laboratorio F. Ensimmäisellä, elokuun näytteenotokerralla näytteet otettiin kahdessa osassa, jolloin ensimmäisen osan näytteet analysoitiin laboratorioissa A ja B, ja toisen osan näytteet analysoitiin laboratorioissa A, C, D, E ja F. Laboratorion A rinnakkaisia näytteitä merkitään Ax ja Ay. Vertailulaboratoriot analysoivat useita epäorgaanisia ja orgaanisia yhdisteitä, mutta kaikkia analyyttejä ei analysoitu kaikissa laboratorioissa.

Näytteet kuljetettiin kylmälaukuissa ja lähetettiin laboratorioihin samana päivänä kuin näytteet otettiin. Näytteet saapuivat vertailulaboratorioihin näytteenottoa seuraavana päivänä. Eri analyyttien analysointi on suoritettu eri päivinä, jolloin joidenkin analyyttien kohdalla näytteiden säilyvyysaika on ollut pidempi kuin toisilla. Vertailulaboratorioiden säilytysaika on kuitenkin selvästi pidempi kuin omassa laboratorioissa suoritetuissa analyyseissä. Lisäksi näytteiden lähettämässä on riski, etteivät olosuhteet säily otollisina kuljetuksen aikana, jos välimatkat ovat pitkiä. Tässä

tutkimuksessa kuljetus kesti noin vuorokauden eikä huolellisen kylmäpakkauksen ansioista näytteiden lämpeneminen kuljetuksen aikana ole kovin todennäköistä.

Vertailulaboratorioiden analyysituloksia vertaillaan mittausepävarmuuksien kanssa. Jokaisella laboratoriolle on käyttämilleen analyysimenetelmille eri mittausepävarmuudet. Mittausepävarmuudet huomioidaan vertailussa, jotta saadaan paremmin tietoa siitä, kuinka lähellä toisiaan eri analyysitulokset ovat ja ovatko ne ylipäättänsä vertailukelpoisia keskenään.

Elokuun vertailulaboratorioiden tulokset on esitetty taulukossa 12.

**Taulukko 12** Elokuun vertailulaboratorioiden tulokset. Ax ja B rinnakkaisia, Ay rinnakkainen muiden laboratorioiden kanssa.

		<b>Ax</b>	<b>B</b>	<b>Ay</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
kiintoaine	mg/l	170	130	210	360	170	148	-
As	mg/l	<0,013	<0,0063	<0,013	0,006	0,0052	0,00694	0,01
Cd	mg/l	0,0014	0,0017	0,0017	<0,001	0,002	0,00289	0,0017
Cr	mg/l	<0,013	0,008	<0,013	<0,005	0,0013	0,00157	< 0,01
Cu	mg/l	0,027	0,028	0,02	<0,02	0,018	0,0346	0,02
K	mg/l	110	120	110	110	100	164	120
Li	mg/l	0,35	0,3	0,34	0,2	0,27	0,37	0,3
Na	mg/l	1100	1200	1100	1000	990	1200	1100
Ni	mg/l	0,073	0,061	0,072	0,064	0,072	0,0859	0,07
Pb	mg/l	<0,013	< 0,0063	<0,013	<0,005	0,0052	0,00337	0,0044
S	mg/l	150	143	140	140	130	134	130
Zn	mg/l	0,068	0,13	0,062	0,049	0,053	0,0611	0,06
Hg	mikrog/l	0,12	0,15	0,15	<1	0,2	0,04	< 1
fluoridi	mg/l	<1,0	1	<1,0	1,3	36	<2	93
kloridi	g/l	2,02	2,1	1,99	2	1,62	1,72	1,9
nitraatti	g/l	0,195	0,17	0,156	0,18	0,16	<0,002	<0,001
CN-	mg/l	0,0063	< 0,01	<0,006	<0,05	-	-	-
C10-C40 hiilivedyt	mg/l	1,2	1,4	0,52	0,69	0,2	-	-
Fenolit ja kresolit	mg/l	2,2	1,7	2,2	3,3	-	-	0
help.haiht. org.liuott.	mg/l	0,12	0,099	0,12	0,19	-	-	-
asetoni	mg/l	2,6	1,8	2,4	1	-	-	1,1
help. haihtu. alkoholit C1-C5	mg/l	68	72	61	47	-	-	53,5

Näytteiden Ax ja Ay tarkoituksena on kuvata, ovatko laboratorion B analyysitulokset verrattavissa muiden laboratorioiden tuloksiin, sillä näytteet on otettu eri aikaan. Näytteenottojen välillä kokoomasäiliöön on saattanut kertyä jonkin verran lisää jätevetä, jonka pitoisuudet saattaisivat näkyä eroina analyysituloksissa. Kuitenkin erot

näiden kahden näytteen välillä eivät ole suuria vaan selvästi mittausepävarmuuksien sisässä. Suurin ero on öljyhiilivedyissä, jossa tulokset ovat näytteelle Ax 1,2 mg/l ja näytteelle Ay 0,52. Öljyhiilivetyjen mittausepävarmuus on 30 %, joten erot eivät selity sillä. Tämä on kuitenkin ainoa analyytti, jossa ero on näin suuri, ja muiden analyyttien kohdalla voidaan olettaa, että näytteet ovat olleet rinnakkaiset.

Syyskuun vertailulaboratorioiden tulokset on esitetty taulukossa 13.

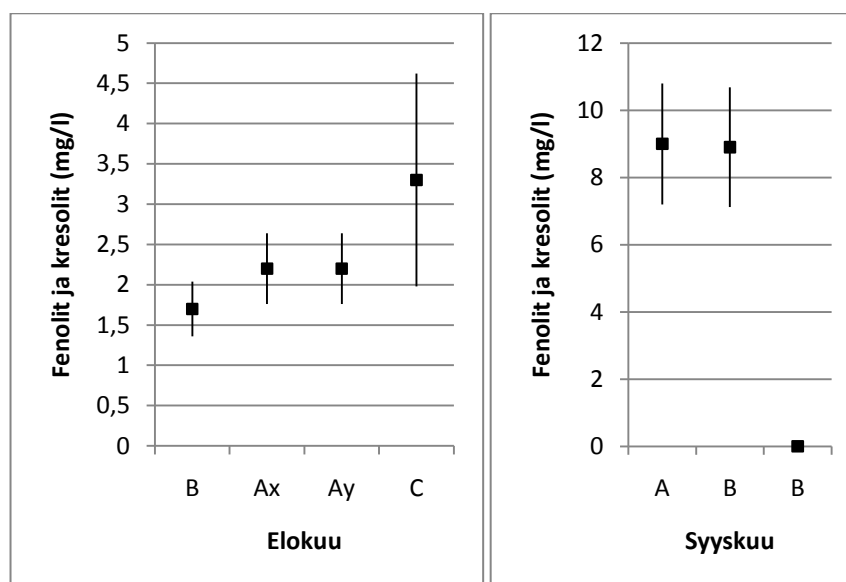
**Taulukko 13** Syyskuussa tehdyn vertailun tulokset keskenään rinnakkaisista näytteistä

		A	B	C	D	E
kiintoaine	mg/l	110	130	160	200	103
As	mg/l	0,03	<0,00625	0,03	0,037	0,0436
Cd	mg/l	<0,0013	<0,00125	<0,001	0,00096	0,0009
Cr	mg/l	<0,013	<0,00625	<0,005	0,0032	0,00418
Cu	mg/l	0,029	0,027	0,023	0,026	0,0387
K	mg/l	110	100	110	100	129
Li	mg/l	0,24	0,17	0,14	0,18	0,246
Na	mg/l	1000	1200	1000	1100	1180
Ni	mg/l	0,1	0,11	0,085	0,091	0,0989
Pb	mg/l	<0,013	0,0064	<0,005	0,0055	0,00379
S	mg/l	138	130	160	30	144
Zn	mg/l	0,075	0,13	<0,02	0,074	0,0713
Hg	mikrog/l	0,16	0,14	<0,001	0,2	0,04
ammoniumtyppi	mg/l	82	83	-	-	-
fluoridi	mg/l	<1,0	1,9	1,4	<0,01	<2
kloridi	g/l	2,83	2,6	2,9	2,71	3
nitraatti	g/l	0,035	<0,02	0,02	0,0016	<0,005
CN-	mg/l	0,017	<0,01	<0,020	-	-
syanaatti	mg/l	<1,0	<1	-	-	-
C10-C40 hiilivedyt	mg/l	2,5	1,1	1,3	1,2	-
Fenolit ja kresolit	mg/l	9	8,9	2	-	-
help.haiht. org.liuott.	mg/l	0,06	0,056	1,217	-	-
asetoni	mg/l	1,9	0,8	0,8	-	-
help. Haihtu. Alkoholit C1-C5	mg/l	50	23,08	44	-	-

