

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 4/2006

a-klorofylli, happi, saliniteetti ja silikaatti (SiO₂)
luonnonvedestä

Kaija Korhonen, Irma Mäkinen, Teemu Näykki,
Olli Järvinen, Keijo Tervonen ja Markku Ilmakunnas

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 4/2006

**a-klorofylli, happi, saliniteetti ja silikaatti (SiO₂)
luonnonvedestä**

**Kaija Korhonen, Irma Mäkinen, Teemu Näykki,
Olli Järvinen, Keijo Tervonen ja Markku Ilmakunnas**



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 17 | 2006
Suomen ympäristökeskus

Pätevyyskokeen järjestää:
Suomen ympäristökeskus (SYKE), Laboratorio
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki
puh. 020 490 123, faksi (09) 4030 0890

Julkaisu on saatavana myös internetistä:
www.ymparisto.fi/julkaisut

Edita Prima Oy, Helsinki 2006

ISBN 952-11-2441-5 (nid.)
ISBN 952-11-2442-3 (PDF)
ISSN 1796-1718 (pain.)
ISSN 1796-1726 (verkkoj.)

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	5
2	TOTEUTUS	5
2.1	Pätevyyskokeen järjestäjä ja vastuhenkilöt	5
2.2	Osallistujat	5
2.3	Näytteet	5
2.3.1	Näytteiden valmistus ja toimitus	5
2.3.2	Näyteastioiden ja näytteiden testaaminen	6
2.3.2.1	Näyteastioiden puhtaus	6
2.3.2.2	Näytteiden homogeenisuus	6
2.3.2.3	Näytteiden säilyvyys	6
2.4	Laboratorioilta saatu palaute	7
2.5	Analyysimenetelmät ja niiden väliset erot	7
2.6	Tulosten käsittely	7
2.6.1	Harha-arvotestit	7
2.6.2	Vertailuarvo ja sen mittausepävarmuus	8
2.6.3	Kokonaishajonnan tavoitearvo	8
2.6.4	z-arvo	8
2.7	Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet	8
3	TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	8
3.1	Tulokset	8
3.2	Tulosten toistettavuus ja uusittavuus	9
3.3	Tulosten ja laboratorioiden pätevyyden arviointi	10
4	YHTEENVETO	10
5	SUMMARY	11
	KIRJALLISUUS	11

LIITTEET

Liite 1	Pätevyyskokeeseen 4/2006 osallistuneet laboratoriot	12
Liite 2	Näytteiden valmistus	13
Liite 3	Näytteiden homogeenisuuden testaus	14
Liite 4	Näytteiden säilyvyyden testaus	15
Liite 5	Laboratorioilta saatu palaute	16
Liite 6.1	Analyysimenetelmät	17
Liite 6.2	Merkitsevät erot eri menetelmillä saaduissa tuloksissa	18
Liite 6.3	Analyysimenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset	19
Liite 7	Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet	22
Liite 8	Tuloksissa esiintyviä käsitteitä	23
Liite 9	Laboratoriokohtaiset tulokset	25
Liite 10	Yhteenveto z-arvoista	29
Liite 11	Laboratorioiden tulokset ja mittausepävarmuudet	30
Liite 12	Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet arviointitavan mukaan ryhmiteltynä	34
KUVAILULEHTI		37
DOCUMENTATION PAGE		38
PRESENTATIONSBLAD		39

1 JOHDANTO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen luonnonvesiä analysoiville laboratorioille toukokuussa 2006. Määritettävänä olivat a-klorofylli, happi, saliniteetti ja SiO₂.

Pätevyyskokeen järjestämisessä noudatettiin ohjeen ISO/IEC Guide 43-1 suosituksia [1]. ILACin pätevyyskokeiden järjestäjille antamia ohjeita [2] ja tulosten tilastollisessa käsittelyssä ISON ohjetta [3].

2 TOTEUTUS

2.1 Pätevyyskokeen järjestäjä ja vastuhenkilöt

Pätevyyskokeen järjesti:

Suomen ympäristökeskus, laboratorio, Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki
puh. 020 490 123, telekopio: 020 490 2890

Pätevyyskokeen vastuhenkilöt olivat:

Irma Mäkinen	koordinaattori
Keijo Tervonen	tekninen assistentti
Markku Ilmakunnas	pätevyyskoelaborantti, raportin taitto
Olli Järvinen	analytiikan asiantuntija: saliniteetti
Kaija Korhonen	analytiikan asiantuntija: a-klorofylli ja happi
Teemu Näykki	analytiikan asiantuntija: SiO ₂

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 32 laboratoriota, joista puolet käytti akkreditoituja menetelmiä ainakin osassa määrittämisistä. Laboratorioista 56 % tuottaa velvoitetarkkailutuloksia tai muita ympäristöviranomaisille raportoitavia tuloksia.

Pätevyyskokeeseen osallistuneet laboratoriot on esitetty liitteessä 1. Järjestävän laboratorion (SYKE) tunnus pätevyyskokeiden tuloksissa oli 3.

2.3 Näytteet

2.3.1 Näytteiden valmistus ja toimitus

Laboratorioille toimitettiin a-klorofyllimäärittystä varten kaksi valmiiksi suodatettua näytettä sekä rannikko- ja järvivesinäytteet. Saliniteettimäärittystä varten toimitettiin synteettinen näyte ja rannikkovesinäyte. SiO₂- ja happimäärittystä varten toimitettiin sekä järvivesi- että rannikkovesinäyte. SiO₂-määrittystä varten toimitettiin lisäksi synteettinen näyte. Näytteiden valmistus on esitetty liitteessä 2 ja yksityiskohtaisia tietoja saa tarvittaessa järjestäjältä.

Näytteet lähetettiin 9.5.2006 pikarahtina ja ne olivat perillä pääsääntöisesti samana päivänä. Laboratorio 29 sai pikarahtina lähetetyt näytteet vasta seuraavana päivänä. Osalle laboratorioista näytteet toimitettiin lentorahtina, joten ne vietiin kentälle 8.5.2006 illalla, missä ne olivat yön yli kylmässä ja toimitettiin perille

seuraavana aamuna. Yksi laboratorio tilasi näytteet vasta 10.5.2006 ja sai ne samana päivänä. Suodattut ja pakastetut klorofyllinäytteet lähetettiin kuivajäällä täytetyssä styrox-laatikossa, joka pakattiin kylmälaukkuun sulien vesinäytteiden kanssa.

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

a-klorofylli ja happi:	10.5.2006
SiO ₂ ja saliniteetti:	19.5.2006 mennessä

Tulokset pyydettiin palauttamaan 24.5.2006 mennessä. Alustavat tuloslistat toimitettiin laboratorioille viikolla 23 (2006).

2.3.2 Näyteastioiden ja näytteiden testaaminen

2.3.2.1 Näyteastioiden puhtaus

SiO₂- ja saliniteettiastioiden puhtaustestissä ionittomalla vedellä täytettyjä näyteastioita säilytettiin huoneenlämmössä kolme vuorokautta, minkä jälkeen vedestä määritettiin sähkönjohtavuus. Määritetyt pitoisuudet olivat pienempiä kuin määrittämissä raja-arvoissa, joten näyteastiat täyttivät puhtaudelle asetetut kriteerit.

2.3.2.2 Näytteiden homogeenisuus

Homogeenisuustestaus tehtiin jokaisen määritettävän analyytin avulla. Happi-, saliniteetti- ja SiO₂-näytteet sekä a-klorofyllinäytteet K1 ja K4 täyttivät homogeenisuudelle asetetut kriteerit (liite 3). Testin mukaan klorofyllinäytteet K2 ja K3 eivät olleet täysin homogeenisia.

2.3.2.3 Näytteiden säilyvyys

Happi- ja a-klorofyllinäytteiden säilyvyyttä tarkkailtiin säilyttämällä näytteitä kuljetuspäivänä kahdessa eri lämpötilassa (4 °C ja 25 °C). Eri lämpötilassa säilytetyistä näytteistä mitattiin happi- ja klorofyllipitoisuudet analysointipäivänä ja tuloksia verrattiin keskenään (liite 4). Säilyvyydestin mukaan happinäytteiden pitoisuuksissa eikä näytteen K4 klorofyllipitoisuudessa tapahtunut merkitseviä muutoksia, vaikka näytteiden lämpötila olisikin vaihdellut kuljetuksen aikana. Sen sijaan klorofyllinäytteissä K1, K2 ja K3 saattoi tapahtua muutosta kuljetuksen aikana lämpötilan kohotessa.

Näytteiden mukana toimitettiin vesinäyte, josta pyydettiin mittaamaan lämpötila heti näytteiden saavuttua. Suurin osa laboratorioista sai näytteet kylminä. Kahden laboratorion (laboratoriot 29 ja 30) saamien näytteiden lämpötila saapumishetkellä oli yli 10 astetta. Korkein raportoitu lämpötila oli 12,3 °C, mikä on huomattavasti alempi kuin testauksessa käytetty. Laboratorio 30 ei määrittänyt näytteistä klorofylliä. Laboratorio 29 teki klorofyllimäärityksen näytteistä K2, K3 ja K4 ja näytteiden K2 ja K3 lämpenemisellä saattoi olla vaikutusta klorofyllituloksiin. Klorofyllinäytteet K1 ja K2 olivat styrox-laatikossa ja siellä lämpötila oletettavasti oli alempi kuin lämpötilanäytteen lämpötila.

Styrox-laatikossa ollut kuivajää jäädettiin joissakin pakkauksissa myös sulia näytteitä ja osa lasisista happinäytepulloista rikkoutui. Happi- ja silikaattituloksissa ei ole havaittavissa, että näytteiden jäätyminen olisi vaikuttanut analyyttien pitoisuuksiin.

2.4 Laboratorioilta saatu palaute

Laboratorioiden toimittamat palautteet on luetteloitu liitteessä 5. Palautteet liittyivät pääasiassa jäätyminen takia rikkoutuneisiin tai vuotaneisiin happinäytteisiin. Rikkoutuneiden näytteiden tilalle lähetettiin uudet näytteet.

2.5 Analyysimenetelmät ja niiden väliset erot

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioiden käyttämät menetelmät on esitetty liitteessä 6.1. Eri menetelmillä saatujen tulosten keskiarvoja ja hajontoja verrattiin tilastollisesti (liitteet 6.1, 6.2 ja 6.3).

Happimäärittämissä käytettiin yleisimmin voimassa olevaa standardimenetelmää SFS-EN 25813. Aika monet laboratoriot käyttivät edelleen kumottua standardimenetelmää SFS 3040, joka periaatteeltaan on hyvin standardin SFS-EN 25813 kaltainen.

Klorofyllimäärittämissä käytettiin pääsääntöisesti standardimenetelmää SFS 5772 tai sen sovellusta. Ainoastaan yksi laboratorio (laboratorio 1) käytti muuta menetelmää. Tämäkin menetelmä oli etanoliuutukseen perustuva menetelmä, mutta suodattimena käytettiin lasikuitusuodatinta Whatman GF/F eikä standardissa SFS 5772 mainittua lasikuitusuodatinta Whatman GF/C. Kyseisen laboratorion klorofyllitulosten z-arvot olivat kaikki positiivisia, mutta niin oli joidenkin muidenkin laboratorioiden. Tuloksista ei voi päätellä, mikä oli käytetyn suodattimen vaikutus tuloksiin.

Ainoastaan yksi laboratorio määrittäi saliniteetin suoraan salinometrillä. Muut käyttivät epäsuoraa kloridi- tai sähköjohtavuusmäärittämiseen perustuvaa määrittämistä. Näiden kahden määrittämistavan välillä oli tilastollisesti merkitsevä ero synteettisen näytteen saliniteettituloksissa (liitteet 6.2 ja 6.3), vaikkakin ero oli pieni.

SiO₂-määrittämissä käytettiin yleensä automaattista tai manuaalista silikamolybdaattivärjäykseen perustuvaa spektrofotometristä menetelmää. Kaksi laboratoriota teki määrittämisen käyttäen ICP-OES-tekniikkaa. Spektrofotometrisellä menetelmällä saadaan määritettyä liukoisessa muodossa oleva silikaatti ja ICP-tekniikoilla määritetään kokonaissilikaatti. ICP- tekniikalla tehdyt järvivesinäytteen PS3 molemmat silikaattitulokset hylättiin liian suurina. Ero tuloksissa saattaa johtua menetelmäeroista.

2.6 Tulosten käsittely

2.6.1 Harha-arvotestit

Aineiston normaalisuus tutkittiin Kolmogorov-Smirnov-testillä. Tulosaineistosta poistettiin mediaanista merkitsevästi poikkeavat tulokset Hampel-testillä. Myös robusti-laskennassa poistettiin harha-arvoina tulokset, jotka poikkesivat enemmän kuin 50 % koko aineistosta lasketusta robusti-keskiarvosta. Poistolla ei ollut juurikaan vaikutusta robusti-keskiarvoon, mutta sillä oli jonkin verran vaikutusta robusti-keskihajontaan.

Saliniteetti- ja SiO₂-määrittämissä pyydettiin ilmoittamaan rinnakkaistulokset. Yksittäisen laboratorion tulosten sisäistä hajontaa verrattiin Cochranin testin avulla koko aineiston keskimääräiseen sisäiseen hajontaan. Cochranin testi hylkää tuloksen normaalia suuremman sisäisen hajonnan perusteella, vaikka z-arvo olisikin hyväksyttävä. Cochranin testissä hylättiin yksi saliniteetti- ja yksi SiO₂-tulos ja ne on merkitty tulostaulukoissa C:llä.

Harha-arvotestejä ja tulosten tilastollista käsittelyä esitetään tarkemmin osallistujille jaetussa pätevyyskokeiden osallistumisohjeessa (SYKE/Pätevyyskokeiden järjestäminen, menettelyohje PK2).

