

Joonas Kahiluoto

Kenttämittareiden soveltuvuus pintavesien laadun seurantaan

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Opinnäytetyö

22.4.2015

Tekijä Otsikko	Joonas Kahiluoto Kenttämittareiden soveltuvuus pintavesien laadun seurantaan
Sivumäärä Aika	48 sivua + 5 liitettä 22.4.2015
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kemiantekniikan koulutusohjelma
Suuntautumisvaihtoehto	Ympäristötekniikka
Ohjaajat	Tutkija Lari Kaukonen Lehtori Juhatuomas Vuorisalo
<p>Insinööriyön tavoitteena oli tutkia käsikäyttöisten kenttämittarien soveltuvuutta Suomen pintavesien seurantaan. Tutkimusta suoritettiin kenttäkokeiden ja laboratoriotestien avulla. Työstä saatavaa tietoa on tarkoitus hyödyntää Suomen ympäristökeskuksen HALI-hankkeessa, jossa muun muassa testataan ammattilaisten kenttäreppuun tulevia mittauslaitteita.</p> <p>Aineisto kerättiin 9. ja 10.2.2015 pidetyiltä Lammin kenttämittauspäiviltä ja niiden jälkeen suoritetuista laboratorioskokeista.</p> <p>Kenttämittauspäivillä 19 osallistujaa suorittivat neljä mittausta 13 mittalaitteella ja siirsivät saadun mittausdatan järjestäjän tietokantaan ohjeiden mukaan. Tutkittavia parametreja olivat pH, happi, sähkönjohtavuus ja lämpötila. Kenttämittauspäivien koejärjestelyissä ja datan käsittelyssä pyrittiin seuraamaan Suomen ympäristökeskuksen Profitest-kenttämittarivertailujen käytäntöjä.</p> <p>Laboratorioskokeisiin valittiin kaksi mittaria, joilla mitattiin 25 mittausparia luonnonvesinäytteestä ja 15 mittausta tunnetuista standardiliuoksista. Tutkittavia parametreja olivat pH, happi, sähkönjohtavuus ja sameus. Laboratorioskokeiden tuloksista tutkittiin satunnaista ja systemaattista virhettä, joiden perusteella arvioitiin mittausepävarmuus MUKit-ohjelman avulla.</p> <p>Sekä kenttämittauspäivien, että laboratorioskokeiden tuloksia verrattiin SYKEN testauslaboratoriossa mitattuihin tuloksiin. Kenttämittarien tulokset olivat melko hyvin linjassa laboratoriotulosten kanssa.</p> <p>Rajallisen aineiston perusteella näyttää siltä, että kenttämittarit soveltuvat hyvin hapen, sähkönjohtavuuden, sameuden ja lämpötilan määrittämiseen Suomen pintavesistä. pH:n osalta tulokset eivät tässä työssä olleet riittävän hyviä. pH-anturien käyttökään ja kalibrointiin tulee kiinnittää erityistä huomiota, koska SYKEN Profitest-kenttämittarivertailuissa on saatu myös pH:n osalta hyviä tuloksia.</p>	
Avainsanat	Kenttämittarit, pintavesi, mittausepävarmuus

Author Title	Joonas Kahiluoto Feasibility of field meters in surface water monitoring
Number of Pages Date	48 pages + 5 appendices 22 April 2015
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Specialisation option	Environmental Technology
Instructors	Lari Kaukonen, Researcher Juhatuomas Vuorisalo, Senior Lecturer
<p>The goal of this Bachelor's thesis was to investigate the feasibility of field meters in surface water monitoring in Finland. The research was performed via both field and laboratory testing. The information gathered for the thesis will be used in the Finnish Environment Institute's (SYKE) HALI-project, which includes the testing of field meters for a professional field measuring kit.</p> <p>The material was collected during Lammi field measurement days 9-10.2.2015 and from laboratory experiments performed.</p> <p>During the Lammi field measurement days, 19 participants performed four measurements with 13 devices and uploaded the data to a database. Analyzed parameters were pH, oxygen, conductivity and temperature. The measurements and data analysis performed were similar to the ones performed by Proftest SYKE.</p> <p>Two devices were chosen for laboratory testing. The laboratory testing included 25 measurement pairs from a natural water sample and 15 measurements from certified reference materials/standard solutions. The parameters investigated were pH, oxygen, conductivity and turbidity. The laboratory results were used to estimate the uncertainties of the devices and sensors. The uncertainties were calculated with the MUKIT software.</p> <p>The results from the field measurement days and laboratory experiments were compared to the results analyzed by SYKE laboratory. The field measurement results were mostly similar to those of laboratory experiments.</p> <p>On the basis of the limited amount of data acquired, it seems that field meters are suitable for measuring oxygen, conductivity, turbidity and temperature in Finnish surface waters. For pH, the results were not satisfactory. Extra attention should be paid to the calibration and service life of the pH sensors, since good pH results were obtained in Proftest SYKE's field intercomparison tests.</p>	
Keywords	Field meters, surface water, measurement uncertainty

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Kenttämittarit ja mitattavat parametrit	2
2.1	Kenttämittarin määrittely	2
2.2	Pintaveden laadun seurannan parametrit	2
2.3	Vaadittu tarkkuus	4
2.4	Erytyypiset vesistöt	5
3	Teknisten periaatteiden kuvaus	5
3.1	Sensorien yleinen toimintaperiaate	5
3.2	Apumuuttajat	7
3.3	pH	8
3.4	Muut ioniselektiiviset elektrodit	9
3.5	Johtokyky	10
3.6	Sameus	11
3.7	Liuennut happi	12
3.8	A-klorofylli	14
4	Mittausprosessi	14
4.1	Kenttämittausten ja laboratoriomittausten eroja	14
4.2	Vaatimuksia seuranta- ja valvontatiedon tuottamisessa	15
4.3	Nykytilanne	15
5	Kenttämittauspäivät Evolla	16
5.1	Suunnitelma	16
5.2	Huomioita toteutuneista mittauksista	19
5.3	Tiedon haku tietokannasta	21
5.4	Homogeenisuuden arviointi	21
5.5	Tulosten tilastollinen käsittely	23
5.6	Vertailuarvon määrittely ja tavoitehajonnat	26
5.7	Tulokset	28
5.8	Tavoitearvojen vertailu laboratoriotuloksiin	32
5.9	Stabiloitumisaika	33
5.10	Laboratoriotesteihin valitut laitteet	35

6	Laboratoriokokeet	35
6.1	Suunnitelma	35
6.2	Laboratoriokokeiden tulokset	38
6.3	Epävarmuuden arviointi	39
7	Yhteenveto	41
7.1	Mittareiden käytettävyys	41
7.2	Tulosten tarkastelu	42
	Lähteet	46
	Liitteet	
	Liite 1. Kenttämittauspäivien tulokset graafisesti	
	Liite 2. Luonnonvesikokeiden tulokset	
	Liite 3. Standardien epävarmuusarviot	
	Liite 4. Epävarmuusarvioiden pitoisuusalueet	
	Liite 5. Epävarmuudet Mukit-ohjelmasta	

1 Johdanto

Suomen ympäristökeskus (SYKE) on valtion tutkimus- ja asiantuntijalaitos, joka tarjoaa yhteiskunnan kestävä kehityksen kannalta tarpeellista tietoa, osaamista ja palveluita. SYKE on osa ympäristöhallintoa ja toimii pääosin ympäristöministeriön alaisuudessa, paitsi vesivaroihin liittyen maa- ja metsätalousministeriön alaisuudessa. SYKE toimii Ympäristöministeriön määräyksellä kansallisena vertailulaboratoriona, jonka tehtäviin kuuluvat muun muassa vertailumittausten järjestäminen, vertailumateriaalin tuottaminen, menetelmien kehittäminen, menetelmästandardisointi, asiantuntijatuki viranomaisille ja ympäristöalan toimijoille sekä osallistuminen asiantuntijana alan kansainväliseen työhön.

Insinööri työ liittyy ympäristöministeriön, maa- ja metsätalousministeriön, SYKEN, ja ELY-keskusten MONITOR2020-ohjelmaan, jossa pyritään uudistamaan ympäristön tilan seuranta asiakkaiden tarpeiden mukaiseksi ja mahdollistamaan säännöksiä edellyttävän tiedon tuotanto nykyistä tehokkaammin. Työ kohdentuu tarkemmin MONITOR2020-ohjelmaan liittyvään HALI-hankkeeseen (Liikkuvan havaitsijan tiedonkeruu, varastointi ja jakelupalvelu), jossa muun muassa kehitetään ammattilaisille sopiva kenttäreppu maastomittauksiin. [1;2]

Työn tavoitteena on tutkia käsikäyttöisten kenttämittarien soveltuvuutta Suomen pintavesiin. Aineisto raporttiin saadaan Lammin kenttämittauspäivien datasta, laboratorionkoista ja aiheeseen liittyvästä kirjallisesta materiaalista, kuten aiemmin järjestetyistä Proftest-SYKEN kenttämittarivertailuista. Keskeisiä kysymyksiä, joihin etsitään vastauksia, ovat kenttämittareilla mitattavat parametrit, laitteiden käytettävyys ja tulosten luotettavuus.

2 Kenttämittarit ja mitattavat parametrit

2.1 Kenttämittarin määrittely

Kenttämittarilla tarkoitetaan laitetta, joka voidaan sijoittaa mittauspisteeseen ja joka antaa ulostulosignaalin arvon yhdelle tai useammalle mitattavalle suurelle näytteesä, jota laite mittaa. Käytännössä kyseessä ovat erilaiset sondit ja anturit, joilla mitataan esimerkiksi veden sameutta, happipitoisuutta tai yleensä useampaa parametria samanaikaisesti. Tärkeä osa kenttämittaria on siinä kiinni olevat sensorit. Mittareihin on laitteesta riippuen mahdollista asentaa haluttu kokoonpano sensoreita, jotka mittaavat eri suureita. [3]

Kenttämittareita voidaan jakaa kertamittaustyyppisesti käytettäviin (in situ) ja jatkuva-toimisiin (online ja onsite). Online-mittarit välittävät dataa kokoajan, kun taas onsite-mittareista data täytyy käydä purkamassa.

2.2 Pintaveden laadun seurannan parametrit

Tärkeitä veden laatua kuvaavia parametreja ovat: pH, happipitoisuus, kokonaisfosfori, kokonaistyyppi, kiintoainepitoisuus, kemiallinen hapenkulutus, a-klorofyllipitoisuus ja alkaliniteetti eli veden puskurikyky. Ympäristön tilan seurannassa käytetään muun muassa edellä mainittuja mittareina vesistön tilan määrittämisessä. [4]

Pintavedet luokiteltiin aiemmin veden käyttökelpoisuuden perusteella viiteen luokkaan välillä erinomainen - huono. Nykyään luokittelu tapahtuu eri tavalla ja perustuu enemmän vesistön luonnontilaisuuteen kuin veden käyttökelpoisuuteen ihmiselle [4]. Vanhat käyttökelpoisuusluokitusten rajat ovat sinänsä ihan päteviä ja sopivat tämän työn aiheiksi, koska monet parametreista ovat mitattavissa kenttämittareilla. Käyttökelpoisuusluokitus on vuosilta 2000–2003. Taulukossa 1. näkyviä parametreja käytetään vesien luokittelussa. Parametrit kuvaavat seuraavia asioita vesistöstä:

- veden happipitoisuus - rehevyys ja orgaanisen aineksen kuormitus
 - väri - humuksen määrä
 - näkösyvyys, sameus - rehevyys, kiintoaineksen määrä
 - ravinnepitoisuus, klorofylli a:n määrä, levähaitat - rehevyytaso
 - hygienian indikaattoribakteerit - ulosteperäinen saastuminen
 - haitalliset aineet - riski vesistön käytölle ja vesiluonnolle.
- [5 s.4]

Taulukko 1. Pintavesien yleisen käyttökelpoisuusluokituksen rajat. [5 s.4]

	I Erinomainen	II Hyvä	III Tyydyttävä	IV Välttävä	V Huono
Klorofylli-a (µg/l) (sisävedet)	<4	<10	<20	20–50	>50
Klorofylli-a (µg/l) (merivesi)	<2	2-4	4-12	12–30	>30
Kokonaisfosfori (µg/l) (sisävedet)	<12	<30	<50	50–100	>100
Kokonaisfosfori (µg/l) (merivedet)	<12	13–20	20–40	40–80	>80
Näkösyvyys (m)	>2,5	1-2,5	<1		
Sameus (FTU)	<1,5	>1,5			
Väriluku	<50	50–100 (<200)	<150	>150	
Happipitoisuus (%) päällysvedessä	80 - 110	80–110	70–120	40–150	vakavia happi-ongelmia
Alusveden hapettomuus	ei	ei	satunnaista	esiintyy	yleistä
Hygienian indikaattoribakteerit (kpl/100 ml)	<10	<50	<100	<1000	>1000
Petokalojen Hg-pitoisuus (mg/kg)					>1
As, Cr, Pb (µg/l)				<50	>50
Hg (µg/l)				<2	>2
Cd (µg/l)				<5	>5
Kokonaissyaniidi (µg/l)				<50	>50
Levähaitat	ei	satunnaisesti	toistuvasti	yleisiä	runsaita
Kalojen makuvirheet	ei	ei	ei	yleisiä	yleisiä

Suomen ympäristökeskuksen käytössä olevilla EXO2-kenttämittareilla pystytään periaatteessa määrittämään pH, sameus, veteen liuennut happi, johtokyky, lämpötila, syvyys, ammoniumtyppi, nitraattityppi, kloridi ja a-klorofylli. Kenttämittareissa ei kuitenkaan ole antureita kuin pH:lle, hapelle, sameudelle, lämpötilalle ja johtokyvylle. Fosfaatti on rehevöittävä vaikutuksensa takia tärkeä vesistön tilan indikaattori, mutta fosfaattia ei pystytä määrittämään kenttämittareilla, mikä voidaan laskea merkittäväksi heikkoudeksi verrattuna perinteiseen laboratorioon. [6]

Lammin kenttämittauspäivillä kysyttiin vesistöjen tilan seurannan kanssa työskenteleviltä henkilöiltä tärkeimpiä parametreja, joita he työssään tarvitsevat. Tärkeimmiksi parametreiksi mainittiin kokonaistyyppi, fosfori ja a-klorofylli. Kenttämittauspäivillä olleista kenttämittareista vain yksi mittasi a-klorofylliä. Yksikään mittareista ei mitannut tyyppiä

ja fosforin määrittäminen ei onnistu kenttämittareilla. Ammonium-, nitraatti- ja klorofyllianturit ovat saatavilla moniin osallistuneista mittareista.

2.3 Vaadittu tarkkuus

Ympäristöhallinnon rekistereihin vietävälle tiedolle on laadittu laatusuositukset [7]. Suosituksissa kerrotaan mittausten yleisistä vaatimuksista ja laadunvarmistuksesta. Ohjeista löytyvät myös eri analyyttien määrittämissuoritukset ja mittausepävarmuudet. Taulukon 2. arvot koskevat kirkkaista luonnonvesistä tehtäviä laboratorio- ja kenttämittauksia.

Taulukko 2. Suositukset kirkkaista luonnonvesistä mitattavien analyyttien määrittämissuorituksille ja mittausepävarmuuksille ($k=2$). [7]

Analyytti	Yksikkö	Suositus				
		Määrittämissuoritusraja	Pitoisuusalue	Mittausepävarmuus	Pitoisuusalue	Mittausepävarmuus
pH				±0,2		±0,2
Alkaliniteetti	mmol/l	0,02	0,02-0,1	±0,01	>0,1	±10%
Happi	mg/l	0,5	0,5-2	±0,2	>2	±10%
Klorofylli-a	µg/l	1	1-2	±0,4	>2	±20%
Sameus	FTU	0,5	0,5-1	±0,2	>1	±20%
Sähkönjohtavuus	mS/m	1	1-4	±0,2	>4	±5%
Typpi, ammonium-	µg/l	5	5-20	±3	>20	±15%
Typpi, nitraatti-/nitriitti-nitraatti	µg/l	5	5-13	±2	>13	±15%

Määrittämissuoritussuosituksia voidaan soveltaa tietyissä tilanteissa ja suositusten mukaan määrittämissuoritusten tulisi olla enintään 10 % - 50 % kyseiseltä vesistöalueelta mitattua alimmasta pitoisuustasosta, jotta tulosten käyttökelpoisuus toteutuu pidemmällä aikavälillä. Määrittämissuoritustulosten tulisi olla enintään 10 % kyseisen vesistöalueen alimmasta mitattua analyytin pitoisuustasosta, jos tavoitteena on alentaa analyytin pitoisuustasoa vähintään puoleen nykyisestä tasosta. Määrittämissuoritustavoitteeksi saattaa riittää 50 % vesistöalueilla, missä vedet ovat laadullisesti hyvässä kunnossa eli pitoisuuksia ei ole tarvetta tai ei voida oleellisesti alentaa vesiensuojelutoimenpiteillä. Taulukon arvot eivät kuitenkaan sisällä näytteenotosta aiheutuvaa epävarmuutta. Näytteenotosta aiheutuva epävarmuus voi olla huomattavan suuri. Kenttämittareilla näytteenoton epävarmuutta ei aiheudu samalla tavalla, koska mittaus tehdään suoraan näytteestä. Soveltu-

akseen ympäristöhallinnon rekistereihin vietävän tiedon tuottamiseen, eli soveltuakseen pintavesien laadunseurantaan, tulisi kenttämittareiden yleisesti ottaen päästä taulukossa 2. näkyviin mittausepävarmuuksiin ja määrittelyrajoihin. [7]

2.4 Erityyppiset vesistöt

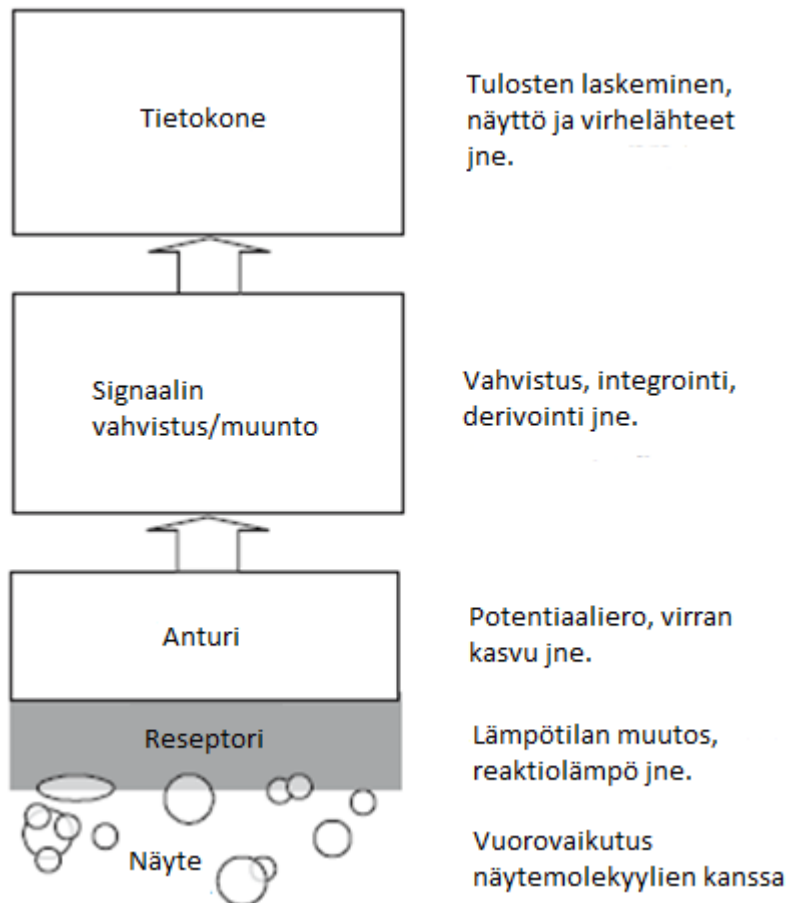
Pintavedet voidaan jakaa erityyppisiin vesistöihin monilla eri tyypittelyperusteilla. Kenttämittausten kannalta tarkoituksenmukainen jako tapahtuu fysikaalis-kemiallisiin ominaisuuksien perustuen. Pintavedet voidaan karkeasti jakaa kirkkaisiin/sameisiin ja virtaaviin/seisoviin. Kenttämittarien tulisi mielellään toimia kaikentyyppisissä pintavesissä ja mahdolliset rajoitteet tulisi tunnistaa.

3 Teknisten periaatteiden kuvaus

3.1 Sensorien yleinen toimintaperiaate

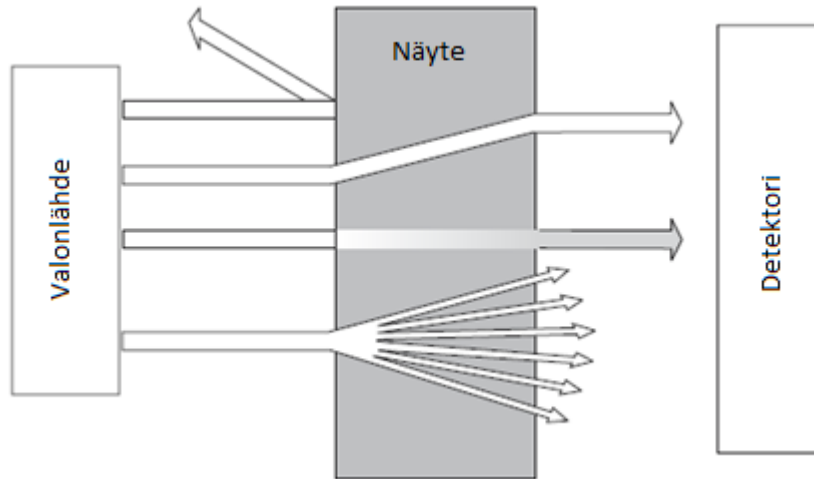
Sensorille ei ole yleistä yksiselitteistä määritelmää ja sensorit voidaan myös jakaa useisiin alakategorioihin. On kiistanalaista lasketaanko pelkkä reseptori sensoriksi vai tarvitaanko lisäksi signaalinmuunnin. Tässä työssä käytettyihin sensoreihin kuului aina myös signaalinmuunnin. [8]

Kuvassa 1. näkyvät kemiallisen sensorin osat. Reseptorissa on usein ohut kalvo tai vastaava kohta joka mahdollistaa vuorovaikutuksen mitattavan näytteen kanssa. Reseptori on monesti selektiivinen tietyille aineille. Anturi muuntaa reseptorilla tapahtuvan fysikaalisen tai kemiallisen vaihtelun sähköiseksi signaaliksi. Sähköinen signaali voi olla esimerkiksi sähkövirta tai resistanssi. Signaalia on monesti tarve käsitellä, jotta dataa voidaan hyödyntää. Nykyaikaisista laitteista data saadaan tallennettua ja näkymään reaaliaikaisesti tietokoneen näytölle. [8;9]



Kuva 1. Tyypillinen sähkökemiallinen sensorijärjestelmä. [8, s. 14]

Optiset sensorit voidaan jakaa useaan alaluokkaan. Ne sisältävät kuitenkin aina valonlähteen ja detektorin. Muut optisten sensorien osat ovat riippuvaisia alaluokasta ja sensorista. Kuvassa 2. näkyvät säteilyn mahdolliset vuorovaikutustavat näytteen kanssa, joiden perusteella sensoreita voidaan jakaa alaluokkiin. Vuorovaikutustavat ovat ylhäältä alas: heijastus, taittuminen, absorptio ja sironta. [8;9]



Kuva 2. Erialaisten optisten sensorien perusperiaate. [8, s.29]

3.2 Apumuuttujat

Kiinnostuksen kohteena olevien parametrien selvittämiseksi tarvitaan tietoa tuloksiin vaikuttavista apumuuttujista. Apumuuttujat vaikuttavat kiinnostuksen kohteena olevien parametrien arvoihin. Tärkeimmät apumuuttujat kenttämittauksissa ovat lämpötila ja paine. Lämpötila vaikuttaa pH-arvoon, liuenneeseen happeen ja johtokykyyn. Paineen mittauksella saadaan tietoa syvyydestä ja pystytään tutkimaan parametrien vaihtelua eri syvyyksissä. Syvyystietao on tarpeen esimerkiksi silloin, kun tutkitaan hapen pitoisuutta eri syvyyksillä.

Kenttämittauksissa voidaan yhdistää mittaustulokset paikka- ja aikatietoihin mittaushetkellä. Osa laitteista on varustettu GPS-paikantimella ja kaikissa on sisäinen kello. Näin on mahdollista yhdistää mittaustulokset aika- ja paikkatietojen kanssa. Aika- ja paikkatiedot ovat oleellisia seuranta- ja valvontatietoa tuottaessa, koska tulokset kertovat vain tietyn hetken pitoisuuksista tietyllä paikalla. Mittaustuloksiin voidaan myös saada elektronisesti kirjattua mittaaja nimi.

Hyödyllistä lisätietoa saadaan myös akun varausta ja sondin vikakoodeja koskevista tiedoista. Mahdollisissa häiriötilanteissa tai tuloksia epäiltäessä voidaan tarkistaa sondin tila mittaushetkellä. Esimerkiksi liian alhainen akkuvirta voi aiheuttaa virhettä tuloksiin.