Vertailulaboratorioilla on käytössään joidenkin analyyttien kohdalla eri analyysimenetelmiä, jotka perustuvat eri standardeihin. Esimerkiksi elohopean analysoinnissa käytössä on kolme eri menetelmää, jotka perustuvat eri standardeihin. Eri standardoidut menetelmät soveltuvat erilaisille näytteille sekä näytematriiseille, niiden analysointivaiheet ja niissä mahdolliset käytettävät kestäväintikemikaalit sekä muut kemikaalit ovat erilaisia, mutta analyysitulosten pitäisi olla kuitenkin vertailtavissa keskenään. Tuloksissa voidaan havaita pientä poikkeamaa, mutta ei voida arvioida

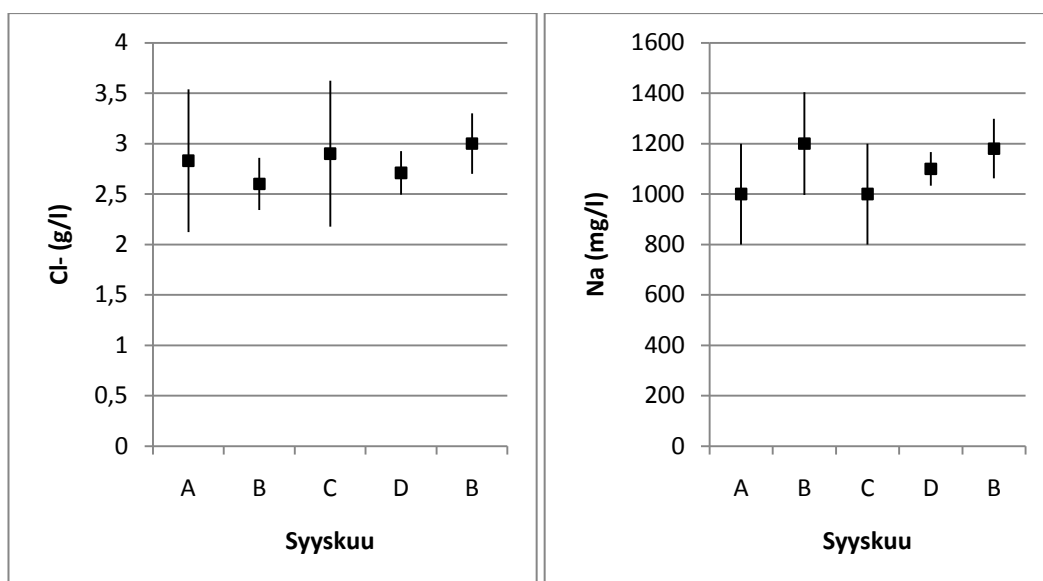
kuinka suuri osuus hajonnasta johtuu eri menetelmien käyttämisestä ja kuinka suuri osa on normaalia mittausepävarmuuksien sisällä tapahtuvaa hajontaa.

Fenolit ja kresolit sekä helposti haihtuvat orgaaniset yhdisteet koostuvat useista eri yhdisteistä. Jokainen laboratorio on valinnut analyytit, jotka analysoidaan, ja ne saattavat olla erilaiset kuin toisilla laboratorioilla. Tästä johtuen näiden analyyttien osalta tulokset eivät ole välttämättä vertailukelpoisia, sillä tutkittavat yhdisteiden listat poikkeavat toisistaan. Elokuun ja syyskuun vertailutuloksista huomataan esimerkiksi laboratorion C tuloksien olevan elokuun vertailussa selvästi suurin ja syyskuun vertailussa selvästi pienin. Elokuun mittauksessa muiden laboratorioiden tulokset ovat mittausepävarmuuden rajoissa. Fenoli- ja kresolipitoisuudet molempien kuukausien vertailuissa on esitetty kuvassa 17.



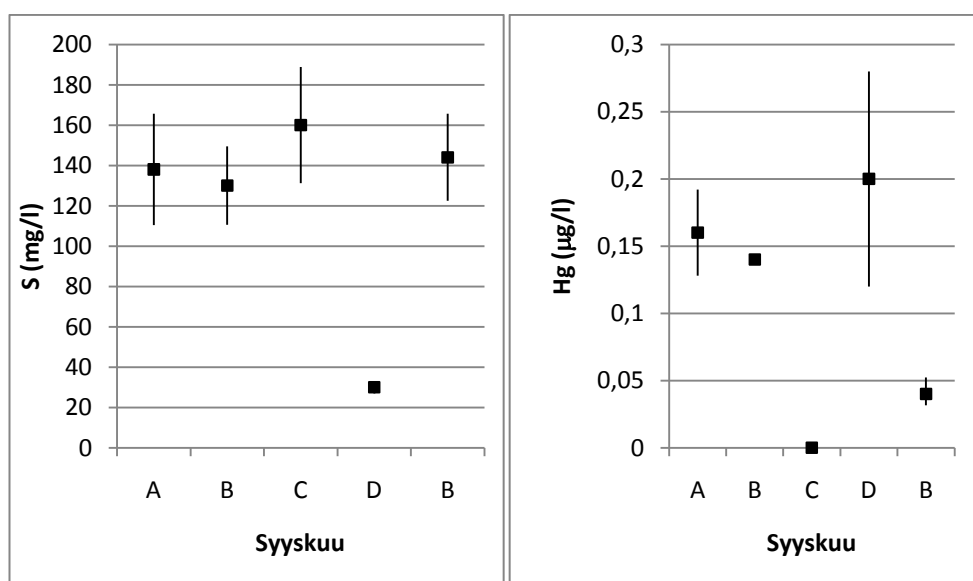
**Kuva 17** Fenolien ja kresolien pitoisuudet ja mittausepävarmuudet vertailulaboratorioissa elo- ja syyskuun vertailuissa

Joidenkin analyyttien tulokset eivät poikkeakaan toisistaan ja ne mahtuvat mittausepävarmuuksien sisään. Tällaisia analyyttejä ovat esimerkiksi kloridi ja natrium, joiden tulokset mittausepävarmuuksineen on esitetty kuvassa 18.



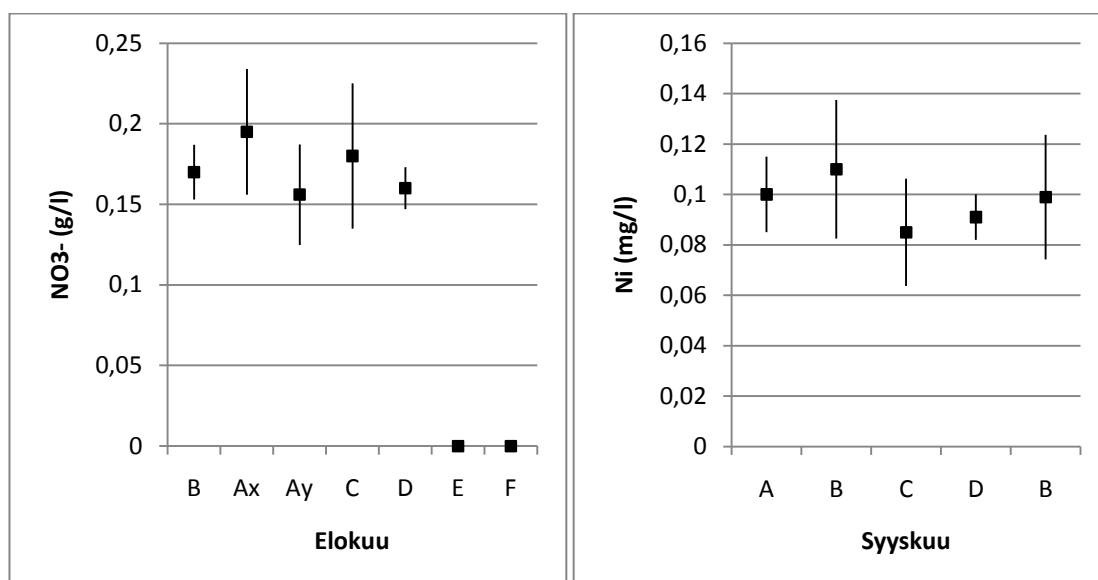
**Kuva 18** Kloridin ja natriumin pitoisuudet ja mittaasepävarmuudet vertailulaboratorioissa syyskuussa