2.6.2 Vertailuarvo ja sen mittausepävarmuus

Klorofylli- ja happinäytteiden vertailuarvoina käytettiin robusti-keskiarvoja. Saliniteettinäytteiden vertailuarvoina käytettiin salinometrillä mitattujen tulosten keskiarvoa.

Vertailuarvojen mittausepävarmuus arvioitiin tulosaineiston robusti-keskihajontojen avulla, kun vertailuarvoina käytettiin robustikeskiarvoa. Saliniteettitulosten mittausepävarmuutena käytettiin salinometrisen tuloksen mittausepävarmuutta. Vertailuarvon mittausepävarmuus oli saliniteettimäärityksessä 0,4-0,8 %, happimäärityksessä 1,3-1,5 %, silikaattimäärityksessä 2,9-5,5 %, klorofyllimäärityksessä 2,6-14,5 %.

2.6.3 Kokonaishajonnan tavoitearvo

Kokonaishajonnalle asetettuja tavoitearvoja arvioitaessa huomioitiin määritettävien analyttien pitoisuus, homogeenisuus, säilyvyys ja vertailuarvojen mittausepävarmuudet. Kokonais-hajonnan tavoitearvot 95 % merkitsevyystasolla olivat a-klorofyllille 10–40 %, hapelle 5 %, saliniteetille 3,5–5 % ja silikaatille 10-15 %.

2.6.4 z –arvo

Jokaiselle tulokselle laskettiin z-arvo, jonka laskeminen on esitetty liitteessä 8. Lisäksi z-arvon laskemisesta on annettu esimerkki menettely ohjeen PK2 liitteessä 5.

2.7 Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet

Mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan ilmoitti 72 % osallistuneista laboratorioista. Yleisimmin (47 %) mittausepävarmuuden arviointi tehtiin laadunohjauksessa käytettävän X-kortin ja luonnonnäytteiden rinnakkaismääritysten tulosten (R- tai r %-kortin) tulosten hajonnan avulla. Seuraavaksi yleisin menettely (28 %) oli validointitulosten perusteella tehty arvio.

3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI

3.1 Tulokset

Laboratoriokohtaiset tulokset niiden z-arvot on esitetty liitteessä 9. Liitteessä 10 on esitetty yhteenveto laboratorioden tulosten z-arvoista. Liitteessä 11 on esitetty laboratorioden tulokset ja niiden mittausepävarmuudet graafisesti. Yhteenveto pätevyyskokeen tuloksista on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Yhteenveto pätevyyskokeen SYKE 4/2006 tuloksista
 Table 1. Summary on the proficiency test 4/2006

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Mean rob.	Md	SD rob	SD rob, %	Num. of labs	2*Targ SD%	Accepted z-val%
a-chlorophyll	K1	µg/l	37,3	37.21	37.29	38.00	2.70	7,2	22	20	95
	K2	µg/l	29,7	29.57	29.88	30.20	1.67	5,6	28	20	89
	K3	µg/l	12,7	12.55	12.71	13.50	3.75	29,5	25	40	92
	K4	µg/l	9,55	9.37	9.55	9.64	0.48	5	28	20	93
O ₂	H2	mg/l	10,5	10.46	10.46	10.50	0.32	3,1	26	5	88
	H3	mg/l	10,3	10.30	10.29	10.30	0.30	3	30	5	83
Salinity	PS2	o/oo	4,93	4.97	4.96	4.94	0.078	1,6	10	3,5	90
	S1	o/oo	2,64	2.64	2.63	2.64	0.066	2,5	10	5	80
SiO ₂	P1	mg/l	2,06	2.16	2.15	2.14	0.095	4,4	14	10	86
	PS2	mg/l	1,16	1.17	1.16	1.15	0.086	7,4	11	15	100
	PS3	mg/l	3,18	3.14	3.18	3.17	0.14	4,3	13	10	77

Mean	keskiarvo (<i>the mean value</i>)
Mean rob	robusti-keskiarvo (<i>the robust mean value</i>)
Md:	mediaani (<i>the median value</i>)
SD _{rob} :	robusti-keskihajonta (<i>the robust standard deviation</i>)
SD _{rob} %:	robusti-keskihajonta prosentteina (<i>the robust standard deviation as percents</i>)
2*Targ. SD%	kokonaishajonnan tavoitearvo 95 % merkitsevyytasolla (<i>the total target deviation at 95 % confidence level</i>)
Num of Labs	laboratorioiden lukumäärä (<i>number of participants</i>)
Accepted z-val%	niiden tulosten osuus (%), joissa $ z \leq 2$ (<i>The results (%), where $z \leq 2$</i>)

3.2 Tulosten toistettavuus ja uusittavuus

Saliniteetti- ja SiO₂-määrittämisistä pyydettiin rinnakkaismäärittäykset. Yhteenveto rinnakkaismäärittäysten tuloksista on taulukossa 2.

Taulukko 2. ANOVA-testi – saliniteetti- ja SiO₂-määrittäminen
 Table 1. ANOVA-test – determination of salinity and SiO₂

Analyytti, näyte, pitoisuus	s _w %	s _b %	s _{tot} %	s _b /s _w
Salinity, S1, 2,64 ‰	0,35	3,2	3,2	9,1
Salinity, PS2, 4,97 ‰	0,45	2,7	2,7	6,0
SiO ₂ , P1, 2,16 mg/l	0,73	4,1	4,2	5,6
SiO ₂ , PS2, 1,66 mg/l	1,7	6,6	6,8	3,9
SiO ₂ , PS3, 3,31 mg/l	1,1	14	14	13

Tulosten hajonta laboratorioiden sisällä (s_w) kuvaa määrittämyksen toistettavuutta ja tulosten hajonta laboratorioiden välillä (s_b) kuvaa määrittämyksen uusittavuutta. Mitä suurempi suhde s_b/s_w on, sitä tärkeämpää on sisällyttää myös laboratorion sisäinen uusittavuus mittausepävarmuuden arviointiin. Näytteen PS3 silikaattitulosten laboratorioiden välinen hajonta on huomattavan suuri verrattuna näytteeseen PS2. Hajontaan vaikuttaa kahden laboratorion ICP-OES:llä saamat poikkeavan suuret tulokset.

3.3 Tulosten ja laboratorioden pätevyyden arviointi

Pätevyyskokeeseen 4/2006 osallistui yhteensä 32 laboratoriota. Tuloksista 89 % oli tyydyttäviä (z-arvo < 2), kun vertailuarvosta sallittiin a-klorofyllituloksille 20–40 %:n, happituloksille 5 %:n, saliniteettituloksille 3,5–5 %:n ja silikaattituloksille 10–15 %:n poikkeamat (liite 10). Akkreditoituina annetuista tuloksista tyydyttäviä oli 87 %. Laboratorioiden menestyminen tässä pätevyyskokeessa oli samaa tasoa kuin edellisessä v. 2004 toteutetussa pätevyyskokeessa [5].

Klorofyllimääritys. Klorofyllinäytteissä K1, K2 ja K4 tulosten robusti-keskihajonnat olivat 5–7 % ja rannikkovesinäytteessä K3 robusti-keskihajonta oli lähes 30 %. Näytteen K3 klorofyllitulosten suureen hajontaan vaikutti enemmän näytteen epähomogeenisuus kuin laboratorioden suorituskyky, joten siinä sallittiin 40 %:n poikkeama tavoitearvosta. Klorofyllituloksista oli tyydyttäviä 92 %.

Hapenmääritys. Happimäärityksessä tulosten robusti-keskiarvot olivat noin 3 %, mikä on samaa tasoa kuin edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa. Styrox-laatikossa ollut kuivajää jäädettiin osittain myös lähetyksen muita näytteitä ja rikkoi happinäytteiden lasipulloja. Laboratorio 10 teki happimäärityksen alkuperäisestä näytteestä, vaikka se oli osittain jäänyt kuljetuksen aikana. Laboratorio sai happitulokseksi tavoitearvon, joten tuloksen perusteella ei voida olettaa, että näytteen jäätyminen olisi muuttanut näytteen happipitoisuutta.

Saliniteettimääritys. Saliniteettimäärityksessä tulosten robusti-keskiarvo oli 1,6–2,5 %. Saliniteettitulosten arviointia vaikeuttaa osallistujien pieni määrä (10 laboratoriota).

Silikaattimääritys. Silikaattimäärityksessä tulosten robusti-keskiarvo oli 4,3–7,4 %. Hampel-testi hylkäsi näytteen PS3 kaksi ICP-OES-tekniikalla saatua silikaattitulosta. ICP-OES-tekniikalla saadut tulokset eivät välttämättä ole virheellisiä, jos halutaan määrittää kokonaissilikaatti eli myös polymeroitunut ja kiintoaineeseen sitoutunut silikaatti. Laboratorioiden tulee valita menetelmä ja näytteen esikäsittelytekniikat tulosten käyttötarkoituksen perusteella.

Kirjallisuuden [4] mukaan näytteen jäätyminen voi aiheuttaa piiyhdisteiden polymeroitumista, jolloin spektrofotometrisillä menetelmillä saadaan liian pieniä tuloksia. Ainoastaan laboratorio 14 raportoi, että silikaattimääritykseen tilattu PS2-näyte oli jäänyt. Laboratorion silikaattituloksen z-arvo oli tyydyttävä ja hiukan positiivinen. Laboratorion saama silikaattitulostus ei tue olettamusta, että piiyhdisteiden polymeroitumista olisi tapahtunut.

4 YHTEENVETO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti luonnonvesiä analysoiville laboratorioille pätevyyskokeen toukokuussa 2006. Pätevyyskokeessa määritettiin a-klorofylli, happi, saliniteetti ja silikaatti (SiO₂) synteettisistä näytteistä ja luonnonvesinäytteistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 32 laboratoriota.

Tulosten vertailuarvoina käytettiin robusti-keskiarvoja paitsi saliniteettimäärityksessä salinometrillä saatu- jen tulosten keskiarvoja. Laboratorioiden raportoitujen tulosten arviointi tehtiin z-arvojen avulla. z-arvon laskemiseksi asetettiin kokonaishajonnan tavoitearvoiksi 95 %:n merkitsevyydellä määrityksestä riip- puen 3,5–40 %.

Tulosten robusti-keskihajonta oli yleensä pienempi kuin 10 %, happi- ja saliniteetti-määrittämissä jopa alle 5 %. Rannikkovesinäytteen K3 klorofyllitulosten robusti-keskiarvo oli 30 % ja tulosten suuri hajonta johtui todennäköisesti näytteen epähomogeenisuudesta, joten tämän näytteen tuloksissa sallittiin 40 %:n poikkeama tavoitearvosta.

Koko tulosaineistossa tyydyttävien tulosten osuus oli 89 %. Eniten tyydyttäviä tuloksia oli klorofyllimäärittämissä.

5 SUMMARY

The Finnish Environment Institute carried out the proficiency test for analysis of a-chlorophyll, oxygen, silicate (SiO₂) and salinity in May 2006. One artificial sample, one lake water sample and one coastal water sample were distributed. In total 32 laboratories participated in the proficiency test.

The robust mean value was chosen to be the assigned value of the results except the mean of the results measured by a salinometer in the determination of salinity. The performance of the participants was evaluated by using of z-scores. The results were satisfied ($|z| \leq 2$) if they deviated less than 3,5–40 % from the assigned value at the 95 % confidence level.

The mean value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated after rejection of the outliers according to the Hampel test. Also a few results were rejected before calculation of robust mean value. The robust standard deviations of the results reported by the participants were generally smaller than 10 %.

In this proficiency test 89 % of the data was regarded to be satisfied.

KIRJALLISUUS

- 1 Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison - Part1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes, 1996, ISO/IEC Guide 43-1.
- 2 ILAC Guidelins for Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes, 2000,. ILAC Committee on Technical Accreditation Issues. ILAC-G13:2000.
- 3 ISO 13528, 2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- 4 ISO 16264, 2002. Water Quality – Determination of soluble silicates by flow analysis (FIA and CFA) and photometric detection.
- 5 Mäkinen, I., Huhtala, S., Järvinen, O., Korhonen, K., Näykki, T., Tervonen, K. ja Ilmakunnas, M. 2004. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2004. Suomen ympäristökeskuksen moniste 305, Helsinki.

