Eesti-Vene piiriveekogude kaitse ja kasutamise ühiskomisjoni 15. istungi protokolli **lisa 13**

Приложение 13 к протоколу 15-го заседания Российско-Эстонской совместной комиссии по охране и использованию трансграничных вод

Eesti ja Vene poole seiretulemuste võrreldavuse tagamine

Hille Allemann
OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskus

Võrdluskatsete korraldamine

Eesti ja Vene poole seiretulemuste võrreldavuse saavutamise eesmärgil korraldatakse seiret läbiviivate laborite vahel võrdluskatseid.

Võrdluskatsete läbiviimine toimub vastavalt juhendile "*Eesti-Vene piiriveekogude kaitse ja säästliku kasutamise ühiskomisjoni töö raames korraldatavate võrdluskatsete läbiviimise juhend*" (Ühiskomisjoni XIV istungi protokolli lisa 21).

Juhendi järgi korraldatakse võrdluskatse järgmistele näitajatele: heljum; BHT_5; KHT_{Cr}; $N_{üld}$ $P_{üld}$; Cu; Pb; Cd.

Talvisel ühisekspeditsioonil Peipsi-Pihkva järvele korraldab võrdluskatse OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskuse (EKUK) Tartu filiaal. Võrdlusproovid võetakse kahes seirepunktis.

Võrdluskatses osalevad Eesti poolelt EKUK Tartu filiaal ja Vene poolelt ГУ «Псковский ЦГМС».

Sügisesel ühisekspeditsioonil Narva veehoidlale korraldab võrdluskatse ФГУ «Балтводхоз», võetakse üks võrdlusproov.

Võrdluskatses osalevad Eesti poolelt EKUK Tartu filiaal ja ФГУ «Балтводхоз».

Tulemuste kokkulangevuse hindamine

Võrdlusproovide tulemuste kokkulangevust hinnatakse vastavalt Tartu filiaali või ФГУ «Балтводхоз» poolt.

Kahe labori analüüsitulemuste kokkulangevuse hindamiseks kasutatakse tulemuste võrreldavuse kriteeriumi E_n:

$$E_n = \frac{|C_1 - C_2|}{\sqrt{U_1^2 + U_2^2}}$$

C_1 ja C_2 on labori analüüsitulemuste keskmine väärtus
U_1 ja U_2 on labori poolt esitatud metoodika laiendmääramatus

Juhul, kui analüüsi tulemus on alla määramispiiri, E_n väärtust ei arvutata.
Kui $E_n < 1$, loetakse tulemused kokkulangevaks.

Järgnevalt ülevaade E_n väärtustest Peipsi-Pihkva järve võrdlusproovidest määratud näitajate kohta

Hinnang kolme aasta võrdluskatsete tulemuste kokkulangevusele

Tabel 1. Analüüsitud näitajate E_n väärtused.

	E_n 2010. a.		**E_n 2011. a.**		**E_n 2012. a.**	
	Proov 1	Proov2	Proov 1	Proov2	Proov 1	Proov2
BHT_5	0.03	1.46	Ei arvutatud	Ei arvutatud	1.44	0.97
KHT_{Cr}	0.16	0.21	0.35	0.23	0.51	0.73
Heljum	1.03	1.09	0.52	0.40	0.10	0.24
$N_{üld}$	2.96	1.95	1.34	3.92	0.75	0.09
$P_{üld}$	0.30	0.30	0.93	0.56	0.85	0.40
NH_4	0.36	0.33	-	-	-	-
NO_3	0.30	1.59	-	-	-	-
PO_4	0.98	0.87	-	-	-	-
Cu	0.72	Ei arvutatud	10.59	Ei arvutatud	1.27	1.61
Pb	-	-	Ei arvutatud	Ei arvutatud	Ei arvutatud	Ei arvutatud
Cd	-	-	Ei arvutatud	Ei arvutatud	Ei arvutatud	Ei arvutatud

2010. a. ei saadud kokkulangevaid tulemusi heljumi, BHT_5, $N_{üld}$ ja nitraatiooni osas (2010. a. võrreldi ka ioonide analüüsitulemusi)
2011. a. langevad kahe labori analüüsitulemused kokku KHT_{Cr}, heljumi ja $P_{üld}$ sisalduse osas
Analüüsitulemused ei lange kokku $N_{üld}$ korral ja väga suur erinevus on raskmetallide osas
Tulemuste mittekokkulangevuse analüüs teostati spetsialistide koosolekul 2011. a. Sankt Peterburis
2012. a. on kahe labori analüüsitulemused kokkulangevad KHT_{Cr}, heljumi, Püld, Nüld sisalduse osas