Joiden analyttien laboratoriotulokset vaihtelevat jonkin verran. Tulosten joukossa voi olla yksi poikkeava tulos, jolloin kyseisen laboratorion analyysiä voidaan pitää virheellisenä. Tällainen tulos on esimerkiksi rikin kohdalla. Tuloksissa voi olla myös enemmän vaihtelua, kuten elohopean tuloksissa, jossa kolme mittaustulosta on keskenään samaa suuruusluokkaa ja mahtuu mittaasepävarmuuksien sisään. Kaksi tuloksista on kuitenkin selvästi pienempiä. Poikkeaville tuloksille ei välttämättä löydy mitään selittävää tekijää, sillä analyysimenetelmä perustuu useimpien analyttien kohdalla samaan standardiin. Kuitenkin esimerkiksi elohopeaa analysoidaan eri laboratorioissa kolmella eri menetelmällä, mutta silti myös eri menetelmillä on saatu samansuuruisia tuloksia, joten menetelmää ei voida pitää ratkaisevimpana tekijänä. Kuvassa 19 on esitetty rikin ja elohopean analyysitulokset.



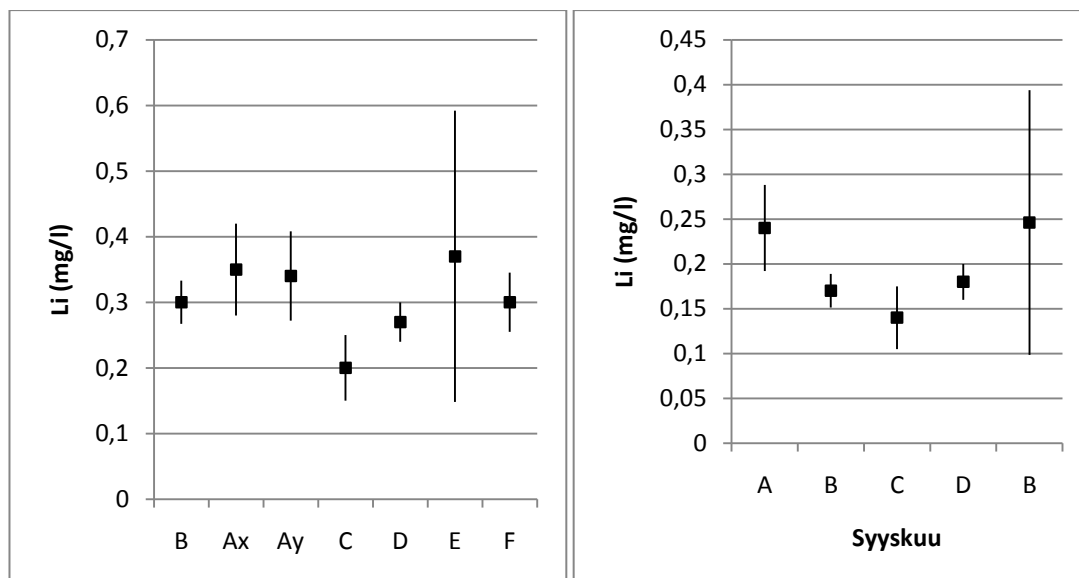
**Kuva 19** Rikin ja elohopean pitoisuudet ja mittaasepävarmuudet vertailulaboratorioissa syyskuussa

Myös nitraatin kohdalla on vaihtelua analyysituloksissa. Elokuun vertailussa neljän eri laboratorion tulokset ovat hyvin samansuuruisia, mutta kahden laboratorion analyysitulokset ovat alle määrittärajän. Syyskuun vertailussa taas kaksi analyysitulosta on selvästi muita korkeampia, mutta ne eivät mahdu toistensa mittausepävarmuuksien sisään. Kolme analyysitulosta on alle määrittärajän tai erittäin pieni. Laboratorion A mittaustulos on analysoitu samana päivänä kuin näyte on otettu, jolloin siinä ei ole yhtään säilytysajan vaikutusta. Kuitenkaan viikon säilytyksellä tai hapen kanssa kosketuksissa oleminen eivät vaikuttaneet nitraatin pitoisuuteen kuten luvuissa 4.5 ja 4.6 todettiin. Laboratorio E sai molemmilla vertailukerroilla nitraatin pitoisuuden alle määrittärajän, mutta sen käyttämä ionikromatografimenetelmä on käytössä myös muissa laboratorioissa, joten syy tuloksien poikkeamiseen ei ole menetelmässä. Kokemattomuus analysoida vaikeaa näytematriisia voi olla yksi syy tuloksien eroon. Kuvassa 20 on esitetty nitraatin analyysitulokset elo- ja syyskuun vertailuissa.



**Kuva 20** Nitraatin pitoisuudet ja mittausepävarmuudesta vertailulaboratorioissa

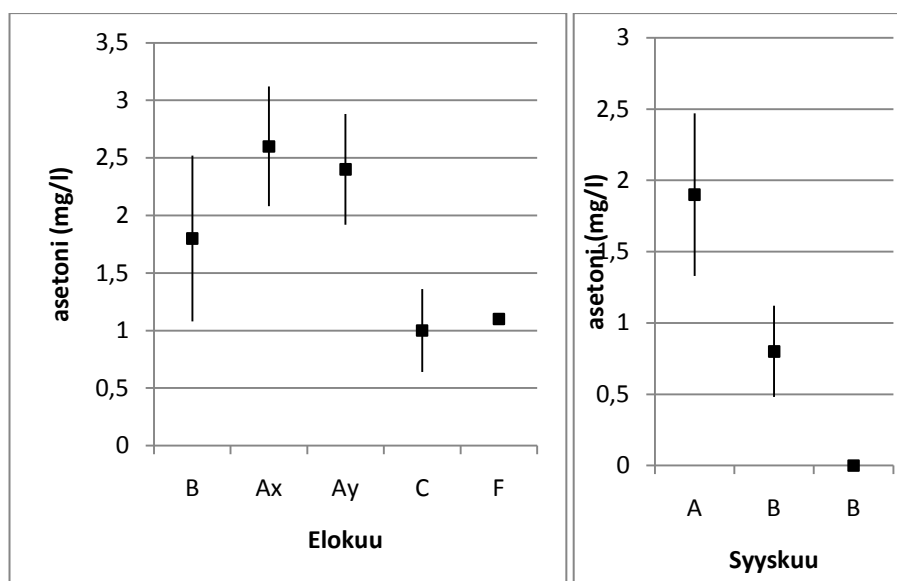
Joidenkin analyyttien kohdalla tuloksissa on jotenkin verran vaihtelua, mutta hajonta ei ole läheskään yhtä suurta kuin nitraatin kohdalla ja tulosten suuruusluokka on sama. Lisäksi pitoisuudet ovat kaikissa tällaisissa tapauksissa alle sallittujen pitoisuusrajojen. Esimerkkinä tällaisesta analyytistä on litium, jonka tulokset on esitetty Kuvassa 21.