LIITE 1. PÄTEVYYSKOKEESEEN 4/2006 OSALLISTUNEET LABORATORIOT*Appendix 1. Participants in the interlaboratory comparison 4/2006*

Espoon Vesi, Dämmanin vesilaitos, Espoo
Etelä-Pohjanmaan Vesitutkijat Oy, Ilmajoki
Ewica Laboratoriot Oy, Kouvola
Helsingin ympäristölaboratorio, Helsinki
Helsingin yliopisto, Tvärminnen eläintieteellinen asema, Hanko
Insinööritoimisto Paavo Ristola Oy, Hollola
Joensuun yliopisto, KTL, ekologian osasto, Joensuu
Jyväskylän yliopisto, Ympäristöntutkimuskeskus, Jyväskylä
Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere
Kotkan kaupungin elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Kotka
Kuopion kaupungin ympäristöterveyslaboratorio, Kuopio
Lapin vesitutkimus Oy, Rovaniemi
Lapin ympäristökeskus, Rovaniemi
Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku
Länsi-Suomen ympäristökeskus, Vaasa
Länsi-Uudenmaan vesi ja ympäristö ry, Lohja
Nab Labs Ympäristöanalytiikka Oy, Espoo
Nab Labs Ympäristöanalytiikka Oy, Kaustinen
Nab Labs Ympäristöanalytiikka Oy, Oulu
Pirkanmaan ympäristökeskus, Tampere
Pohjois-Karjalan ympäristökeskus, Joensuu
Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskus, Oulu
Saimaan vesiensuojeluyhdistys ry, Lappeenranta
Savo-Karjalan ympäristötutkimus Oy, Kuopio
Savolab/Viljavuuspalvelu Oy, Mikkeli
Stora Enso Oyj, Veitsiluodon tehtaat, Kemi
Suunnittelukeskus Oy, ympäristölaboratorio, Helsinki
SYKE, Helsinki
Tampereen vesi, Viemärlaitoksen laboratorio, Tampere
Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio, Vaasa
Ålands Miljölaboratorium, Sund, Ahvenanmaa
Ääneseudun terveydensuojelulaboratorio, Äänekoski

LIITE 2. NÄYTTEIDEN VALMISTUS*Appendix 2. preparation of samples*

Näyte		a-klorofylli µg/l	Happi mg/l	Saliniteetti ‰	SiO ₂ mg/l
K1	Pohjapitoisuus	Rannikkovesi, suodatettu 1000 ml filterille ja pakas- tettu			
	Vertailuarvo	37,3			
K2	Pohjapitoisuus	Järvivesi, johon li- sätty laboratoriossa kasvatettua leväsus- pensiota, suodatettu 500 ml filterille ja pakastettu			
	Vertailuarvo	29,7			
K3	Pohjapitoisuus	Rannikkovesi			
	Vertailuarvo	12,7			
K4	Pohjapitoisuus	Järvivesi, johon li- sätty laboratoriossa kasvatettua leväsus- pensiota			
	Vertailuarvo	9,55			
H2	Pohjapitoisuus		Rannikkovesi		
	Vertailuarvo		10,5		
H3	Pohjapitoisuus		Järvivesi		
	Vertailuarvo		10,3		
S1	Laimennus 1100 ml 15 litraksi			IAPSO Standard Seawater	
	Vertailuarvo			2,64	
PS2	Pohjapitoisuus			4,91	0,988
	Vertailuarvo			4,93	1,16
PS3	Pohjapitoisuus				2,98
	Vertailuarvo				3,18
P1	Lisäys mg/l				2,06
	Vertailuarvo				2,06

LIITE 3. NÄYTTEIDEN HOMOGEENISUUDEN TESTAUS*Appendix 3. Testing of homogeneity*

Analyytti/näyte	Pitoisuus	$1 * s_{target}$ %	$0,5 * s_{target}$	Keskihajonta (s) %	Onko $s < 0,5 * s_{target}$?
Klorofylli/K1	40,1 µg/l	10	5	4,0	on
Klorofylli/K2	29,4 µg/l	10	5	8,5	ei
Klorofylli/K3	16,6 µg/l	20	10	14,2	ei
Klorofylli/K4	13,6 µg/l	10	5	4,6	on
Happi/H2	10,63 mg/l	2,5	1,25	0,7	on
Happi/H3	10,12	2,5	1,25	1,1	on

Analyyttinen vaihtelu s_a täytti asetetut kriteerit ($s_a < 0,5 * s_{target}$) paitsi klorofyllinäytteissä K2 ja K3.

Analyytti/näyte	Pitoisuus	$1 * s_{target}$ %	$0,3 * s_t$	s_a	s_a %	Onko $s_a / s_{target} < 0,5$?	s_{bb}	s_{bb} %	Onko $s_{bb}^2 < c$?
Saliniteetti/PS2	4,93	5	0,0740	0,00001	~0	on	0,0004	~0	on
SiO ₂ /PS2	1,07 mg/l	5	0,0162	0,0025	0,2	on	0,0057	0,5	on
SiO ₂ /PS3	3,03 mg/l	5	0,0454	0,0100	0,3	on	0,0023	0,1	on

Analyyttinen vaihtelu s_a täytti kaikissa tapauksissa asetetut kriteerit; $s_a / s_{target} < 0,5$.

Näytepullojen välinen vaihtelu s_{bb} oli pienempi kuin asetettu kriteeri $c = F1 * s_{all}^2 + F2 * s_a^2$, missä $s_{all}^2 = (0,3 * s_{target})^2$ ja $F1 = 1,88$ sekä $F2 = 1,01$, kun pullojen lukumäärä oli 10.

LIITE 4. NÄYTTEIDEN SÄILYVYYDEN TESTAUS*Appendix 4. Testing of stability*

Näytteet toimitettiin kylmäkuljetuksena 9.5.2006 siten, että ne olivat perillä samana päivänä.

Näytteiden analysointiajankohdat olivat seuraavat:

Happi ja a-klorofylli: 10.5.2006

Saliniteetti, SiO₂: 19.5.2006 mennessä

Säilyvyys testattiin a-klorofylli- ja happinäytteistä, jotka analysoitiin lähetysajankohtana ja määritysajankohtana (säilytys kahdessa eri lämpötilassa). Tarkastelu tehtiin vertaamalla kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia.

Filtterinäyte a-klorofylli, µg/l:

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
Pvm.		10.5. (25 °C)	10.5. (4 °C)	Pvm.		10.5. (25 °C)	10.5. (4 °C)
K1		37,60	38,50	K2		29,05	31,18
D	0,9			2,13			
0,3· S _{target}	0,58			2,13			
	D < 0,3· S _{target} , NO			D < 0,3· S _{target} , NO			

Vesinäyte a-klorofylli, µg/l:

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
Pvm.		10.5. (25 °C)	10.5. (4 °C)	Pvm.		10.5. (25 °C)	10.5. (4 °C)
K3		18,78	17,63	K4		9,89	9,91
D	1,15			0,02			
0,3· S _{target}	0,3			0,15			
	D < 0,3· S _{target} , NO			D < 0,3· S _{target} , YES			

Happi, mg/l:

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
Pvm.	9.5.	10.5. (25 °C)	10.5. (4 °C)	Pvm.	9.5.	10.5. (25 °C)	10.5. (4 °C)
H1	10,62	10,53	10,38	H2	10,70	10,30	10,30
D	-0,15			0,0			
0,3· S _{target}	0,16			0,16			
	D < 0,3· S _{target} , YES			D < 0,3· S _{target} , YES			

LIITE 5. LABORATORIOILTA SAATU PALAUTE*Appendix 5. Comments sent by the participants*

Laboratorio	Kommentit näytteistä	SYKE:n toimenpide
12	Ei ollut saanut näytteitä 9.5.2006	Laboratorio ei ollut ilmoittautunut pätevyyskokeeseen. Näytteet toimitettiin pikarahtina 10.5.2006, analysointi heti.
16, 19	Näyte H2 hajonnut.	Suodatettujen a-klorofylli näytteiden kuljetusboksissa käytetty kuivajää oli jäädyttänyt happinäytepullon. Lähetetty uusi näyte H2 10.5.2006.
10	Näyte H2 jäänyt ja vajaa.	Suodatettujen a-klorofylli näytteiden kuljetusboksissa käytetty kuivajää oli jäädyttänyt happinäytepullon. Asiakas ei halunnut uusia näytteitä. Laboratorion saama happitusnäytteestä H2 oli tavoitearvo.
4	Näyte H3 jäänyt ja rikki.	Suodatettujen a-klorofylli näytteiden kuljetusboksissa käytetty kuivajää oli jäädyttänyt happinäytepullon. Lähetetty uusi näyte H3 10.5.2006.
5,10	Näytteessä H2 ja H3 ilmakupla/ilmaa.	Kaikkiin happinäytteisiin jäi pieni ilmakupla. Ei toimenpiteitä.
6,9	Näytteet H2 ja H3 olivat vuotaneet hieman.	Ei toimenpiteitä. Molempien laboratorioden happitulokset olivat hyväksyttäviä ja laboratoriolta 9 molemmat z-arvot <1.
22	Näyte H3 jäässä. Näytteessä H2 jäähilettä.	Suodatettujen a-klorofylli näytteiden kuljetusboksissa käytetty kuivajää oli jäädyttänyt happinäytepullot. Lähetetty uudet näytteet H2 ja H3 10.5.2006.
14	Näyte PS3 osittain jäässä.	Suodatettujen a-klorofylli näytteiden kuljetusboksissa käytetty kuivajää oli jäädyttänyt näytepullon. Laboratorio määrittä näytteestä silikaatin ja tuloksen z-arvo oli <1.
29	Laboratorio olisi halunnut happinäytettä 250 ml kestäväimättömänä.	Laboratorio ei ollut esittänyt tätä toivetta ilmoittautumisvaiheessa. SYKE teki jälkikäteen kahdenkeskisen vertailun 250 ml:n kestäväimättömistä happinäytteistä.
	Näytteiden jäätyminen	Sulat näytteet eristetään jatkossa paremmin kuivajäästä.

Laboratorio	Kommentit tuloksista	SYKE:n toimenpide
7	Ilmoitti näytteestä K2 kaksi kertaa liian pienen klorofyllituloksen (näytetilavuudeksi oletettiin litra). Oikea tulos 32,0 µg/l.	Ei toimenpiteitä. Oikea tulos olisi ollut tyydyttävä.
16	Laboratorio ilmoitti, että näytteen K1 mitattu klorofyllin absorbanssilukema oli syötetty tietojärjestelmään virheellisesti. Oikea tulos olisi ollut 36,6 µg/l.	Ei toimenpiteitä. Oikea tulos olisi ollut tyydyttävä.
Kaikki	Sähköisen tuloslomakkeen ja paperituloslomakkeen Quality System.-koodit eivät olleet yhteneväiset.	Sähköisen tuloslomakkeen Quality System- koodit korjattu tulosten tallennusvaiheessa vastaamaan paperilomakkeen vastaavia l. 0 = ei laatuja järjestelmää 1 = SFS-EN ISO 17025 2 = ISO-9000- sarja

LIITE 6.1 ANALYYSIMENETELMÄT*Appendix 6.1 Analytical methods*

Määrittäminen	Koodi	Menetelmä
Happi	1	SFS-EN 25813
	2	SFS 3040
	3	Muu menetelmä
a-klorofylli	1	SFS 5772 tai vastaava (etanoliuutto+spektrofotometrinen määrittäminen)
	2	Kumottu standardi SFS 3013 tai vastaava (asetoniuutto +spektrofotometrinen määrittäminen)
	3	Muu menetelmä
SiO₂	1	Silikamolybdaattivärväys, automaattinen spektrofotometrinen
	2	Silikamolubdaattivärväys, manuaalinen spektrofotometrinen
	3	ICP/AES tai ICP/OES
	4	Muu menetelmä
Saliniteetti	1	Salinometri
	2	Sähkönjohtavuusmittari
	3	Cl- titraus
	4	Muu menetelmä

LIITE 6.2 MERKITSEVÄT EROT ERI MENETELMILLÄ SAADUISSA TULOKSISSA

Appendix 6.2 Significant differences in the results reported by the different analytical methods

Tässä pätevyyskokeessa eri menetelmillä saatujen tulosten tilastollinen tarkastelu tehtiin eniten käytetyn ja muiden menetelmien tulosten välillä, kun tulokäsittelyssä mukana olevia tuloksia oli kolme tai enemmän. Taulukossa on esitetty ne tapaukset, joissa eri menetelmillä saatujen tulosten keskiarvoissa tai keskihajonnoissa oli tilastollisesti merkitseviä eroja.

Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Menetelmä <i>Method</i>	X	s	n	Merkitsevä ero
Saliniteetti	S1	2. Sähkönjohtavuusmittaus	2,579	0,04014	5	X: men 2-3
		3. Cl-titraus	2,712	0,08495	3	

X: tulosaineiston keskiarvo

s: tulosaineiston keskihajonta

n: tilastollisessa tarkastelussa mukana olevien tulosten lukumäärä

LIITE 6.3 ANALYYSIMENETELMIEN MUKAAN RYHMITELLYT TULOKSET

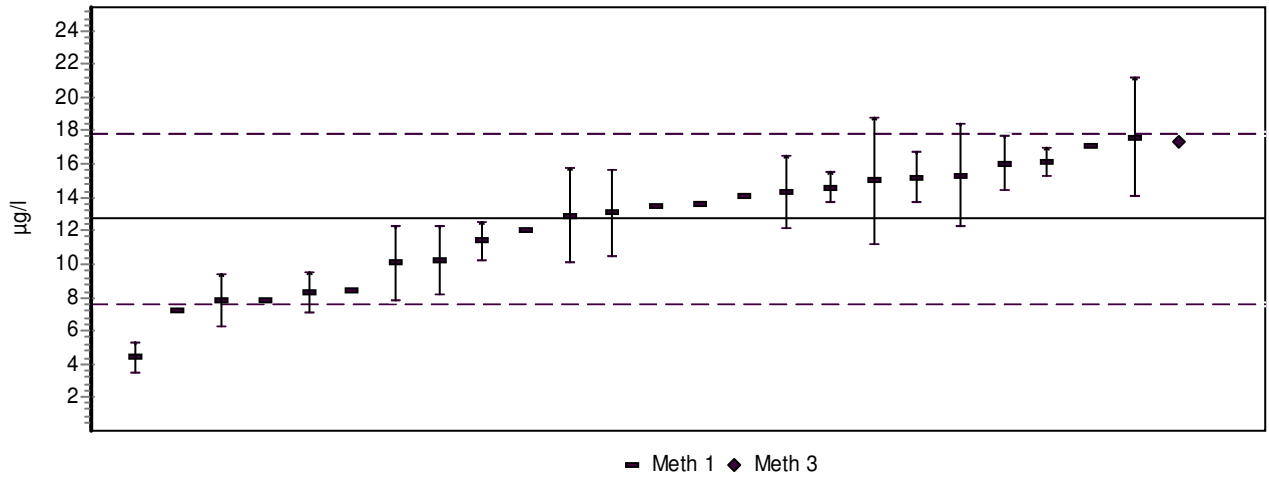
Appendix 6.3 Results grouped according to the analytical methods

Menetelmien koodit on selitetty liitteessä 6.1.