3.3 pH

pH:n määrittäminen perustuu potentiometriin ja Nernst'in yhtälöön. Yksittäisen elektrodin potentiaalinen arvo ei voi määrittää vaan tarvitaan kaksi elektrodia, joiden välistä potentiaaliero mitataan. Elektrodit ovat yleensä lasielektrodi ja hopea-hopeakloridielektrodi. Lasielektrodi on vetyioniselektiivinen kalvoelektrodi, jonka ohut lasikalvo on hyvin selektiivinen ja päästää läpi lähes pelkästään vetyioneja. Yleensä käytetään niin sanottua yhdistelmäelektrodiä, jossa lasi- ja vertailuelektrodit on yhdistetty samaan runkoon. Lasielektrodin sisällä on puskuriliuos, jonka pH on 7. Vertailuelektrodi vaatii toimiakseen yhteyden tutkittavaan liuokseen. Yhteys tapahtuu huokoisen liitoksen tai suolasilan avulla. Näin saadaan sähköinen kontakti, mutta estetään liuosten sekoittuminen. Vetyelektrodin normaalipotentiaali on määritetty nolaksi vetyionikonsentraatiolla 1 mol/l eli pH:ssa 0. [10]



Nernst'in yhtälöllä voidaan määrittää yksittäisen elektrodin potentiaali seuraavasti

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (1)$$

E° = normaalipotentiaali

R = moolinen kaasuvakio

T = lämpötila

z = siirtyvien elektronien lukumäärä

F = Faradayn vakio

Red = aineen pelkistynyt muoto

Ox = aineen hapettunut muoto

Lasi- ja vertailuelektrodin muodostaman kennon lähdejännite on $E = E_{\text{lasi}} - E_{\text{ref}} + E_j$, jossa E_j on huokoisen liitoksen aiheuttama nestepotentiaali.

$$E = a + \frac{RT \ln 10}{F} \lg(\text{H}^+) \quad (2)$$

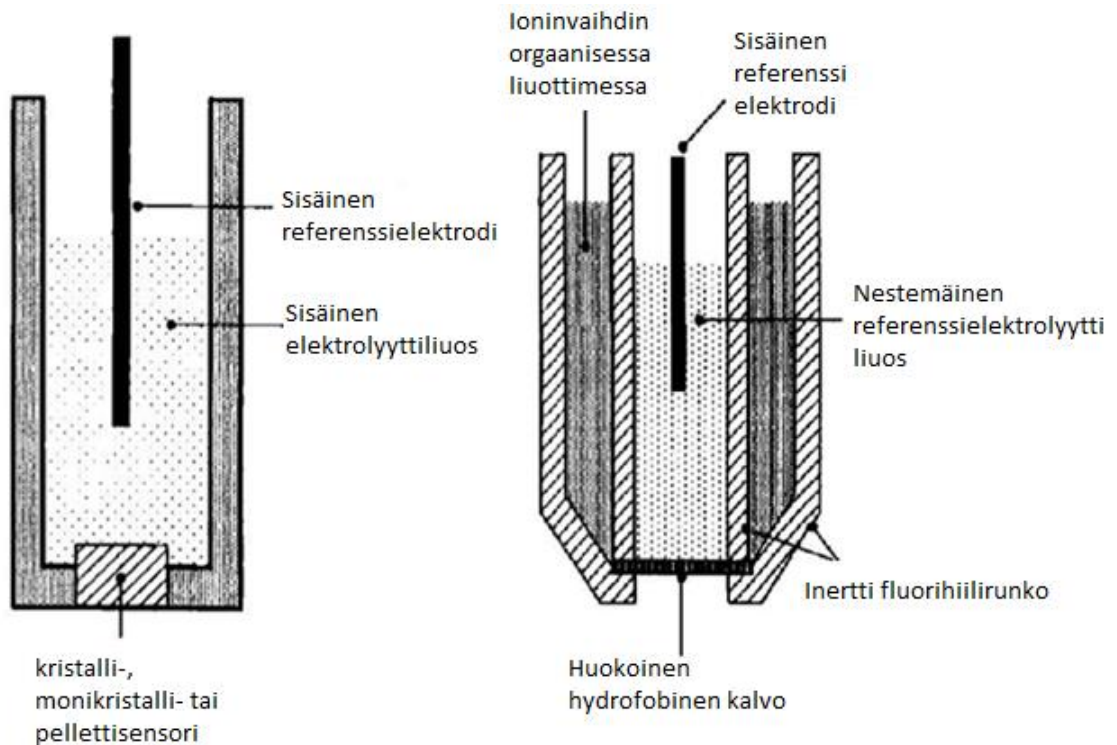
Yhtälö on muodoltaan suoran yhtälö. Elektrodin potentiaali riippuu lineaarisesti liuoksen vetyionikonsentraation logaritmista eli pH:sta. Yhtälöstä huomataan myös pH:n lämpö-

tilariippuvuus. Vakio a riippuu elektrodin sisäliuoksesta ja sen tarkka määrittäminen ei onnistu. Koska vakiota a ei tunneta ja kulmakertoimen määrittävä termi riippuu lämpötilasta, pitää elektrodi kalibroida tunnetuilla liuoksilla tunnetussa ja mittausolosuhteita vastaavassa lämpötilassa. Kalibrointi kannattaa luonnonvesiä mitattaessa, jos olosuhteet eivät ole hyvin tiedossa, tehdä kolmessa pisteessä esimerkiksi pH-arvoilla 4, 7 ja 10. [10]

3.4 Muut ioniselektiiviset elektrodit

Ioniselektiiviset elektrodit perustuvat potentiometriaan ja toimivat samalla periaatteella kuin pH-anturi, joka on vetyioniselektiivinen elektrodi. Erona on selektiivinen kalvo, joka säätelee elektrodin kanssa kontaktiin pääsevää nestettä. Kalvo tulee päästää läpi vain määrittämisen kohteena olevat ionit. Tyypillisiä määritettäviä ioneja ovat NO_3^- , NH_4^+ ja Cl^- .

Kalvon suorituskyky on erittäin tärkeä koko anturin toiminnan ja tarkkuuden kannalta. Kalvoja on erilaisia määritettävästä ionista riippuen. Kalvona voi toimia joko nestekalvo tai kiinteä niukkaliukoinen kidekalvo (kuva 3.). Nitraatti ja ammonium mitataan nestekalvoelektrodilla ja kloori kidekalvoelektrodilla.



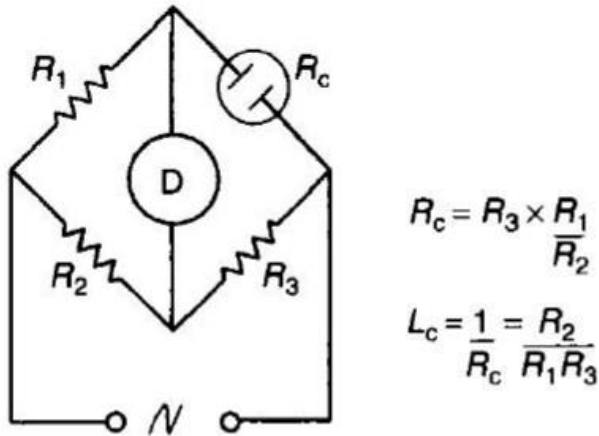
Kuva 3. Kidekalvo- ja nestekalvoelektrodi. [9, s.131–132]

Kalvon läpäisevät ei toivotut ionit aiheuttavat virhettä, koska potentiaalieron mittausta ei ole selektiivinen ionien suhteen. Täysin selektiivisten kalvojen valmistaminen ei ole mahdollista. Mitattavassa liuoksessa olevat mitattavan ionin kanssa samankaltaiset ionit pääsevät kalvosta läpi. Ioniselektiiviset elektrodit ovat myös alttiita tulosten ryöminnälle ajan kuluessa (drift). [6; 8; 9]

Pintavesien laadun seurannassa fosfaatti on rehevöittävä vaikutuksensa takia mielenkiintoinen ja tärkeä veden tilaa kuvaava parametri. Fosfaatin määrittäminen kenttämittarilla ei kuitenkaan ole nykytekniikalla mahdollista.

3.5 Johtokyky

Johtokyky eli sähkönjohtavuus on resistanssin vastakohta. Johtokyky kuvaa kuinka helppo sähkövirran on kulkea liuoksen läpi. Johtokyvyn mittaaminen on suhteellisen yksinkertaista ja se toteutetaan yleensä mittaamalla resistanssia, joka on johtokyvyn käänteisluku. Kuvan 4. R_1 ja R_2 toimivat sähkövirralla. R_3 ja R_c avulla määritetään jännitehäviö.



Kuva 4. Johtokyvyn määrittäminen resistanssin avulla. [9, s.37]

R= resistanssi

L_c = johtokyky

Jännitehäviön ja tunnetun kennovakion avulla voidaan määrittää johtokyky. Johtokyky riippuu voimakkaasti lämpötilasta, jonka takia laitteista saa yleensä ulos myös lämpötilakorjatun (25 °C) arvon. [6; 9]

Johtokyky kertoo käytännössä ionien määrän mitattavassa nesteessä. Mittaus ei ole ionien suhteen selektiivinen.

3.6 Sameus

Sameus on optinen ominaisuus ja sitä ei pidä sekoittaa kiintoainepitoisuuteen. Sameus kertoo vedessä olevien kiintoainepartikkelien kyvystä absorboida ja taittaa valoa. Kiintoainepitoisuus (TSS) kertoo vedessä olevan kiintoaineen massasta suhteessa tilavuuteen. Sameuden ja kiintoainepitoisuuden välille on kuitenkin löydettävissä korrelaatio. [11; 12]

Sameuden mittaaminen on suoraviivaista ja tapahtuu optisesti. Anturissa on valonlähde ja yleensä 90° kulmassa oleva detektori. Mitattava suure on transmittanssi, eli kuinka suuri osa näytteeseen osuvasta säteilystä läpäisee näytteen. Sameuden mittaamiseen on useita eri optisia menetelmiä. Menetelmän valinta riippuu mitattavan näytteen ominaisuuksista. Eri menetelmistä saatavat tulokset ovat eri yksiköissä. Yleisesti käytettyjä sameuden yksiköitä luonnonvesissä ovat NTU (Nephelometric Turbidity Unit) ja FNU

(Formazine Nephelometric Unit). Standardiohjeen SFS EN-ISO 7027 mukaan yksiköt FNU ja NTU ovat samat, mutta FNU-yksikköä käytetään ISO-standardimenetelmän mukaisesti tuotettuihin tuloksiin ja NTU-yksikköä amerikkalaisen EPA-menetelmän mukaan tuotettuihin tuloksiin [12]. Käytännössä standardimenetelmien ero on valonlähteessä. ISO-standardissa valonlähde on LED aallonpituudella 860 nm ja EPA-menetelmässä volframilamppu. Korkean sameuden näytteet ovat yleensä vaativimpia määrittää. Mittareiden toiminta-alue voi olla jopa välillä 0 - 10 000 TU, mutta toistettavuudeltaan hyviä standardeja on vain 4000 TU asti. [12; 13]

3.7 Liuennut happi

Veteen liunneen hapen pitoisuus voidaan mitata sähkökemiallisesti tai optisesti. Standardoidussa sähkökemiallisessa menetelmässä sähkökemiallinen kenno on eristetty näytteestä kaasuja läpäisevällä kalvolla. Anturissa tulee olla myös vähintään kaksi metallista elektroodia ja elektrolyytti. Toinen elektrodeista on kultaa tai platinaa. Happi pelkistyy elektrodin pinnalla. Hapen pelkistymisestä syntyvä sähkövirta on suoraan verrannollinen hapen kulkeutumiseen elektrolyytin ja puoliläpäisevän kalvon läpi, ja näin myös hapen osapaineeseen näytteessä. [14]

Lämpötila vaikuttaa hapen kulkeutumiseen kalvon läpi ja sähkökemiallisiin reaktioihin, joten anturissa tulee olla lämpömittari ja lämpötilakorjaus. Jos ollaan kiinnostuneita tyydyttyneisyydestä, ilmakehän kanssa yhteydessä olevilla näytteillä, joudutaan ottamaan huomioon paine ja veden suolaisuus eli saliniteetti. Sondeissa on monesti paineen ja saliniteetin mittausta ja veteen liunneen hapen pitoisuus korjataan niiden avulla. [14]

Virhettä tuloksiin aiheutuu muista kalvon läpäisevistä kaasuista ja höyryistä kuten: kloorista, rikkivedystä, ammoniakista, amiineista, bromista ja jodista. Myös muut näytteessä olevat yhdisteet voivat häiritä mittausta tukkimalla tai heikentämällä kalvoa ja syövyttämällä elektrodeja. Sähkökemiallinen menetelmä kuluttaa happea, mikä aiheuttaa virtaamattomassa vedessä pitoisuuden laskua ajan myötä. SYKEN kenttämittarivertailuissa on havaittu, että sähkökemialliset happianturit antavat yleensä matalampia lukemia pienellä virtauksella kuin optiset anturit [6; 15]. SYKEN tutkimuksessa virtausnopeuksilla 6 - 14 cm/s vaikutus tuloksiin oli erittäin pieni noin 1,5 %, mutta virtausno-

peudella 0 cm/s vaikutus tulokseen oli keskimäärin 65 % pitoisuustasolla 8,9 mg/l. [14; 16]

Liunneen hapen määrittäminen onnistuu myös optisesti. Kiekkoon jähmetettyyn loistavaan väriaineeseen säteilytetään valoa oikealla aallonpituudella. Valon elinikä ja voimakkuus ovat riippuvaisia hapen määrästä näytteessä. Valoa mitataan valodiodilla, joka muuttaa valon määrän sähköiseksi signaaliksi. Kun näytteessä ei ole yhtään happea, ovat valon elinikä ja voimakkuus korkeimmat. [6]

Väriaine absorboi säteilytetystä valosta fotonin ja virittyy sähköisesti. Happi on erittäin tehokas virittyneen tilan sammuttaja. Ilmiötä kuvaa Stern-Volmer'in yhtälö:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K[Q] = 1 + k_q t_0 [Q] \quad (3)$$

Jossa,

F= Kvanttisaanto

F₀= Kvanttisaanto ilman sammuttajaa

K= Stern-Volmerin vakio

k_q= Kaksimolekyylinen sammutusvakio

[Q]= Sammuttajan konsentraatio (O₂)

t₀= Sähköisesti virittyneen tilan elinikä ilman sammuttajaa

Yhtälön avulla saatava happikonsentraation kuvaaja ei ole lineaarinen korkeilla happipitoisuuksilla. Lineaarisuus päättyy noin 20 % happipitoisuuden jälkeen. Joidenkin teorioiden mukaan korkeilla happipitoisuuksilla osa virittyneen tilan sammumisesta aiheutuvasta energiasta muuttuu valon sijasta lämmöksi. Epälineaarisuus ei muutu merkittävästi ajan myötä. Datan käsittelyssä käytetään ei-lineaarista regressiota. [14, s. 11; 17]

Myös optisessa määrittämisessä paine, lämpötila ja saliniteetti vaikuttavat tuloksiin. Mitareissa tämä on otettu huomioon ja tulokset korjataan automaattisesti muista antureista saatavan datan avulla. [6]

3.8 A-klorofylli

Klorofylli on valoa keräävää vihreää pigmenttiä viherhiukkasissa. Klorofyllimolekyylit osallistuvat yhteyttämiseen virittymällä valon vaikutuksesta korkeampaan viritystilaan ja osallistumalla näin elektroninsiirtoreaktioihin. Viritystilan purkautuessa syntynyt emissiospektri on leväryhmillä erilainen ja näin on mahdollista erottaa leväryhmiä emissiospektrin perusteella. [18]

Fluoresenssimittareissa on yleensä useita valonlähteitä, jotka säteilevät valituilla aallonpituuksilla. Valodiodi muuttaa näytteen emissiospektrin sähkösignaaliksi ja laite laskee signaalin perusteella levän määrän näytteessä. Koska määrittäminen on optinen ja perustuu säteilyyn, on mittareissa yleensä sameuskorjaus. Näytteessä olevat muut partikkelit heijastavat ja estävät valon kulkua. Sameusanturin datan perusteella laitteet korjaavat klorofyllin tulosta. Näin päästään parempiin tuloksiin sameissa vesissä. [18; 19]

4 Mittausprosessi

4.1 Kenttämittausten ja laboratoriomittausten eroja

Kenttämittaukset ovat luonteeltaan hyvin erilaisia verrattuna laboratoriomittauksiin. Laboratoriossa pystytään operoimaan staattisissa olosuhteissa. Maastossa mittausolosuhteet vaihtelevat merkittävästi. Häiriötekijöiden määrä kentällä on moninkertaisesti suurempi kuin laboratoriossa. Toisaalta näytteenotosta, kuljetuksesta ja säilytyksestä aiheutuvat virheet jäävät kenttämittauksissa kokonaan pois. Laboratorioanalyysin tarkkuudesta ei ole apua, jos otettu näyte ei ole edustava tai näytteenotosta aiheutuva virhe on suuri. Mittausepävarmuuden arviointi näytteenoton osalta on hankalaa. Kenttämittareiden käytöllä on mahdollista eliminoida näytteiden kuljetus ja säilytys, joka aiheuttaa huomattavan määrän työtä. Otetut näytteet säilyvät vain rajatun ajan. Säilytysaika on määrityskohtainen ja vaihtelee yleisesti kestäväinnistä riippuen välillä 1vrk - 6kk. [7]

4.2 Vaatimuksia seuranta- ja valvontatiedon tuottamisessa

Tällä hetkellä seuranta- ja valvontatietoa tuotetaan pääasiassa kansainvälisiin menetelmästandardeihin pohjautuvilla menetelmillä. Kaikki menetelmät, mukaan lukien kenttämittausmenetelmät, tulee validoida ennen varsinaista käyttöä. Validoinnilla varmistetaan tuotetun datan laatu ja menetelmän soveltuvuus eri käyttökohteisiin. [7]

Jos kenttämittaria käytetään seuranta- tai valvontatiedon tuottamiseen, on laitteen oikea kalibrointi ensiarvoisen tärkeää. Kalibroinnin tulee edustaa hyvin mittauskohdetta ja kalibrointinäytteistä saatuja tuloksia tulee verrata laboratoriomenetelmin saatuihin tuloksiin. Näin pystytään arvioimaan mittarin tuottaman tiedon luotettavuutta ja mitta-usepävarmuutta. Kalibroinnissa tulee käyttää riittävää määrää kalibrointinäytteitä. Kalibrointi tulisi suorittaa laitevalmistajan ohjeiden mukaisesti. Kalibroinnin voi suorittaa myös ulkopuolinen kalibroija säännöllisen huollon yhteydessä. Ulkopuolisen kalibroijan käyttö parantaa tulosten vertailtavuutta eri organisaatioiden välillä. [7]

Tulosten vertailtavuuden kannalta on tärkeää, että kenttämittareita käytetään aina samalla tavalla. Tämä edellyttää uusien käyttäjien perehdyttämistä ja dokumentoituja ohjeita mittauksen suoritustavasta.

Kenttämittareita tulee huoltaa suunnitelmallisesti ja huolto pitää dokumentoida. Tasokkaalla huollolla voidaan ylläpitää tulosten laatu koko mittausjakson ajan. Huolloille sopiva aikaväli määrittyy käyttömäärän mukaan. [7]

4.3 Nykytilanne

Tällä hetkellä Suomen ympäristökeskuksella ei ole olemassa menetelmäohjetta kenttämittareille. Jos kenttämittarit halutaan ottaa käyttöön jatkuvassa mittaustoiminnassa, tulee kenttämittareille laatia menetelmäohje. Ohjeen tekeminen yleispäteväksi kaikille kenttämittareille ja niillä mitattaville parametreille on erittäin haasteellista. Kenttämittareille ei ole myöskään olemassa riittäviä laitteesta riippumattomia kansainvälisiä standardeja, joita voisi hyödyntää. Menetelmäohjeessa tulisi ottaa kantaa muun muassa kappaleessa 4.2 mainittuihin laadukkaan mittaustoiminnan vaatimuksiin. Lisäksi tulee

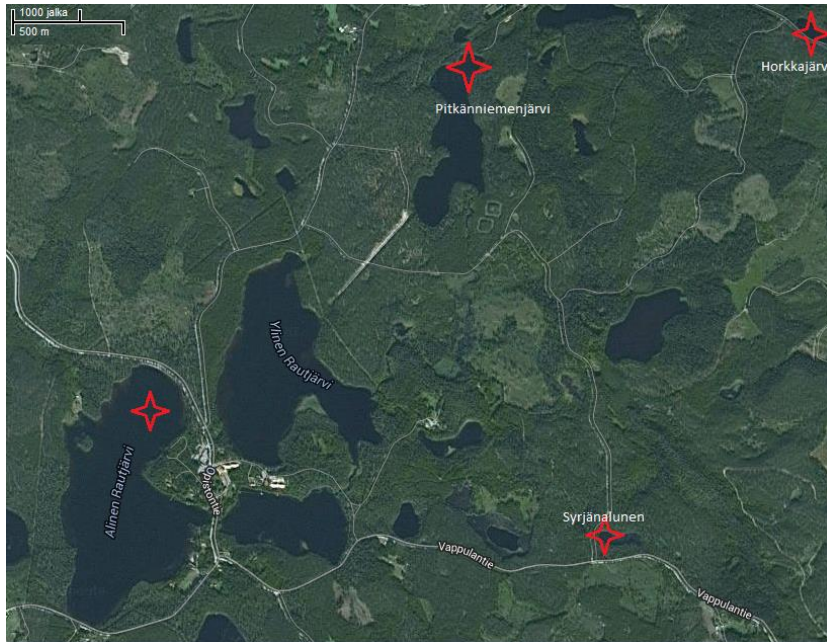
kenttämittareille laatia toimiva laadunvarmistusmenettely, joka sisältää ulkoisen- ja sisäisen laadunvalvonnan.

5 Kenttämittauspäivät Evolla

5.1 Suunnitelma

Työn tavoitteena on arvioida käsikäyttöisten kenttämittarien soveltuvuutta Suomen pintavesiin. Valittujen testipaikkojen tulee siis edustaa mahdollisimman hyvin erityyppisiä Suomessa esiintyviä pintavesiä. Pintavesistöt voidaan jakaa kolmeen luokkaan: kirkkaat, humuspitoiset ja sameat. Testipaikaksi valittiin Lammin Evo, koska erityyppisiä vesiä edustavat järvet löytyvät alueelta lyhyiden etäisyyksien päästä. Alueella sijaitsee myös biologinen asema ja alueen järviä on tutkittu kattavasti. Tiedusteluretkellä mittausjärviksi valikoituivat Alinen Rautjärvi (tavallinen), Horkkajärvi (samea), Syrjänalunen (kirkas) ja Pitkänniemenjärvi (virtausta).

Suunnitelman mukaan kenttämittauspäiville 9. ja 10. helmikuuta osallistuisi 19 henkeä SYKEstä, ELY-keskuksista ja yrityksistä. Osallistujamäärä ja rajallinen kahden päivän aika asettavat omat vaatimuksensa. Mittauspaikkojen valinnassa otettiin huomioon myös teiden kunto, pysäköintimahdollisuudet ja matka autolta mittauspaikalle. Paikallisen oppaan apu ja tietämys olivat suureksi avuksi tiedusteluretkellä. Mittauspaikkojen syvyydet tarkistettiin ja paikat merkattiin aurauškepeillä, sekä tallennettiin sähköiseen lomakkeeseen GPS:n avulla. Suunnitellut mittauspaikat näkyvät alla kuvassa 5.



Kuva 5. Suunnitellut mittauspaikat kartalla.

Suunnitelman mukaan osallistujat tuovat mukanaan omat kenttämittarinsa. Kaikilla laitteilla mittaukset suoritetaan samaan aikaan, samasta paikaista ja samalla tavalla. Paikoista otetaan myös vesinäytteet laboratoriossa analysoitaviksi. Mittarit tallentavat kaikki mahdolliset parametrit. Tilastolliseen tarkasteluun otetaan ne parametrit, joista on riittävästi dataa ja riittävän suuret pitoisuudet.

Suunnitelman mukaan mittaukset suoritetaan kaikilla neljällä paikalla samalla tavalla. Jäähän tehdään suorakulmion muotoinen kapea avanto, josta mittarit upotetaan veteen. SYKEN Ysi Exo2-antureita käytetään ns. referenssiantureina ja ne sijoitetaan avannon molempiin päihin ja keskelle. Osallistujien anturit sijoitetaan referenssianturien väliin. Referenssianturien avulla arvioidaan näytteenottoaikan homogeenisuutta. Mittarien annetaan stabiloitua 10 minuuttia, jonka jälkeen mittausaika on 10 minuuttia. Dataa kerätään koko 20 minuutin ajalta 5 sekunnin välein. Näin saadaan noin 180 mitaustulosta jokaiselta mittauspaikalta per laite.

Kenttämittareiden tuloksia on tarkoitus verrata keskenään ja laboratoriotuloksiin. Mielienkiinnon kohteena on myös stabiloitumisaika, jonka pitäisi näkyä datasta selvästi. Mittausten jälkeen osallistujien on tarkoitus purkaa mittausdata järjestäjän SQL-tietokantaan tilastollista tulkintaa varten (kuva 6.).

#	Nimi	Tyyppi	Aakkosjärjestys	Attribuutit	Tyhjä	Oletusarvo	Lisätiedot	Toiminnot
1	Date	date			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
2	Time	time			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
3	frac	int(11)			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
4	Sitename	text	latin1_swedish_ci		Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
5	FaultCode	int(11)			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
6	Battery	decimal(3,1)			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
7	Cable_PWR	decimal(3,1)			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
8	pH	decimal(4,2)			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
9	pH(mV)	decimal(4,1)			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
10	ODO(%)	decimal(4,1)			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
11	ODO(ppm)	decimal(4,2)			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
12	Turbidity(NTU)	decimal(4,2)			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
13	TSS(ppm)	int(11)			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
14	Temp(C)	decimal(5,3)			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
15	Cond_us/cm	decimal(3,1)			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
16	SpCond_us/cm	decimal(4,1)			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
17	Sal_psu	decimal(3,2)			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
18	nLF_Cond us/cm	decimal(4,1)			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
19	TDS(ppm)	int(4)			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
20	Press_psi_a	decimal(4,1)			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
21	Depth(m)	decimal(5,3)			Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
22	DeviceID	text	latin1_swedish_ci		Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values
23	MittausID	text	latin1_swedish_ci		Ei	None		Muokkaa Tuhoa Perusvain Uniikki Indeksi Spatial Koko teksti Distinct values

Kuva 6. Esimerkkitaulu SQL-tietokannasta.

Jokaiselle laitteelle tehtiin tietokantaan omat taulunsa, joista yksi on esimerkkinä kuvassa 6. Laitteista purettu data tulee tietokoneelle yleensä Excel-tilukkonana, joten tietokantaan piti määrittää sarakkeet, joista tieto haetaan. Laitetaulua luodessa määritetään myös sarakkeen tyyppi, eli missä muodossa sarakkeen tiedot ovat. Tyyppi voi olla esimerkiksi päivä, aika, numero, desimaali tai teksti. Tyyppi määrittää minkä tyyppistä dataa tauluun hyväksytään. Jotta tiedostot voidaan siirtää tietokantaan, tulee siirrettävän tiedoston ja tietokannan sarakemäärän täsmätä. Lisäksi tietokantaan siirrettävissä tiedostoissa desimaalierottimen tulee olla piste eikä pilkku. Tiedostoihin lisättiin laite- ja mittausID:t, joiden avulla tietoja on kätevä hakea. Tietokannasta voidaan tehdä erilaisia hakuja esimerkiksi mittauspaikan nimellä tai laitteen sarjanumerolla.

Varsinaisen mittausdatan lisäksi tallennetaan paikka-, aika-, käyttäjä- ja laitetietoja sähköisillä lomakkeilla. Osallistujilta pyydetään palautetta laitteiden käytettävyydestä ja sähköisten lomakkeiden toimivuudesta, koska suorituskyvyn ohella käytettävyys on äärimmäisen tärkeä ominaisuus.

5.2 Huomioita toteutuneista mittauksista

Suunnitelmaan valituista mittauspaikoista Pitkänniemenjärvi karsiutui pois ajanpuutteen ja olosuhteiden takia. Sen sijaan päädyttiin suorittamaan mittaus Alisella Rautjärvellä kahdessa eri syvyydessä. Horkkajärven vesi osoittautui väristään huolimatta kirkaammaksi kuin etukäteen arvioitiin (sameus alle 1 FNU). Mittareilta tallennettiin kaikki mahdolliset parametrit, joista tilastolliseen tarkasteluun valittiin vain pH:n, lämpötilan (°C), johtokyvyn ($\mu\text{S}/\text{cm}$ 25 °C) ja hapen (mg/l) mittaustulokset.

Mittaukset numeroitiin seuraavasti suoritusjärjestyksessä seuraavasti: FISYK1000125 Syrjänalunen, FISYK1000126 Horkkajärvi, FISYK1000127 Alinen Rautjärvi 2 m ja FISYK1000128 Alinen Rautjärvi 4 m.

Toteutunut osallistujamäärä oli lopulta 19 henkilöä ja 13 kenttämittaria (taulukko 3.). Osallistujista 5 oli SYKE:stä, 3 Pyhäjärvi-instituutista, 10 Ely-keskuksista ja 1 yksityisestä yrityksestä.