Kuva 21 Litiumin pitoisuudet ja mittausepävarmuudet vertailulaboratorioissa

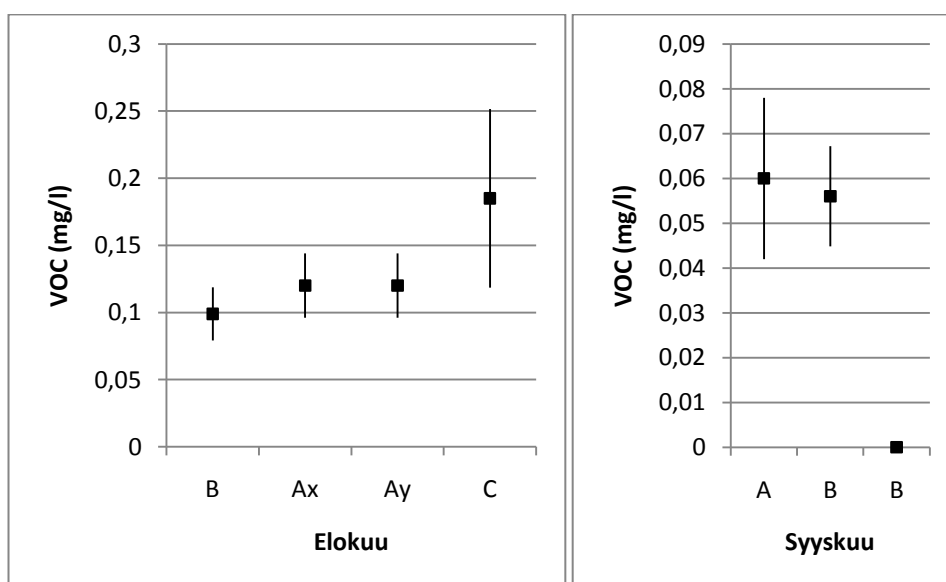
Eri laboratorioissa vaikutusta voi olla säilytysajalla, joka on paljon pidempi kuin normaalissa näytteenotto- ja analysointiprosessissa ja siten sen aiheuttama virhe kasvattaa merkitystään suhteessa muissa prosessin vaiheissa syntyviin virheisiin. Erot säilytyksessä saattavat siis selittää yksittäisiä poikkeamia, joita on esitelty aikaisemmin tässä luvussa, mutta joidenkin analyyttien kohdalla säilytysajalla on suurempi merkitys. Esimerkiksi haihtuvien yhdisteiden analysointi olisi tehtävä mahdollisimman pian, jotta analyytit eivät ehdi haihtua. Kuten luvuissa 4.5 ja 4.6 todettiin, asetonin haihtuu säilytysajan kasvaessa sekä päästessään kosketukseen ilman kanssa ja säilytettäessä avoimessa astiassa. Asetonin analysoitiin laboratorioissa A näytteenottopäivänä ja muissa laboratorioissa myöhemmin. Laboratorion B elokuun analyysitulokset on mittausepävarmuuden kanssa samansuuruinen laboratorion A tuloksien kanssa. Muiden laboratorioiden analyysitulokset ovat selvästi pienempiä kuin laboratorion A ja yksi syy tähän voi olla asetonin haihtuminen säilytyksen aikana. Kuvassa 22 on esitettyä asetonin pitoisuudet.





**Kuva 22** Asetonin pitoisuudet ja mittausepävarmuudet vertailulaboratorioissa

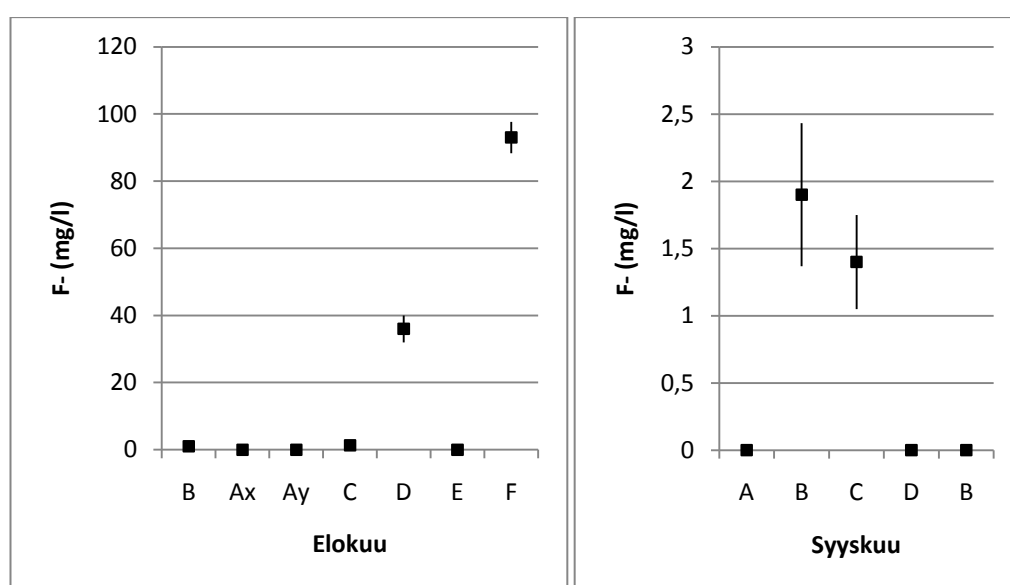
VOC:n eli helposti haihtuvien orgaanisten liuottimien osalta tilanne on toisenlainen kuin asetonin kohdalla. Laboratorion C tulokset ovat molemmilla mittauskerroilla selvästi suurimmat, vaikka elokuun tulos on mittausepävarmuuden kanssa samansuuruinen kuin muut analyysitulokset. Ero muiden laboratorioden tuloksiin saattaa johtua analysoitavista yhdisteistä. Kyseinen laboratorio analysoi useampia yhdisteitä kuin muut vertailut laboratoriot, minkä takia pitoisuus on muita suurempi. Analyysitulokset laboratorioden A ja B välillä eivät poikkea toisistaan paljoa. VOC:n analyysitulokset on esitetty kuvassa 23.



**Kuva 23** Helposti haihtuvien orgaanisten liuottimien pitoisuudet ja mittausepävarmuudet vertailulaboratorioissa

Näytematriisi saattaa häiritä analysointia. Koska kokoomanäytteessä on erittäin paljon erilaisia yhdisteitä, on myös erilaisia häiriötekijöitä paljon. Kaikki analyysit eivät häiriinny matriisista, mutta häiriön mahdollisuus on otettava huomioon joidenkin analyyttien kohdalla.

Fluoridin tuloksissa oli suurta vaihtelua elokuun mittauskerralla. Suuri hajonta johtui todennäköisesti analyysimenetelmistä, jotka häiriintyivät näytematriisista. Laboratorio E analysoi näytteen uudestaan eri menetelmällä, minkä seurauksena alkuperäinen tulos 46 mg/l vaihtui alle 2 mg/l. Laboratoriot D ja F saivat fluoridille myös suuret pitoisuudet. Syyskuun vertailunäytteestä laboratorio D analysoi fluoridin eri menetelmällä ja tulos on samansuuruinen kuin muillakin vertailulaboratorioilla. Kuvassa 24 on esitetty vasemman puoleisessa kuvaajassa elokuun ja oikean puoleisessa syyskuun analyysitulokset. Kuvassa on syytä huomata pitoisuusasteikko. Syyskuun mittauksessa kolmen laboratorion tulokset olivat alle määrittysrajan. Määrittysraja vaihteli välillä 0,01 – 2 mg/l.



**Kuva 24** Fluoridin pitoisuudet ja mittausepävarmuudet vertailulaboratorioissa elo- ja syyskuussa

Jätteenkäsittelykeskuksen kunnalliselle jäteveden puhdistamolle viemäritäviä vesiä valvoo oman laboratorion lisäksi ulkopuolinen laboratorio. Tästä tutkimuksesta kuitenkin havaitaan, että tuloksissa saattaa olla vaihtelua eri laboratorioiden välillä. Vaikka suurin osa tuloksista on samansuuruisia ja mittausepävarmuuksien sisällä, yksittäisiä poikkeuksia mahtuu tuloksiin useita ja niitä on jokaisen laboratorion kohdalla.