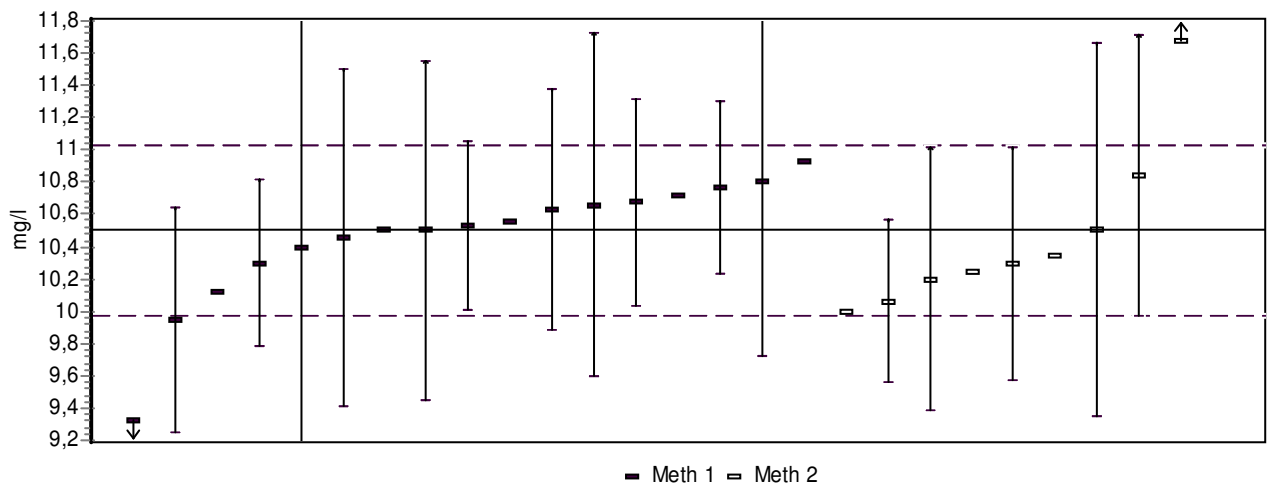
LIITE 6.3. ANALYYSIMENETELMIEN MUKAAN RYHMITELLYT TULOKSET

Appendix 6.3. Results grouped according to the methods

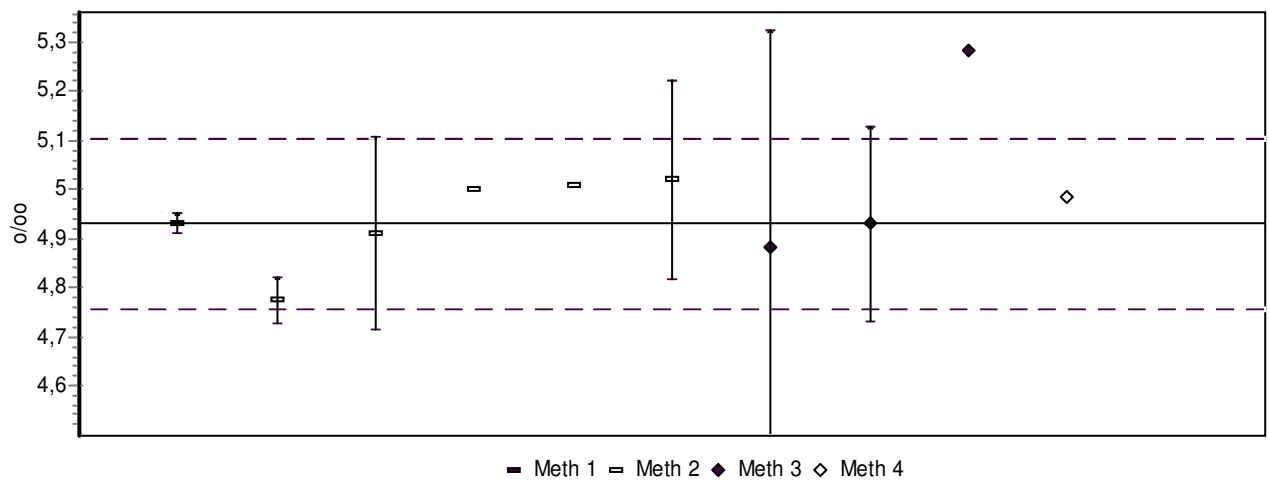
Analytytti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) K3

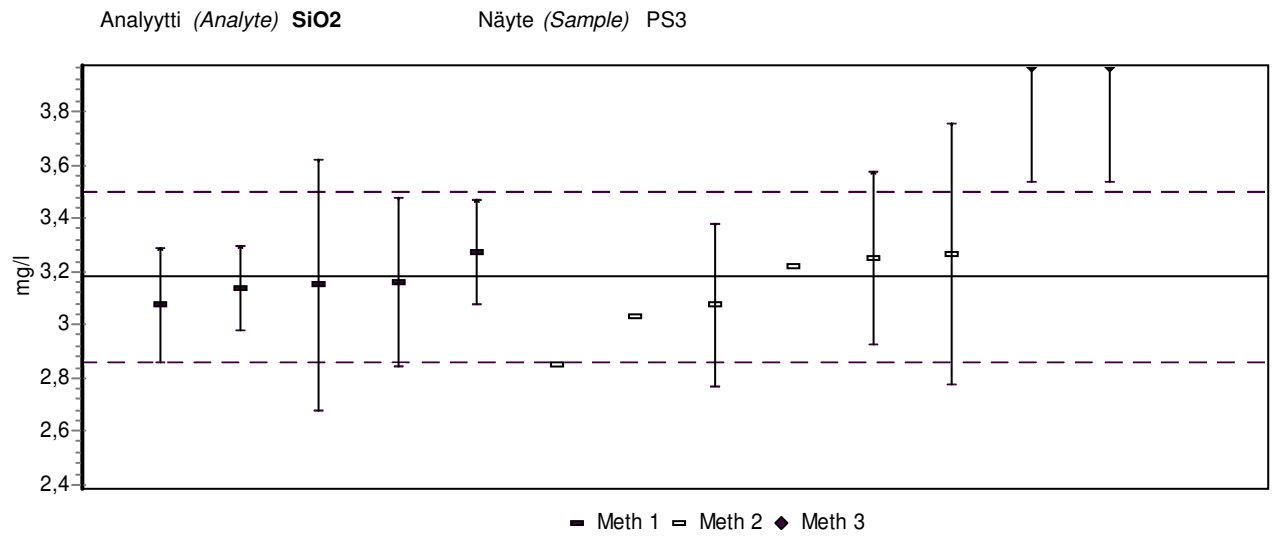


Analytytti (Analyte) **O2** Näyte (Sample) H2



Analytytti (Analyte) **Salinity** Näyte (Sample) PS2





LIITE 7. VERTAILUARVOT JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUUKSET*Appendix 7. The assigned values and their uncertainties*

Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Vertailuarvo <i>Assigned value</i>	Vertailuarvon määrittäminen <i>Evaluation of the assigned values</i>	U %
a-klorofylli, µg/l	K1	37,3	robusti-keskiarvo	3,8
	K2	29,7	robusti-keskiarvo	2,6
	K3	12,7	robusti-keskiarvo	14,5
	K4	9,55	robusti-keskiarvo	2,3
Happi, mg/l	H2	10,5	robusti-keskiarvo	1,5
	H3	10,3	robusti-keskiarvo	1,3
Saliniteetti, ‰	S1	4,93	salinometrillä mitattujen tulosten keskiarvo	0,4
	PS2	2,64	salinometrillä mitattujen tulosten keskiarvo	0,8
SiO₂, mg/l	P1	2,06	robusti-keskiarvo	3,0
	PS2	1,16	robusti-keskiarvo	5,5
	PS3	3,18	robusti-keskiarvo	2,9

Vertailuarvon mittausepävarmuus U (*Uncertainty of the assigned value U*)

$$U = 2 * 1,23 * S_{\text{rob}} / \sqrt{n}$$

n = tulosten lukumäärä (*n = number of results*)S_{rob} = robusti-keskihajona (*Robust standard deviation*)

Laskennallisen vertailuarvon mittausepävarmuus on arvioitu arvioimalla näytteen valmistuksen eri vaiheisiin liittyvät epävarmuudet.

LIITE 8. TULOSSISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

Appendix 8. Terms in the result tables

Laboratoriokohtaiset tulokset ja yhteenveto

Analyte	Analyytti (määritys)
Unit	Yksikkö
Sample	Näytekoodi
z-Graphics	z-arvo – graafinen tulostus
z-value	z-arvon laskeminen
	$z = (x_i - X)/s$, missä
	x_i = yksittäisen laboratorion tulos
	X = vertailuarvo (<i>the assigned value</i>)
	s = kokonaishajonnan tavoitearvo (s_{target} (%)).
Outl test OK	Yes – tulos ei ole harha-arvo, tai merkintä testistä, minkä mukaan tulos on harha-arvo C = Cochran testi, poikkeavien rinnakkaistulosten testaus H = Hampel testi, keskiarvosta poikkeavien tulosten testaus
Assigned value	Vertailuarvo
2* Targ SD %	Kokonaishajonnan tavoitearvo (95 % merkitsevyytaso).
Lab's result	Osallistujan raportoima tulos (tai rinnakkaistulosten keskiarvo)
Md.	Mediaani
Mean	Keskiarvo
R-mean	Robusti-keskiarvo
RSD	Robusti-keskihajonta
SD	Keskihajonta
SD%	Keskihajonta %
Passed	Tilastokäsittelyssä olleiden tulosten lukumäärä
Missing	Esim. < DL
Num of labs	Osallistujien kokonaismäärä

Yhteenveto z-arvoista

A - hyväksytty ($-2 \leq z \leq 2$)

p - kyseenalainen ($2 < z \leq 3$), positiivinen virhe, tulos $> X$

n - kyseenalainen ($-3 \leq z < -2$), negatiivinen virhe, tulos $< X$

P- non- accepted ($z > 3$), positive error, the result $\gg X$

N- non- accepted ($z < -3$), negative error, the result $\ll X$ (X = the reference value)

Robusti-statistiikka vertailuarvon laskemiseksi

Robusti-keskiarvon laskeminen ja keskihajonnan laskeminen:

Suuruusjärjestyksessä olevista tuloksista ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_p$) lasketaan ensimmäiset robusti-keskiarvo ja –keskihajonta x^* ja s^*

$x^* =$ tulosten x_i mediaani ($i = 1, 2, \dots, p$)

$s^* = 1,483 \cdot$ mediaani erotuksista $|x_i - x^*|$ ($i = 1, 2, \dots, p$)

Keskiarvo x^* lasketaan uudelleen käyttäen keskihajonnan s^* sijasta arvoa $\Phi = 1,5s^*$:

Jokaiselle tulokselle x_i ($i = 1, 2, \dots, p$) lasketaan uusi arvo:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \Phi, & \text{jos } x_i < x^* - \Phi \\ x^* + \Phi, & \text{jos } x_i > x^* + \Phi \\ x_i & \text{muutoin} \end{cases}$$

Uudet keskiarvo ja –keskihajonta x^* ja s^* lasketaan seuraavasti:

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1,134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p - 1)}$$

Keskiarvoa ja –keskihajontaa x^* ja s^* voidaan muuntaa niin kauan, kunnes esimerkiksi kolmas merkitsevä numero ei enää muutu keskiarvossa ja –keskihajonnassa.