Taulukko 3. Lammin kenttämittauspäiville osallistuneet mittarit.

Mittari	pH	Happi	Johtokyky	Lämpötila
Aquaprobe 2000	x	Optinen	x	x
Hydrolab MS5	x	-	x	x
MCR1000	x	Galvaaninen	x	x
SmarTroll	x	Optinen	x	x
Ysi 600XLM	x	Optinen	x	x
Ysi 6920	-	-	-	x
Ysi EXO2	x	Optinen	x	x
Ysi Professional	x	Polarografinen	x	x

Taulukossa 3. on listattuna osallistuneet mittarit ja niillä mitatut parametrit. Viivalla merkityistä parametreista ei ole tuloksia kyseiseltä mittarilta. Happianturit on jaettu optisiin ja sähkökemiallisiin.

Mittausten suoritus meni pääasiallisesti hyvin. Kellojen synkronoinnissa oli joillain osallistujilla ongelmia ja synkronointi olisi pitänyt varmistaa ennen mittauksia. Synkronoinnissa olleiden ongelmien takia piti tietokantaan lisätä uusi sarake, jossa oli korjatut kellonajat. Mittaussyvyyttä koskevat ohjeet olisi viimeisellä mittauspaikalla tullut kertoa

uudestaan ennen mittauksen aloittamista, koska yhdellä mittarilla viimeisen paikan ensimmäinen mittaus tehtiin väärästä syvyydestä. Myös stabilointiajan datan tallentamisen merkitys olisi pitänyt ilmaista paremmin ennen ensimmäistä mittausta. Yhdessä järjestäjän johtokykyantureista oli selvästi ongelmia ja anturin tulokset jouduttiin hylkäämään. Uusia EXO2-sondeja oli käytössä vain 2 kappaletta, joten homogeenisuustarkastelussa jouduttiin käyttämään vanhoja YSI600-XLM-sondeja.

Mittausjärjestelyt toimivat pääosin suunnitellusti. Mittareiden sijoittaminen riviin on talvella helppoa niin kauan kuin jäällä voi liikkua turvallisesti. Alla on esitetty kuva yhdestä mittauspaikasta (kuva 7.). Kesällä mittauspaikan valinta on haastavaa, koska mittarit pitäisi saada sijoitettua sopivin etäisyyksin mahdollisimman samanlaisiin olosuhteisiin. Käytännössä kesällä vaaditaan riittävän matala silta, tarpeeksi pitkä laituritai muu rakennelma, johon anturit voidaan kiinnittää.



Kuva 7. Kuva Horkkajärven mittauspaikasta.

Horkkajärven vesi oli alueen värikkäintä ja värin voi selvästi havaita kuvasta 7. Avannon tekoon tarvittiin kairan lisäksi jääsaha.

5.3 Tiedon haku tietokannasta

Osallistujat onnistuivat pääosin syöttämään datansa tietokantaan kenttämittauspäivien aikana. Kuitenkin kaikkea dataa ei saatu kantaan kenttämittauspäivien aikana ja osa datasta oli siirtynyt väärin. Kannasta puuttuva data pyydettiin osallistujilta ja siirrettiin kantaan. Virheellisesti siirretty data pyydettiin osallistujilta taulukkoina ja siirrettiin kantaan. Kun kaikki data oli kannassa, pystyttiin tekemään hakuja eri ehdoilla.

```
(SELECT `Time2`, `Temp(C)`, `MittausID`, `LaiteID` from `Aq2000` where `Time2` between '2015-02-10 12:52:29' and '2015-02-10 12:58:29') union
(SELECT `Time2`, `Temp(C)`, `MittausID`, `LaiteID` from `RM1000` where `Time2` between '2015-02-10 12:52:29' and '2015-02-10 12:58:29')
```

Esimerkkikoodi 1. Lyhyt haku SQL-tietokannasta.

Esimerkkikoodissa 1. näkyy lyhyt esimerkki tehdyistä hausta tietokantaan, jossa on haettu aika, lämpötila, mittausID ja laiteID tietyltä aikaväliltä kahdesta taulusta. Käytännössä haut tietokannasta olivat kymmenien rivien pituisia, koska yleensä haluttiin tiedot kaikista laitteista tietyltä aikaväliltä tai mittauspaikalta.

5.4 Homogeenisuuden arviointi

Mittausalueen homogeenisuutta tutkittiin pH-, sähkönjohtavuus- ja lämpötilamittausten avulla. Mittaukset suoritettiin aikaisemmista suunnitelmista poiketen kolmella iäkäämmällä YSI600-XLM-sondilla. Anturit oli sijoitettu avannon molempiin päihin ja keskelle. Homogeenisuuslaskentaan otettiin mukaan satunnaisesti 10 tulosta ± 5 minuutin aikavälillä referenssiarvon luennan ajanhetkestä. Sondit tallensivat dataa 5 sekunnin välein ja viiden sekunnin tuloksia käytettiin rinnakkaistuloksina. Alisesta Rautjärvestä homogeenisuustarkastelu tehtiin vain 2 metrin syvyydestä, koska 4 metrin syvyydellä yksi antureista osui pohjaan. Homogeenisuuslaskenta perustuu yksisuuntaiseen varianssianalyysiin ja tehtiin Eurachem:in ja IUPAC:in ohjeen mukaan [20; 21]. Laskennassa käytettiin Proftest SYKEN vertailumittauksissa käyttämää Excel-laskentataulukkoa. [22]

Ennen varianssianalyysiä tuloksista etsittiin poikkeavia tulospareja Cochranin harharvotestillä [22]. Testi soveltui heikosti aineistoon mittaustulosten huonon resoluution

vuoksi. Koska mittaustuloksiin ei saatu riittävästi desimaaleja, tulosten todellinen vaihtelu ei käynyt ilmi, eikä harha-arvotesti johtanut yhdenkään tuloksen hylkäämiseen. Mittaustulosten hajonta jaettiin analyttiseen, otannasta johtuvaan ja ajasta johtuvaan hajontakomponenttiin. Hyväksyttävä hajonta oli enintään $0,3*s_p$ (s_p on tavoitekeskihajonta) ajallisesta hajonnasta. Kriteerin toteutuminen tarkastettiin Thompsonin testillä 95 % merkitsevyystasolla [22]. Suurin osa hajonnasta (yli 74 %) johtui otannasta. Taulukossa 4. näkyvät homogeenisuustarkastelun tulokset ja hajonnan osakomponentit.

Taulukko 4. Homogeenisuustarkastelun tulokset.

Analyytti	Mittaus	Keskiarvo	Kokonaishajonta	Tavoitehajonta % (homog.)	Hajonnan osatekijät %		
					analyttinen	aika	otanta
Happi mg/l	FISYK1000125	1,7	0,27	34,8	1	25	74
	FISYK1000126	4,2	0,43	21,3	1	24	75
	FISYK1000127	10,6	0,17	0,5	2	4	94
Sähkönjohtavuus $\mu\text{S}/\text{cm}$	FISYK1000125	59,5	4,10	10,2	2	18	80
	FISYK1000126	37,4	1,45	2,0	8	6	86
	FISYK1000127	40,8	1,79	2,9	0	9	91
Lämpötila °C	FISYK1000125	4,1	0,01	0,3	15	11	74
	FISYK1000126	3,5	0,10	3,9	2	16	82
	FISYK1000127	1,8	0,21	7,0	1	8	91

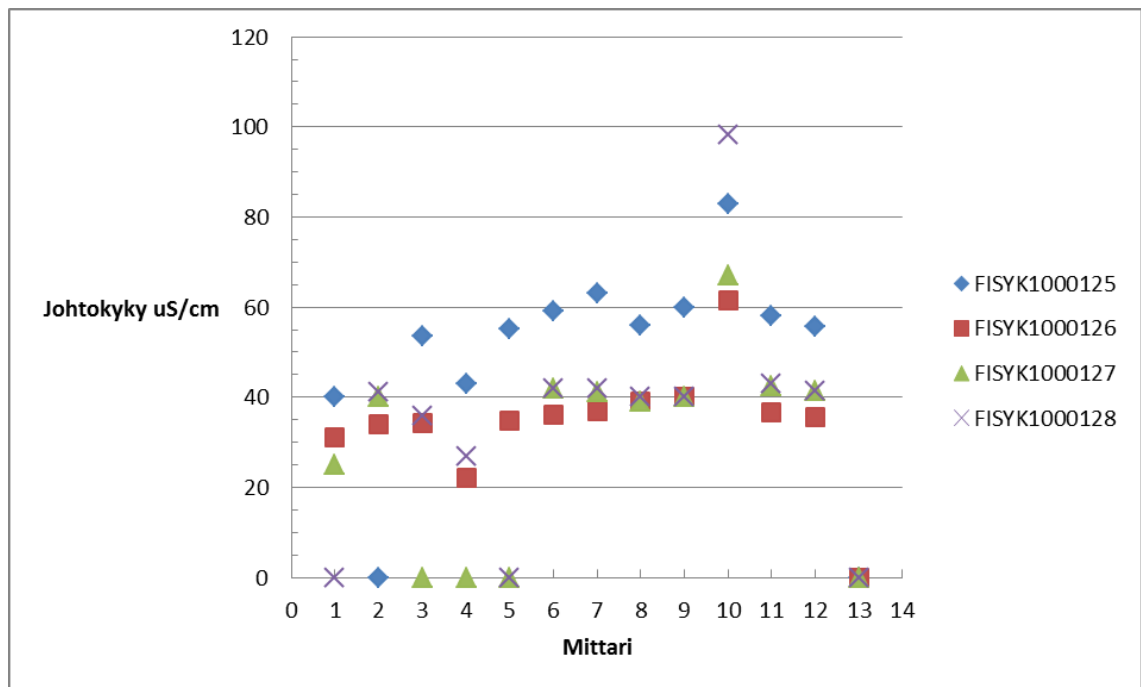
Toteutetun vertailun homogeenisuuden prosentuaaliset tavoitehajonnat ovat suuria verrattuna esimerkiksi SYKEN kenttämittausvertailuissa asetettuihin tavoitehajontoihin [15; 23]. Mitattujen näytteiden alhaiset pitoisuudet selittävät prosenteissa mitattavan tavoitehajonnan suuruutta lämpötilan ja hapen osalta. Mittauksessa FISYK1000125 johtokyvylle jouduttiin asettamaan huomattavan korkea homogeenisuuden tavoitehajonta. Valmistajan antamat mittausepävarmuudet mitatuilla pitoisuuksilla ovat: hapelle $\pm 0,2$ mg/l, sähkönjohtavuudelle $\pm 0,5$ % + $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ ja lämpötilalle $\pm 0,15$ °C [24].

Toteutetun vertailun osalta homogeenisuustarkastelua ei onnistunut täydellisesti. Tarkastelussa käytetty Excel-laskentataulukko on osittain sovellus näyte-erien homogeenisuuden arviointiohjeista [21]. Jotta tarkastelu toimisi, tulisi kenttämittarien lähtökohtaisesti olla kalibroituja samalle tasolle ennen mittausta. Nyt näyttää siltä, että tuloksissa oleva hajonta on huomattavasti suurempi, kuin vesimassan mahdollisesta epähomogeenisuudesta aiheutuva hajonta. Homogeenisuustarkastelu olisi todennäköisesti ollut huomattavasti luotettavampi, jos mittauksiin olisi voinut käyttää alkuperäisen suunnitelman mukaan kolmea uutta EXO2-sondia.

5.5 Tulosten tilastollinen käsittely

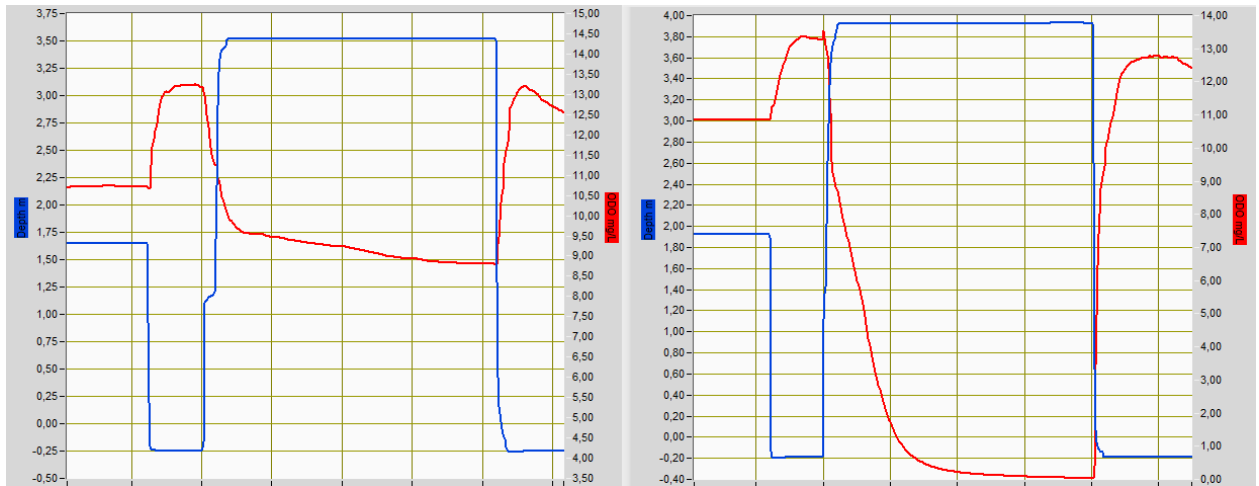
Työssä sovellettiin Proftest SYKEN vertailumittaustoiminnan käyttämää tulosten tilastollista käsittelyä. Pätevyyskokeissa käytetyt tilastolliset menetelmät tulevat IUPAC:in ja Eurachemin ohjeista ja ISO 13528 -standardista. Ennen tilastollista käsittelyä tuloksista poistettiin tulokset, joissa oli selvästi tapahtunut virhe ja tulokset, jotka poikkesivat keskiarvosta yli $\pm 50\%$. Kuvasta 8. näkyy esimerkki, jossa johtokykyanturi mittarissa 10 antoi keskimäärin noin 80 % keskiarvosta poikkeavia tuloksia ja tämä poistettiin tilastollisesta käsittelystä.

[20; 21; 25]



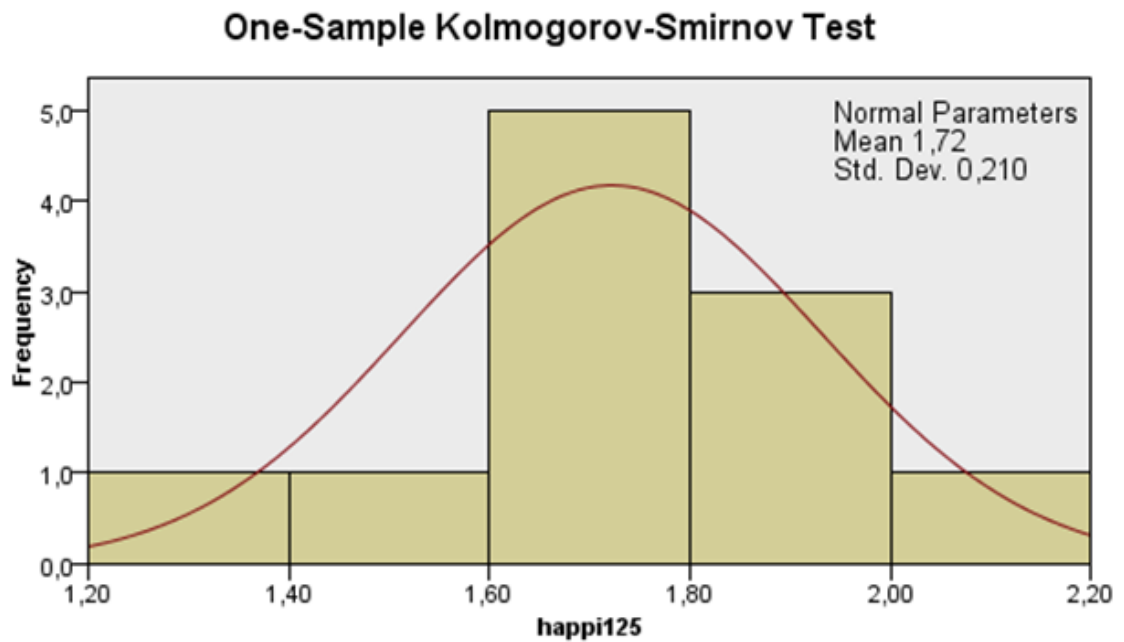
Kuva 8. Johtokykyanturien mittaustulokset

Kuva 9. näyttää viimeisessä mittauksessa (FISYK1000128 Alinen Rautjärvi 4 m) tapahtuneen virheen (pohjakosketus) vaikutuksen optiseen happianturiin. Sininen käyrä on syvyys ja punainen happikonsentraatio. Vasemmalla kuvassa 9. on normaali mittauskäyrä ja oikealla pohjaan osuneen anturin käyrä.



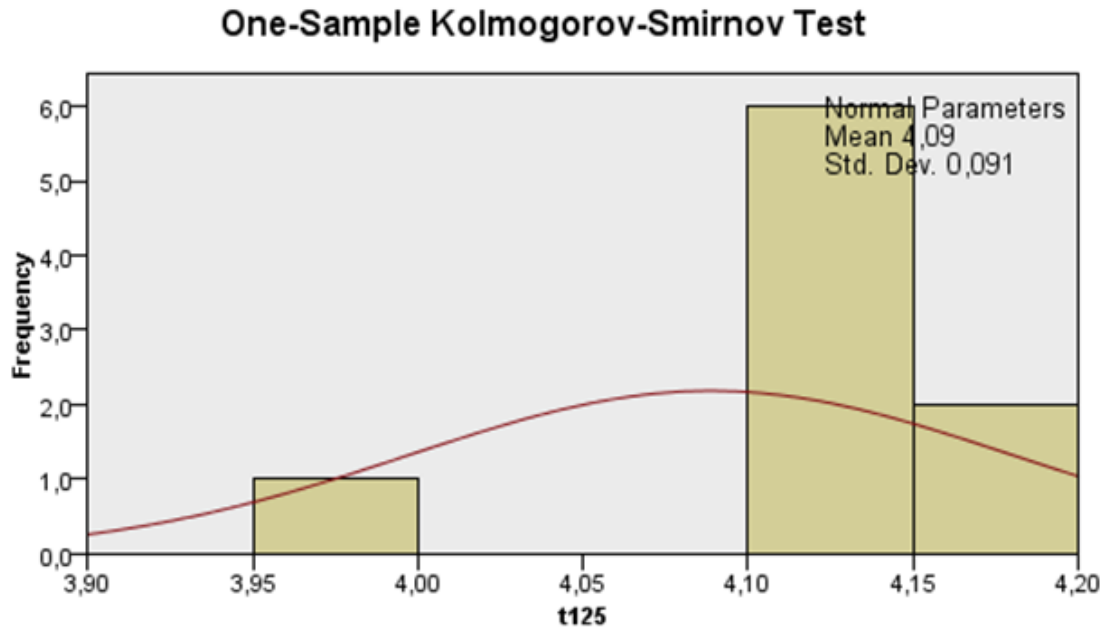
Kuva 9. Virheen vaikutus happitulokseen.

Tulosaineiston normalisuus testattiin Kolmogorov-Smirnov testillä 95 % merkitsevyystasolla. Tulokset olivat normaalisti jakautuneita, kuten kuvassa 10. näkyvä SPSS-ohjelmasta otettu diagrammi hapelle mittauksessa FISYK1000125 osoittaa. [26]



Kuva 10. Tulosaineiston normalisuus happimittauksessa FISYK1000125.

Mittauksen FISYK1000125 lämpötilatulokset eivät olleet normaalisti jakautuneita (kuva 11.). Tämän mukaan aineistolle ei voida tehdä tilastollisia testejä, joissa on oletuksena tulosaineiston normaalijakauma.



Kuva 11. Tulosaineiston normalisuus lämpötilamittauksessa FISYK1000125

Tilastollisessa käsittelyssä tuloksista etsittiin harha-arvoja Hampelin- ja Grubbsin testeillä ennen referenssiarvon asettamista [22; 23; 27].

Hampelin testissä (taulukko 5.) lasketaan ensin tulosten mediaani x_{med} . Seuraavaksi lasketaan mediaanin ja yksittäisten tulosten (x_1, x_2, \dots, x_p) erotuksen itseisarvo $d_i = |x_{med} - x_i|$. Erotusten itseisarvoista määritetään mediaani eli MAD (Median Absolute Deviation). Tulos on harha-arvo, jos $d_i > 5,06 * MAD$. [22]

Taulukko 5. Esimerkki Hampelin harha-arvotestistä mittauksesta FISYK1000125.

Mittari	Lämpötila (°C)	$d_i = x_{\text{med}} - x_i $
1	3,6	0,505HA
4	3,774	0,331HA
9	3,9	0,205
3	3,959	0,146
8	4,1	0,005
12	4,1	0,005
5	4,11	0,005
6	4,11	0,005
13	4,11	0,005
7	4,12	0,015
11	4,182	0,077
10	4,195	0,09
2	x	
Mediaani	4,105	0,046
5,06*MAD		0,23276

Taulukossa 5. punaisella merkityt arvot ovat harha-arvoja, koska ne ovat suurempia kuin kriittinen arvo 0,23276.

Grubssin testissä testataan kerrallaan joko suurimman tai pienimmän arvon poikkeavuutta. Lasketaan $G = (x_{\text{max}} - x_{\text{avg}}) / s$ ja $G = (x_{\text{min}} - x_{\text{avg}}) / s$, jossa x_{max} = suurin tulos, x_{min} = pienin tulos, x_{avg} = tulosten keskiarvo ja s on keskihajonta. Testisuureksi valitaan arvoista suurempi. Testisuureta verrataan kriittiseen arvoon ja tulos on harha-arvo, jos testisuure on suurempi kuin merkitsevyystasoa vastaava kriittinen arvo. [22]

5.6 Vertailuarvon määrittäminen ja tavoitehajonnat

Vertailuarvo eli tavoitearvo on tulos, johon osallistujien mittalaitteiden antamia tuloksia verrataan. Kenttämittauksessa vertailuarvoa ei saada standardeista tai referenssimateriaaleista. Vertailuarvo voidaan IUPACin mukaan määrittää myös osallistujien tulosten keskiarvon, mediaanin tai robustin keskiarvon avulla [20; 25]. SYKEN pätevyyskokeissa vertailuarvo määritetään keskiarvosta, jos tulosten lukumäärä $n < 12$ ja robustia keskiarvoa käytetään, kun $n > 12$ [22]. Kaikissa mittauksissa yhtä lukuun ottamatta oli alle 12 tulosta, joten vertailuarvon määrittämisessä käytettiin keskiarvoa. Vertailuarvo määri-

tettiin tietyltä ajanhetkeltä noin mittausajan puolivälistä. Mittareilla, joiden mittausväli oli yli 5 sekuntia, valittiin lähimmäksi osunut datapiste. [20]

Tuloksille asetettiin tavoitehajonnat (s_p). Ne perustuvat tulosaineistosta havaittuun hajontaan, mitattavien näytteiden pitoisuustasoon sekä järjestäjien omaan asiantuntija-arvioon vastaaville laboratorio- ja kenttämittauksille tyypillisestä mittaustulosten hajonnasta sekä näissä mittauksissa yleisesti vaadittavasta tarkkuudesta. Asetettuja tavoitehajontoja verrattiin myös Proftest SYKEN kenttämittarivertailuissa tavallisesti käyttämiin arvoihin. Esimerkiksi SYKEN kenttämittausvertailussa 5/2014 tavoitehajonnat olivat pH-arvolle 4 %, hapelle 8 %, johtokyvyille 5 % ja lämpötilalle 1,5 %. Lammin kenttämittauspäivillä vallinneen matalamman veden lämpötilan takia lämpötilan tavoitehajonta asetettiin 5 %:iin. Myös hapen tavoitehajonta jouduttiin asettamaan suuremmaksi kahdessa ensimmäisessä mittauksessa matalan pitoisuuden takia. Tavoitehajonnat ovat prosentuaalisia, mikä aiheuttaa tarpeen muokata tavoitehajontoja pitoisuustason mukaan. [15]

Vertailuarvolle laskettiin standardiepävarmuus kaavalla $u = s/\sqrt{n}$ IUPACin ohjeen mukaan [20]. Standardiepävarmuuden ja tavoitehajonnin avulla arvioitiin referenssiarvon mittausepävarmuuden luotettavuutta. Jos $u/s_p < 0,3$ voidaan vertailuarvoa pitää luotettavana. Jos $0,3 < u/s_p < 0,7$ liittyy vertailuarvoon suuri epävarmuus. Referenssiarvot olivat luotettavia lukuun ottamatta pH:ta kaikissa mittauksissa paitsi FISYK1000127 ja johtokykyä mittauksessa FISYK1000126. [22]

5.7 Tulokset

Ensimmäisessä mittauksessa FISYK1000125, taulukko 6, jouduttiin nostamaan hapen tavoitehajonta 8 %:sta 10 %:iin näyteveden matalan happipitoisuuden takia.

Taulukko 6. Vertailuarvot Syrjäanalusesta. HA= harha-arvo, V= virhe ja x= ei tulosta.

FISYK1000125		15:27:36		
Mittalaite	pH	Happi (mg/l)	Johtokyky @25 °C (µS/cm)	Lämpötila (°C)
1	6,35	1,6	40 HA	3,6 HA
2	x	x	x	x
3	5,471	1,656	53,65	3,959
4	x	1,665	42,89 HA	3,774 HA
5	6,87	1,5	55,1	4,11
6	x	1,38	59	4,11
7	x	1,75	63	4,12
8	x	1,8	56	4,1
9	6,07	2,17	60	3,9
10	6,37	1,69	82,8 V	4,195
11	6,31	1,83	58	4,182
12	6,86	1,9	55,7	4,1
13	x	x	x	4,11
n stat	7	11	8	10
Keskiarvo	6,33	1,72	57,56	4,09
Mediaani	6,35	1,69	57,00	4,11
Keskihajonta	0,48	0,21	3,05	0,09
Keskihajonta %	8 %	12 %	5 %	2 %
Tavoitehajonta s _p	4	10	5	5
Standardiepävarmuus u	0,18	0,063	1,08	0,03
u %	2,9 %	3,7 %	1,9 %	0,7 %
u/s _p	0,72	0,37	0,37	0,14

Toisessa mittauksessa FISYK1000126, taulukko 7, jouduttiin myös nostamaan hapen tavoitehajonta 10 %:iin näytevedessä olleen alhaisen happipitoisuuden takia. Johtokyvyn referenssiarvoon liittyy suurempi epävarmuus kuin muissa mittauksissa, koska $u/s_p > 0,3$.

Taulukko 7. Vertailuarvot Horkkajärvestä. HA= harha-arvo, V= virhe ja x= ei tulosta.