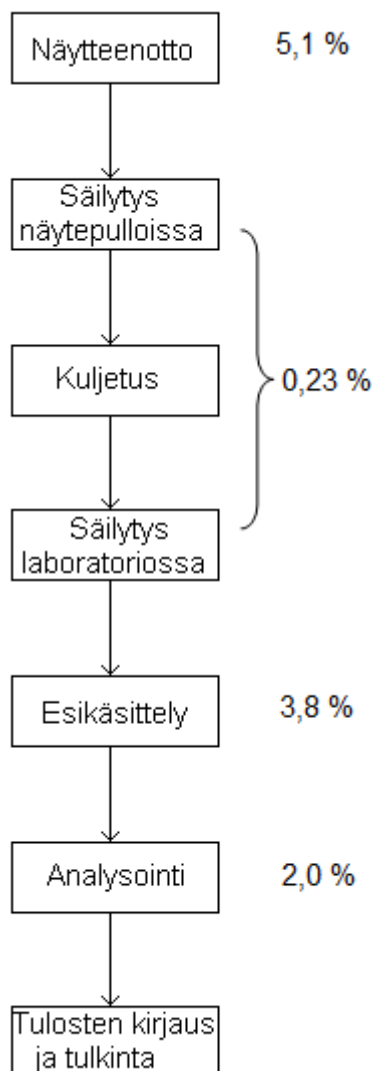
Mittausepävarmuutta kasvattavat pienet pitoisuudet, joita on hankala analysoida. Eri laboratorioissa menetelmien epävarmuus on erisuuruinen, mikä hankaloittaa laboratorioiden vertailua keskenään. Pienillä pitoisuuksilla mittausepävarmuus on suhteellisesti suuri, mikä aiheuttaa haasteita, kun analysoitavien pitoisuuksien lisäksi sallitut pitoisuusrajat ovat pieniä.

#### 4.10 Näytteenotto- ja analysointiprosessin virhe

Näytteenotto- ja analysointiprosessissa syntyy virhettä eri vaiheissa. Eri vaiheet prosessissa vaikuttavat erisuuruisesti lopulliseen kokonaisvirheeseen eli joissakin vaiheissa syntyvien virheiden osuus kokonaisvirheestä on suurempi kuin jossain muussa vaiheessa. Taulukossa 14 on esitetty aikaisemmissa luvuissa laskettujen prosentuaalisen virheet eri näytteenotto- ja analysointiprosessin vaiheille. Kuvassa 25 on esitetty näytteenotto- ja analysointiprosessi kaaviona ja eri vaiheissa syntyvät virheet.

**Taulukko 14** Eri näytteenotto- ja analysointitietojen vaiheissa syntyvät prosentuaaliset virheet

Kohde	%
Näytteenotto	5,1
Kuljetus+Säilytys	0,23
Esikäsittely	3,8
Analysointi	2,0



**Kuva 25** Näytteenotto- ja analysointiprosessin kaavio ja eri vaiheissa syntyvät virheet

Näytteenoton toistettavuudessa näkyvät myös virheet, jotka syntyvät esikäsittelyssä ja analysoinnissa. Analysoinnin virhe 2,0 % kuvaa analytiikan toistettavuudessa syntyvää poikkeama ja se on laskettu rinnakkaisten analyysien perusteella. Se ei kuitenkaan kuvaa analytiikan mittausepävarmuutta. Esikäsittelyn virhe sisältää analysoinnissa ja esikäsittelyssä mahdollisesti muodostuvat virheet. Tällöin kokonaisvirheen summaa laskettaessa huomioidaan vain näytteenotossa syntynyt virhe, jotta samoissa vaiheissa syntyviä virheitä ei laskettaisi kahteen kertaan kokonaisvirheeseen. Näytteenotossa syntyvä virhe on myös näistä suurin. Näytteenoton 5,1 % virheen lisäksi syntyy säilytyksestä 0,23 % virhe. Näytteenotto- ja analysointiprosessin maksimivirheeksi saadaan summaamalla 5,4 %.

Virhe vaikuttaa tuloksiin sekä ylös- että alaspäin. Tällöin maksimivirhe voi olla positiivinen taikka negatiivinen. Myös eri osa-alueiden virheet voivat olla positiivisia tai negatiivisia. Tämän takia ne voivat myös kumota toisiaan. Virheiden kumoutuminen aiheuttaa sen, että näytteenotto- ja analysointiprosessissa ei aina synny maksimivirhettä vaan virhe on pienempi kuin maksimi. Oletetaan, että virhe on puolet maksimivirheestä eli 2,7 %.

Kokonaisvirheessä on lisäksi huomioitava analytiikan mittausepävarmuus, joka on erisuuruinen eri analyyyteille. Näytteenotto- ja analysointiprosessin maksimivirheen lisäksi on siis myös huomioita mittausepävarmuudet, jotka on esitetty luvussa 4.4 Analytiikan toistettavuus. Mittausepävarmuuteen lisätään näytteenotto- ja analysointiprosessin maksimivirhe 5,4 %. Virheet eri analyyyteille on esitetty taulukossa 15.

**Taulukko 15** Maksimivirheprosentti eri analyteille riippuen analytiikan mittausepävarmuudesta

Analyytti	Mittausepävarmuus %	Virhe %
Fluoridi	15	20,4
Kloridi	12,5	17,9
Nitraatti	10	15,4
As	10	15,4
Cd	10	15,4
Cr	7,5	12,9
Cu	15	20,4
K	17,5	22,9
Li	10	15,4
Na	10	15,4
Ni	7,5	12,9
Pb	15	20,4
S	10	15,4
Zn	7,5	12,9
Hg	10	15,4
CN	10	15,4
syanaatti	10	15,4
öljyt	15	20,4
fenolit+kresolit	10	15,4
VOC	15	20,4
asetoni	15	20,4
alkoholi	15	20,4
kiintoaine	10	15,4

Kun huomioidaan analytiikan mittausepävarmuudet, näytteenotto- ja analysointiprosessin mittausepävarmuudet vaihtelevat välillä 12,9 – 22,9 %.

Näytepulloista ja tulosten kirjauksesta ja tulkinnasta aiheutuvat virheet ovat erittäin epätodennäköisiä, mutta jos niistä aiheutuu virhettä, se voi olla hyvinkin suuri, esimerkiksi desimaalivirhe tulosten kirjauksessa. Tällaiset virheet todennäköisesti havaitaan tulosten tulkinnassa, eikä niiden mahdollisuutta siksi huomioida kokonaisvirheessä.

Kuljetuksen ja säilytyksen kestoksi on arvioitu näissä virhelaskelmissa 2 tuntia. Säilytyksen kesto on useiden analyttien kohdalla vieläkin lyhyempi. Kuitenkin joillain näytteenottokerroilla, esimerkiksi lähetettäessä näytteitä ulkopuoliseen laboratorioon, kuljetusaika on vuorokausi. Kuljetuksen aikana lämpötila ei välttämättä pysy optimaalisena ja lisäksi näytettä saatetaan säilyttää ulkopuolisessa laboratoriossa yli viikko ennen analysointia. Säilytys ei kuitenkaan vaikuta kaikkiin analyysituloksiin, sillä jotkin analyytit eivät muunnu sen aikana. Luvussa 4.5 todettiin, että säilytyksestä aiheutuva virhe voi olla jopa 15 %. Tämän suuruinen virhe on mahdollinen erityisesti

haihtuvien yhdisteiden kohdalla, jos niiden analysointi alkaa useamman vuorokauden kuluttua näytteenotosta. Näissä tapauksissa näytteenotosta, kuljetuksesta, säilytyksestä ja näytteen analysoimisesta syntyy maksimivirhe  $5,1 \% + 15 \% = 20,1 \%$ , joka on yli kaksinkertainen verrattuna välittömästi analysoitujen näytteiden virheisiin.

Näytteenotto- ja analysointiprosessissa syntyvä virhe tulee huomioida esimerkiksi viemäröinnin analyysitulosten simuloinnissa. Lisäksi maksimivirhe kannattaa huomioida prosessien kehityksessä ja arvioinnissa, jotta määritellä maksimi- ja minimirajoja suunnittelun ja kehityksen hyödynnettäväksi.

#### 4.11 Simuloinnin virhe

Simuloitaessa viemäröinnin analyysituloksia käytetään lähtöarvoina vesimäärää sekä eri näytteenotokohdissa analysoituja pitoisuusarvoja. Näillä arvoilla saattaa olla virhettä, joka siten kumuloituu simuloinnissa. Simuloinnissa syntyvää virhettä arvioidaan laskemalla sille osittaisderivoinnilla kokonaisdifferentiaali. Siinä huomioidaan virheiden kasautuminen laskentakaavan eri osista ja summaamalla eri vaiheiden virheet saadaan funktion maksimivirhe.