LIITE 9. LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET

Appendix 9. Results of each participant

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z- value	Out- test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3											
Laboratory 1																				
a-chlorophyll	µg/l	K1							0,660	yes	37,3	20	39,75	38	37,21	37,295	7,5	7,23	22	
	µg/l	K3							1,800	yes	12,7	40	17,31	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25	
SiO ₂	mg/l	P1							0,500	yes	2,06	10	2,111	2,14	2,164	2,15	4,1	4,07	14	
	mg/l	PS2							-0,260	yes	1,16	15	1,137	1,15	1,169	1,165	6,8	7,56	11	
Laboratory 2																				
a-chlorophyll	µg/l	K1							-0,900	yes	37,3	20	33,95	38	37,21	37,295	7,5	7,23	22	
	µg/l	K2							-0,450	yes	29,7	20	28,35	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28	
	µg/l	K3							-2,100	yes	12,7	40	7,28	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25	
O ₂	mg/l	H2							0,850	yes	10,5	5	10,722	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26	
	mg/l	H3							0,610	yes	10,3	5	10,456	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30	
Salinity	o/oo	PS2							0,810	yes	4,93	3,5	5	4,94	4,97	4,955	2,8	1,68	10	
	o/oo	S1							-0,610	yes	2,64	5	2,6	2,637	2,641	2,634	3,1	2,52	10	
Laboratory 3																				
a-chlorophyll	µg/l	K1							0,320	yes	37,3	20	38,50	38	37,21	37,295	7,5	7,23	22	
	µg/l	K2							0,500	yes	29,7	20	31,18	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28	
	µg/l	K3							1,900	yes	12,7	40	17,63	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25	
	µg/l	K4							0,380	yes	9,55	20	9,91	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28	
O ₂	mg/l	H2							-0,380	yes	10,5	5	10,4	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26	
	mg/l	H3							0,000	yes	10,3	5	10,3	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30	
Salinity	o/oo	PS2							0,023	yes	4,93	3,5	4,932	4,94	4,97	4,955	2,8	1,68	10	
	o/oo	S1							-0,045	yes	2,64	5	2,637	2,637	2,641	2,634	3,1	2,52	10	
SiO ₂	mg/l	P1							0,500	yes	2,06	10	2,112	2,14	2,164	2,15	4,1	4,07	14	
	mg/l	PS2							-0,910	yes	1,16	15	1,081	1,15	1,169	1,165	6,8	7,56	11	
	mg/l	PS3							-0,110	yes	3,18	10	3,162	3,17	3,136	3,184	4	4,65	13	
Laboratory 4																				
a-chlorophyll	µg/l	K2							0,300	yes	29,7	20	30,6	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28	
	µg/l	K4							0,000	yes	9,55	20	9,55	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28	
O ₂	mg/l	H3							0,970	yes	10,3	5	10,55	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30	
Laboratory 5																				
a-chlorophyll	µg/l	K1							0,750	yes	37,3	20	40,1	38	37,21	37,295	7,5	7,23	22	
	µg/l	K2							0,130	yes	29,7	20	30,1	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28	
	µg/l	K3							-1,900	yes	12,7	40	7,83	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25	
	µg/l	K4							-0,970	yes	9,55	20	8,62	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28	
O ₂	mg/l	H2							-0,760	yes	10,5	5	10,3	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26	
	mg/l	H3							0,000	yes	10,3	5	10,3	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30	
Laboratory 6																				
a-chlorophyll	µg/l	K1							-0,800	yes	37,3	20	34,3	38	37,21	37,295	7,5	7,23	22	
	µg/l	K2							-0,200	yes	29,7	20	29,1	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28	
	µg/l	K3							-0,980	yes	12,7	40	10,2	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25	
	µg/l	K4							0,160	yes	9,55	20	9,7	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28	
O ₂	mg/l	H2							-1,400	yes	10,5	5	10,12	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26	
	mg/l	H3							-1,600	yes	10,3	5	9,90	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30	
Laboratory 7																				
a-chlorophyll	µg/l	K1							0,400	yes	37,3	20	38,8	38	37,21	37,295	7,5	7,23	22	
	µg/l	K2							-4,600	H	29,7	20	16,0	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28	
	µg/l	K3							0,630	yes	12,7	40	14,3	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25	
	µg/l	K4							0,580	yes	9,55	20	10,1	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28	
O ₂	mg/l	H2							0,500	yes	10,5	5	10,63	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26	
	mg/l	H3							-0,470	yes	10,3	5	10,18	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30	
Laboratory 8																				
a-chlorophyll	µg/l	K1							-0,320	yes	37,3	20	36,1	38	37,21	37,295	7,5	7,23	22	
	µg/l	K2							0,400	yes	29,7	20	30,9	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28	
	µg/l	K3							0,550	yes	12,7	40	14,1	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25	
	µg/l	K4							-0,031	yes	9,55	20	9,52	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28	
O ₂	mg/l	H2							-0,610	yes	10,5	5	10,34	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26	
	mg/l	H3							0,270	yes	10,3	5	10,37	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30	
Laboratory 9																				
a-chlorophyll	µg/l	K2							0,510	yes	29,7	20	31,2	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28	
	µg/l	K4							0,180	yes	9,55	20	9,72	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28	
O ₂	mg/l	H3							0,700	yes	10,3	5	10,48	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Out- test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1											
Laboratory 10																		
a-chlorophyll	µg/l	K1																
	µg/l	K2																
	µg/l	K3																
	µg/l	K4																
O2	mg/l	H2																
	mg/l	H3																
SiO2	mg/l	P1																
	mg/l	PS2																
	mg/l	PS3																
Laboratory 11																		
a-chlorophyll	µg/l	K2																
	µg/l	K3																
	µg/l	K4																
O2	mg/l	H2																
	mg/l	H3																
SiO2	mg/l	P1																
	mg/l	PS2																
	mg/l	PS3																
Laboratory 12																		
a-chlorophyll	µg/l	K2																
	µg/l	K3																
	µg/l	K4																
O2	mg/l	H2																
	mg/l	H3																
Salinity	o/oo	PS2																
	o/oo	S1																
SiO2	mg/l	P1																
	mg/l	PS2																
	mg/l	PS3																
Laboratory 13																		
a-chlorophyll	µg/l	K1																
	µg/l	K2																
	µg/l	K3																
	µg/l	K4																
O2	mg/l	H2																
	mg/l	H3																
Salinity	o/oo	PS2																
	o/oo	S1																
SiO2	mg/l	P1																
	mg/l	PS2																
	mg/l	PS3																
Laboratory 14																		
a-chlorophyll	µg/l	K2																
	µg/l	K4																
O2	mg/l	H3																
SiO2	mg/l	P1																
	mg/l	PS3																
Laboratory 15																		
a-chlorophyll	µg/l	K1																
	µg/l	K2																
	µg/l	K3																
	µg/l	K4																
O2	mg/l	H2																
	mg/l	H3																
Salinity	o/oo	PS2																
	o/oo	S1																
Laboratory 16																		
a-chlorophyll	µg/l	K1																
	µg/l	K2																
	µg/l	K3																
	µg/l	K4																
O2	mg/l	H2																
	mg/l	H3																

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Out- test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1											
Laboratory 17																		
a-chlorophyll	µg/l	K1						0,610	yes	37,3	20	39,56	38	37,21	37,295	7,5	7,23	22
	µg/l	K2						0,650	yes	29,7	20	31,64	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28
	µg/l	K3						0,150	yes	12,7	40	13,07	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25
	µg/l	K4						-0,042	yes	9,55	20	9,51	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28
O2	mg/l	H2						0,110	yes	10,5	5	10,53	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26
	mg/l	H3						0,078	yes	10,3	5	10,32	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30
Laboratory 18																		
a-chlorophyll	µg/l	K1						0,800	yes	37,3	20	40,3	38	37,21	37,295	7,5	7,23	22
	µg/l	K2						0,340	yes	29,7	20	30,7	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28
	µg/l	K3						0,910	yes	12,7	40	15,0	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25
	µg/l	K4						0,350	yes	9,55	20	9,88	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28
O2	mg/l	H2						0,038	yes	10,5	5	10,51	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26
	mg/l	H3						-1,100	yes	10,3	5	10,01	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30
Salinity	o/oo	PS2						-0,230	yes	4,93	3,5	4,91	4,94	4,97	4,955	2,8	1,68	10
	o/oo	S1						-0,760	yes	2,64	5	2,59	2,637	2,641	2,634	3,1	2,52	10
SiO2	mg/l	P1						0,630	yes	2,06	10	2,125	2,14	2,164	2,15	4,1	4,07	14
	mg/l	PS2						-0,230	yes	1,16	15	1,14	1,15	1,169	1,165	6,8	7,56	11
	mg/l	PS3						-0,190	yes	3,18	10	3,15	3,17	3,136	3,184	4	4,65	13
Laboratory 19																		
a-chlorophyll	µg/l	K1						0,350	yes	37,3	20	38,60	38	37,21	37,295	7,5	7,23	22
	µg/l	K2						0,061	yes	29,7	20	29,88	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28
	µg/l	K3						1,400	yes	12,7	40	16,13	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25
	µg/l	K4						0,280	yes	9,55	20	9,82	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28
O2	mg/l	H2						1,000	yes	10,5	5	10,77	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26
	mg/l	H3						-0,390	yes	10,3	5	10,20	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30
Salinity	o/oo	PS2						-1,800	yes	4,93	3,5	4,775	4,94	4,97	4,955	2,8	1,68	10
	o/oo	S1						-1,300	yes	2,64	5	2,555	2,637	2,641	2,634	3,1	2,52	10
Laboratory 20																		
a-chlorophyll	µg/l	K1						-0,380	yes	37,3	20	35,9	38	37,21	37,295	7,5	7,23	22
	µg/l	K2						0,034	yes	29,7	20	29,8	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28
	µg/l	K3						0,079	yes	12,7	40	12,9	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25
	µg/l	K4						0,240	yes	9,55	20	9,78	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28
O2	mg/l	H2						-1,900	yes	10,5	5	9,99	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26
	mg/l	H3						-2,300	yes	10,3	5	9,71	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30
Laboratory 21																		
a-chlorophyll	µg/l	K1						0,054	yes	37,3	20	37,5	38	37,21	37,295	7,5	7,23	22
	µg/l	K2						0,510	yes	29,7	20	31,2	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28
	µg/l	K3						0,310	yes	12,7	40	13,5	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25
	µg/l	K4						1,100	yes	9,55	20	10,6	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28
O2	mg/l	H2						0,690	yes	10,5	5	10,68	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26
	mg/l	H3						1,400	yes	10,3	5	10,67	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30
Salinity	o/oo	PS2						1,000	yes	4,93	3,5	5,02	4,94	4,97	4,955	2,8	1,68	10
	o/oo	S1						-0,380	yes	2,64	5	2,615	2,637	2,641	2,634	3,1	2,52	10
SiO2	mg/l	P1						1,600	yes	2,06	10	2,225	2,14	2,164	2,15	4,1	4,07	14
	mg/l	PS2						0,800	yes	1,16	15	1,23	1,15	1,169	1,165	6,8	7,56	11
	mg/l	PS3						0,440	yes	3,18	10	3,25	3,17	3,136	3,184	4	4,65	13
Laboratory 22																		
a-chlorophyll	µg/l	K1						0,590	yes	37,3	20	39,5	38	37,21	37,295	7,5	7,23	22
	µg/l	K2						0,240	yes	29,7	20	30,4	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28
	µg/l	K3						-1,000	yes	12,7	40	10,1	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25
	µg/l	K4						0,350	yes	9,55	20	9,88	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28
O2	mg/l	H2						-0,150	yes	10,5	5	10,46	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26
	mg/l	H3						-0,470	yes	10,3	5	10,18	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30
Laboratory 23																		
a-chlorophyll	µg/l	K1						-0,460	yes	37,3	20	35,6	38	37,21	37,295	7,5	7,23	22
	µg/l	K2						0,440	yes	29,7	20	31,0	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28
	µg/l	K3						1,000	yes	12,7	40	15,3	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25
	µg/l	K4						-0,250	yes	9,55	20	9,31	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28
O2	mg/l	H2						0,000	yes	10,5	5	10,50	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26
	mg/l	H3						-0,039	yes	10,3	5	10,29	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30
Salinity	o/oo	PS2						0,000	yes	4,93	3,5	4,93	4,94	4,97	4,955	2,8	1,68	10
	o/oo	S1						0,380	yes	2,64	5	2,665	2,637	2,641	2,634	3,1	2,52	10

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Out- test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs	
			-3	-2	-1	0	+1												+2
Laboratory 24																			
a-chlorophyll	µg/l	K1							-0,240	yes	37,3	20	36,4	38	37,21	37,295	7,5	7,23	22
	µg/l	K2							0,200	yes	29,7	20	30,3	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28
	µg/l	K3							0,750	yes	12,7	40	14,6	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25
	µg/l	K4							0,220	yes	9,55	20	9,76	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28
O2	mg/l	H2							-2,100	yes	10,5	5	9,95	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26
	mg/l	H3							-0,740	yes	10,3	5	10,11	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30
Laboratory 25																			
a-chlorophyll	µg/l	K1							0,540	yes	37,3	20	39,3	38	37,21	37,295	7,5	7,23	22
	µg/l	K2							16,000	M	29,7	20	77,4	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28
	µg/l	K3							0,980	yes	12,7	40	15,2	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25
	µg/l	K4							0,580	yes	9,55	20	10,1	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28
O2	mg/l	H2							-0,760	yes	10,5	5	10,3	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26
	mg/l	H3							0,390	yes	10,3	5	10,4	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30
SiO2	mg/l	P1							0,730	yes	2,06	10	2,135	2,14	2,164	2,15	4,1	4,07	14
	mg/l	PS2							-0,800	yes	1,16	15	1,09	1,15	1,169	1,165	6,8	7,56	11
	mg/l	PS3							-0,660	yes	3,18	10	3,075	3,17	3,136	3,184	4	4,65	13
Laboratory 26																			
a-chlorophyll	µg/l	K1							0,620	yes	37,3	20	39,6	38	37,21	37,295	7,5	7,23	22
	µg/l	K2							0,770	yes	29,7	20	32,0	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28
	µg/l	K3							-0,510	yes	12,7	40	11,4	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25
	µg/l	K4							0,031	yes	9,55	20	9,58	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28
O2	mg/l	H2							0,610	yes	10,5	5	10,66	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26
	mg/l	H3							0,580	yes	10,3	5	10,45	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30
SiO2	mg/l	P1							1,000	yes	2,06	10	2,165	2,14	2,164	2,15	4,1	4,07	14
	mg/l	PS2							0,800	yes	1,16	15	1,23	1,15	1,169	1,165	6,8	7,56	11
	mg/l	PS3							-0,250	yes	3,18	10	3,14	3,17	3,136	3,184	4	4,65	13
Laboratory 27																			
O2	mg/l	H2							-39,000	H	10,5	5	0,24	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26
	mg/l	H3							-39,000	H	10,3	5	0,23	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30
Laboratory 28																			
a-chlorophyll	µg/l	K4							-0,950	yes	9,55	20	8,64	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28
O2	mg/l	H3							0,350	yes	10,3	5	10,39	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30
SiO2	mg/l	P1							0,290	yes	2,06	10	2,09	2,14	2,164	2,15	4,1	4,07	14
	mg/l	PS3							6,200	H	3,18	10	4,165	3,17	3,136	3,184	4	4,65	13
Laboratory 29																			
a-chlorophyll	µg/l	K2							-1,800	yes	29,7	20	24,3	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28
	µg/l	K3							-1,900	yes	12,7	40	7,85	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25
	µg/l	K4							-2,200	yes	9,55	20	7,44	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28
Laboratory 30																			
O2	mg/l	H2							0,190	yes	10,5	5	10,55	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26
	mg/l	H3							0,120	yes	10,3	5	10,33	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30
Salinity	o/oo	PS2							0,640	C	4,93	3,5	4,985	4,94	4,97	4,955	2,8	1,68	10
	o/oo	S1							1,100	yes	2,64	5	2,71	2,637	2,641	2,634	3,1	2,52	10
SiO2	mg/l	P1							-0,730	yes	2,06	10	1,985	2,14	2,164	2,15	4,1	4,07	14
	mg/l	PS2							1,100	yes	1,16	15	1,255	1,15	1,169	1,165	6,8	7,56	11
	mg/l	PS3							-0,940	yes	3,18	10	3,03	3,17	3,136	3,184	4	4,65	13
Laboratory 31																			
a-chlorophyll	µg/l	K1							0,640	yes	37,3	20	39,7	38	37,21	37,295	7,5	7,23	22
	µg/l	K2							0,440	yes	29,7	20	31,0	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28
	µg/l	K3							-1,700	yes	12,7	40	8,3	13,5	12,55	12,708	28,7	29,5	25
	µg/l	K4							-0,260	yes	9,55	20	9,3	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28
O2	mg/l	H2							9,900	H	10,5	5	13,09	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26
	mg/l	H3							12,000	H	10,3	5	13,40	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30
Laboratory 32																			
a-chlorophyll	µg/l	K2							-1,400	yes	29,7	20	25,5	30,2	29,57	29,885	7,1	5,58	28
	µg/l	K4							-2,500	yes	9,55	20	7,14	9,64	9,371	9,554	8,6	5,01	28
O2	mg/l	H2							1,100	yes	10,5	5	10,8	10,5	10,46	10,465	2,6	3,09	26
	mg/l	H3							1,600	yes	10,3	5	10,7	10,3	10,3	10,289	2,6	2,95	30
SiO2	mg/l	P1							0,920	yes	2,06	10	2,155	2,14	2,164	2,15	4,1	4,07	14
	mg/l	PS3							-0,660	yes	3,18	10	3,075	3,17	3,136	3,184	4	4,65	13