FISYK1000126		10:28:54			
Mittalaite	pH	Happi (mg/l)	Johtokyky @25 °C (µS/cm)	Lämpötila (°C)	
1	5,99	3,81	31	3	
2	5,69	x	34	3,58	
3	5,09	3,39	34,35	3,327	
4	x	3,621	22,17 HA	3,18	
5	6,73	3,94	34,8	3,4	
6	x	4,53	36	3,34	
7	x	3,79	37	3,55	
8	x	4,53	39	3,48	
9	5,74	4,26	40	3,23	
10	6,06	4,11	61,4 V	3,541	
11	5,97	3,98	36,7	3,683	
12	7,04	3,79	35,5	3,6	
13	x	x	x	3,46	
n stat	8	11	10	13	
Keskiarvo	6,04	3,98	35,84	3,41	
Mediaani	5,98	3,94	35,75	3,46	
Keskihajonta	0,61	0,36	2,57	0,19	
Keskihajonta %	10 %	9 %	7 %	6 %	
Tavoitehajonta s_p	4	10	5	5	
Standardiepävarmuus u	0,22	0,11	0,81	0,05	
u %	3,6 %	2,7 %	2,3 %	1,6 %	
u/s_p	0,89	0,27	0,45	0,31	

Mittauksessa FISYK1000127, taulukko 8, lämpötilan tavoitearvo jouduttiin nostamaan 15 %:iin näyteveden matalan lämpötilan takia. Prosentuaalisen hajonnan käyttö ja Celsius-asteikko toimivat huonosti yhteen lähellä 0 °C lämpötilaa. Kelvinin asteikko voisi olla parempi ratkaisu, joskin hajonnat olisivat tällöin erittäin pieniä. Mittarin 5 kaikki tulokset mittauksesta on hylätty väärän mittaussyvyyden takia. Väärä syvyys näyttää vaikuttaneen lähinnä lämpötilaan.

Taulukko 8. Vertailuarvot Alisesta Rautjärvestä 2m syvyydeltä. HA= harha-arvo, V= virhe ja x= ei tulosta.

FISYK1000127		12:30:15		
Mittalaite	pH	Happi (mg/l)	Johtokyky @25 °C (µS/cm)	Lämpötila (°C)
1	6,47	8,41 HA	25 HA	1,2
2	6,3	x	40	2,03
3	x	x	x	x
4	x	x	x	x
5	6,96 V	10,19 V	41 V	2,67 V
6	x	10,74	42	1,67
7	x	10,69	41	1,61
8	x	10,42	39	2
9	6,37	11,06	40	1,64
10	6,58	10,87	67,1 V	2,122
11	6,55	10,7	42,5	1,893
12	6,99	9,41 HA	41,5	1,8
13	x	x	x	1,74
n stat	6	6	7	10
Keskiarvo	6,54	10,75	40,86	1,77
Mediaani	6,51	10,72	41	1,77
Keskihajonta	0,24	0,21	1,25	0,27
Keskihajonta %	4 %	2 %	3 %	15 %
Tavoitehajonta s_p	4	8	5	15
Standardiepävarmuus u	0,10	0,09	0,47	0,08
u %	1,5 %	0,8 %	1,2 %	4,8 %
u/ s_p	0,38	0,10	0,23	0,32

Taulukossa 9. on viimeisen mittauksen FISYK1000128 tulokset. Tavoitehajontoja ei jouduttu muuttamaan. Mittareiden 8 ja 10 happitulokset on hylätty anturien koskettua pohjaan (kuva 9.). Pohjakosketuksen vaikutusta ei-optisten anturien tuloksiin aineistossa tutkittiin. Vaikutusta tuloksiin ei havaittu.

Taulukko 9. Vertailuarvot Alisesta Rautjärvestä 4m syvyydeltä. HA= harha-arvo, V= virhe ja x= ei tulosta.

FISYK1000128		12:55:29		
Mittalaite	pH	Happi (mg/l)	Johtokyky @25 °C (µS/cm)	Lämpötila (°C)
1	x	x	x	x
2	6,13	x	41	3,04
3	5,57	7,599	35,9 HA	2,782
4	x	7,803	26,77 HA	2,626
5	x	x	x	x
6	x	8,49	42	2,82
7	x	8,14	42	2,9
8	x	0,17 V	40	2,98
9	6,26	9,02	40	2,84
10	6,81	0,07 V	98,1 V	3,253
11	6,52	8,92	42,9	2,995
12	6,43	9,18	41,5	2,6
13	x	x	x	2,88
n stat	6	7	7	11
Keskiarvo	6,29	8,45	41,34	2,88
Mediaani	6,345	8,49	41,5	2,88
Keskihajonta	0,42	0,62	1,08	0,19
Keskihajonta %	7 %	7 %	3 %	6 %
Tavoitehajonta s_p	4	8	5	5
Standardiepävarmuus u	0,17	0,23	0,41	0,06
u %	2,7 %	2,8 %	1,0 %	1,9 %
u/ s_p	0,68	0,35	0,20	0,39

Taulukosta 10. näkyvät hyväksytyjen tulosten osuudet. Pätevyys- tai vertailukokeissa tyypillisesti käytettyä z-arvotarkastelua ei tehty tulosten vähäisen lukumäärän vuoksi. z-arvon sijasta hyväksynnän kriteerinä pidettiin tuloksen asettumista mittauksen tavoitehajonnan sisälle. Liitteessä 1. tulokset on esitetty graafisessa muodossa ja myös harha-arvoina hylätyt tulokset on piirretty kuvaajiin. Laitteet menestyivät testissä kohtalaisen hyvin lukuun ottamatta pH-mittausta.

Taulukko 10. Hyväksyttävien tulosten osuudet.

Hyväksytyt tulokset %					
Analyysi	FISYK1000125	FISYK1000126	FISYK1000127	FISYK1000128	Yhteensä
pH	43 %	43 %	83 %	67 %	58 %
Happi	73 %	73 %	100 %	71 %	77 %
Johtokyky	75 %	70 %	100 %	100 %	84 %
Lämpötila	100 %	77 %	70 %	64 %	77 %

5.8 Tavoitearvojen vertailu laboratoriotuloksiin

Sertifioitu ELY-keskuksen näytteenottaja otti mittauspaikoilta perinteiset vesinäytteet laboratorioanalyysijä varten. Näytteet kestävöitiin asianmukaisesti ja laboratorioanalyysit suoritettiin SYKEN akkreditoitussa laboratoriossa. Laboratorioanalyysien tulokset löytyvät taulukosta 11. Mittauksen FISYK100025 näytteet analysoitiin 2 vuorokauden kuluttua näytteenotosta, mikä ylittää suosituksen vuorokaudella ja tämän näytteen tulokset ovat täten ainoastaan suuntaa antavia [7]. Näytteet säilytettiin lähes ihanneoloissa kylmälaikussa matalassa lämpötilassa. Vertailuarvot taulukossa 11. ovat kenttämittarien tuloksista mittauksille asetettuja tavoitearvoja.

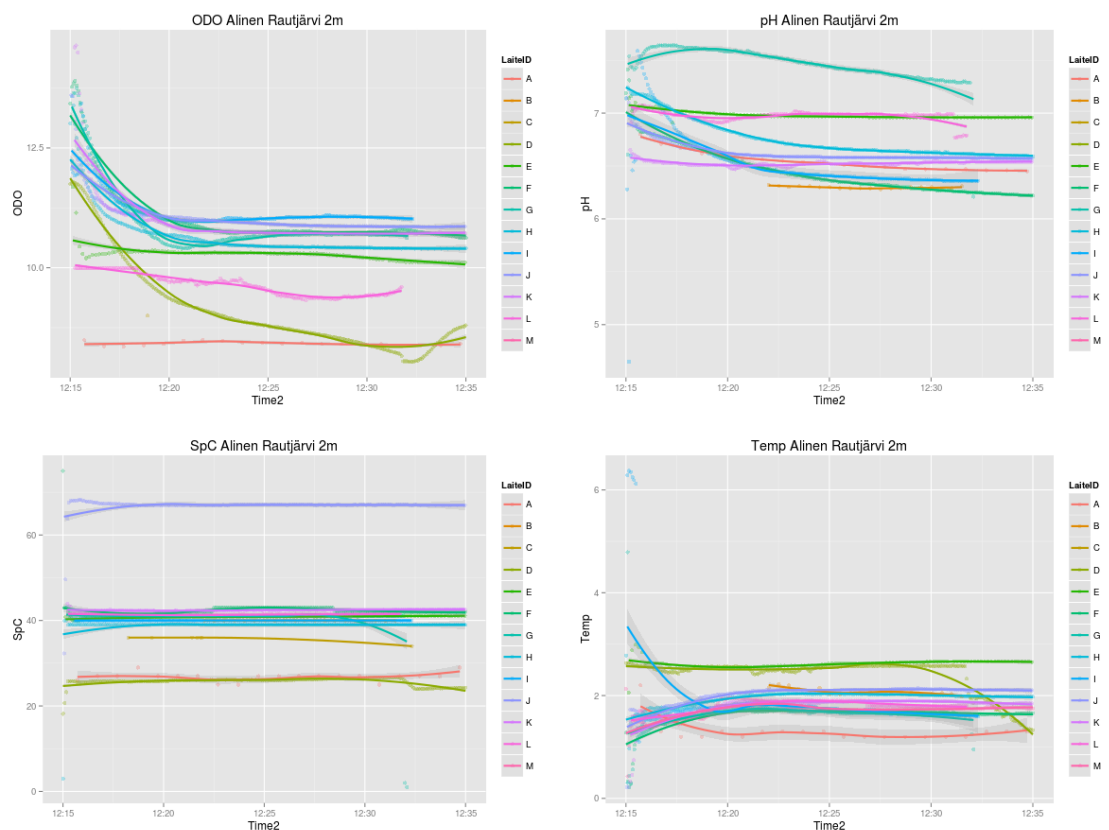
Taulukko 11. Laboratoriotulokset verrattuna määritettyihin tavoitearvoihin.

Mittaus FI-SYK1000125	pH	Happi (mg/l)	Johtokyky @25 °C (µS/cm)
Vertailuarvo	6,3	1,7	57,6
Laboratoriotulos	6,2	1,6	58
Ero %	2,0 %	7,1 %	-0,8 %
Mittaus FI-SYK1000126			
Vertailuarvo	6,0	4,0	35,8
Laboratoriotulos	5,8	3,2	37
Ero %	4,1 %	24,3 %	-3,1 %
Mittaus FI-SYK1000127			
Vertailuarvo	6,5	10,7	40,9
Laboratoriotulos	6,4	8,9	43
Ero %	2,2 %	17,2 %	-5,2 %
Mittaus FI-SYK1000128			
Vertailuarvo	6,3	8,5	41,3
Laboratoriotulos	6,3	8,5	41
Ero %	0,1 %	-0,5 %	0,8 %

Laboratoriotulosten mittausepävarmuus on pH:lle $\pm 0,2$ pH-yksikköä, hapelle 10 % ja johtokyvyille 5 % [7]. Määritettyjen vertailuarvojen lasketut standardiepävarmuudet (taulukot 6 - 9.) ovat pH-arvolle välillä 0,1 - 0,22, hapelle 0,1 - 0,2 mg/l ja johtokyvyille 0,5 - 1,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Kenttämittareiden tuloksista keskiarvon avulla määritetyt referenssiarvot ovat laboratoriotulosten kanssa pääasiassa hyvin yhteneviä ottaen huomioon mittausepävarmuudet.

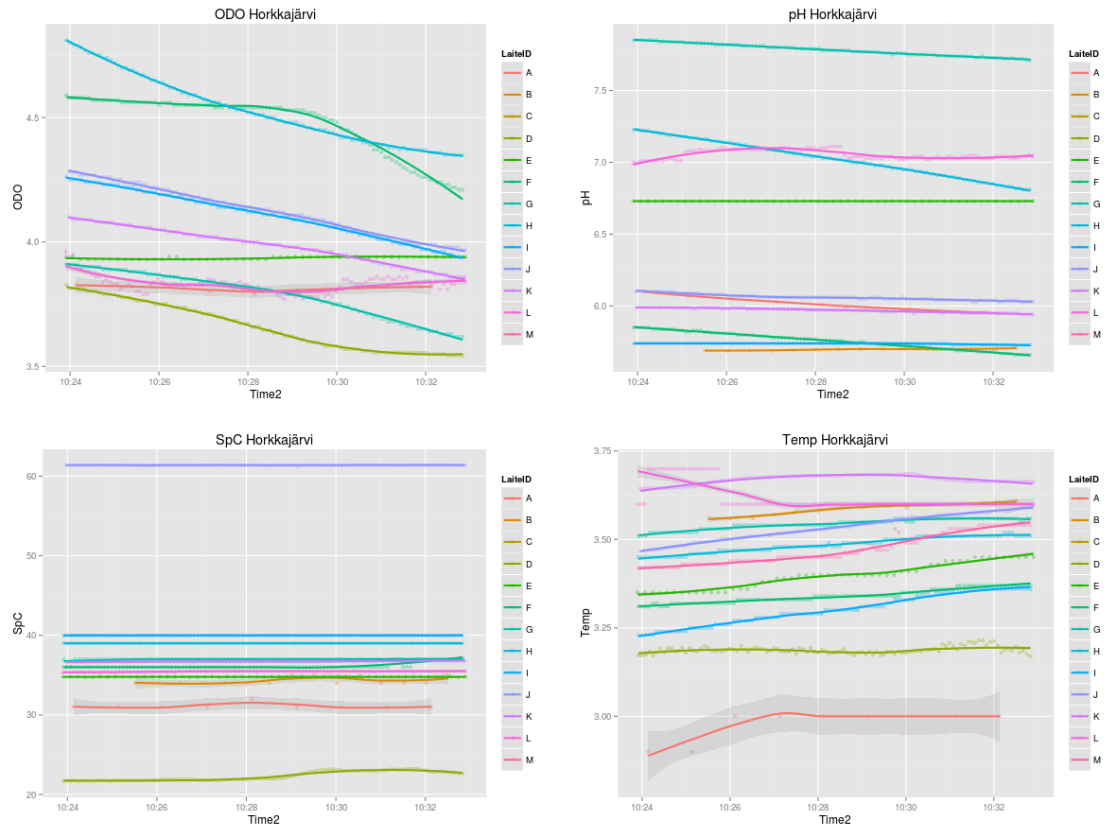
5.9 Stabiloitumisaika

Kenttämittauspäivillä mittaukset toteutettiin pistemittauksina. Mittaus koostui käytännössä valmisteluista, stabiloitumisajasta ja varsinaisesta mittausajasta. Stabiloitumisaika on monesti eniten aikaa vievä osuus mittauksetapahtumasta. Tästä syystä haluttiin selvittää eri mittareiden stabiloitumisaikoja eri parametreilla. Kuvaan 12. on piirretty kaikkien mittarien tulokset kolmannelta mittauksesta, jossa veden happipitoisuus oli korkea.



Kuva 12. Kaikki data mittauksesta FISYK1000127. ODO = veteen liuennut happi, SpC = johtokyky ja Temp = lämpötila.

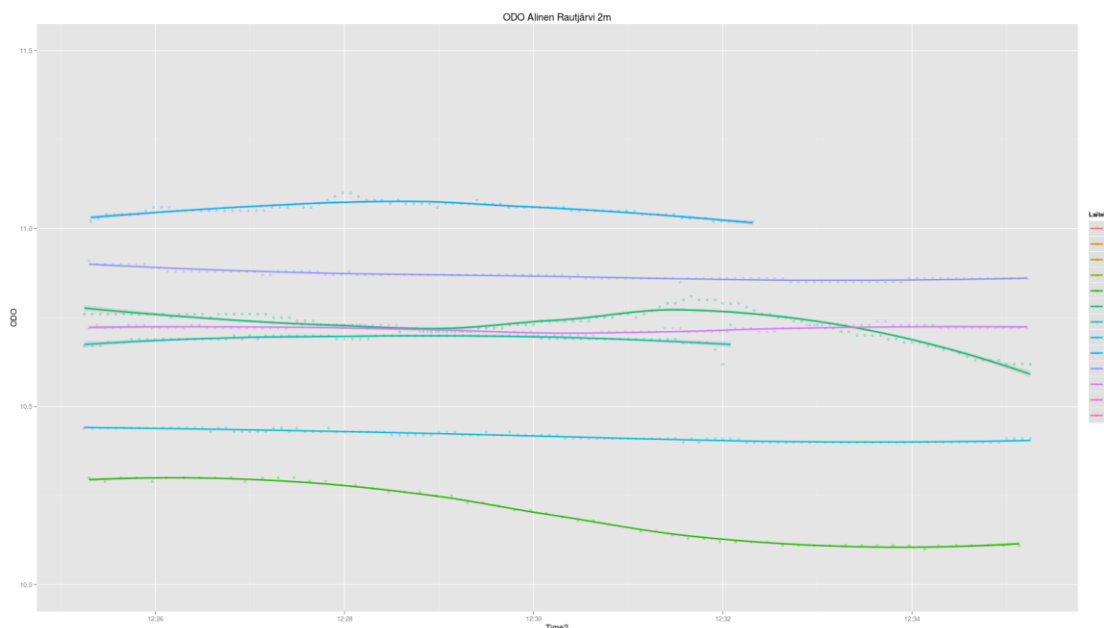
Kuvassa 12. näyttää, että johtokykyanturit ovat stabiloituneet käytännössä heti ja muilla antureilla on mennyt noin 5 minuuttia stabiloitumiseen. Asteikot ovat kuvassa melko karkeita ja aikaväli on 20 minuuttia.



Kuva 13. Viimeiset 10 minuuttia mittauksesta FISYK1000126. ODO = veteen liuennut happi, SpC = johtokyky ja Temp = lämpötila.

Kuvasta 13. näkyy, että happi vasemmalla ylhäällä ja lämpötila oikealla alhaalla eivät ole stabiileja. Kuvassa 13. näkyvässä mittausaikana hapen tulos muuttui vielä noin 0,25 mg/l pitoisuuden ollessa noin 4 mg/l. Myös lämpötilan vaelsi hieman, mutta muutos oli huomattavasti pienempi keskimäärin noin 0,1 °C.

Kuvasta 14. näkyy, kuinka happianturit ovat stabiloituneet paremmin suuremmalla pitoisuudella. Pitoisuus kuvassa 14. on luokkaa 10 mg/l kun taas kuvassa 13. pitoisuus on noin 4 mg/l.



Kuva 14. Happitulokset viimeiseltä 10 minuutilta mittauksesta FISYK1000127

5.10 Laboratoriotesteihin valitut laitteet

Kenttämittauspäivien tulosten ja käyttökokemusten jälkeen laboratoriotestaukseen valittiin laitteet 5. ja 11. Laitteet pärjäsivät kokeissa hyvin. Mittarilta 11. ei jouduttu hylkäämään yhtään tulosta ja mittarin 5. tulosten hylkäys johtui väärästä mittaussyvyydestä (mittaukset 3 metristä 2 metrin sijaan). Mittarin 5. hylätyt tulokset olivat hyvin linjassa mittauksen muiden tulosten kanssa lämpötilaa lukuun ottamatta. Lämpötilan tulos 2,67 °C oli uskottava 3 m syvyydelle, koska tulosten keskiarvot olivat 2 m syvyydessä 1,77 °C ja 4 m syvyydessä 2,88 °C.

6 Laboratoriokokeet

6.1 Suunnitelma

Suunnitelman mukaan laboratoriotestit jaetaan kahteen osaan. Ensimmäisessä osassa mitataan samaa luonnonvettä (Vantaanjoen vesi) eri päivinä. Mittauspäivän aluksi mittausastiaan kaadetaan noin 4 litraa Vantaanjoen vettä. Mittaukset suoritetaan kylmähuoneessa mittauspareittain. Kylmähuonetta käytetään simuloimaan olosuhteita Lamminkenttämittauspäivillä. Yksi mittauspari koostuu kahdesta 10 minuutin mittauksesta,

joiden välissä mittarit huuhdellaan hanavedellä ja ionivaihdetulla vedellä ja kuivataan. Mittausparien välissä vesinäytettä sekoitetaan kiintoaineen laskeutumisen estämiseksi. Mittarit tallentavat tuloksia 10 sekunnin välein ja tulokset otetaan ylös 10 minuutin kohdalla. 10 minuuttia riittää stabiloitumisajaksi aihetta käsittelevän kappaleen perusteella (kuva 12). Mittauspareja pyritään saamaan 25 kappaletta. Näyteastian vettä ei vaihdeta päivän aikana vaan yhden päivän mittaukset suoritetaan samasta vedestä. Ajan myötä vedessä tapahtuu muutoksia, mutta veden voidaan olettaa pysyvän samana yhden mittausparin ajan, joka kestää noin 25 minuuttia. Tulosten tulkinnassa tutkitaan pääasiassa mittausparin sisällä tapahtuvaa vaihtelua ja sen perusteella arvioidaan mittauksen toistettavuutta (satunnaisvirhettä). Alussa jokaisesta vesiastiasta tehdään laajemmat laboratorioanalyysit ja jokaisen mittauspäivän aluksi otetaan näyte käytettävästä vedestä. Näytteestä analysoidaan laboratoriossa pH, happi, johtokyky ja sameus.

Suunnitelman mukaan toisessa osassa mitataan standardiliuoksia, joilla on tunnettu pitoisuus. pH mitataan puskuroidusta standardista, jonka pH lämpötilassa 25 °C on 6,865. Johtokyky ja sameus mitataan laimennetuista standardeista, joiden pitoisuudet ovat laimennosten jälkeen 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (25 °C) ja 20 FNU. Hapen mittauksessa käytetään ns. in-house vertailumateriaalia. Se valmistetaan SYKEN laboratorioon rakennetulla kalibrointialustalla ionittomasta vedestä, jossa on 100 % happikyllästys. Kalibrointialustalla hauteessa olevaan vesiastiaan kuplitetaan kostutettua ilmaa samalla sekoittaen, jolloin saadaan riittävän ajan kuluttua hapen suhteen kylläinen vesiliuos. Tämän vesinäytteen teoreettinen happipitoisuus voidaan laskea, kun tunnetaan tarkasti veden lämpötila ja ilmanpaine. [28]

Kuvassa 15. on hapen kalibrointialusta ilman testattavaa mittaria. Mittauksia varten hauteen lämpötilaksi säädetään 12 °C, jotta tilanne vastaisi paremmin luonnonvesikoita. Kuvassa 15. hauteen vasemmalla puolella näkyy tarkkuuslämpömittari, josta saatiin lämpötila teoreettisen happikonsentraation laskemiseen.



Kuva 15. Veteen liuenneen hapen kalibrointialusta.

Suunnitelman mukaan mittareiden annetaan stabiloitua noin 10 minuuttia, paitsi johtokyvyllä noin 5 minuuttia, jonka jälkeen tulokset kirjataan ylös. Mittaustuloksia pyritään saamaan molemmilla mittareilla 15 per mitattava standardi. Samaa standardia pyritään käyttämään koko päivän ajan, jos tuloksissa ei ilmene huomattavaa johdonmukaista poikkeamaa. Standardien säilyttämiseksi mittarit huuhdellaan ionittomalla vedellä ja kuivataan huolellisesti mittausten välissä. Standardit vaihdetaan joka mittauspäivän aluksi uusiin. Laimennetuista johtokyky- ja sameusstandardeista tehdään myös laboratorioanalyysit pitoisuuksien tarkistamiseksi.

Toistomittauksia ja standardimittauksia käytetään mittausepävarmuuden arvioinnissa. Mittausepävarmuuden arviointi toteutetaan avoimen lähdekoodin MUKit-ohjelmalla [29]. Ohjelma laskee rutiininäytteiden toistojen ja kontrolli/standardiliuosten mittausten perusteella arviot laboratorion sisäiselle uusittavuudelle sekä poikkeamalle, joiden avulla saadaan arvio standardiepävarmuudesta ja laajennetusta mittausepävarmuudesta. Näitä epävarmuuksia voidaan verrata laboratoriomenetelmien epävarmuuksiin ja vaatimuksiin. [29]

6.2 Laboratoriokokeiden tulokset

Toistomittaukset Vantaanjoen vedestä

Luonnonvedestä saatiin mitattua suunnitellut 25 mittausparia, joiden tulokset on esitetty graafisesti liitteessä 2. Jokaiselta mittauspäivältä tehtiin myös laboratorioanalyysit, joiden tulokset ovat alla taulukossa 12.

Taulukko 12. Vantaanjoen vedestä mitattujen laboratorioanalyysien tulokset.

Laboratoriotulokset					
pvm	Astia	pH	Happi (mg/l)	Johtokyky (µS/cm)	Sameus FNU
25.3.2015	129	7,2	11,7	159	29
25.3.2015	130	7,2	12,2	155	28
25.3.2015	131	7,2	12	155	28
26.3.2015	130	7,3	11,8	155	28
27.3.2015	131	7,2	11,2	156	28
30.3.2015	130	7,2	10,7	156	29

Taulukossa 12. näkyvät laboratorioanalyysien tulokset yhdessä kenttämittarien tulosten kanssa (taulukko 13.) kertovat siitä, että eri astioihin jaettu vesinäyte on ollut riittävän homogeeninen. Sameustuloksissa on merkittävä noin 35 % ero laboratorion ja kenttämittarin välillä. Tuloksista näkyy myös, kuinka happipitoisuus on molemmilla analyysimenetelmillä laskenut 5 päivässä noin 1 mg/l. Kenttämittareiden päiväkohtaiset keskiarvot on esitetty alla taulukossa 13.

Taulukko 13. Kenttämittareilla mitatut tulokset Vantaanjoen vedestä.

Kenttämittarien tulosten keskiarvot					
pvm	Astia	pH	Happi (mg/l)	Johtokyky (µS/cm)	Sameus FNU
25.3.2015	129	7,5	11,7	156	20
26.3.2015	130	7,5	11,5	153	21
27.3.2015	131	7,5	11,2	151	21
30.3.2015	130	7,6	10,7	152	22

Taulukon 13. tulokset ovat molempien mittarien mittaustulosten keskiarvoja kyseiseltä päivältä.

Kontrolli/standardiliuosten mittaukset

Standardiliuosten mittauksia saatiin tehtyä suunniteltu määrä, lukuun ottamatta johtokykyä. Johtokykymittauksista 5 jouduttiin hylkäämään kontaminaation takia. Mittausastiaan oli jäänyt epäpuhtauksia huuhtelusta huolimatta. Astia huuhdeltiin ensin ionittomalla vedellä ja sen jälkeen standardiliuksella. Alla taulukossa 14. näkyvät eri menetelmillä saavutetut tulokset. Hapen teoreettinen arvo on keskiarvo laskennallisista pitoisuuksista. Mittareiden tulokset ja laboratoriotulokset paitsi pH:n laboratoriotulos ovat keskiarvoja. pH:n laboratoriotulos on standardin valmistajan ilmoittama testitulos.

Taulukko 14. Eri menetelmillä saadut tulokset standardeista.

Menetelmä	pH	Johtokyky μS/cm	Happi mg/l	Sameus FNU
Teoreettinen arvo	6,865	147	10,7	20
Laboratoriotulos	6,865	151,1	-	21,75
Mittari 5	7,08	148	10,9	-
Mittari 11	7,28	152	11,0	19,97

Standardimittauksissa ei ole havaittavissa yhtä merkittävää eroa sameustuloksessa mittarin 11 ja laboratorion välillä. Ero on noin 8 % (2 FNU) kun jokivedessä ero samalla pitoisuusalueella oli yli 35 % (7 FNU).