Kun tutkitaan kuormitusarvossa syntyvää virhettä, osittaisderivoidaan kaavaa 6, jolloin saadaan kuormitusarvon kokonaisvirheen kaavaksi

$$C(\text{g/vrk}) = \frac{c \left(\frac{\text{g}}{\text{l}}\right) \cdot V(\text{l})}{7 \text{ vrk}}$$

$$\Delta C(\text{g/vrk}) = \left| \frac{\partial C}{\partial c} \right| \cdot \Delta c + \left| \frac{\partial C}{\partial V} \right| \cdot \Delta V = \left| \frac{V(\text{l})}{7 \text{ vrk}} \right| \cdot \Delta c + \left| \frac{c \left(\frac{\text{g}}{\text{l}}\right)}{7 \text{ vrk}} \right| \cdot \Delta V$$

Tällä kaavalla voidaan laskea kuormitusarvoon syntyvää virhettä, kunhan arvioidaan laboratoriossa analysoidun pitoisuuden virhe  $\Delta c$  ja vesimäärän arvioinnissa syntyvä virhe  $\Delta V$ . Laskennassa käytettyiden tilavuuksien  $V$  ja konsentraatioiden  $c$  suuruuksilla ei ole väliä. Tilavuuden virheen suuruutta arvioidaan simuloitavien vesimäärien tilavuuksilla, jotka vaihtelevat yleensä noin 20–200 m<sup>3</sup> välillä, ja laskentaan valitaan prosentuaalisiksi poikkeamiksi arvot 1-3 % väliltä.

Konsentraation virheenä käytetään luvussa 4.10 laskettua näytteenotto- ja analysointiprosessin maksimivirhettä 5,4 % sekä todennäköisempää virhettä, joka on puolet maksimista eli 2,7 %. Lisäksi yhtenä vaihtoehtona lasketaan säilytyksen aiheuttaman maksimivirheen vaikutus, jolloin konsentraation virhe  $\Delta c$  voi olla jopa 20 %. Tällainen virhe voi syntyä esimerkiksi, kun näyte kuljetetaan ulkopuoliseen laboratorioon.

Esimerkiksi lasketaan tilavuudella 100 m<sup>3</sup>, jonka virhe on 2 % ja konsentraatiolla 100 mg/, jonka virhe on maksimivirhe 5,4 %.

$$C(\text{g/vrk}) = \frac{c \left( \frac{\text{g}}{\text{l}} \right) \cdot V(\text{l})}{7 \text{ vrk}} = \frac{0,1 \text{ g/l} \cdot 100 \cdot 10^3 \text{ l}}{7 \text{ vrk}} = 1429 \text{ g/vrk}$$

$$\begin{aligned} \Delta C(\text{g/vrk}) &= \left| \frac{V(\text{l})}{7 \text{ vrk}} \right| \cdot \Delta c + \left| \frac{c \left( \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right)}{7 \text{ vrk}} \right| \cdot \Delta V \\ &= \left| \frac{100 \cdot 10^3 \text{ l}}{7 \text{ vrk}} \right| \cdot 0,054 \cdot 0,1 \text{ g/l} + \left| \frac{0,1 \text{ g/l}}{7 \text{ vrk}} \right| \cdot 0,02 \cdot 100 \cdot 10^3 \text{ l} \\ &= 106 \text{ g/vrk} \end{aligned}$$

Prosentuaalinen virhe siis on

$$\Delta C(\%) = \frac{106 \text{ g/vrk}}{1429 \text{ g/vrk}} = 7,4 \%$$

Taulukossa 16 on esitettyä 7 eri vaihtoehtoa, jotka on laskettu eri prosentuaalisilla virheillä. Suurin virhe kuormitusarvoissa syntyy vaihtoehdossa 7, jossa konsentraation virhe on suurin mahdollinen. Muissa tapauksissa virheen suuruus vaihtelee välillä 3,7–8,4 %. Jos seitsemäs vaihtoehto jätetään huomiotta, eri vaihtoehtojen virheiden keskiarvo on 6,05 %.

**Taulukko 16** Simuloinnissa kuormitusarvolle  $C$  syntyvä virhe eri tilavuuden  $V$  ja konsentraation  $c$  virheillä

	$\Delta V$ (%)	$\Delta c$ (%)	$\Delta C$ (%)
Vaihtoehto 1	1	5,4	<b>6,4</b>
Vaihtoehto 2	1	2,7	<b>3,7</b>
Vaihtoehto 3	2	5,4	<b>7,4</b>
Vaihtoehto 4	2	2,7	<b>4,7</b>
Vaihtoehto 5	3	5,4	<b>8,4</b>
Vaihtoehto 6	3	2,7	<b>5,7</b>
Vaihtoehto 7	3	20	<b>23</b>

Vuorokauden kokonaiskuormitus lasketaan summaamalla eri toiminnoista syntyviä kuormitusarvoja, jolloin nämä virheet kasaantuvat edelleen. Virheiden suuruus vaihtelee eri jätevesissä, mutta voidaan olettaa, että simuloinnissa syntyvä maksimivirhe on 8,4 %. Simuloinnin virhe kasvaa sekä vesimäärän tilavuuden virheen että konsentraation virheen kasvaessa ja vastaavasti pienenee näiden virheiden pienentyessä.

Vaihtoehdossa 7 syntyvää kuormituksen virhettä voidaan huomioida, kun simulointia vertaillaan ulkopuolisissa laboratorioissa suoritettaviin analyyseihin.

## 5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä työssä etsittiin näytteenotto- ja analysointiprosessin kehityskohtia, jotta prosessia voidaan parantaa ja syntyviä virheitä minimoida. Tutkimuksella haluttiin lisätä näytteenoton ja analysoinnin toistettavuutta ja luotettavuutta. Tutkimuksessa selvisi, että näytteenotto- ja analysointiprosessissa ei ole yhtään yksittäistä suurta virhettä. Prosessissa on useita vaiheita, joissa virheen muodostuminen on mahdollista, mutta syntyvät virheet ovat pieniä sekä ne todennäköisesti kumoavat osittain toinen toisensa. Seurannassa selvisi, että näytteenotto suoritetaan eri näytteenottokohdissa oikeilla tekniikoilla oikeista pisteistä sekä olosuhteisiin nähden parhaalla mahdollisimmalla tavalla eikä näytteenottotapoja tarvitse muuttaa.

Näytteenotosta kannattaa laatia kirjalliset ohjeet ja näytteenottopaikat merkitä selvästi. Näytteenottajan vaikutusta näytteenotto- ja analysointiprosessin virheessä voidaan pienentää, jos kaikki näytteenottajat toimivat samoin jokaisessa näytteenottokohteessa sekoituksen, näytteenottopisteen sijainnin ja näytteenottovälineiden puhdistuksen suhteen.

Tutkimuksen aikana havaittiin esimerkiksi eroja kokoomasäiliön sekoituksessa ennen näytteenottoa ja sen aikana. Sekoitus suoritettiin joko sekoittamalla kokoomasäiliötä koko näytteenoton ajan tai vain osan aikaa, jolloin sekoitus oli huolellisinta ennen näytteenoton aloittamista ja sitä toistettiin eri näytepullojen välillä, mutta näytepulloa täytettäessä sekoitus ei ollut päällä. Eri käytännöistä voi syntyä eroja tuloksiin, jolloin on hyvä noudattaa samaa sekoitustapaa jokaisella näytteenottokerralla. Tässä kohteessa päätettiin, että näytteenotto suoritetaan sekoittamalla kokoomasäiliötä koko näytteenoton ajan ja näytteenottajia ohjeistettiin toimimaan yhtenäisellä tavalla. Sekoitus on oleellinen osa näytteenottoa, koska sillä taataan se, että näyte kuvaa kattavasti tutkittavaa kohdetta.

Näytteenottokohteissa käytettiin näytteenottoon hyvin soveltuvia välineitä. Tutkimuksen aikana havaittiin kokoomasäiliön näytteenottoletkun tukkeutuvan jäteveden kiintoaineksesta, jolloin näytteenoton suoritus oli hidasta. Lisäksi kokoomasäiliön näytteenottoletkusta saattoi kerralla tulla iso määrä kiintoainesta, jolloin näyte ei kuvaa tutkittavaa kohdetta hyvin. Näytteenottoletkun vaihtaminen isompaan nopeuttaa näytteenottoa ja vähentää tukoksia, jolloin näytteiden analyysitulokset ovat luotettavampia.