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

LIITE 10. YHTEENVETO z - ARVOISTA

Appendix 10. Summary of the z scores

Analyte	Sample\Lab	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
a-chlorophyll	K1	A	A	A	.	A	A	A	A	.	A	.	.	A	.	A	N	A	A	A	A	A	A	A	A
	K2	.	A	A	A	A	A	N	A	A	A	A	N	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	K3	A	n	A	.	A	A	A	A	.	A	A	N	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	K4	.	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
O2	H2	.	A	A	.	A	A	A	A	.	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	H3	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	p	N	A	A	A	A	A	n	A	A	A
Salinity	PS2	.	A	A	A	A	.	P	.	.	A	A	.	A	.	A
	S1	.	A	A	n	A	.	p	.	.	A	A	.	A	.	A
SiO2	P1	A	.	A	A	N	p	A	A	.	.	.	A	.	.	A	.	.	.
	PS2	A	.	A	A	A	A	A	A	.	.	.	A	.	.	A	.	.	.
	PS3	.	.	A	A	n	P	A	A	.	.	.	A	.	.	A	.	.	.
% Accredited		100	86	100	100	100	100	83	100	100	100	75	50	91	80	75	83	100	100	100	83	100	100	100	
						yes		yes					yes		yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes		yes	yes	
Analyte	Sample\Lab	24	25	26	27	28	29	30	31	32	%														
a-chlorophyll	K1	A	A	A	A	.	95														
	K2	A	P	A	.	.	A	.	A	A	89														
	K3	A	A	A	.	.	A	.	A	.	92														
	K4	A	A	A	.	A	n	.	A	n	93														
O2	H2	n	A	A	N	.	.	A	P	A	88														
	H3	A	A	A	N	A	.	A	P	A	83														
Salinity	PS2	A	.	.	90														
	S1	A	.	.	80														
SiO2	P1	.	A	A	.	A	.	A	.	A	86														
	PS2	.	A	A	.	.	.	A	.	.	100														
	PS3	.	A	A	.	P	.	A	.	A	77														
% Accredited		83	89	100	0	75	67	100	67	83															
		yes	yes	yes					yes																

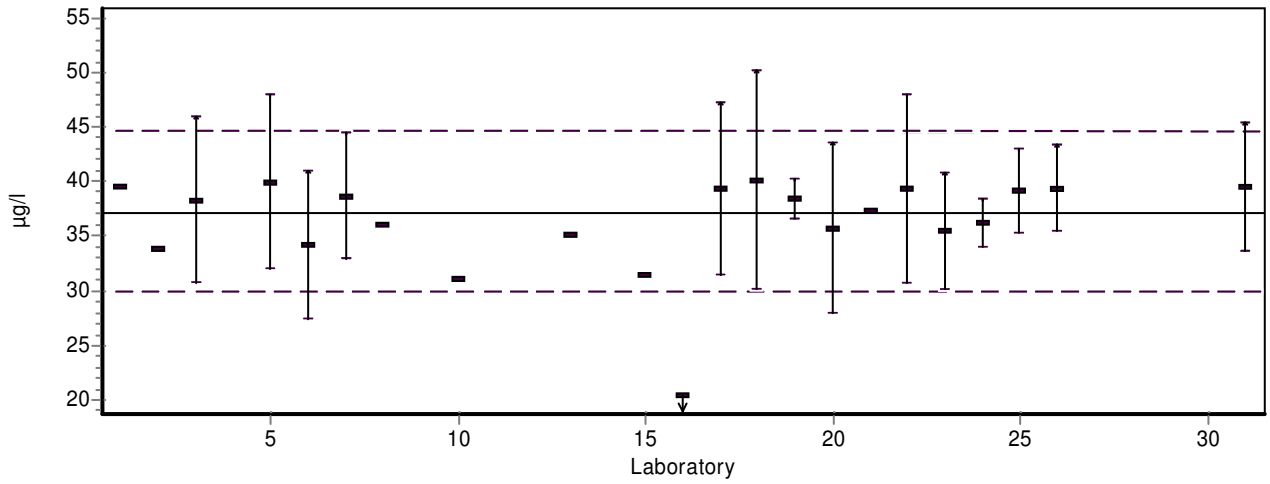
A - accepted ($-2 \leq Z \leq 2$), p - questionable ($2 < Z \leq 3$), n - questionable ($-3 \leq Z < -2$), P - non-accepted ($Z > 3$), N - non-accepted ($Z < -3$),

%* - percentage of accepted results

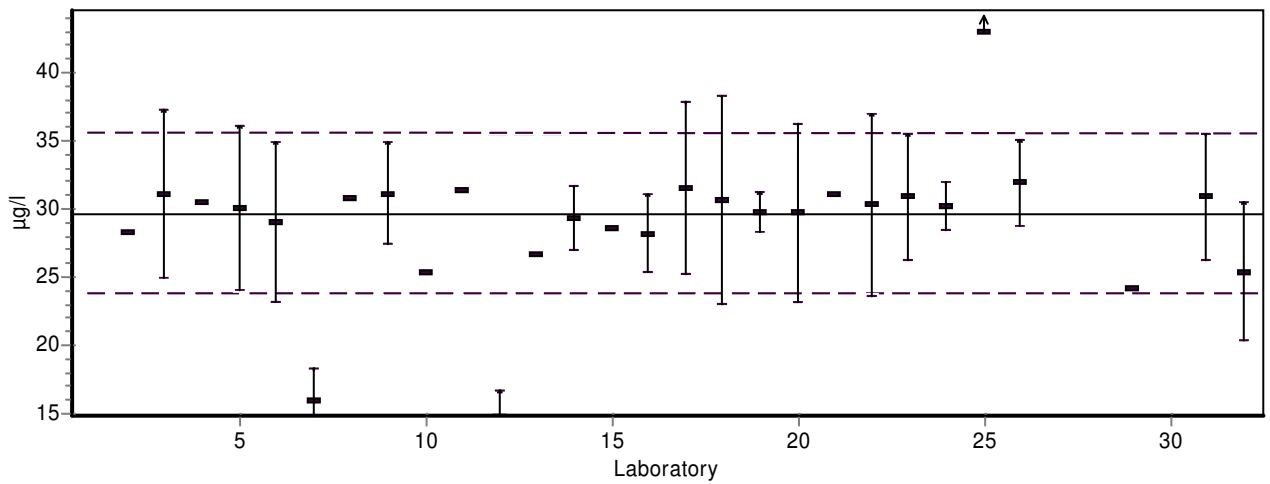
Totally accepted, % In all: 89 In accredited: 87

LIITE 11. LABORATORIOIDEN TULOKSET JA MITTAUSEPÄVARMUUDET
Appendix 11. Results and uncertainty estimates reported by the laboratories

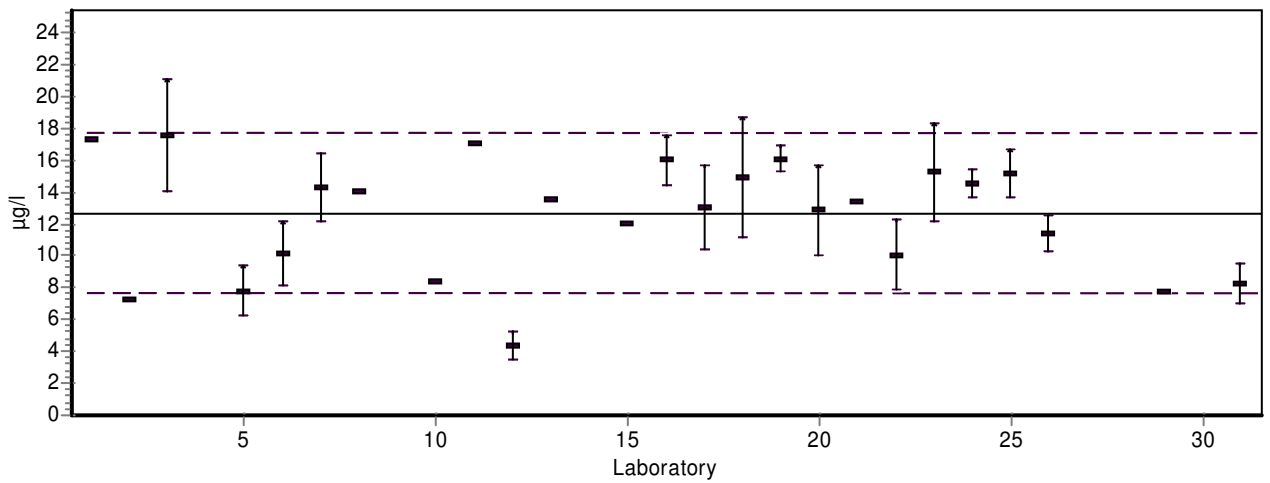
Analyytti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) K1



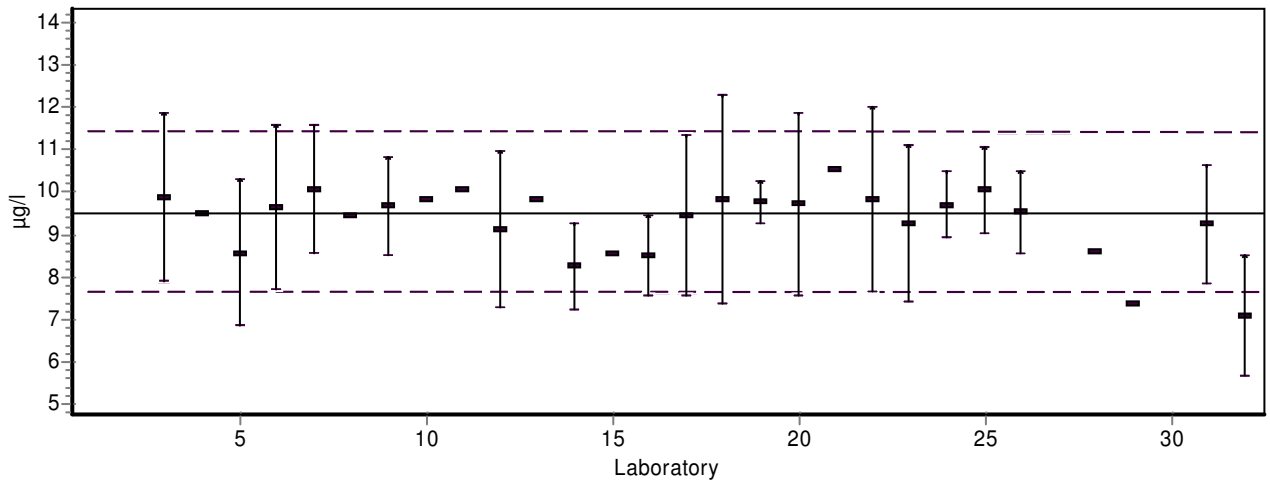
Analyytti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) K2



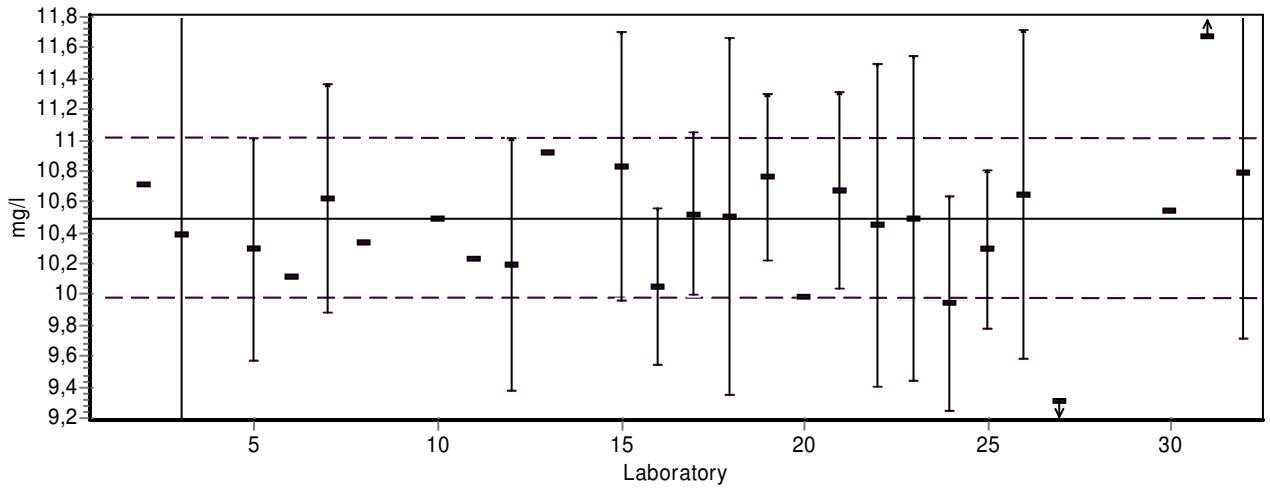
Analyytti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) K3