6.3 Epävarmuuden arviointi

Tulosten tarkastelua ja MUKit-ohjelman epävarmuuslaskelmia varten tarvittiin arviot standardien epävarmuuksista. pH-standardi oli tässä suhteessa helpoin ja sen epävarmuus $\pm 0,02$ ($k=2$) saatiin suoraan valmistajalta. Johtokyky- ja sameusstandardien epävarmuudet jouduttiin arvioimaan GUM Work Bech Pro -simulointiohjelman avulla, koska standardeja piti laimentaa. Simuloinnissa otettiin huomioon standardin epävarmuuden lisäksi mittapullon- ja pipetin epävarmuus, pullon täytöstä johtuva epävarmuus ja pipetoinnin epävarmuus. Arviot epävarmuudesta laski Envical SYKE:n erikoistutkija Teemu Näykki. Standardien epävarmuudet on esitetty liitteessä 3. Standardien valmistuksessa hyödynnettiin SFS-Käsikirjaa 147-3 [28]. pH-standardina käytettiin Sigma-Aldrichin pH 6,865 (25 °C) puskuriliuosta. Johtokykystandardi valmistettiin HACH-

LANGE:n 12,85 mS/cm (25 °C) kaliumkloridiliuoksesta. Sameusstandardi valmistettiin HACH:in 4000 NTU standardista laimentamalla. [28]

Veteen liuennan hapen tarkastelussa, ei ollut mahdollista käyttää MUKit-tarkastelussa vain yhtä asetettua standardin arvoa, koska teoreettinen pitoisuus oli joka mittauksessa eri. Tästä syystä päädyttiin käyttämään tarkastelussa standardipitoisuutena nollaa ja vertaamaan sitä mitatun ja lasketun pitoisuuden erotukseen. Standardipitoisuuden epävarmuutena käytettiin Tarton yliopistossa käytössä olevan vastaavan kalibrointialustan epävarmuutta [30], koska SYKE:ssä käytössä ollutta kalibrointialustaa ei ole vielä täysin validoitu.

Yleensä suositellaan, että epävarmuustarkastelu tehdään useammalla kuin yhdellä pitoisuusalueella huomioiden etenkin pienet pitoisuudet. Koska epävarmuudet kasvavat pienillä pitoisuuksilla, tulisi mittausepävarmuus ilmoittaa määritysrajan tuntumassa absoluuttisena pitoisuutena ja suuremmissa pitoisuuksissa suhteellisena lukuarvona eli prosentteina. Epävarmuusarvioiden pitoisuusalueet valittiin tutkimalla vastaavien laboratoriotulosten tyypillisiä hajontoja pitoisuuden funktiona. Laboratoriotulosten hajontakuvaajat löytyvät liitteestä 4. Johtokyky mittaukselle laskettu epävarmuusarvio katsottiin päteväksi yli 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pitoisuuksilla. Sameuden epävarmuusarvio on voimassa yli 15 FNU tuloksilla. Hapen epävarmuusarvio on voimassa välillä 1 - 15 mg/l. pH:n epävarmuusarviota voidaan pitää päteväenä koko mittausalueella, koska tulosten hajonnat olivat selvästi suurimmat lähellä pH-arvoa 7. [31]

Taulukossa 15. näkyvät mittareille arvioidut laajennetut mittausepävarmuudet, joiden laskelmat on esitetty tarkemmin liitteessä 5. Epävarmuudet ovat pH:ta lukuun ottamatta huomattavan pieniä. Laboratoriotuloksien epävarmuudet ovat pH:lle 0,2, johtokyvyille 5 %, hapelle 10 % ja sameudelle 20 %. Vain pH-mittauksen ja mittarin 11 johtokyvyn epävarmuudet ovat suurempia kuin laboratoriotuloksille ilmoitetut. Mittarien satunnaisvirhe (laboratorion sisäinen uusittavuus), joka saadaan tulosten rutiininäytteiden ja standardiliuosten mittaustulosten hajonnoista, on mittareilla samaa luokkaa. Mittarin 5 systemaattinen virhe on selvästi pienempi kuin mittarin 11. Systemaattinen virhe (bias) saadaan taas mittarin tulosten poikkeamasta verrattuna standardin tunnettuun pitoisuuteen. Eroa systemaattisessa virheessä selittää todennäköisesti mittarin edellisestä kalibroinnista kulunut aika. [7; 29; 31]

Taulukko 15. Laboratoriokokeiden perusteella arvioidut epävarmuudet.

Epävarmuudet				
	pH	Johtokyky %	Happi mg/l	Sameus %
Mittari 5				
Satunnaisvirhe	0,03	1,54 %	0,06	-
Systemaattinen virhe	0,22	1,11 %	0,23	-
Laajennettu mittausepävarmuus (k=2)	0,5	3,9 %	0,5 (5 %)	-
Mittari 11				
Satunnaisvirhe	0,04	1,13 %	0,21	2,87 %
Systemaattinen virhe	0,42	3,47 %	0,33	1,30 %
Laajennettu mittausepävarmuus (k=2)	0,9	7,4 %	0,8 (7 %)	6,4 %

Tulosten tulkinnassa ja epävarmuusarvioissa tulee ottaa huomioon seuraavat asiat. Tässä testauksessa tuloksia on määrällisesti vähän ja ne on mitattu lyhyen ajan sisällä, mikä tarkoittaa, että pitkän ajan epävarmuustekijät eivät tule niin hyvin esiin. Testauksessa suoritettujen luonnonvesimittaukset ovat kaikki yhden ja saman mittaajan suorittamia ja standardimittauksissa oli kaksi eri mittaajaa. Luonnonvesikokeet tehtiin vain yhdestä vedestä, joka tarkoittaa vain yhtä pitoisuustasoa ilman matriisivaihtelua. Myös tunnetut standardit mitattiin vain yhdellä pitoisuudella, joka valittiin läheltä luonnonvesikokeiden pitoisuutta. Edellä mainituista tekijöistä johtuen epävarmuusarviot ovat suuntaa antavia ja vaatisivat tarkentuaakseen enemmän kokeita. [31]

7 Yhteenveto

7.1 Mittareiden käytettävyys

Yleisessä käytettävyydessä ei ilmennyt merkittäviä eroja laitteiden välillä. Kaikkia laitteita pystyi käyttämään kohtuullisen lyhyen perehtymisen jälkeen. Merkittävin ero käytettävyydessä oli uudempien laitteiden (Exo2 ja SmarTroll) mahdollisuus langattomaan tiedonsiirtoon Bluetoothin avulla. Langaton tiedonsiirto osoittautui toimivaksi ja teki käyttökokemuksesta huomattavasti miellyttävämmän. Kuitenkin tällä saralla on vielä huomattavasti potentiaalia kehittää laitteita ja palvelupaketteja. Langaton tiedonsiirto ja mobiililaitesovellukset tulevat lisääntymään. Amtelen SmarTrollissa oli mahdollista lähettää tuloksia sähköpostilla kunhan ensin yhdisti mittalaitteen ohjaamiseen käytetyn

Ipodin langattomaan verkkoon. Seuraava askel olisi mahdollisuus tulosten purkuun suoraan laitteesta tietokantaan, johon tulokset monessa tapauksessa kuitenkin päätyvät.

Mittalaitteissa oli kuitenkin yksi tärkeä tekijä, joka tulee ottaa huomioon mittalaitteiden hankinnassa. Kenttämittauspäivillä oli selkeästi kahteen erilaiseen käyttötarkoitukseen tehtyjä mittareita. Osa mittareista oli suunniteltu sijoitettavaksi pidemmäksi aikaa mittauspaikalle, kun taas osa oli tehty enemmän pistemäisiä mittauksia ajatellen. Joillain mittareilla molemmat käyttötavat onnistuivat kohtalaisen hyvin. Vaikka kaikki mittarit taipuivat kenttämittauspäiville suunniteltuun mittausmalliin, soveltui se osalle selvästi paremmin. Tätä ei voi nähdä varsinaisesti huonona käytettävyytenä vaan enemmänkin käyttötarkoituserona. Käytettävyyden näkökulmasta on siis erittäin tärkeää miettiä laitteen käyttötarkoitusta hankintapäätöksiä tehtäessä.

Suurimpaan osaan laitteista oli mahdollista hankkia erilaisia lisäantureita, mutta kenttämittauspäivien laitteista niitä ei juuri löytynyt. Ei liene yllättävää, että yhden ihmisen on helpompi käyttää yhtä mittalaitetta, jossa on useita antureita, kuin montaa eri mittalaitetta. Jos mahdollista, tulisi valita yksi laite riittävällä anturivalikoimalla, useiden laitteiden sijaan.

7.2 Tulosten tarkastelu

pH

Riittävä stabiloitumisaika pH:lle kenttämittauspäivien datan perusteella näyttäisi olevan noin 10 minuuttia (kuva 12.). Laboratorio-olosuhteissa stabiloituminen tapahtui huomattavasti nopeammin, jopa selvästi alle viidessä minuutissa.

pH osoittautui mittauksissa haastavimmaksi parametriksi ja tulokset olivat kenttäkokeissa kohtalaisen huonoja. Kenttämittauspäivien tuloksista vain 58 % oli asetettujen tavoitehajontojen sisällä, joka on vähän verrattuna esimerkiksi Proftest SYKEN kenttämittarivertailuun 5/2014, jossa oli sama tavoitehajonta ja 91 % tuloksista hyväksytyjä. [15]. SYKEN kenttämittarivertailujen yhteydessä järjestettyjen haastattelujen mukaan osallistuneet laitteet ovat olleet kalibroituja ja huollettuja. On mahdollista, että SYKEN

vertailukokeissa osallistujat ovatkin kiinnittäneet etukäteen suurempaa huomiota mittalaitteiden kuntoon ja kalibrointiin kuin HALI-projektin yhteydessä järjestetyssä epävirallisemmassa Lammin kenttämittauspäivien tapahtumassa. Kenttämittauspäivillä osa mittareista oli kalibroitu viimeksi useita kuukausia ennen mittauksia. Riski on todellinen ja tunnistettava myös jokapäiväisessä rutiinityöskentelyssä. Nämä vertailut osoittavat, että kenttämittareilla voidaan mitata pH-arvoakin luotettavasti, mutta kalibroinnin tärkeyttä ei voi liikaa korostaa. Kenttämittauspäivien pH-tulosten keskihajonnat olivat välillä 0,24–0,61. Mittauksen FISYK1000127 keskihajonta 0,24 on jo hyväksyttävällä tasolla, mutta muiden mittauksien keskihajonnat olivat huomattavan korkeita, jos mietitään laboratoriotulosten laajennettua epävarmuutta $\pm 0,2$. pH:n referenssiarvot eli mittareiden tulosten keskiarvot olivat hyvin linjassa laboratoriotulosten kanssa. Suurin poikkeama oli 0,2.

Laboratoriokokeissa pH:n toistettavuus oli hyvä ja mittarien satunnaisvirheet olivat 0,03 pH-yksikköä mittarilla 5 ja 0,04 pH-yksikköä mittarilla 11. Laajennetut mittaus epävarmuudet olivat kuitenkin huomattavasti laboratoriota suurempia eli 0,5 ja 0,9 pH-yksikköä (taulukko 15.). Laajennettu mittausepävarmuus muodostui isoksi lähinnä systemaattisen virheen takia.

pH:n määrittäminen on laboratoriossakin epätarkinta lähellä arvoa 7 (liite 4. kuva 1.). Mittauksissa liikuttiin juuri tällä vaikeimmin määritettävällä alueella, jossa hydroksidi- ja vetyionien konsentraatiot ovat lähimpänä toisiaan. Laboratoriossa pH määritetään myös anturilla, jolle suoritetaan kolmipistekalibrointi kontrolloidussa lämpötilassa joka päivä ennen määrittäystä. Laboratoriokokeissa mittari 5 oli kalibroitu edellisellä viikolla ja mittari 11 noin 5 kuukautta ennen kokeita. Mittarin 11 suurempi systemaattinen virhe ja sitä kautta suurempi laajennettu epävarmuus selittyy todennäköisesti osittain pidemmällä kalibroinnista kuluneella ajalla.

Happi

Happianturit stabiloituivat kenttämittauspäivillä noin 5 - 10 minuutin kuluessa (kuva 12.). Suuremmilla noin 10 mg/l pitoisuuksilla stabiloituminen tapahtui noin 5 minuutissa, mutta pienillä alle 5 mg/l pitoisuuksilla oli havaittavissa, että mittarit eivät stabiloi-

tuneet kunnolla edes 20 minuutin aikana (kuva 13.). Laboratoriokokeissa stabiloituminen tapahtui muutamassa minuutissa.

Hapen osalta kenttämittauspäivien tulokset olivat kohtuullisen hyviä. Tulosten keskihajonta oli vain yhdessä mittauksessa yli 10 % ja siinäkin absoluuttisena vain 0,21. Hyväksytyjä tuloksia oli 77 %. Tulokset olivat myös suhteellisen hyvin linjassa laboratoriotulosten kanssa. Vain mittauksessa FISYK1000127 ero oli suurehko 1,8 mg/l.

Laboratoriokokeissa hapella saatiin huomattavan pienet mittausepävarmuudet. Mittarin 5. laajennettu mittausepävarmuus oli 5 % ja mittarin 11. 7 %. Tulokset olivat erittäin hyvin linjassa laboratoriotulosten kanssa (taulukot 12. - 14.), joiden laajennettu epävarmuus on 10 %.

Happituloksissa galvaanisten anturien (laitteet 3. ja 4.) tulokset olivat kaikissa mittauksissa alle keskiarvon. Laitteen 3. tulokset mittauksista FISYK1000126 ja FISYK100128 olivat tavoitehajontojen ulkopuolella. Polarografisella anturilla tulokset eivät poikenneet säännönmukaisesti keskiarvosta.

Sähkönjohtavuus

Sähkönjohtavuusanturit stabiloituivat kaikissa mittauksissa erittäin nopeasti. Johtokykykäyrät olivat käytännössä suoraa viivaa (kuva 12.).

Kenttämittauspäivillä johtokykymittaukset onnistuivat hyvin. Tulosten keskihajonnat olivat alle 5 % paitsi mittauksessa FISYK1000126, jossa keskihajonta oli 7 %. Tuloksista tavoitehajontojen sisällä oli 84 %. Yhdessä anturissa oli ongelmia ja anturin tulokset poikkesivat keskiarvosta noin 80 %. Mittarien tulokset ovat yhteneviä laboratoriotulosten kanssa ja referenssiarvojen ero laboratoriotuloksiin oli välillä 0,8 - 5,2 %.

Laboratoriokokeista määritetyt laajennetut mittausepävarmuudet olivat 3,9 % mittarille 5 ja 7,4 % mittarille 11. Eroa syntyi taas lähinnä systemaattisessa virheessä, joka oli mittarilla 11. noin 3 kertaa suurempi. Selittäväenä tekijänä toimii mahdollisesti edellisestä kalibroinnista kulunut aika, jossa on huomattava ero. Laboratorioanalyysit olivat samaa luokkaa mittareilla mitattujen arvojen kanssa (taulukot 12. - 14.).

Lämpötila

Lämpötila-antureilla stabiloituminen kesti kenttämittauksissa noin 5 minuuttia (kuva 12.).

Kenttämittauspäivien mittarit menestyivät lämpötilan osalta hyvin. Aineistojen keskihajonnat olivat 2 - 15 %, joista suurin oli kuitenkin absoluuttisena vain 0,27 °C. Hyväksytyjen tulosten osuus oli 77 %.

Laboratoriossa tehdyissä luonnonvesikokeissa mittarien 5. ja 11. tulosten välinen ero oli keskimäärin 0,17 °C. Mittausparien välisten erotusten keskihajonnat olivat 0,53 % mittarille 5. ja 0,89 % mittarille 11.

Sameus

Lammin kenttämittauspäivillä järvien sameudet osoittautuivat huomattavan pieniksi ja sameutta ei tutkittu tuloksista sen enempää. Sameus mitataan optisella anturilla ja laboratorio-olosuhteissa stabiloituminen tapahtui lähes välittömästi. Anturin antama sameusarvo eli kuitenkin kokoajan hieman.

Vantaanjoen vedestä tehdyissä laboratoriomittauksissa mittausparien tulosten välinen keskihajonta oli noin 2,7 %. Laitteen 11. päiväkohtaiset tulosten keskiarvot olivat välillä 20–22 FNU kun taas laboratoriomittauksien keskiarvot olivat välillä 28 - 29 FNU. Ero on huomattavan suuri, eikä eron syytä ole saatu toistaiseksi selville. Yksi mahdollinen syy on Vantaanjoen näytematriisin aiheuttama häiriö sameuden laboratorio- tai kenttämittaukseen. Häiriötä voitaisiin tarkastella tulevaisuudessa esimerkiksi lisäysmenetelmän tai laimennussarjan avulla.

Standardiliuosten mittauksissa laskennallisen 20 FNU standardin arvoksi mitattiin keskimäärin 19,97 FNU mittarilla 11 ja laboratorionäytteen keskiarvo oli 21,75 FNU. Ero mittarin ja laboratorion välillä on merkittävästi pienempi kuin Vantaanjoen vedellä. Laajennetuksi epävarmuudeksi saatiin 6,4 %, joka on huomattavan pieni verrattuna laboratoriotulosten 20 %:in epävarmuuteen.

Lähteet

1. Juhani Kettunen. <http://www.syke.fi/hankkeet/monitor2020>. Verkkodokumentti. Luettu 21.1.2015. Suomen Ympäristökeskus.
2. Jari Silander. <http://www.syke.fi/hankkeet/hali>. Verkkodokumentti. Luettu 21.1.2015. Suomen Ympäristökeskus.
3. CEN/TC 230/WG 4 - Performance Requirements for Water Monitoring Equipment. 26.04.2014. European Committee for Standardization.
4. Aroviita, Jukka. 6.11.2014. Ohje pintavesien ekologisen ja kemiallisen tilan luokitteluun vuosille 2012–2013 – päivitetty arviointiperusteet ja niiden soveltaminen. Suomen Ympäristökeskus.
5. Mitikka, Sari. 17.9.2013. Pintavesien yleinen käyttökelpoisuusluokitus. Suomen Ympäristökeskus.
6. April 2014. EXO User Manual ADVANCED WATER QUALITY MONITORING PLATFORM. Yellow Springs, Ohio.
7. Teemu Näykki, Helena Kyröläinen, Allan Witick, Irma Mäkinen, Riitta Pehkonen, Tero Väisänen, Pirjo Sainio ja Marja Luotola. 2013. Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: vesistä tehtävien analyttien määritysrajat, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat. Suomen Ympäristökeskus
8. Peter Gründler. 2007. Chemical Sensors – An introduction For Scientists and Engineers. Springer.
9. Eggins, Brian R. 2008. Chemical Sensors and Biosensors. Wiley.
10. Toivonen, Jukka. 2012. Sähkökemia. Opetusmoniste. Metropolia Ammattikorkeakoulu.
11. American Water Works Association. 2010. Water Quality (4th Edition). McGraw-Hill Professional.
12. SFS-EN ISO 7027. 30.6.2000. Veden laatu. Sameuden määrittäminen. Suomen Standardisoimisliitto.

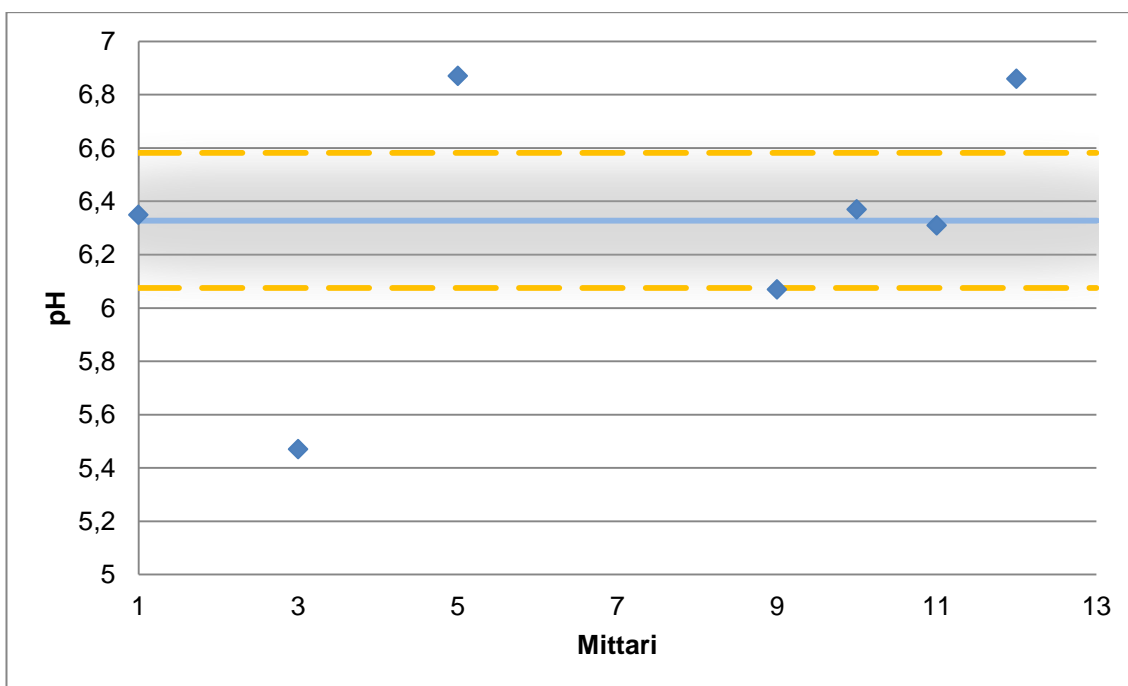
13. ASTM D7315-12. 2012. Standard Test Method for Determination of Turbidity Above 1 Turbidity Unit (TU) in Static Mode. ASTM International. West Conshohocken. PA. www.astm.org.
14. ISO 5814:2012. 2012. Water quality — Determination of dissolved oxygen — Electrochemical probe method. International Organization for Standardization.
15. Katarina Björklöf, Mirja Leivuori, Teemu Näykki ja Ritva Väisänen. Kenttämittausvertailu 5/2014. Suomen Ympäristökeskuksen raportteja 32|2014.
16. Mirja Leivuori, Teemu Näykki, Ivo Leito, Irja Helm, Lauri Jalukse, Lari Kaukonen, Panu Hänninen and Markku Ilmakunnas. 2014. Field measurement inter-comparison Field measurements of dissolved oxygen concentration. REPORTS OF FINNISH ENVIRONMENT INSTITUTE 24/2014.
17. N. Asakura and I. Okura. 2009. Molecular Catalysts for Energy Conversion. Springer.
18. Maes, Karen J., Willems, Jaime M. 2011. Chemical Engineering Methods and Technology: Photochemistry: UV/VIS Spectroscopy, Photochemical Reactions and Photosynthesis. Nova Science Publishers, Inc.
19. Joseph R. Lakowicz. 2010. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer.
20. Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R., 2006. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry laboratories (IUPAC Technical report). Pure Appl. Chem. 78: 145-196. <http://www.iupac.org>
21. M H Ramsey and S L R Ellison (eds.). 2007. Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches Eurachem (2007).
22. Leivuori Mirja. 10.9.2014. Pätevyyskoetulosten käsittely ja raportointi versio 1.3. Proftest SYKE:n sisäinen toimintaohje.
23. Björklöf, Katarina; Leivuori, Mirja; Näykki, Teemu; Karppinen, Anssi; Väisänen, Tero; Väisänen, Ritva. 11/2014. Kenttämittausvertailu 11/2014 - Luonnonvesien happi, lämpötila, pH, sähkönjohtavuus ja sameus. Suomen Ympäristökeskus.
24. <http://www.yei.com/media/pdfs/E55-600XL-600XLM.pdf>. Verkkodokumentti. Luettu 3.3.2015. YSI. Yellow Springs, Ohio.
25. ISO 13528:2005 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. International Organization for Standardization.

26. Gregory W. Corder and Dale I. Foreman. Nonparametric Statistics for Non-Statisticians. 2009. Wiley. Sivut 26-35.
27. Boddy, Richard, Smith, Gordon Laird. June 2010. Effective Experimentation: For Scientists and Technologists. Wiley.
28. SFS-KÄSIKIRJA 147-3. 2011. Veden laatu. Suomen Standardisoimisliitto. Sivut 207-219 ja 259-279.
29. http://www.syke.fi/en-us/Services/Calibration_services_and_contract_laboratory/MUkit__Measurement_Uncertainty_Kit. Verkkodokumentti. Luettu 10.4.2015.
30. Näykki, T.; Jalukse, L.; Helm, I.; Leito, I. 2013 Dissolved Oxygen Concentration Interlaboratory Comparison: What Can We Learn?, Water 2013, 5, s. 420-442.
31. Bertil Magnusson, Teemu Näykki, Håvard Hovind, Mikael Krysell. 2012-11. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. www.nordtest.info.

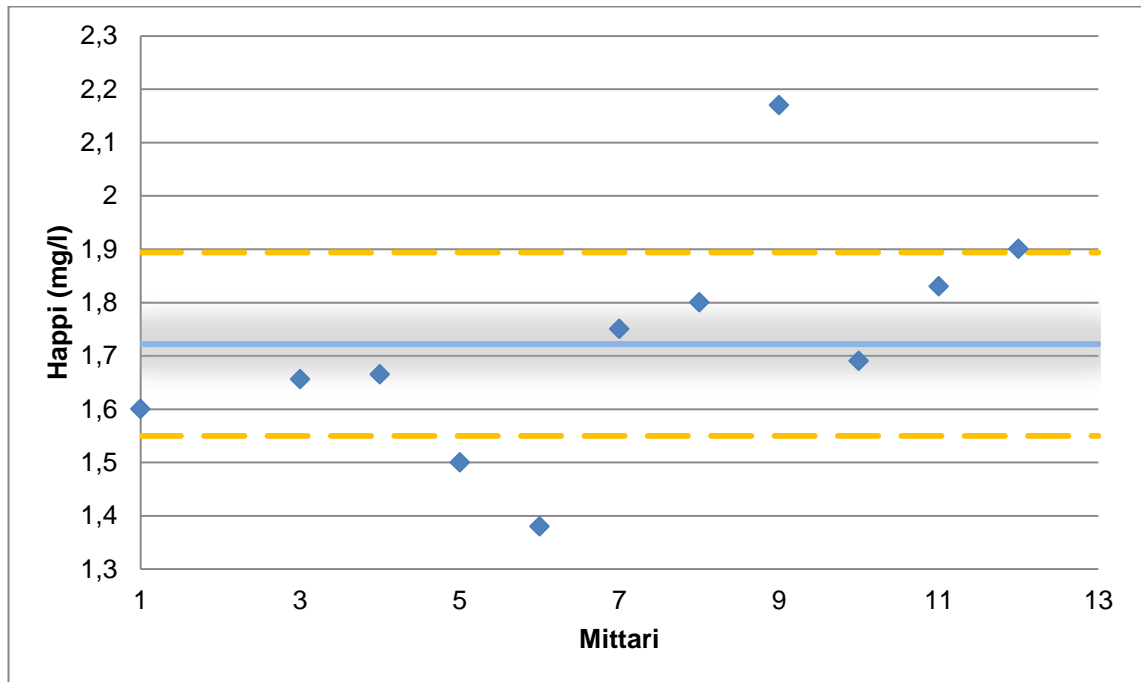
Liite 1: Kenttämittauspäivien tulokset graafisesti

Kuvissa 1-16 sininen viiva kuvaa vertailuarvoa, varjostettu alue on vertailuarvon epävarmuus, keltainen katkoviiva kuvaa asetettua tavoitehajontaa ja nuolet alueen ulkopuolella olevia tuloksia. Kuvaajiin on piirretty myös tilastollisesta tarkastelusta hylätyt tulokset.