Jätevesien välivarastointisäiliöt ja –altaat keräävät seinämilleen kiintoainesta ja suoloja. Näiden puhdistaminen säännöllisesti vähentäisi kiintoaineksen satunnaista liukenemista jäteveeseen ja siten virheen muodostumisen riskiä. Kokoomasäiliöön kertyy erityisen helposti kiintoainesta, sillä siinä säilötään kerättyjä osanäytteitä viikon ajan. Kokoomasäiliö on tyhjänä ainoastaan heti näytteenoton jälkeen. Se voidaan puhdistaa huolellisesti joko näytteenoton yhteydessä tai hankkimalla toinen kokoomasäiliö, joka voidaan vaihtaa tilalle, jolloin kokoomasäiliön puhdistukseen voidaan käyttää enemmän aikaa.

Näytteiden säilytysajat näytteenotto- ja analysointiprosessissa kuljetuksen aikana ja laboratorioissa ovat erittäin lyhyitä. Suurin osa näytteistä analysoidaan näytteenottopäivänä tai vähintään esikäsitellään silloin ja analysoidaan seuraavana päivänä, joten säilytysajat vaihtelevat alle tunnista vuorokauteen. Tässä työssä keskimääräiseksi säilytysajaksi arvioitiin virhelaskelmissa kaksi tuntia. Kun näytteet lähetetään ulkopuoliseen laboratorioon, kuljetusaika ja siten myös säilytysaika kasvavat. Säilytyksen aikana tapahtuvat muutokset olivat riippuvaisia analyteista. Haihtuvien yhdisteiden kuten elohopean ja asetonin pitoisuudet vähenivät säilytysajan kasvaessa sekä vanhennuskokeissa. Toisilla analyteilla, esimerkiksi anioneilla, muutosta ei tapahtunut ja pienet vaihtelut tuloksissa mahtuvat mittausepävarmuuksien sisään.

Rikin pitoisuudessa tapahtuu suuri muutos ilmastus- ja typetykskokeessa, mutta viikon säilytys viileässä ei vaikuttanut pitoisuuteen. Toisella tutkimuskerralla sekä ilmastus- ja typetykskokeesta saatiin yhtä suuri pitoisuus rikille, joten tämän tutkimuksen perusteella ei voida sanoa hapen olevan merkittävin tekijä rikin pitoisuuden muutoksessa. Koska rikkiä ei voi kyseisissä olosuhteissa muodostua lisää, on mahdollista, että kokonaisrikkiä analysoidessa jotkin rikin esiintymismuodot havaitaan helpommin kuin toiset ja kun näytettä säilytetään huoneenlämpötilassa, rikin yhdisteet pääsevät muuntumaan ajan kanssa. Asian selvittämiseksi olisi tehtävä tarkempia jatkotutkimuksia.

Koko näytteenotto- ja analysointiketjulle laskettiin virhe, joka syntyy eri vaiheissa. Suurin virhe syntyi näytteenotosta, esikäsitelystä ja analytiikasta. Näytteenoton virheeksi laskettiin 5,1 %, joka sisältää myös muiden näytteenoton jälkeisten vaiheiden virheet. Säilytys on normaalissa näytteenottomenettelyssä erittäin lyhytaikaista ja sen virhe pieni suhteessa muihin ketjun vaiheisiin. Säilytyksen kestoksi oletettiin kaksi tuntia ja virheeksi tällöin 0,23 %. Kuitenkin säilytysajan kasvaessa myös säilytyksestä syntyvä virhe kasvaa, jolloin se voi olla jopa 15 %. Säilytysajan vaikutus olisi erityisesti huomioitava rinnakkaisten laboratorioiden analyysituloksia arvioitaessa.

Maksimivirheeksi laskettiin 5,4 % analyysituloksesta. Koska virheet kumoavat toisiaan, oletettiin todennäköisemmäksi virheeksi puolet maksimivirheestä eli 2,7 %. Pitkällä säilytysajalla näytteiden maksimivirheeksi saatiin 20,1 %. Lisäksi on huomioitava

analyyttien mittausepävarmuudet, jotka huomioimalla eri analyyttien maksimivirheet vaihtelivat välillä 12,9 – 22,9 %. Joissakin laboratorioissa yksittäisten analyyttien mittausepävarmuus on 30 % tai enemmän, jolloin analyysitulokset voisi olla jopa 50 % virheellinen.

Vertailulaboratorioiden analyysituloksia vertailtiin mittausepävarmuuksineen. Kahdella erillisellä näytteenotokerralla havaittiin analyysituloksissa poikkeamia tuloksissa, jotka olivat joidenkin analyyttien kohdalla suuria, kun taas joidenkin analyyttien pitoisuuksilla ei ollut eroja eri laboratorioissa. Laboratorioiden tuloksia vertailtaessa on kuitenkin oltava tiedossa mittausepävarmuudet, jotka vaihtelivat suurimmillaan 11–60 % välillä saman analyytin kohdalla. Suuret mittausepävarmuudet antavat mahdollisuuden analysoidun pitoisuuden suurelle poikkeamalle oikeasta pitoisuudesta.

Vaikka kaikki vertailulaboratoriot olivat akkreditoituja laboratorioita, niiden tulokset vaihtelivat useiden analyyttien kohdalla paljonkin. Useissa tapauksissa pitoisuudet ovat erittäin pieniä ja ne ovat lähellä määritysrajoja, mikä vaikeuttaa analysointia, ja tuo suurempia poikkeamia analyysituloksiin, kuten havaittiin myös tutkittaessa näytteenkäsittelyn ja analytiikan toistettavuutta. Kuitenkin esimerkiksi natriumin tapauksessa pitoisuudet ovat muihin näytteestä löydettäviin analyytteihin verrattuna korkeat, mutta siitä huolimatta yksi laboratorioista ei havainnut natriumia kummallakaan näytteenotokerralla.

Näytteiden analysoimista laboratorioissa vaikeuttaa lisäksi näytteen vaihteleva matriisi, joka sisältää useita ominaisuuksiltaan samankaltaisia sekä täysin erilaisia analyyttejä. Matriisi saattaa joissakin analyysimenetelmissä häiritä yksittäisen analyytin havaitsemista tai vaikuttaa analyysitulokseen. Matriisin koostumuksen tunteminen auttaa ennakoimaan mahdollisia häiriöitä paremmin ja analysoinnissa voidaan käyttää menetelmiä, joissa on vähän matriisihäiriöitä. Vertailulaboratorioiden tuloksia vertailtaessa havaittiin erittäin suuria eroja tuloksissa fluoridin kohdalla. Kun laboratoriot vaihtoivat analyysimenetelmää, tulokset olivat lähellä toisiaan, joten todennäköisesti nämä laboratoriot eivät ensimmäisellä kerralla osanneet huomioida matriisin monimutkaisuutta.

Kun näytteitä analysoidaan ulkopuolisessa laboratorioissa, joka ei ole ennen analysoinut vastaavaa näytematriisia, ei analyysituloksien oikeellisuuteen voi täysin luottaa. Analyysituloksia tulkitessa on hyvä vertailla käytettyjä analyysimenetelmiä ja niiden mittaasepävarmuuksia. Jos kyseessä on yksittäinen näyte, josta ei ole otettu rinnakkaisia näytteitä tai rinnakkaisia analyysiejä, on virhelähteiden määrä suuri sen lisäksi, ettei laboratorio välttämättä osaa huomioida näytteen matriisia tarpeeksi hyvin.

Viemäroinnin analyysitulosten simuloinnissa syntyvän maksimivirheen suuruus on 8,4 % ja simuloinnissa on huomioitava mahdollisesti syntyvä virhe tuloksissa esimerkiksi

korjauskertoimella. Näillä tutkimuksilla ei kuitenkaan voida laatia korjauskerrointa, joka olisi pätevä kaikille analyyteille, joten kerroin sopii keskiarvoisesti useimpiin tilanteisiin. Simuloinnissa syntyvä virhe on erittäin riippuvainen analyytistä, jota analysoidaan ja sen pitoisuuksista, sekä vesimäärän tarkasta arvioinnista, joka riippuu erittäin paljon kohteesta. Toisissa kohteissa vesimäärän arviointi on paljon tarkempaa kuin toisissa ja jos kyseessä on isoja vesimääriä, virhemarginaalit ovat myös suuria.