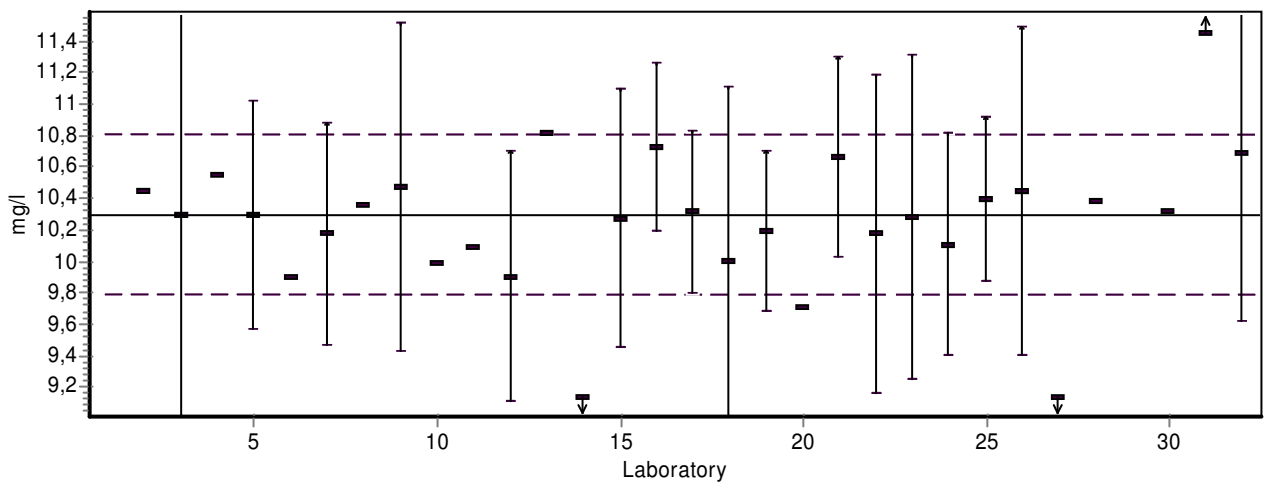
Analytytti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) K4



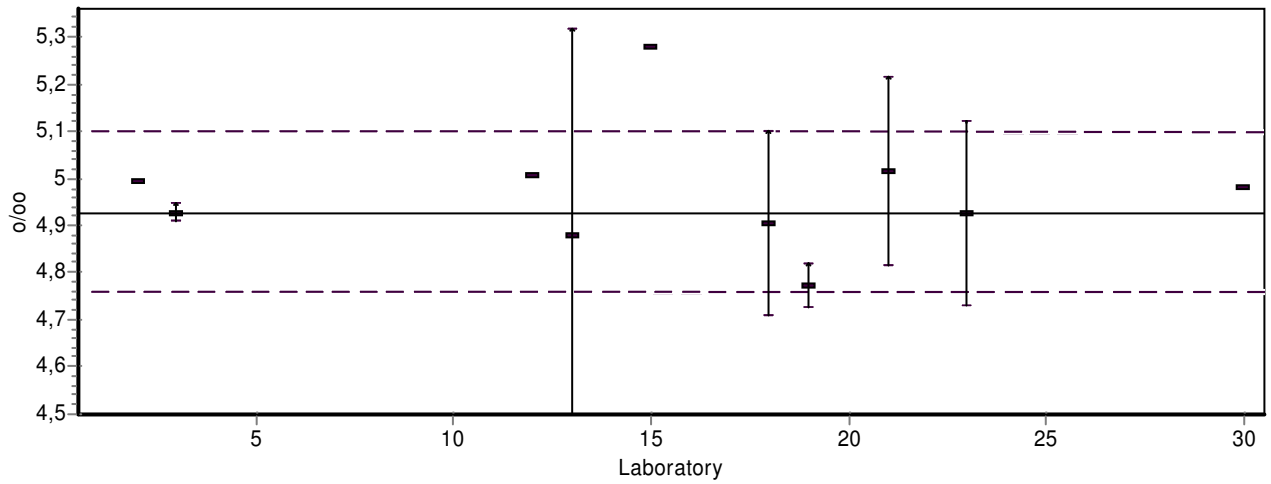
Analytytti (Analyte) **O2** Näyte (Sample) H2



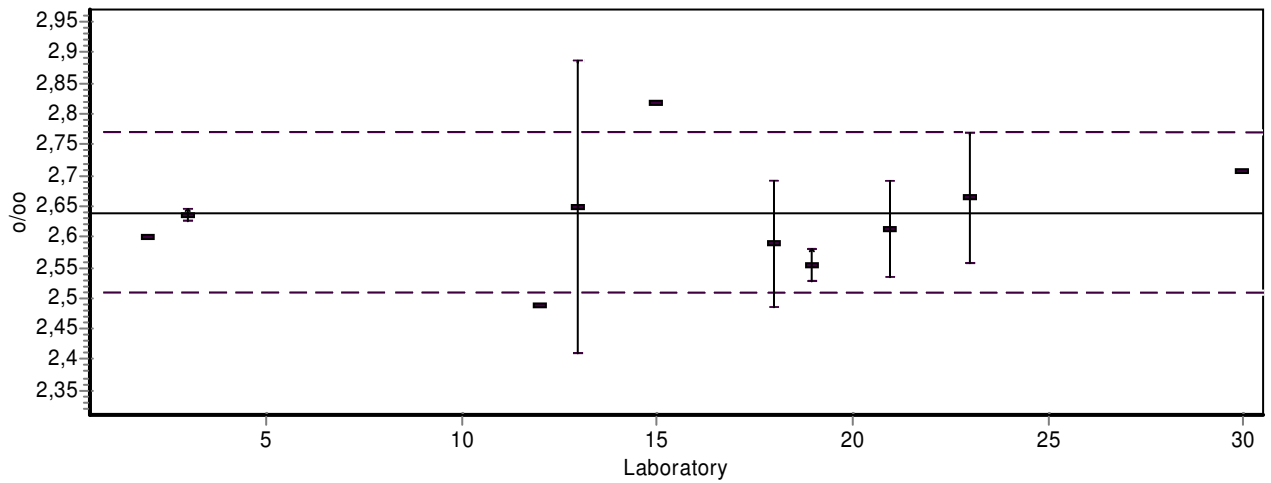
Analytytti (Analyte) **O2** Näyte (Sample) H3



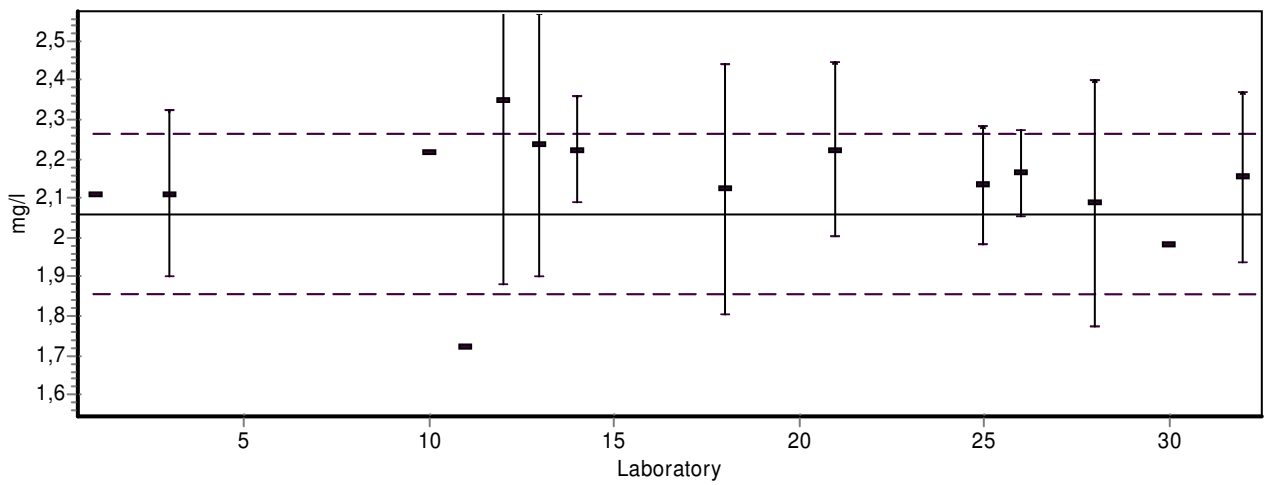
Analyytti (Analyte) **Salinity** Näyte (Sample) PS2



Analyytti (Analyte) **Salinity** Näyte (Sample) S1

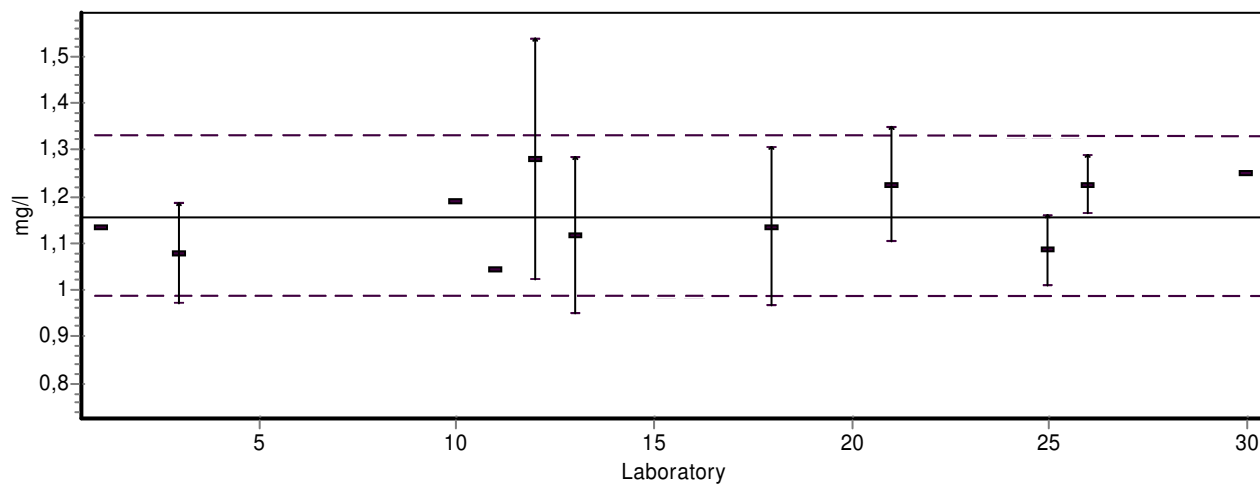


Analyytti (Analyte) **SiO2** Näyte (Sample) P1

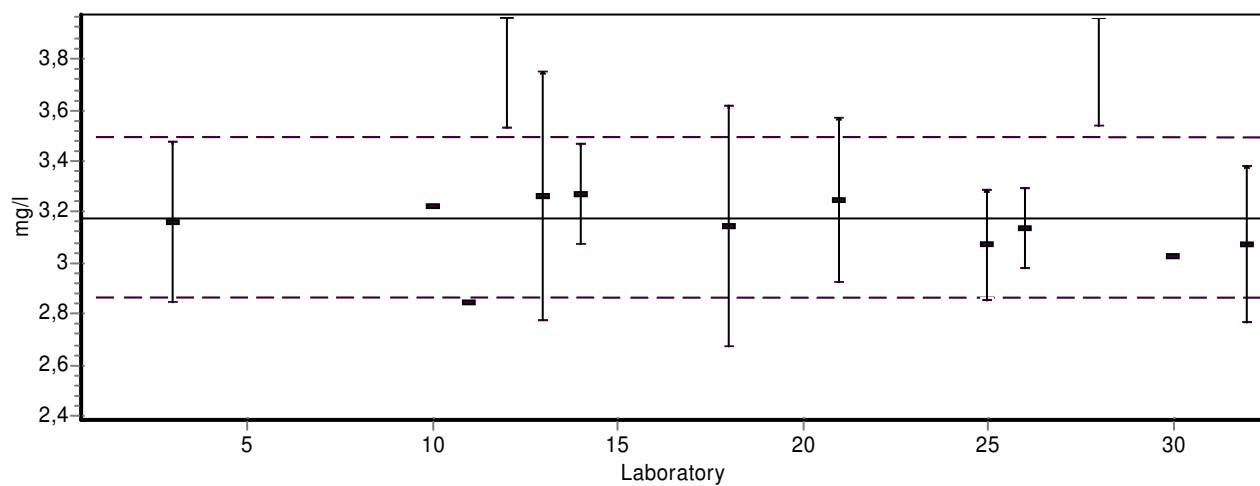


Analyytti (Analyte) **SiO₂**

Näyte (Sample) PS2

Analyytti (Analyte) **SiO₂**

Näyte (Sample) PS3



**LIITE 12. OSALLISTUJIEN ILMOITTAMAT MITTAUSEPÄVARMUUDET ARVI-
OINTITAVAN MUKAAN RYHMITELTYNÄ***Appendix 12. Uncertainties reported by the laboratories grouped according to the evaluation
procedure*

Mittausepävarmuuden arvioinnissa oli käytetty alla lueteltuja menettelyjä. Kuvissa on käytetty vastaavia menetelmänumeroita.