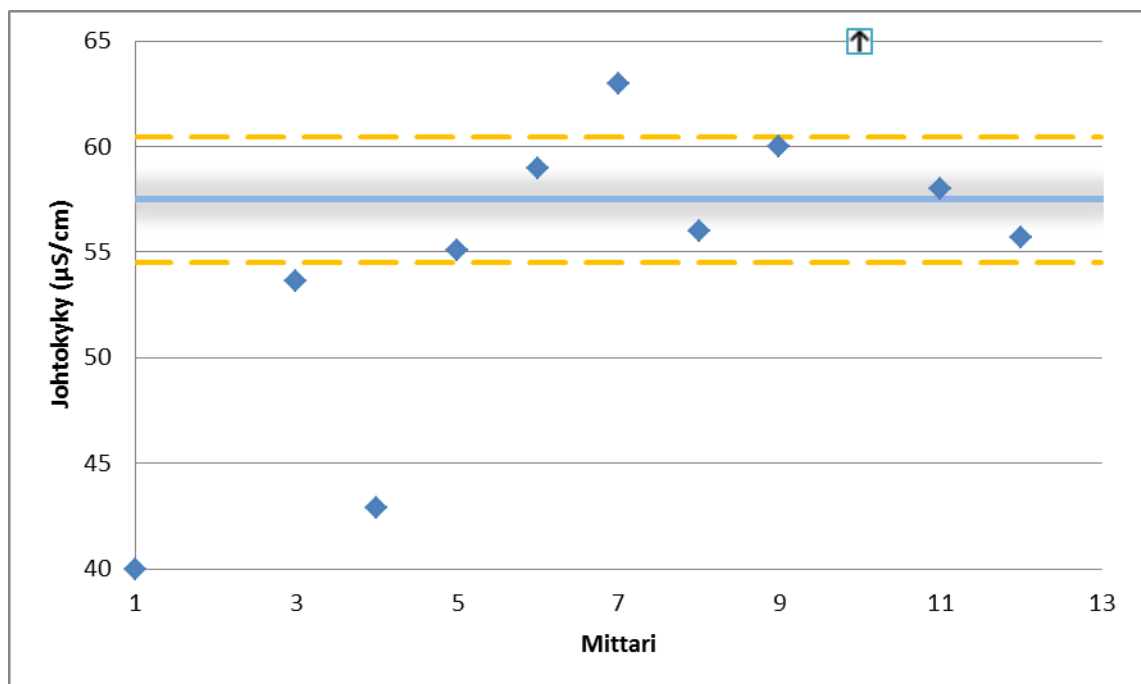
FISYK1000125 Syrjäanalunen



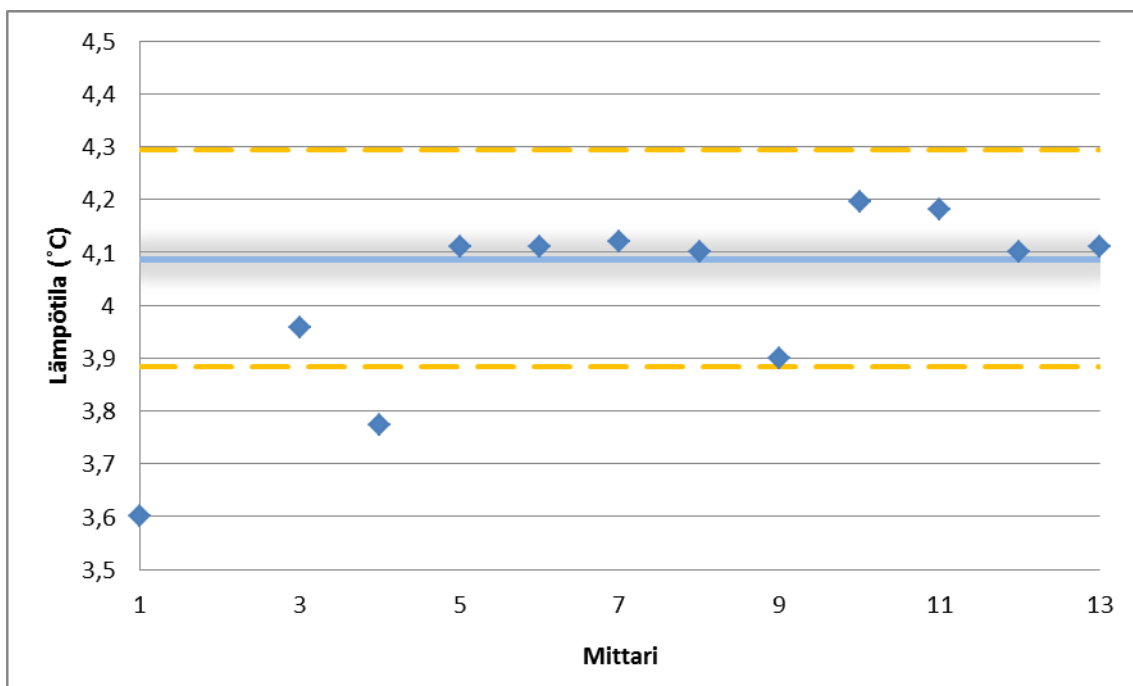
Kuva 1. Mittauksen FISYK1000125 pH-tulokset



Kuva 2. Mittauksen FISYK1000125 happitulokset.

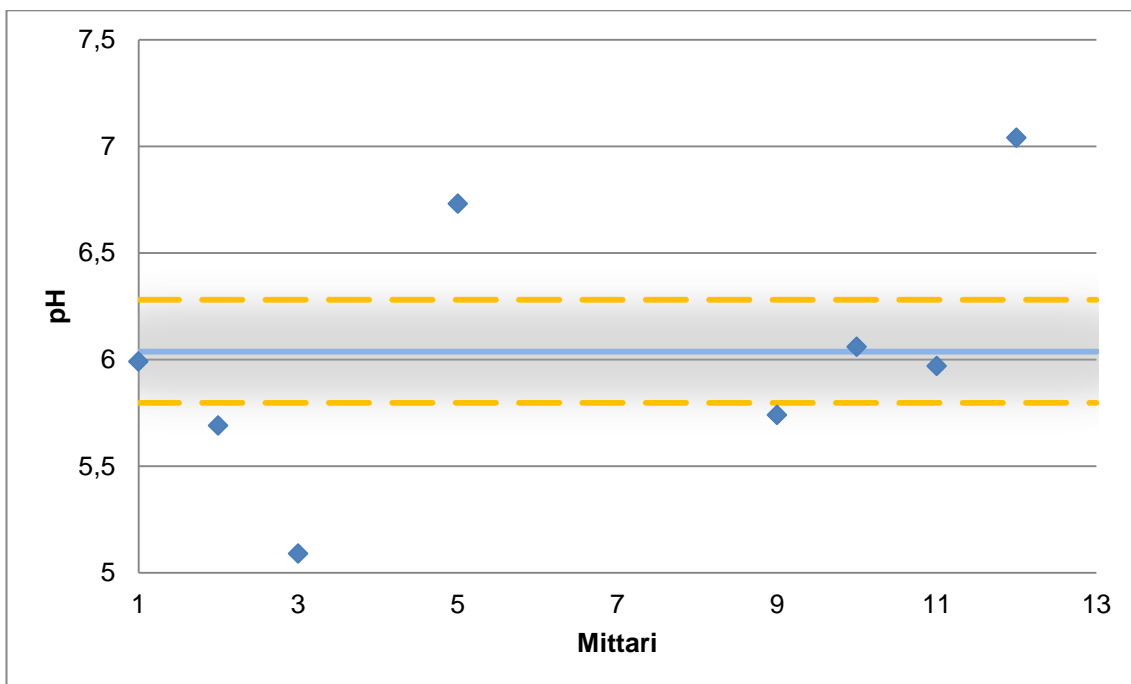


Kuva 3. Mittauksen FISYK1000125 sähkönjohtavuustulokset.

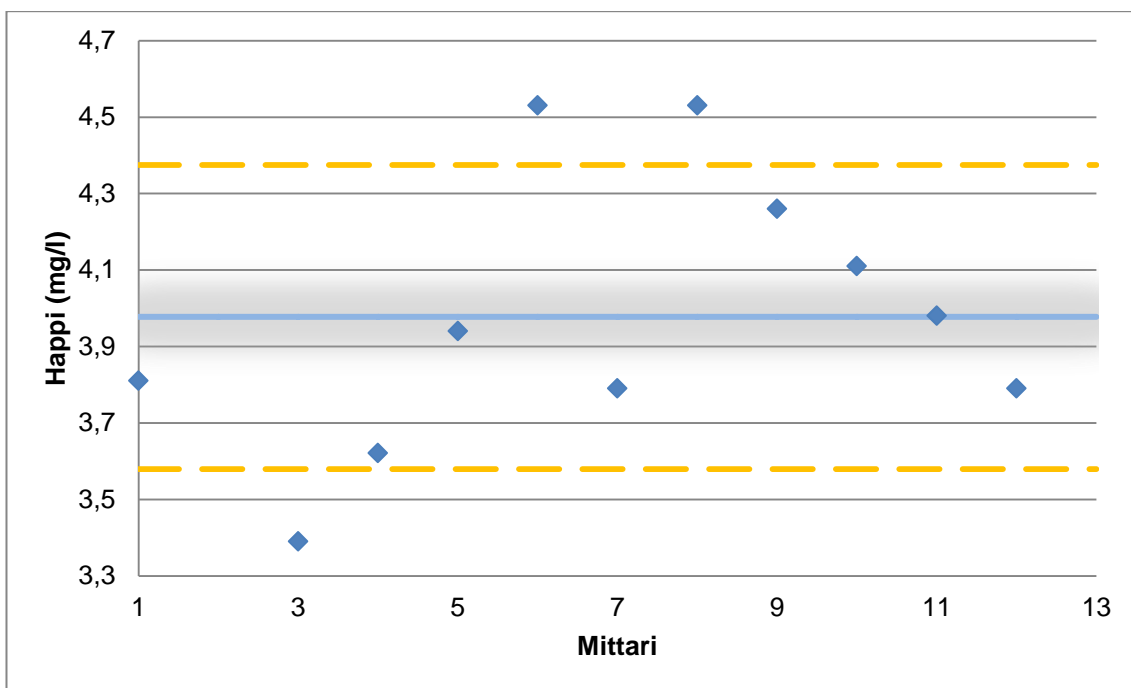


Kuva 4. Mittauksen FISYK1000125 lämpötilatulokset.

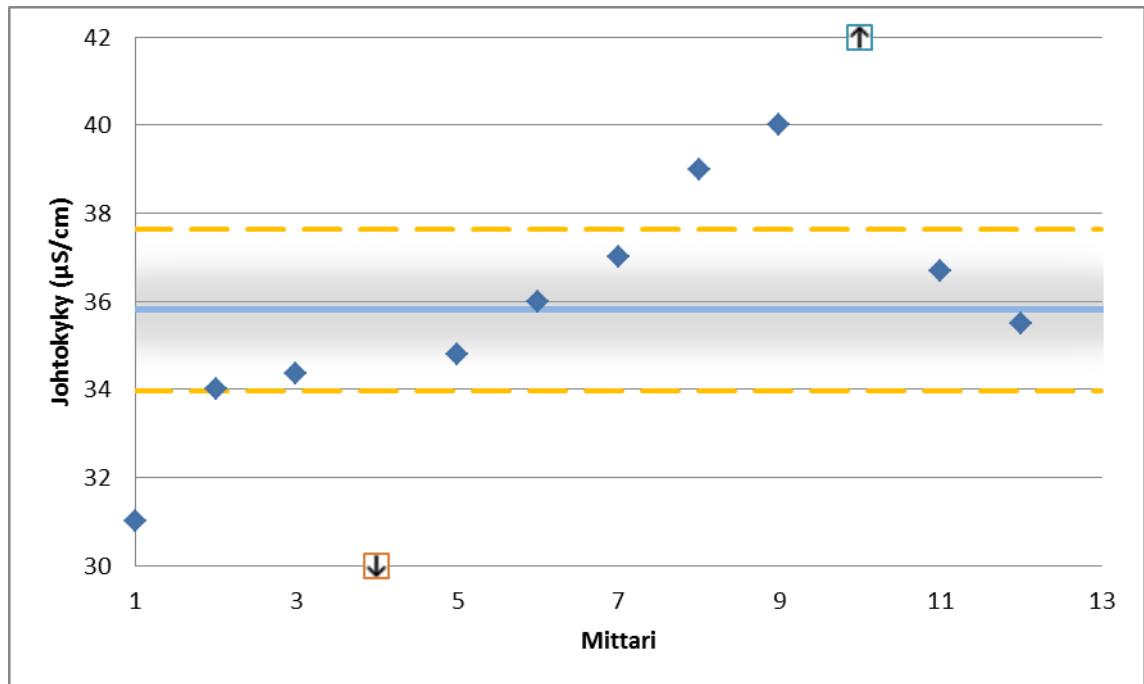
FISYK1000126 Horkkajärvi



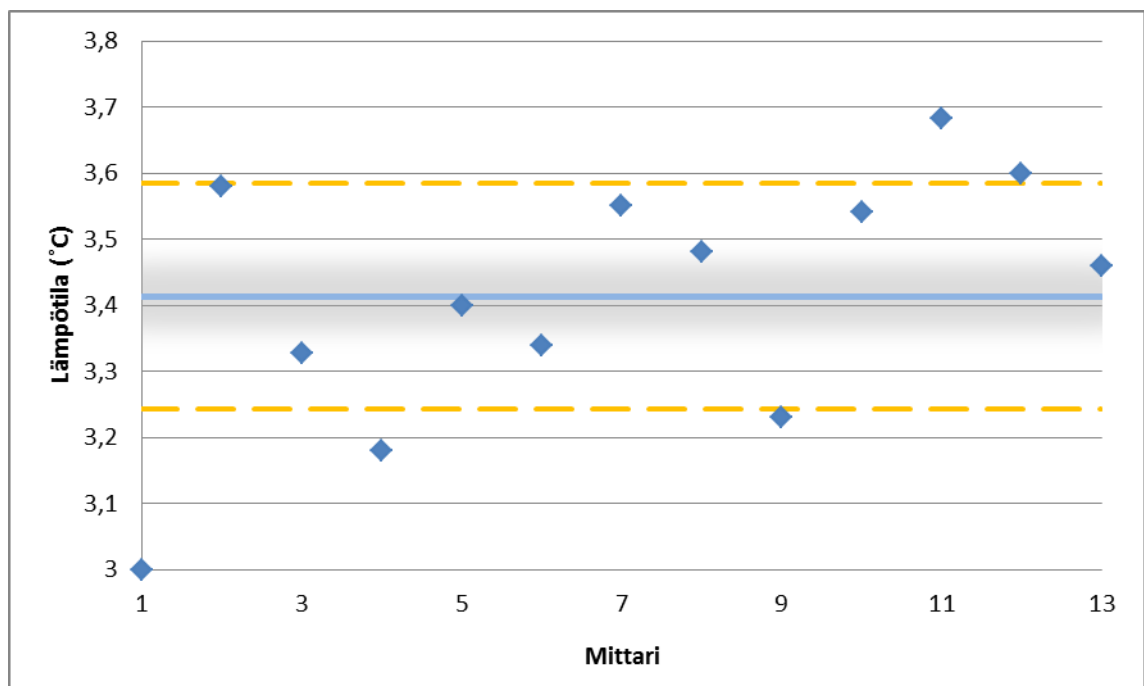
Kuva 5. Mittauksen FISYK1000126 pH-tulokset.



Kuva 6. Mittauksen FISYK1000126 happitulokset.

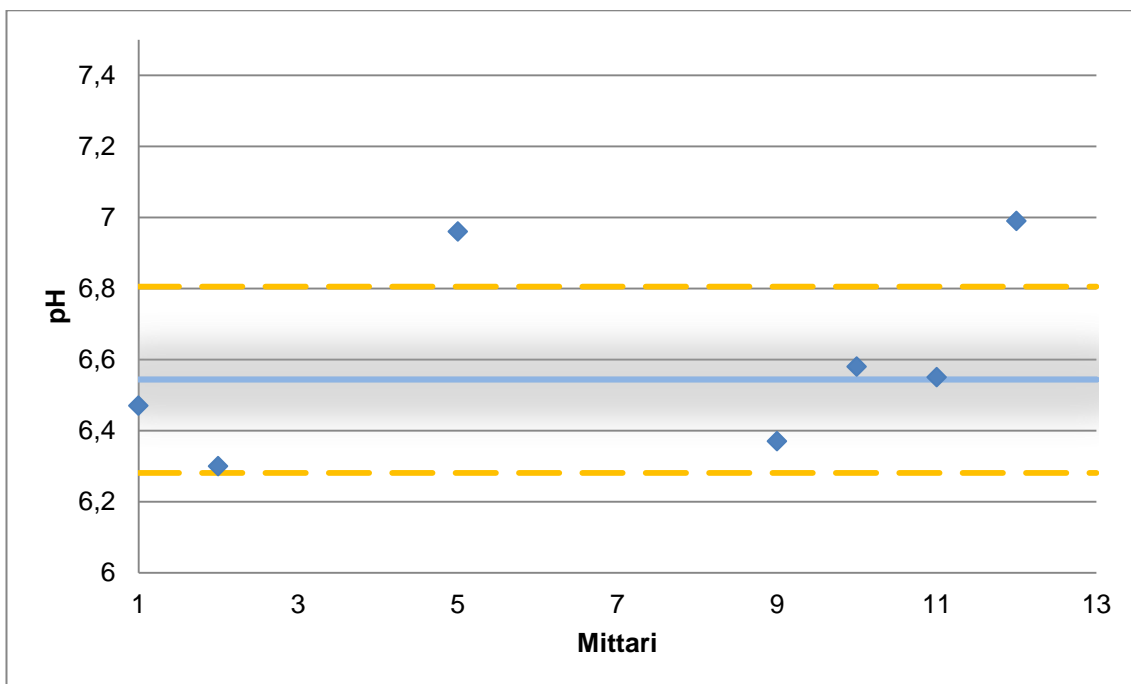


Kuva 7. Mittauksen FISYK1000126 sähkönjohtavuustulokset.

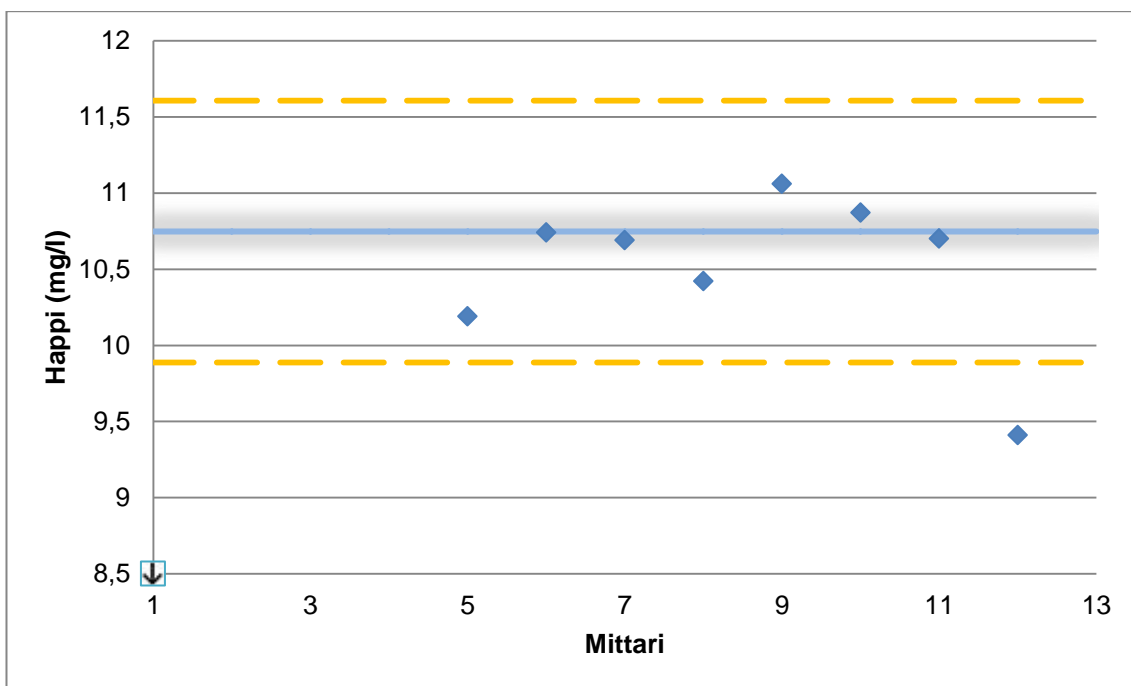


Kuva 8. Mittauksen FISYK1000126 lämpötilatulokset.

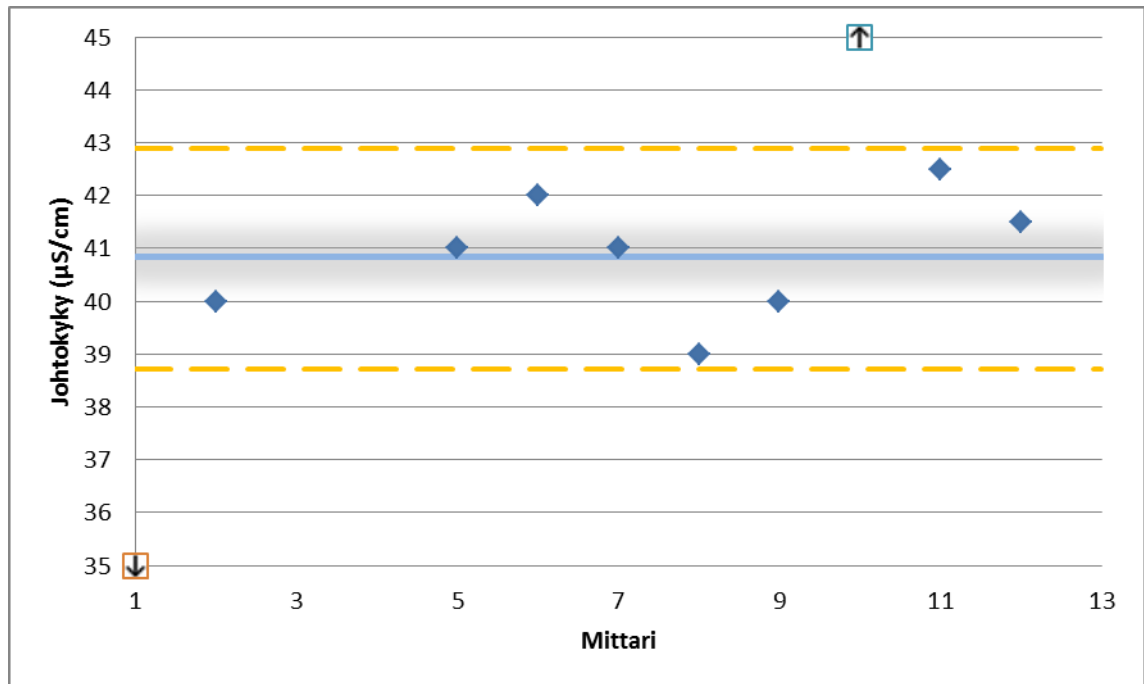
FISYK1000127 Alinen Rautjärvi 2m



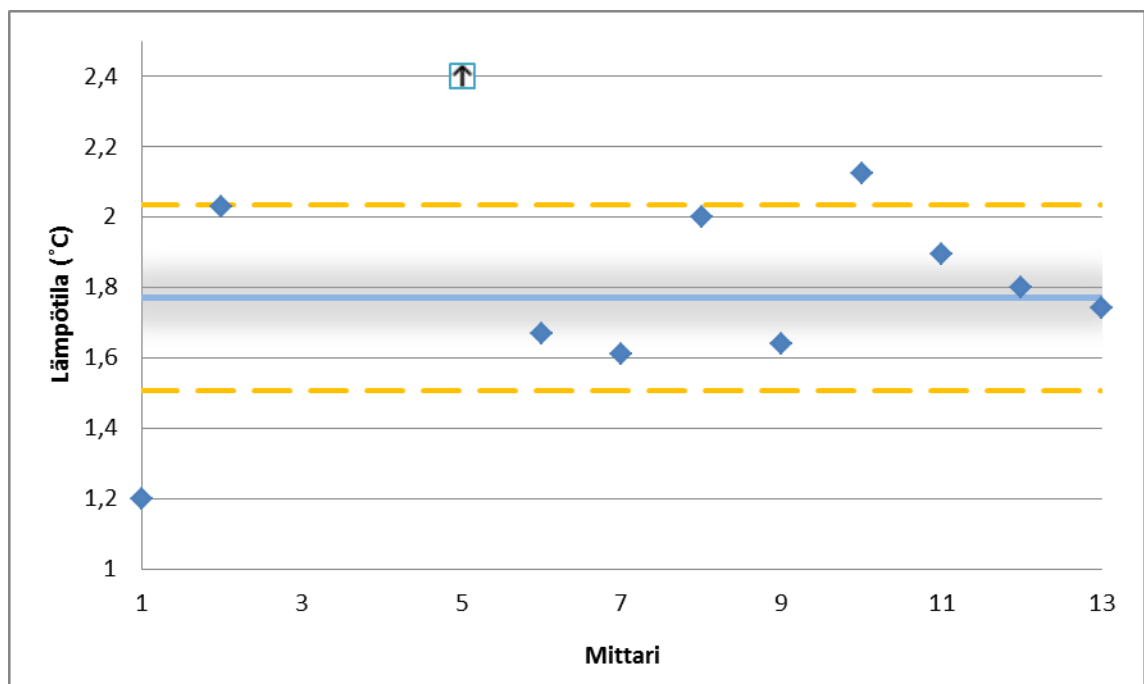
Kuva 9. Mittauksen FISYK1000127 pH-tulokset.



Kuva 10. Mittauksen FISYK1000127 happitulokset.