Vertailemalla analyysituloksia kahden vuoden ajalta havaittiin, että analyyttien pitoisuudet eivät ole riippuvaisia toisistaan eli niiden välillä ei ole säännönmukaisuutta. Analyyttien pitoisuuden vaihtelu johtuu jätteenkäsittelykeskukseen tulevan jätteen ominaisuuksista. Vesimäärä vaikuttaa pitoisuuksiin eli suurilla tilavuuksilla pitoisuudet ovat pienempiä. Suurimmat vesimäärät ovat yleensä keväisin sulamisvesien aikaan, joten voidaan olettaa hulevesien laimentavan analyyttien pitoisuuksia. Muuten vuodenajalla ei ole näkyvää vaikutusta pitoisuuksien muutoksiin.

Koko tutkimuksesta voidaan päätellä, että näytteenotto- ja analysointiprosessin virhe koostuu useista eri lähteistä, joiden suuruus absoluuttisesti on pieni, mutta niiden kasaantuessa virheestä voi tulla hyvinkin merkittävä. Analyysitulosten tulkinnassa on huomioita mittausepävarmuuden lisäksi koko näytteenotto- ja analyysiprosessissa muodostuva virhe. Ulkopuolisten laboratorioiden tuloksia on syytä tarkastella huolella ja mahdollisesti vertailtava muiden laboratorioiden tuloksiin tai tehtävä rinnakkaisnäytteitä.

Tutkimuksessa ei löydetty suuria kehityskohteita näytteenotto- ja analysointiprosessille, mutta pienillä havainnoilla voidaan näytteenottoa parantaa ja minimoida syntyviä virheitä. Tutkimuksessa todettiin näytteenotto- ja analytiikkaprosessi luotettavaksi ja toistettavuudeltaan hyväksi normaaleissa olosuhteissa, joissa prosessin aikana ei tapahdu merkittäviä eroja verrattaessa muihin näytteenotto- ja analysointikertoihin.

## LÄHTEET

A 18.2.2000/169. Ympäristönsuojeluasetus.

A 12.10.2006/888. Valtioneuvoston asetus yhdyskuntajätevesistä.

A 23.12.2006/1022. Valtioneuvoston asetus ympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista.

Chatfield, C., Collins, A.J., 1980. Introduction to Multivariate Analysis. New York, Chapman and Hall Ltd. 246 p.

ISO International Standard Organisation. 1992. ISO 5667-10 Water Quality - Sampling - Part 10: Guidance On Sampling Of Waste Waters.

Isoaho, S., Valve, M., 1986. Vesikemian perusteet. 2. painos. Helsinki, Otakustantamo. s. 264.

Johnson, R. A., Wichern, D. W., 1992. Applied Multivariate Statistical Analysis. 3. ed. New Jersey, Prentice-Hall. 642 p.

L 9.2.2001/119. Vesihuoltolaki.

L 4.2.2006/86. Ympäristönsuojelulaki.

Laininen, P. 1998. Todennäköisyys ja sen tilastollinen soveltaminen. 3. painos. Helsinki, Otatieto. s. 308.

Laininen, P. 2007. Tilastollisen analyysin perusteet. 5. painos. Helsinki, Otatieto. s. 281.

Minkkinen, P. Theory of Sampling: General principles for sampling heterogeneous materials. 2008. Reliable Data for Waste Management 25-26. Wien. Esitelmä.

Mäkelä, A., Antikainen, S., Mäkinen, I., Kivinen, J. And Leppänen, T., 1992. Vesitutkimusten näytteenottomenetelmät. Helsinki, Vesi- ja ympäristöhallitus. s. 87.

Mäkinen, I., Suortti, A., Saares, R., Niemi, R. And Marjanen, J.J.,(Toim.), 1996. Ohjeita Ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin. Helsinki: Suomen Ympäristökeskus.

Regressioanalyysi. [WWW]. Yhteiskuntatieteellinen tietarkisto. 16.12.2008. [Viitattu 15.12.2010] Saatavilla: <http://www.fsd.uta.fi/menetelmaopetus/regressio/analyysi.html>

VVY, 2002. Viemäriin johdettavat teollisuusjätevedet. Teollisuusjätevesisopimus, raja-arvot, valvonta, taksat. Helsinki, Vesi- ja viemärlaitosyhdistys. s. 68.

Tarkistuslista

**NÄYTTEENOTTOKOHDE**

Nimi: \_\_\_\_\_

Tarkistus-pvm: \_\_\_\_\_

Näytteenottaja: \_\_\_\_\_

**1 Näytteenottokohdan kuvaus**

Täysi putkivirtaus  Vajaa putkivirtaus  Avokanaali  Allas  Säiliö  Jokin muu

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Tutkittavan jäteveden sekoittuneisuus näytteenottokohdassa:

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

**2 Näytteenottolaitteiston kuvaus**

Tuotemerkki:

\_\_\_\_\_

Oma rakenne:

\_\_\_\_\_

Kuvaus sijaintipaikasta:

\_\_\_\_\_

Koontasäiliön tilavuus: \_\_\_\_\_

Koontasäiliön sijaintitilan lämpötila: \_\_\_\_\_

Koontasäiliön kansi:  Kyllä  Ei

Koontasäiliön materiaali:

\_\_\_\_\_

Koontasäiliö:  Jääkaapissa  Muu suojarakenne  Ilman suojarakennetta  Muu

\_\_\_\_\_

Imuputken pituus: \_\_\_\_\_

Imuputken materiaali:

\_\_\_\_\_

Imuputken imupään sijainti kohteessa:

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Muut tiedot:

---



---



---

### 3 Näytteenoton suoritus

Laboratorionäytteenoton kuvaus:

---



---



---



---



---

Laboratorionäytteenottoastiat:

1. Astia

Rinnakkaisnäytteitä:  Kyllä, kpl \_\_\_\_\_  Ei

Näytetyyppi:  Kokoomanäyte  d Osanäytteen suuruus: Aikajakso: \_\_\_\_\_ Virtaama: \_\_\_\_\_  
 Kertanäyte

Materiaali: \_\_\_\_\_

Tilavuus: \_\_\_\_\_

Laboratorionäytteen tilavuus: \_\_\_\_\_

Astioiden puhdistus:

---



---

Kestävöinti:  Kyllä  Ei

---

2. Astia

Rinnakkaisnäytteitä:  Kyllä, kpl \_\_\_\_\_  Ei

Näytetyyppi:  Kokoomanäyte  d Osanäytteen suuruus: Aikajakso: \_\_\_\_\_ Virtaama: \_\_\_\_\_  
 Kertanäyte

Materiaali: \_\_\_\_\_

Tilavuus: \_\_\_\_\_

Laboratorionäytteen tilavuus: \_\_\_\_\_

Astioiden puhdistus:

---



---

Kestävöinti:  Kyllä  Ei

---

## 3. Astia

Rinnakkaisnäytteitä:  Kyllä, kpl \_\_\_\_\_  EiNäytetyyppi:  Kokoomanäyte  d Osanäytteen suuruus: Aikajakso: \_\_\_\_\_ Virtaama: \_\_\_\_\_  
 Kertanäyte

Materiaali: \_\_\_\_\_

Tilavuus: \_\_\_\_\_

Laboratorionäytteen tilavuus: \_\_\_\_\_

Astioiden puhdistus:

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_Kestävöinti:  Kyllä  Ei

\_\_\_\_\_

**4 Näytteenottolaitteiston puhdistus ja huolto** Välitön pesu  Ei pesua  Ajoittainen perusteellisempi puhdistus Muu  Näytteenottolaitteen kalibrointi\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_**5 Näytteen kuljetus ja varastointi**

Näytteen kuljetus:

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_Näytteen varastointiaika:  Välitön analyysi  Vaihtelee, paljon?

\_\_\_\_\_

**Näyttenumerot:**