Meth1: arviointi sisäisen laadunohjauksen X-kortin tulosten avulla

Meth 2: arviointi sisäisen laadunohjauksen X-kortin ja R-/r-%-kortin tulosten avulla

Meth 3: arviointi vertailumateriaalille tehdystä valvontakortista

Meth 4: arviointi validointitulosten ja sisäisen laadunohjaustulosten avulla

Meth 5: Nordtest ohjeen mukaan, Report TR 537

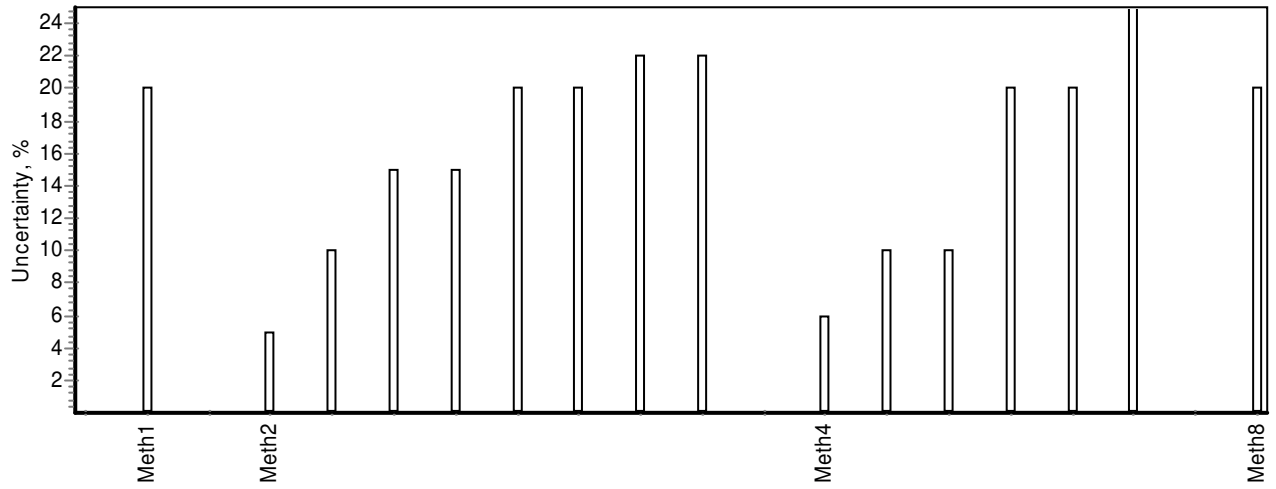
Meth 6: arviointi EURACHEM-ohjeen mukaan

Meth 7: arviointi EURACHEM-ohjetta soveltaen

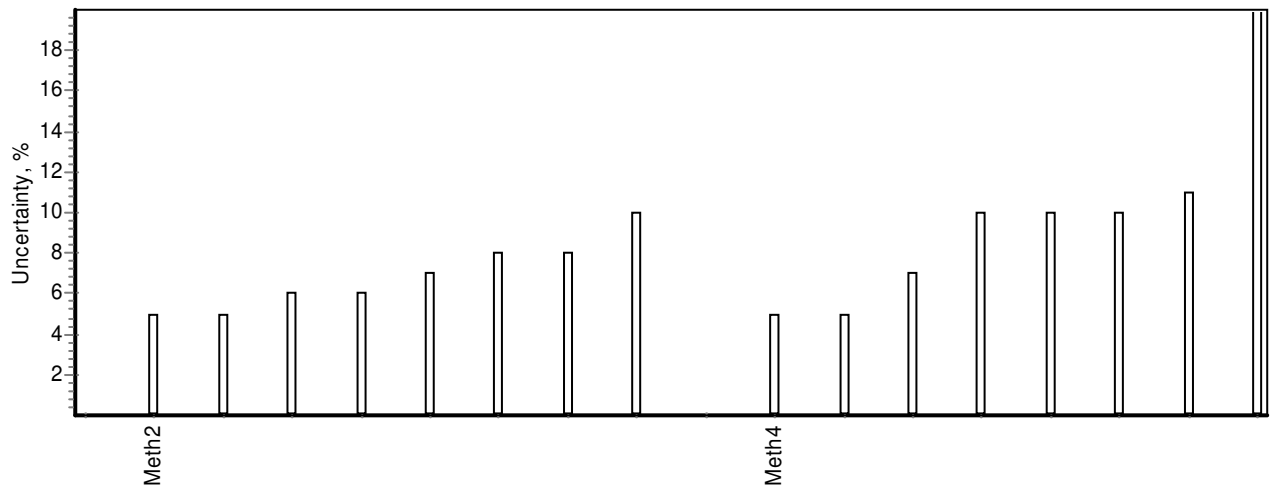
Meth 8: arviointi muun menetelmän mukaan

LIITE 12.
Appendix 12.

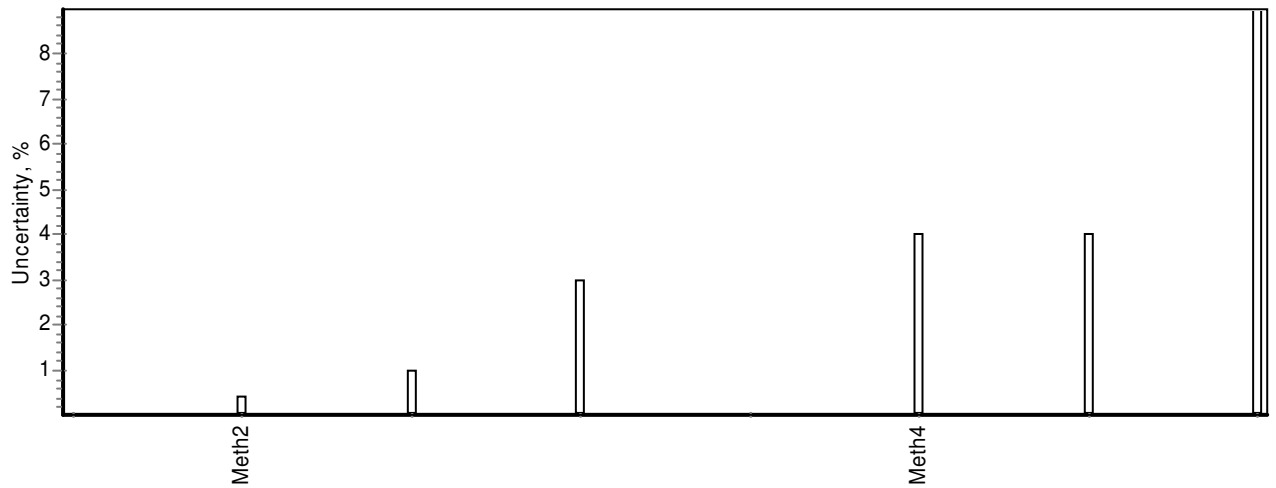
Analyytti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) K3

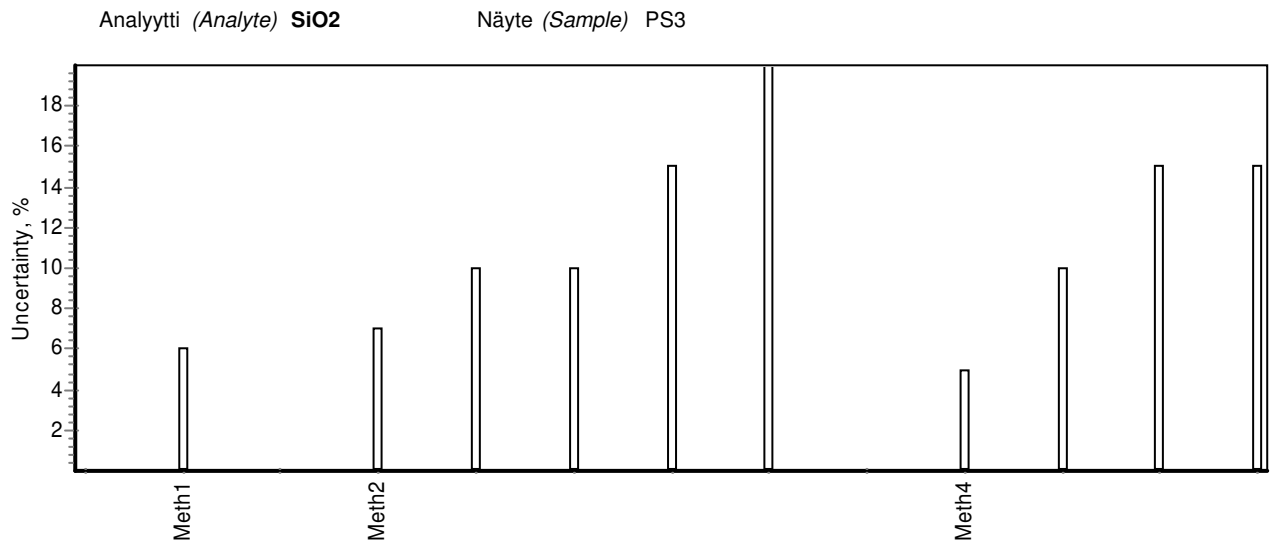


Analyytti (Analyte) **O2** Näyte (Sample) H2



Analyytti (Analyte) **Salinity** Näyte (Sample) S1





Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus (SYKE)	Julkaisu-aika Lokakuu 2006
Tekijä(t)	Kaija Korhonen, Irma Mäkinen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Keijo Tervonen ja Markku Ilmakunnas	
Julkaisun nimi	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 4/2006 a-klorofylli, happi, saliniteetti ja silikaatti (SiO ₂) luonnonvedestä	
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	http://www.ymparisto.fi/julkaisut	
Tiivistelmä	<p>Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen toukokuussa 2006. Pätevyyskokeessa määritettiin a-klorofylli-, happi-, saliniteetti- ja silikaatti (SiO₂) synteettisestä näytteestä, järvivedestä ja rannikkovedestä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 32 laboratoriota.</p> <p>Vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta tai robusti-keskiarvoa. Tulosten arviointi tehtiin z-arvon avulla ja sitä laskettaessa sallittiin analyytistä ja analyytin pitoisuudesta riippuen 3,5–40 prosentin poikkeama vertailuarvosta (95 % merkitsevyystaso).</p> <p>Pätevyyskokeen tuloksista 89 % oli tyydyttäviä. Laboratorioiden menestyminen pätevyyskokeessa oli samaa tasoa kuin edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa.</p>	
Asiasanat	vesianalyysi, a-klorofylli, happi, saliniteetti, vesi- ja ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailukoe	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen raportti 17/2006	
Julkaisun teema		
Projektihankkeen nimi ja projektinumero		
Rahoittaja/ toimeksiantaja		
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot		
	ISSN 1796-1718 (pain.) 1796-1726 (verkkoj.)	ISBN 952-11-2441-5 (nid.) 952-11-2442-3 (PDF)
	Sivuja 39	Kieli suomi
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta
Julkaisun myynti/ jakaja	Suomen ympäristökeskus, Asiakaspalvelu E-mail: neuvonta.syke@ymparisto.fi Puh. 020 490 123 Telefax 020 490 2190	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki	
Painopaikka ja -aika	Helsinki 2006	
Muut tiedot		

Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute (SYKE)	Date	October 2006
Author(s)	Kaija Korhonen, Irma Mäkinen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Keijo Tervonen and Markku Ilmakunnas		
Title of publication	SYKE Proficiency test 4/2006 a-chlorophyll, oxygen, salinity and silicate (SiO ₂) in natural waters		
Parts of publication/ other project publications	http://www.ymparisto.fi/julkaisut		
Abstract	<p>Finnish Environment Institute carried out the proficiency test for analysis of a-chlorophyll, oxygen, salinity and silicate May 2006. One artificial sample, one lake water sample and one coastal water samples were distributed. In total, 46 laboratories participated in the proficiency test.</p> <p>Either the calculated concentration or the robust mean value was chosen to be the assigned value. The performance of the participants was evaluated by using z-scores. In this proficiency test 89 % of the results were satisfied when the deviation of 3,5–40 % from the assigned value was accepted at the 95 % confidence level.</p>		
Keywords	water analysis, a-chlorophyll, oxygen, salinity, silicate, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons		
Publication series and number	Suomen ympäristökeskuksen raportti 17/2006		
Theme of publication			
Project name and number, if any			
Financier/ commissioner			
Project organization			
	ISSN 1796-1718 (print) 1796-1726 (online)	ISBN 952-11-2441-5 (pbk) 952-11-2442-3 (PDF)	
	No. of pages 39	Language Finnish	
	Restrictions Public	Price	
For sale at/ distributor	Finnish Environment Institute, Customer service E-mail: neuvonta.syke@ymparisto.fi Tel. 020 490 123, Telefax 020 490 2190		
Financier of publication	Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland		
Printing place and year	Edita Prima Ltd, Helsinki 2006		
Other information			

Presentationsblad

Utgivare	Finlands Miljöcentral (SYKE)	Datum Oktober 2006
Författare	Irma Mäkinen, Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Keijo Tervonen och Markku Ilmakunnas	
Publikationens titel	Provning jämförelse 4/2006 a-klorofyll, oxygen, salinitet och silikat (SiO ₂) i naturvatten	
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt	http://www.ymparisto.fi/julkaisut	
Sammandrag	<p>Under oktober 2006 genomförde Finlands Miljöcentral en provning jämförelse, som omfattade bestämningen av a-klorofyll, oxygen, salinitet och silikat (SiO₂) i naturvatten. Sammanlagt 46 laboratorier deltog i jämförelsen.</p> <p>Som referensvärde (<i>the assigned value</i>) användes det teoretiska värdet eller robust-medelvärdet. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. Beräkningen av z-värdena baserade sig på totalavvikelser, som sattes till 3,5–40 % beroende på bestämning och provets koncentration (95 % sannolikhetsnivå). I jämförelsen var 89 % av alla resultaten tillfredsställande.</p>	
Nyckelord	vattenanalyser, a-klorofyll, oxygen, salinitet, provning jämförelse, vatten- och miljölaboratorier	
Publikationsserie och nummer	Suomen ympäristökeskuksen raportti 17/2006	
Publikationens tema		
Projektets namn och nummer		
Finansiär/ uppgångsgivare		
Organisationer i projektgruppen		
	ISSN 1796-1718 (print) 1796-1726 (online)	ISBN 952-11-2441-5 (hft.) 952-11-2442-3 (PDF)
	Sidantal 39	Språk Finska
	Offentlighet publik	Pris
Beställningar/ distribution	Finlands miljöcentral, Informationstjänsten neuvonta.syke@ymparisto.fi Tfn 020 490 123 Fax 020 490 2190	
Förläggare	Finlands miljöcentral, PB 140, 00250 Helsingfors	
Tryckeri/ tryckningsort och –år	Helsingfors 2006	
Övriga uppgifter		



ISBN 952-11-2441-5 (nid.)

ISBN 952-11-2442-3 (PDF)

ISSN 1796-1718 (pain.)

ISSN 1796-1726 (verkköj.)