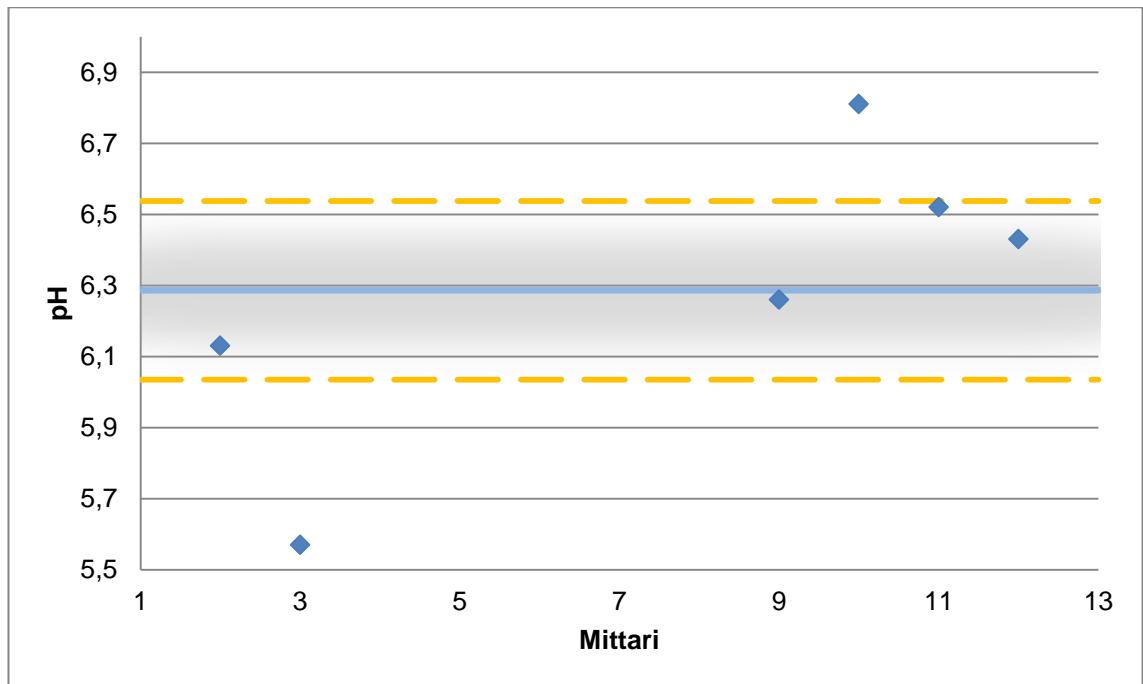


Kuva 11. Mittauksen FISYK1000127 sähkönjohtavuustulokset.

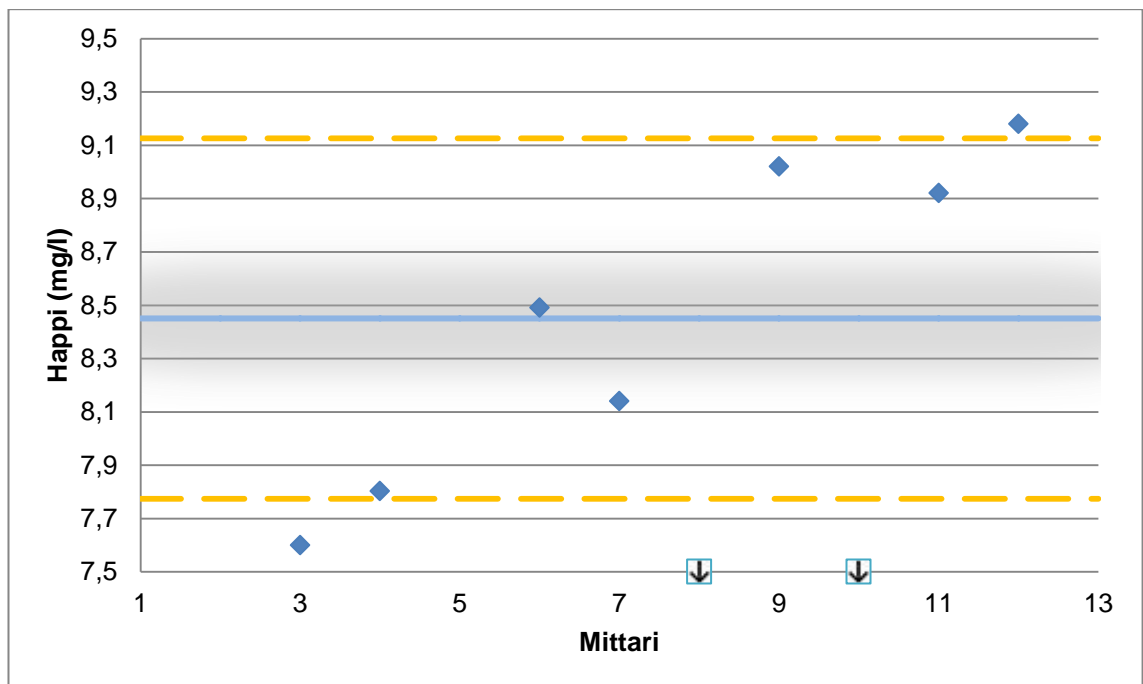


Kuva 12. Mittauksen FISYK1000127 lämpötilatulokset.

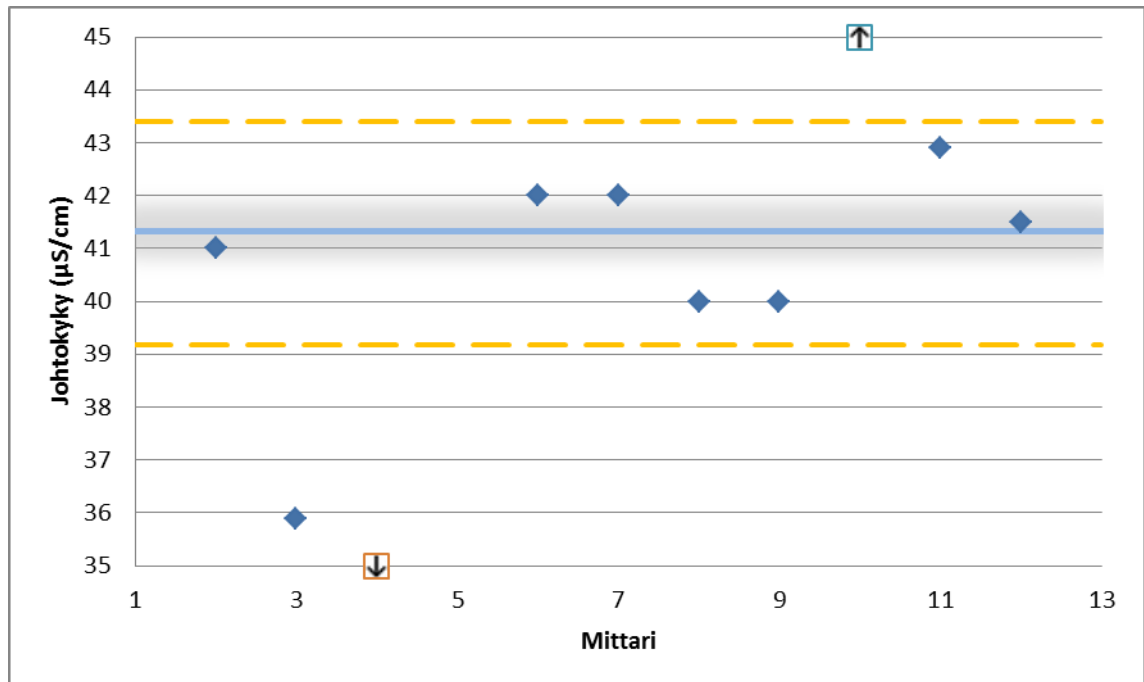
FISYK1000128 Alinen Rautjärvi 4m



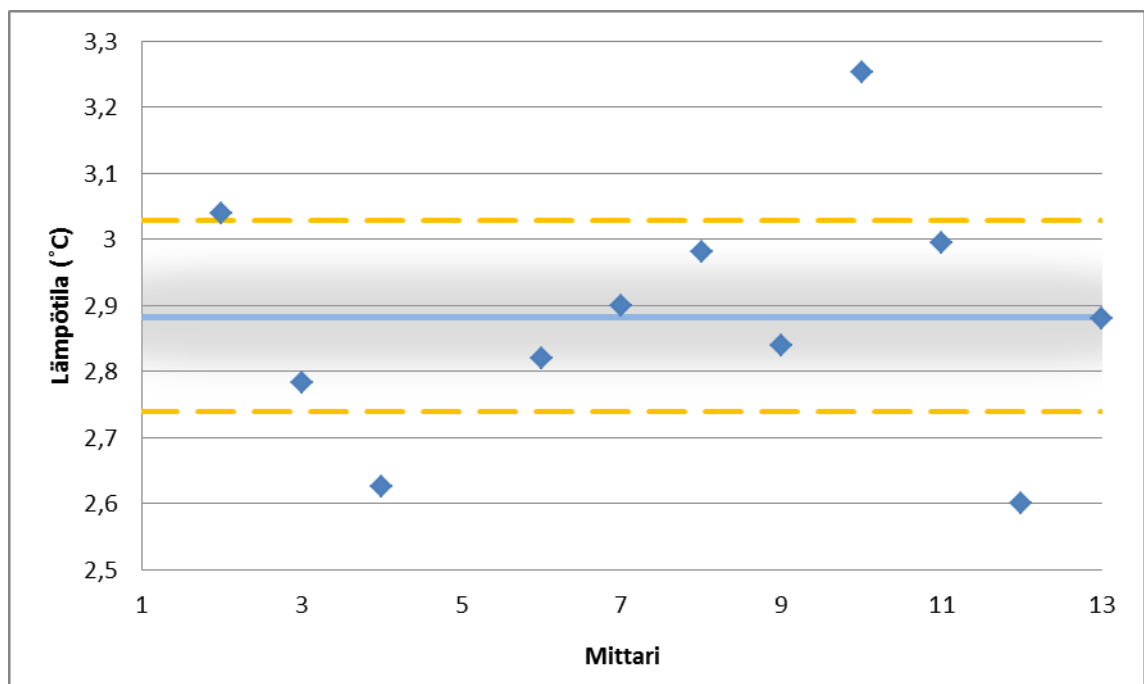
Kuva 13. Mittauksen FISYK1000128 pH-tulokset.



Kuva 14. Mittauksen FISYK1000128 happitulokset.



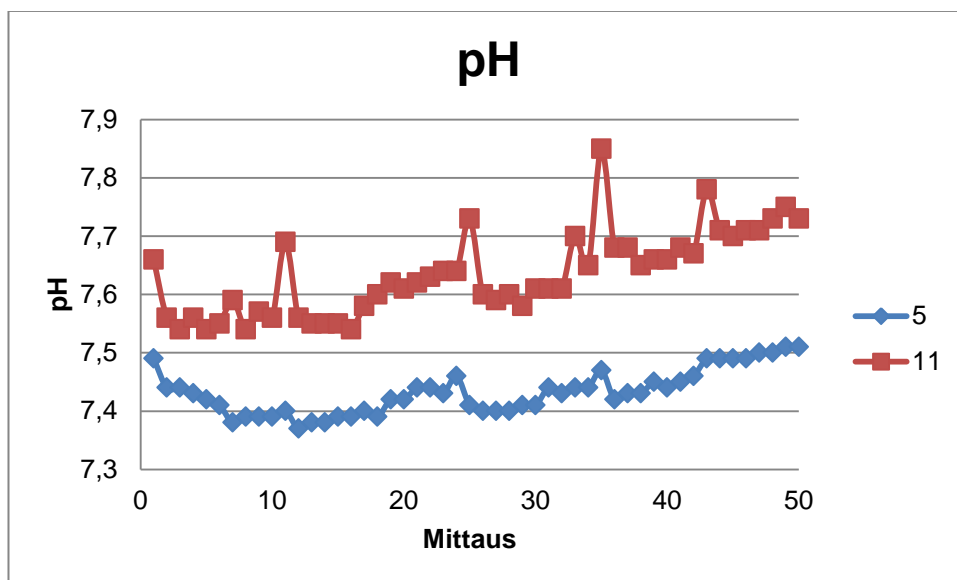
Kuva 15. Mittauksen FISYK1000128 sähkönjohtavuustulokset.



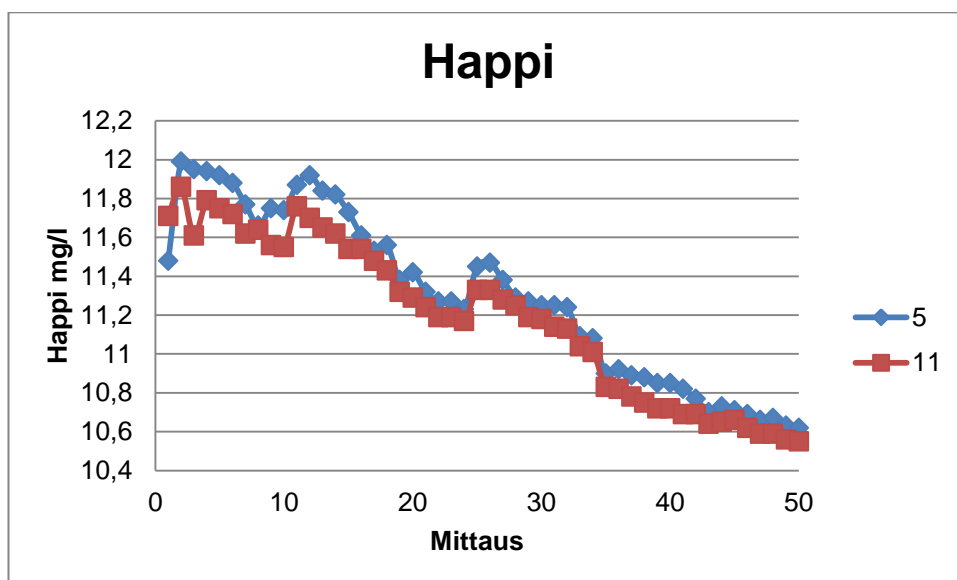
Kuva 16. Mittauksen FISYK1000128 lämpötilatulokset.

Luonnonvesikokeiden tulokset

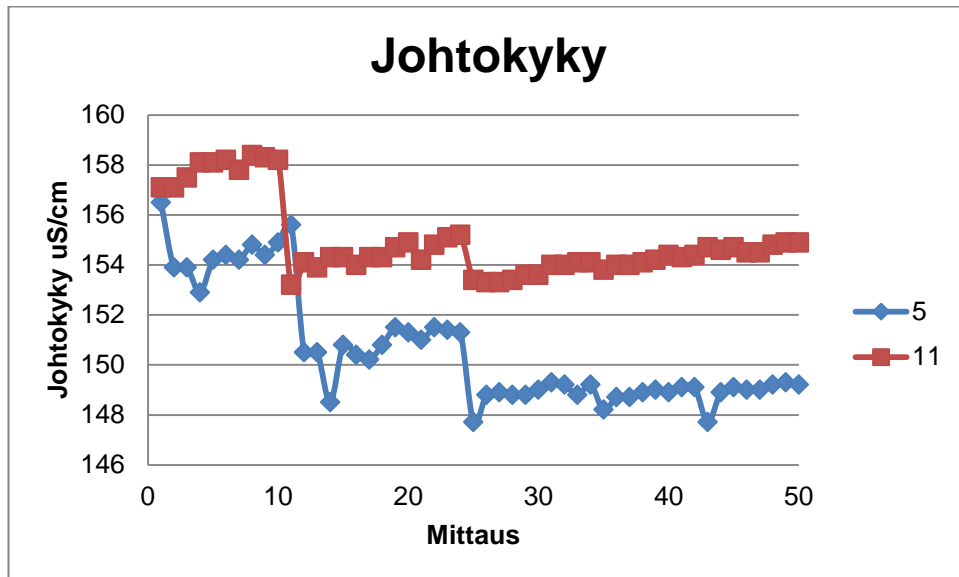
Alla oleviin kuviin 1-4. on piirretty molempien mittarien 5 ja 11 tulokset kaikista mittauksista. Vesi on vaihdettu mittauksen 10, 24 ja 34 kohdalla.



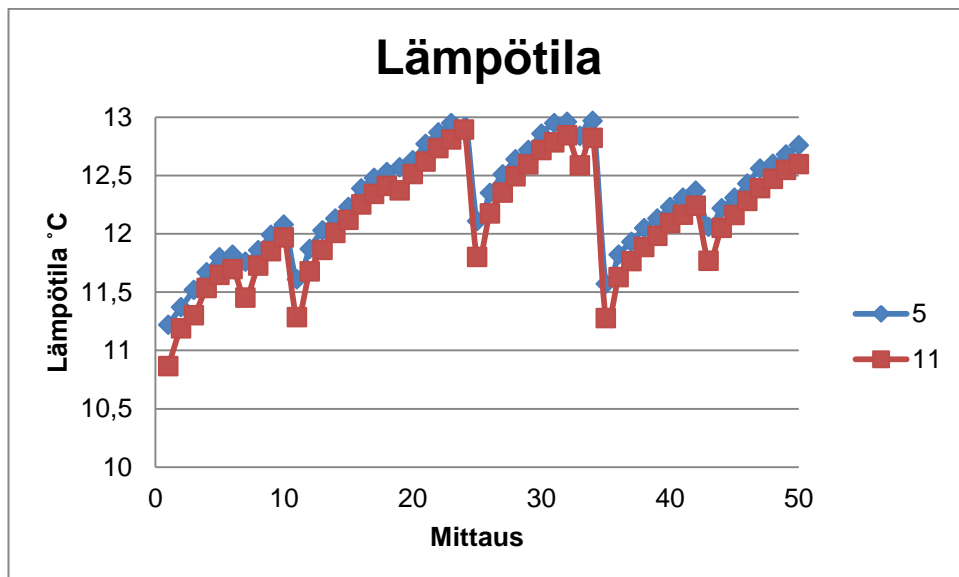
Kuva 1. pH-tulokset luonnonvesimittauksista.



Kuva 2. Happitulokset luonnonvesimittauksista



Kuva 3. Sähkönjohtavuuden tulokset luonnonvesimittauksista.



Kuva 4. Lämpötilatulokset luonnonvesimittauksista.

Standardien epävarmuusarviot

Sameusstandardin epävarmuus																																		
<p>Sameusstandardin epävarmuus</p> <p>Model Equation:</p> $C_{20FNU} = C_{StabCal} * (V_5 / V_{1000});$ $V_5 = V_{5nom} * f_{5cal} * f_{temp};$ $V_{1000} = V_{1000nom} * f_{1000cal} * f_{1000rep} * f_{temp};$ <p>List of Quantities:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Quantity</th> <th>Unit</th> <th>Definition</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$C_{StabCal}$</td> <td>FNU</td> <td>Standardiliuksen sameusarvo</td> </tr> <tr> <td>C_{20FNU}</td> <td>FNU</td> <td>Standardiliuksesta laimennetun testiliuksen sameusarvo</td> </tr> <tr> <td>V_5</td> <td>ml</td> <td>5 ml pipetin tilavuus</td> </tr> <tr> <td>V_{5nom}</td> <td>ml</td> <td>5 ml pipetin nominaalitulavuus</td> </tr> <tr> <td>f_{5cal}</td> <td></td> <td>5 ml pipetin tilavuuden ja täytön epävarmuus</td> </tr> <tr> <td>V_{1000}</td> <td>ml</td> <td>1 litran mittapullon tilavuus</td> </tr> <tr> <td>$V_{1000nom}$</td> <td>ml</td> <td>1 litran mittapullon nominaalitulavuus</td> </tr> <tr> <td>$f_{1000cal}$</td> <td></td> <td>1 litran mittapullon nominaalitulavuuden epävarmuus</td> </tr> <tr> <td>$f_{1000rep}$</td> <td></td> <td>1 litran mittapullon täytön toistettavuudesta aiheutuva epävarmuus</td> </tr> <tr> <td>f_{temp}</td> <td></td> <td>Lämpötilamuutoksen aiheuttama epävarmuus tilavuuteen</td> </tr> </tbody> </table> <p>$C_{StabCal}$: Type B rectangular distribution Value: 4000 FNU Halfwidth of Limits: 80 FNU</p> <p>V_{5nom}: Constant Value: 5 ml</p> <p>f_{5cal}: Type A summarized Mean: 1 Standard Uncertainty: 0.00534 Degrees of Freedom: 9</p> <p>Since f_{5cal} is a multiplicative factor to the nominal volume, which is only used to introduce the calibration uncertainty, it has the value 1. The standard uncertainty corresponds to the relative standard uncertainty (i.e. 0.026699 mL / 5 mL).</p> <p>$V_{1000nom}$: Constant Value: 1000 ml</p> <p>$f_{1000cal}$: Type B triangular distribution Value: 1 Halfwidth of Limits: 0.0004</p> <p>The manufacturer of the flask quotes the volume of the flask as 1000 mL ±0.4 mL, measured at a temperature of 20°C. No further statement is made about the level of confidence or the underlying distribution. An assumption is necessary to work with this uncertainty statement. In this case a triangular distribution is assumed. Since $f_{1000cal}$ is a multiplicative factor to the nominal volume, which is only used to introduce the calibration uncertainty, it has the value 1. The halfwidth of limits corresponds to the relative uncertainty as stated by the manufacturer (i.e. 0.4 mL / 1000 mL).</p>		Quantity	Unit	Definition	$C_{StabCal}$	FNU	Standardiliuksen sameusarvo	C_{20FNU}	FNU	Standardiliuksesta laimennetun testiliuksen sameusarvo	V_5	ml	5 ml pipetin tilavuus	V_{5nom}	ml	5 ml pipetin nominaalitulavuus	f_{5cal}		5 ml pipetin tilavuuden ja täytön epävarmuus	V_{1000}	ml	1 litran mittapullon tilavuus	$V_{1000nom}$	ml	1 litran mittapullon nominaalitulavuus	$f_{1000cal}$		1 litran mittapullon nominaalitulavuuden epävarmuus	$f_{1000rep}$		1 litran mittapullon täytön toistettavuudesta aiheutuva epävarmuus	f_{temp}		Lämpötilamuutoksen aiheuttama epävarmuus tilavuuteen
Quantity	Unit	Definition																																
$C_{StabCal}$	FNU	Standardiliuksen sameusarvo																																
C_{20FNU}	FNU	Standardiliuksesta laimennetun testiliuksen sameusarvo																																
V_5	ml	5 ml pipetin tilavuus																																
V_{5nom}	ml	5 ml pipetin nominaalitulavuus																																
f_{5cal}		5 ml pipetin tilavuuden ja täytön epävarmuus																																
V_{1000}	ml	1 litran mittapullon tilavuus																																
$V_{1000nom}$	ml	1 litran mittapullon nominaalitulavuus																																
$f_{1000cal}$		1 litran mittapullon nominaalitulavuuden epävarmuus																																
$f_{1000rep}$		1 litran mittapullon täytön toistettavuudesta aiheutuva epävarmuus																																
f_{temp}		Lämpötilamuutoksen aiheuttama epävarmuus tilavuuteen																																

Sameusstandardin epävarmuus						
$f_{1000rep}$:	Type A summarized Mean: 1 Standard Uncertainty: 0.00010 Degrees of Freedom: 9					
The flask was filled and weighed ten times. For the 1000 mL flask this resulted in a standard deviation of 0.10 mL. This is used directly as the standard uncertainty. Since $f_{1000rep}$ is a multiplicative factor to the nominal volume, which is only used to introduce the repeatability uncertainty, it has the value 1 ± 0.00010 .						
f_{temp} :	Type B rectangular distribution Value: 1 Halfwidth of Limits: 0.000848					
Interim Results:						
Quantity	Value	Standard Uncertainty				
V_5	5,0000 ml	0,0268 ml				
V_{1000}	1000,000 ml	0,526 ml				
Uncertainty Budgets:						
C_{20FNU} :	Standardiliuksesta laimennetun testiliuksen sameusarvo					
Quantity	Value	Standard Uncertainty	Distribution	Sensitivity Coefficient	Uncertainty Contribution	Index
$C_{StabCal}$	4000,0 FNU	46,2 FNU	rectangular	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,23 FNU	82,4 %
V_5	5,0000 ml	0,0268 ml				
V_{5nom}	5,0 ml					
f_{5cal}	1,00000	$5,34 \cdot 10^{-3}$	normal	20	0,11 FNU	17,6 %
V_{1000}	1000,000 ml	0,526 ml				
$V_{1000nom}$	1000,0 ml					
$f_{1000cal}$	1,000000	$163 \cdot 10^{-6}$	triangular	-20	$-3,3 \cdot 10^{-3}$ FNU	0,0 %
$f_{1000rep}$	1,000000	$100 \cdot 10^{-6}$	normal	-20	$-2,0 \cdot 10^{-3}$ FNU	0,0 %
f_{temp}	1,000000	$490 \cdot 10^{-6}$	rectangular	0,0	0,0 FNU	0,0 %
C_{20FNU}	20,000 FNU	0,254 FNU				
Results:						
Quantity	Value	Expanded Uncertainty	Coverage factor	Coverage		
C_{20FNU}	20,00 FNU	2,5 % (relative)	2,00	95% (normal)		

Johtokykystandardin epävarmuus

Johtokykystandardin epävarmuus**Model Equation:**

$$C_{\text{TestCond}} = C_{\text{RefCond}} \cdot ((V_5 + V_5 + V_5 + V_5) / V_{2000});$$

$$V_5 = V_{5\text{nom}} \cdot f_{5\text{calrep}} \cdot f_{\text{temp}};$$

$$V_{2000} = V_{2000\text{nom}} \cdot f_{2000\text{cal}} \cdot f_{2000\text{rep}} \cdot f_{\text{temp}};$$

List of Quantities:

Quantity	Unit	Definition
C_{RefCond}	$\mu\text{S/cm}$	Referenssistandardiliuksen johtokykyarvo
C_{TestCond}	$\mu\text{S/cm}$	Standardiliuksesta laimennetun testiliuksen johtokykyarvo
V_5	ml	5 ml pipetin tilavuus
$V_{5\text{nom}}$	ml	5 ml pipetin nominaaltilavuus
$f_{5\text{calrep}}$		5 ml pipetin tilavuuden ja täytön epävarmuus
V_{2000}	ml	2 litran mittapullon tilavuus
$V_{2000\text{nom}}$	ml	2 litran mittapullon nominaaltilavuus
$f_{2000\text{cal}}$		2 litran mittapullon nominaaltilavuuden epävarmuus
$f_{2000\text{rep}}$		2 litran mittapullon täytön toistettavuudesta aiheutuva epävarmuus
f_{temp}		Lämpötilamuutoksen aiheuttama epävarmuus tilavuuteen

C_{RefCond} : Type B normal distribution
 Value: 12850 $\mu\text{S/cm}$
 Expanded Uncertainty: 45 $\mu\text{S/cm}$
 Coverage Factor: 2

$V_{5\text{nom}}$: Constant
 Value: 5 ml

$f_{5\text{calrep}}$: Type A summarized
 Mean: 1
 Standard Uncertainty: 0.00534
 Degrees of Freedom: 9

$V_{2000\text{nom}}$: Constant
 Value: 2000 ml

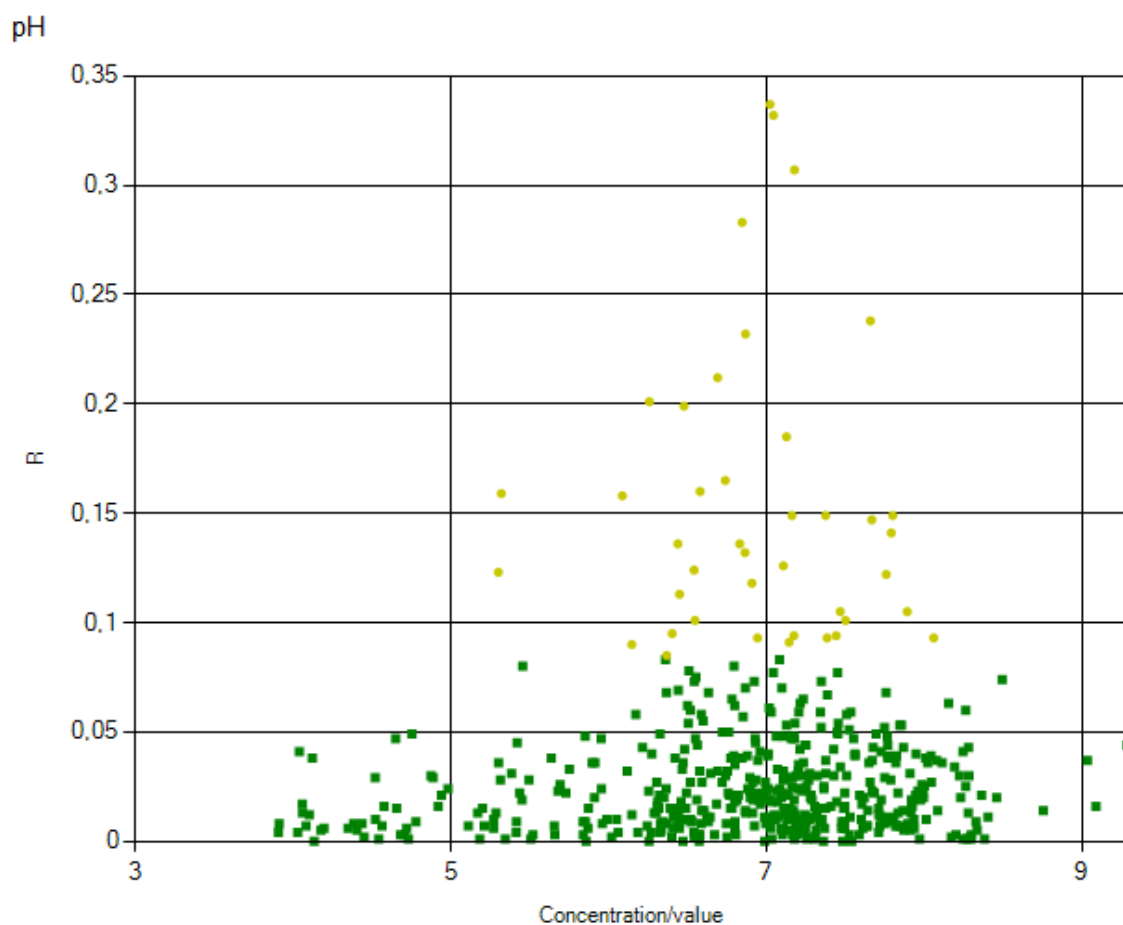
$f_{2000\text{cal}}$: Type B triangular distribution
 Value: 1
 Halfwidth of Limits: 0.0003

The manufacturer of the flask quotes the volume of the flask as 2000 mL \pm 0.6 mL, measured at a temperature of 20°C. No further statement is made about the level of confidence or the underlying distribution. An assumption is necessary to work with this uncertainty statement. In this case a triangular distribution is assumed. Since $f_{2000\text{cal}}$ is a multiplicative factor to the nominal volume, which is only used to introduce the calibration uncertainty, it has the value 1. The halfwidth of limits corresponds to the relative uncertainty as stated by the manufacturer (i.e. 0.6 mL / 2000 mL).