Ülevaade kolme aasta võrdluskatsete tulemuste kokkulangevusest

Laboritevahelised erinevused on BHT_5 (Proov 1) ja Cu määramisel
Kõigil kolme aastal on saadud kokkulangevad tulemused Püld ja KHTCr osas.
Heljumi, BHT5, Nüld ja raskmetallide tulemuste kokkulangevus on olnud kõikuv.
Kontrollproovide analüüs

2012. a. juunis korraldati võrdluskatse kontrollproovidega
Kontrollproovidena kasutati sertifitseeritud referentsmaterjale.
Osales 4 laborit Vene poolelt ja 3 EKUK-i laborit Eesti poolelt

Hinnangud kontrollproovide tulemustele

Kontrollproovide tulemusele hinnangu andmisel kasutati E_n –väärtust Euroopa standard EN ISO/IEC 17043, *General requirements for proficiency testing* alusel.

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

x - labori tulemus
X - sertifitseeritud keskmine
U_{ref} - referentsväärtuse laiendmääramatus
U_{lab} - laboritulemuse laiendmääramatus
Kui $E_n \leq 1$ rahuldav sooritus
Kui $E_n > 1$ mitterahuldav sooritus

Tabel 2. Kontrollproovide tulemused En väärtuste põhjal

Labor	Cd	E_n	Pb	E_n	Cu	E_n	Mn	E_n
	µg/1		µg/1		µg/1		µg/1	
EKUK Tartu filiaal	2,05	**0,20**	20,7	**0,29**	10,5	**0,36**	50,5	**0,20**
EKUK Keskus	2,05	**0,17**	20,0	**0,06**	10,0	**0,00**	50,2	**0,03**
ФГУ "Балтводхоз"	1,93	**-0,10**	20,7	**0,10**	10,45	**0,10**	51,6	**0,13**
ФГУ "Псковводхоз"	2,0	**0,02**	18	**-0,45**	10	**0,00**	53	**0,27**
Peterburi hüdromet.	2,31	**1,14**	13.72	**-2,30**	16,0	**1,85**	54,10	**0,61**
EKUK Virumaa filiaal								
Pihkva hüdromet.								
X	**1,99**		**19,8**		**10,0**		**50,0**	

Labor	Fe	E_n	Zn	E_n	N	E_n	P	E_n
	µg/1		µg/1		µg/1		µg/1	
EKUK Tartu filiaal	214	**1,08**	98,6	**-0,16**	261	**0,50**	175	**-1,71**
EKUK Keskus	225	**1,56**	102	**0,39**				
ФГУ "Балтводхоз"	225,9	**0,48**	99,8	**-0,01**	253	**0,33**	194	**-0,69**
ФГУ "Псковводхоз"	354	**2,70**	123	**0,73**	<400		211	**0,34**
Peterburi hüdromet.	230	**0,66**	120	**0,93**	204	**-2,00**	194	**-0,69**
EKUK Virumaa filiaal					343	**1,38**	199	**-0,29**
Pihkva hüdromet.					400	**2,45**	210	**0,29**
X	**200**		**100**		**248**		**205**	

Kontrollproovide tulemused võib üksikute eranditega osalenud laborite lõikes rahuldavaks lugeda

Kokkuvõte

Seires osalevate laborite metoodikate võrdlus on läbi viidud, tulemuste kvaliteedi tagamine läbi arutatud

Olemas on võrdluskatsete läbiviimise juhend

Kolme viimase aasta jooksul on analüüsitulemuste kokkulangevust hinnatud ühetaoliselt

Vaadeldud kolme aasta lõikes on analüüsitulemuste kokkulangevuses märgata paranemist

Kolm aastat on liiga lühike periood, et selle alusel väga olulisi järeldusi teha

Järeldused

Tavaks on, et erinevate maade koostöö korral viiakse analüüsitulemuste võrreldavuse tagamiseks läbi võrdluskatseid

Võrdluskatsete korraldamist tuleb jätkata nii Peipsi-Pihkva järvel kui Narva Veehoidlal

Kontrollproovide analüüside läbiviimist tuleb jätkata