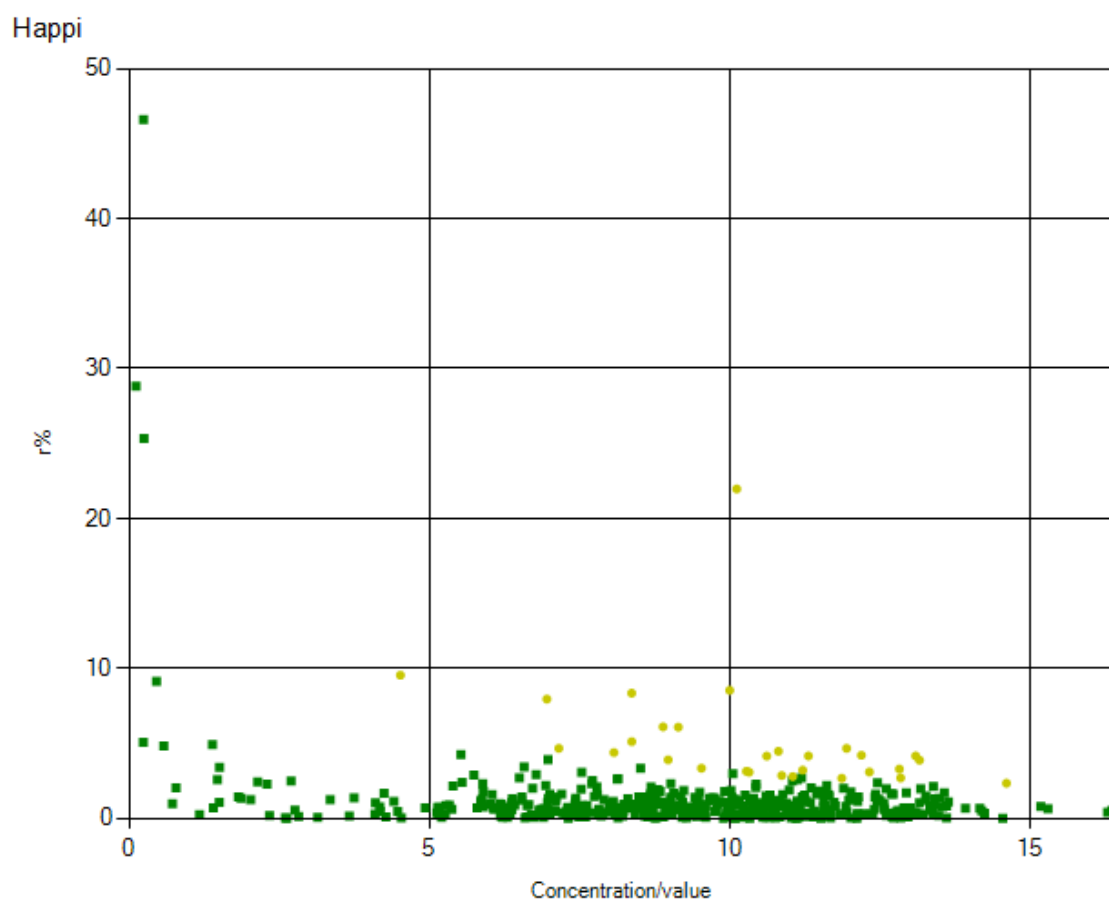
Johtokykystandardin epävarmuus						
$f_{2000rep}$:	Type A summarized Mean: 1 Standard Uncertainty: 0.00005325 Degrees of Freedom: 9					
The flask was filled and weighed ten times. For the 2000 mL flask this resulted in a standard deviation of 0.1065 mL. This is used directly as the standard uncertainty. Since $f_{2000rep}$ is a multiplicative factor to the nominal volume, which is only used to introduce the repeatability uncertainty, it has the value 1 ± 0.00005325 .						
f_{temp} :	Type B rectangular distribution Value: 1 Halfwidth of Limits: 0.000848					
Interim Results:						
Quantity	Value	Standard Uncertainty				
V_5	5,0000 ml	0,0268 ml				
V_{2000}	2000,00 ml	1,01 ml				
Uncertainty Budgets:						
$C_{TestCond}$:	Standardiliuksesta laimennetun testiliuksen johtokykyarvo					
Quantity	Value	Standard Uncertainty	Distribution	Sensitivity Coefficient	Uncertainty Contribution	Index
$C_{RefCond}$	12850,0 $\mu\text{S/cm}$	22,5 $\mu\text{S/cm}$	normal	0,010	0,22 $\mu\text{S/cm}$	9,7 %
V_5	5,0000 ml	0,0268 ml				
V_{5nom}	5,0 ml					
$f_{5calrep}$	1,00000	$5,34 \cdot 10^{-3}$	normal	130	0,69 $\mu\text{S/cm}$	90,2 %
V_{2000}	2000,00 ml	1,01 ml				
$V_{2000nom}$	2000,0 ml					
$f_{2000cal}$	1,000000	$122 \cdot 10^{-6}$	triangular	-130	-0,016 $\mu\text{S/cm}$	0,0 %
$f_{2000rep}$	1,0000000	$53,2 \cdot 10^{-6}$	normal	-130	$-6,8 \cdot 10^{-3} \mu\text{S/cm}$	0,0 %
f_{temp}	1,000000	$490 \cdot 10^{-6}$	rectangular	0,0	0,0 $\mu\text{S/cm}$	0,0 %
$C_{TestCond}$	128,500 $\mu\text{S/cm}$	0,722 $\mu\text{S/cm}$				
Results:						
Quantity	Value	Expanded Uncertainty	Coverage factor	Coverage		
$C_{TestCond}$	128,5 $\mu\text{S/cm}$	1,1 % (relative)	2,00	95% (normal)		

Epävarmuusarvioiden pitoisuusalueet

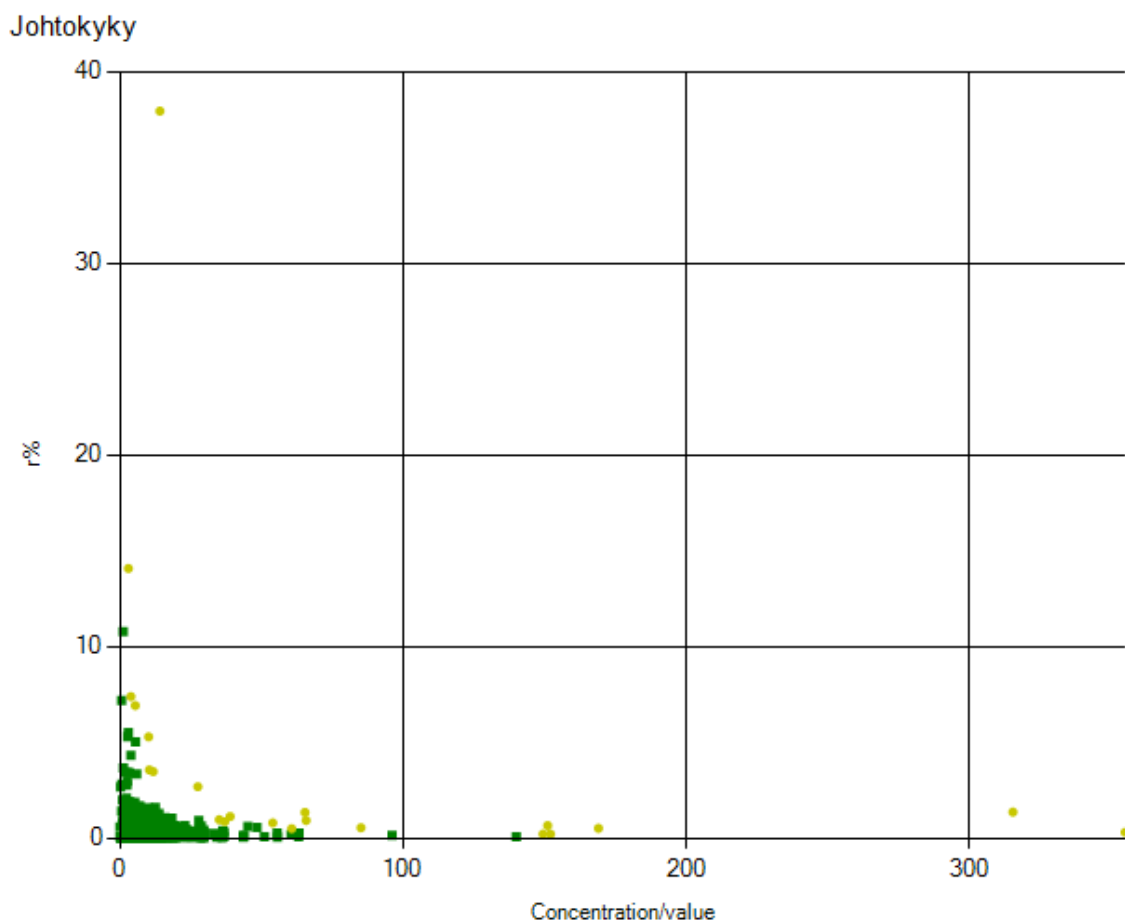
Epävarmuusarvioihin määritettiin pitoisuusalueet, joilla arvio voisi olla pätevä. Pitoisuusalueisiin päädyttiin tutkimalla alla olevissa kuvissa 1-4. näkyviä konsentraation funktiona esitettyjä R- tai r%-kuvaajia, jotka kertovat mittauksen satunnaisvaihtelusta. Tulokset ovat SYKE:n Hakuninmaan laboratorion rinnakkaismittausten tuloksia erityyppisistä vesinäytteistä.



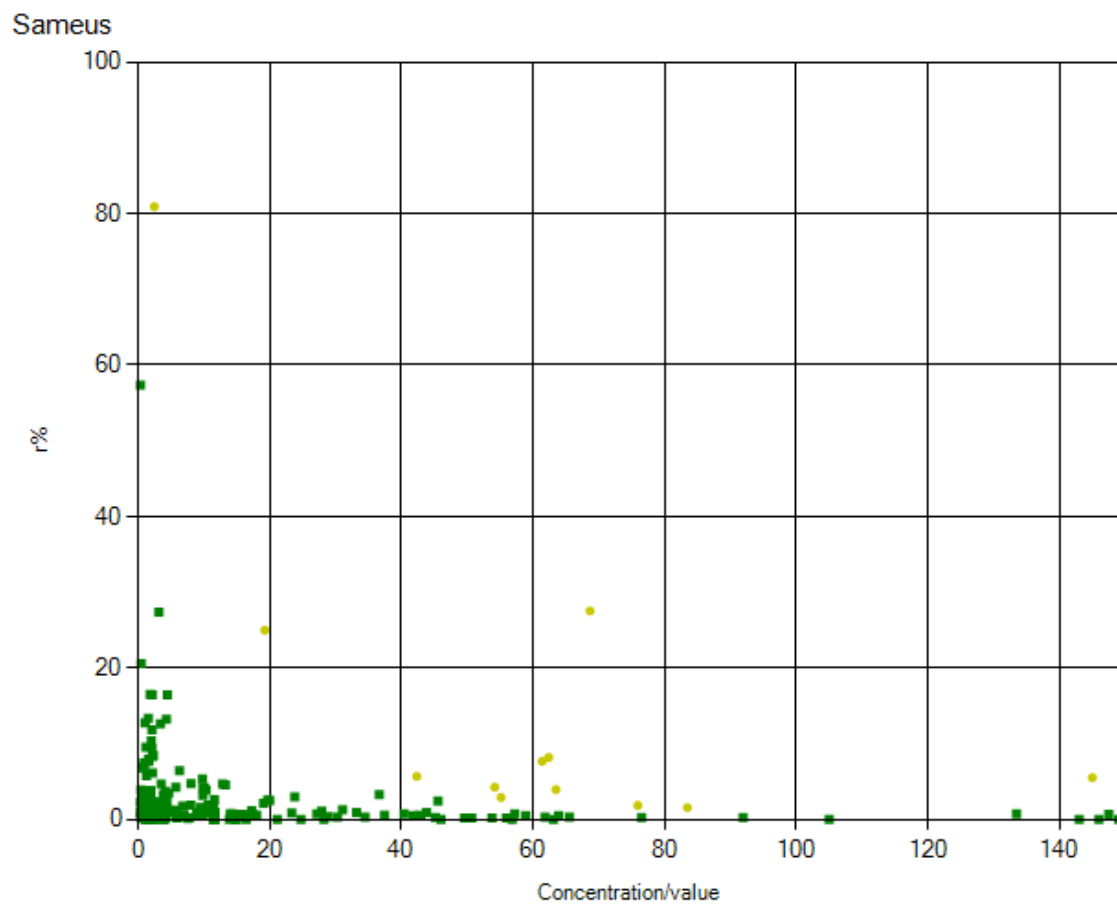
Kuva 1. pH-mittausten rinnakkais tulosten erotus pH-arvon funktiona.



Kuva 2. Hapen rinnakkaistulosten suhteellinen erotus keskiarvosta happipitoisuuden funktiona.



Kuva 3. Johtokyvyn rinnakkaistulosten suhteellinen erotus keskiarvosta johtokykyarvon funktiona.



Kuva 4. Sameuden rinnakkaistulosten suhteellinen erotus keskiarvosta konsentraation funktiona.

Epävarmuudet MUKit-ohjelmasta

Step	Action	Measurand	16.4.2015																				
1	Specify Measurand																						
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p>A: Control samples: Period of measurements: 2.4.2015 - 8.4.2015 Number of control samples: 15 Average concentration: 7,081333 Standard deviation, S_{Rw} : 0,03</p> <p>B: Routine replicate samples : Period of measurements: 25.3.2015 - 30.3.2015 Number of routine replicate samples: 25 Number of parallell measurements: 2 Concentration range: 7,38 - 7,51 Standard deviation estimate from range, S_r : 0,01</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 0,03$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td> <td>6,865</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td> <td>0,01</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>7,081333</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>0,03</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td> <td>0,22</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>25.3.2015 - 8.4.2015</td> </tr> <tr> <td>Matrix</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref_1})^2} = 0,22$	i	1	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	6,865	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,01	Measured concentration, c_i	7,081333	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0,03	Number of Measurements, n_i	15	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,22	Period of measurements	25.3.2015 - 8.4.2015	Matrix		Additional information		
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	6,865																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,01																						
Measured concentration, c_i	7,081333																						
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0,03																						
Number of Measurements, n_i	15																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,22																						
Period of measurements	25.3.2015 - 8.4.2015																						
Matrix																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,03$ $u(bias) = 0,22$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 0,22$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 0,5$																					

Kuva 1. Mittarin 5 pH:n epävarmuusarvio.

Step	Action	Measurand	16.4.2015																				
1	Specify Measurand																						
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p>A: Control samples: Period of measurements: 2.4.2015 - 8.4.2015 Number of control samples: 15 Average concentration: 7,283333 Standard deviation, S_{Rw} : 0,02</p> <p>B: Routine replicate samples : Period of measurements: 25.3.2015 - 30.3.2015 Number of routine replicate samples: 25 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 7,545 - 7,765 Standard deviation estimate from range, S_r : 0,03</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 0,04$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref i}$</td> <td>6,865</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$</td> <td>0,01</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>7,283333</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>0,02</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}}, 100\%$</td> <td>0,42</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>25.3.2015 - 8.4.2015</td> </tr> <tr> <td>Matrix</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref_1})^2} = 0,42$	i	1	Certified concentration, $c_{ref i}$	6,865	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	0,01	Measured concentration, c_i	7,283333	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0,02	Number of Measurements, n_i	15	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}}, 100\%$	0,42	Period of measurements	25.3.2015 - 8.4.2015	Matrix		Additional information		
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref i}$	6,865																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	0,01																						
Measured concentration, c_i	7,283333																						
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0,02																						
Number of Measurements, n_i	15																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}}, 100\%$	0,42																						
Period of measurements	25.3.2015 - 8.4.2015																						
Matrix																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,04$ $u(bias) = 0,42$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 0,42$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 0,9$																					

Kuva 2. Mittarin 11 PH:n epävarmuusarvio.

Step	Action	Measurand	15.4.2015																				
1	Specify Measurand	Concentration range: 1 - 15 mg/l																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p>A: Control samples: Period of measurements: 2.4.2015 - 8.4.2015 Number of control samples: 15 Average concentration: 0,216667 mg/l Standard deviation, S_{Rw} : 0,03 mg/l</p> <p>B: Routine replicate samples : Period of measurements: 25.3.2015 - 30.3.2015 Number of routine replicate samples: 25 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 10,625 - 11,945 mg/l Standard deviation estimate from range, S_r : 0,05 mg/l</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 0,06 \text{ mg/l}$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td> <td>0 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td> <td>0,08 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>0,216667 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td> <td>0,03 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td> <td>0,22 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>25.3.2015 - 2.4.2015</td> </tr> <tr> <td>Matrix</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{s_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref_1})^2} = 0,23 \text{ mg/l}$		i	1	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	0 mg/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,08 mg/l	Measured concentration, c_i	0,216667 mg/l	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,03 mg/l	Number of Measurements, n_i	15	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,22 mg/l	Period of measurements	25.3.2015 - 2.4.2015	Matrix		Additional information	
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	0 mg/l																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,08 mg/l																						
Measured concentration, c_i	0,216667 mg/l																						
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,03 mg/l																						
Number of Measurements, n_i	15																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,22 mg/l																						
Period of measurements	25.3.2015 - 2.4.2015																						
Matrix																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,06 \text{ mg/l}$ $u(bias) = 0,23 \text{ mg/l}$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 0,24 \text{ mg/l}$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 0,5 \text{ mg/l}$																					

Kuva 3. Veteen liuennan hapen epävarmuusarvio mittarille 5.

Step	Action	Measurand	15.4.2015																				
1	Specify Measurand	Concentration range: 1 - 15 mg/l																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p>A: Control samples: Period of measurements: 2.4.2015 - 8.4.2015 Number of control samples: 15 Average concentration: 0,318000 mg/l Standard deviation, S_{Rw} : 0,20 mg/l</p> <p>B: Routine replicate samples : Period of measurements: 25.3.2015 - 30.3.2015 Number of routine replicate samples: 25 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 10,555 - 11,785 mg/l Standard deviation estimate from range, S_r : 0,03 mg/l</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 0,21 \text{ mg/l}$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td> <td>0 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td> <td>0,08 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>0,318000 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>0,20 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td> <td>0,32 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>2.4.2015 - 8.4.2015</td> </tr> <tr> <td>Matrix</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref_1})^2} = 0,33 \text{ mg/l}$		i	1	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	0 mg/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,08 mg/l	Measured concentration, c_i	0,318000 mg/l	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0,20 mg/l	Number of Measurements, n_i	15	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,32 mg/l	Period of measurements	2.4.2015 - 8.4.2015	Matrix		Additional information	
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	0 mg/l																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,08 mg/l																						
Measured concentration, c_i	0,318000 mg/l																						
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0,20 mg/l																						
Number of Measurements, n_i	15																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,32 mg/l																						
Period of measurements	2.4.2015 - 8.4.2015																						
Matrix																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,21 \text{ mg/l}$ $u(bias) = 0,33 \text{ mg/l}$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 0,39 \text{ mg/l}$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 0,8 \text{ mg/l}$																					

Kuva 4. Veteen liunneen hapen epävarmuusarvio mittarille 11.

Step	Action	Measurand	15.4.2015																				
1	Specify Measurand	Concentration range: 50 µS/cm-																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p>A: Control samples: Period of measurements: 2.4.2015 - 8.4.2015 Number of control samples: 13 Average concentration: 148,276923 µS/cm Standard deviation, S_{Rw} : 1,49 %</p> <p>B: Routine replicate samples : Period of measurements: 25.3.2015 - 30.3.2015 Number of routine replicate samples: 25 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 148,25 - 155,2 µS/cm Standard deviation estimate from range, S_r : 0,42 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 1,54 \%$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, c_{ref}:</td> <td>147 µS/cm</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref})$</td> <td>0,55 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>148,276923 µS/cm</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>1,49 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>13</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref}}{c_{ref}} \cdot 100\%$</td> <td>0,87 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>25.3.2015 - 8.4.2015</td> </tr> <tr> <td>Matrix</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref_1})^2} = 1,11 \%$		i	1	Certified concentration, c_{ref} :	147 µS/cm	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref})$	0,55 %	Measured concentration, c_i	148,276923 µS/cm	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	1,49 %	Number of Measurements, n_i	13	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref}}{c_{ref}} \cdot 100\%$	0,87 %	Period of measurements	25.3.2015 - 8.4.2015	Matrix		Additional information	
i	1																						
Certified concentration, c_{ref} :	147 µS/cm																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref})$	0,55 %																						
Measured concentration, c_i	148,276923 µS/cm																						
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	1,49 %																						
Number of Measurements, n_i	13																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref}}{c_{ref}} \cdot 100\%$	0,87 %																						
Period of measurements	25.3.2015 - 8.4.2015																						
Matrix																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 1,54 \%$ $u(bias) = 1,11 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 1,90 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 3,9 \%$																					

Kuva 5. Sähkönjohtavuuden epävarmuusarvio mittarille 5.

Step	Action	Measurand	15.4.2015																				
1	Specify Measurand	Concentration range: 50 µS/cm-																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p>A: Control samples: Period of measurements: 2.4.2015 - 8.4.2015 Number of control samples: 12 Average concentration: 152,016667 µS/cm Standard deviation, S_{Rw} : 1,12 %</p> <p>B: Routine replicate samples : Period of measurements: 25.3.2015 - 30.3.2015 Number of routine replicate samples: 25 Number of parallell measurements: 2 Concentration range: 153,350000 - 158,25 µS/cm Standard deviation estimate from range, S_r : 0,12 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 1,13 \%$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, c_{ref}:</td> <td>147 µS/cm</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref})$</td> <td>0,55 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>152,016667 µS/cm</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>1,12 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref}}{c_{ref}} \cdot 100\%$</td> <td>3,41 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>25.3.2015 - 8.4.2015</td> </tr> <tr> <td>Matrix</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref_1})^2} = 3,47 \%$		i	1	Certified concentration, c_{ref} :	147 µS/cm	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref})$	0,55 %	Measured concentration, c_i	152,016667 µS/cm	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	1,12 %	Number of Measurements, n_i	12	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref}}{c_{ref}} \cdot 100\%$	3,41 %	Period of measurements	25.3.2015 - 8.4.2015	Matrix		Additional information	
i	1																						
Certified concentration, c_{ref} :	147 µS/cm																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref})$	0,55 %																						
Measured concentration, c_i	152,016667 µS/cm																						
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	1,12 %																						
Number of Measurements, n_i	12																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref}}{c_{ref}} \cdot 100\%$	3,41 %																						
Period of measurements	25.3.2015 - 8.4.2015																						
Matrix																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 1,13 \%$ $u(bias) = 3,47 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 3,65 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 7,4 \%$																					

Kuva 6. Sähkönjohtavuuden epävarmuusarvio mittarille 11.

Step	Action	Measurand	15.4.2015																				
1	Specify Measurand	Concentration range: 15 FNU-																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p>A: Control samples: Number of control samples: 15 Average concentration: 19,968 FNU Standard deviation, S_{Rw} : 1,29 %</p> <p>B: Routine replicate samples : Number of routine replicate samples: 25 Number of parallell measurements: 2 Concentration range: 19,535 - 21,955 FNU Standard deviation estimate from range, S_r : 2,57 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 2,87 \%$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concetration, $c_{ref i}$</td> <td>20 FNU</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$</td> <td>1,25 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>19,968 FNU</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>1,29 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$</td> <td>-0,16 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>25.3.2015 - 8.4.2015</td> </tr> <tr> <td>Matrix</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref_1})^2} = 1,30 \%$		i	1	Certified concetration, $c_{ref i}$	20 FNU	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	1,25 %	Measured concentration, c_i	19,968 FNU	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	1,29 %	Number of Measurements, n_i	15	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	-0,16 %	Period of measurements	25.3.2015 - 8.4.2015	Matrix		Additional information	
i	1																						
Certified concetration, $c_{ref i}$	20 FNU																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	1,25 %																						
Measured concentration, c_i	19,968 FNU																						
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	1,29 %																						
Number of Measurements, n_i	15																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	-0,16 %																						
Period of measurements	25.3.2015 - 8.4.2015																						
Matrix																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 2,87 \%$ $u(bias) = 1,30 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 3,15 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 6,4 \%$																					

Kuva 7. Sameuden epävarmuusarvio mittarille 11.