

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA

18 | 2012

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 3/2012

BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na ja TOC jätevesistä

**Kaija Korhonen-Ylönen, Mirja Leivuori, Teemu Näykki,
Marketta Turunen, Olli Järvinen, Timo Sara-Aho,
Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas ja
Ritva Väisänen**

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 3/2012

BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na ja TOC jätevesistä

**Kaija Korhonen-Ylönen, Mirja Leivuori, Teemu Näykki,
Marketta Turunen, Olli Järvinen, Timo Sara-Aho,
Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas ja
Ritva Väisänen**





SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 18/2012
Suomen ympäristökeskus

Pätevyyskokeen järjestää:
Suomen ympäristökeskus SYKE, Laboratoriokeskus
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki
puh. 020 610 123, faksi 09 495 913

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

ISBN 978-952-11-4040-2 (PDF)
ISSN 1796-1726 (verkkokj.)

SISÄLLYSLUETTELO

ALKUSANAT / PREFACE	4
1 JOHDANTO	5
2 TOTEUTUS	5
2.1 Vastuutahot	5
2.2 Osallistujat	5
2.3 Näytteiden valmistus ja toimitus	5
2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys	6
2.5 Palaute pätevyyskokeesta	6
2.6 Tulosten käsittely	6
2.6.1 Tulosaineiston esitestaus	6
2.6.2 Vertailuarvot	7
2.6.3 Tulosten arvioinnissa käytetty kokonaishajonnan tavoitearvo ja z-arvo	7
3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	7
3.1 Tulokset	7
3.2 Analyysimenetelmät	8
3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet	9
4 PÄTEVYYDEN ARVIOINTI	10
5 YHTEENVETO	11
6 SUMMARY	11
KIRJALLISUUS	12
LIITTEET	
Liite 1 Osallistujat	13
Liite 2 Näytteiden valmistus	15
Liite 3 Homogeenisuuden testaus	17
Liite 4 Säilyvyyden testaus	18
Liite 5 Palaute pätevyyskokeesta	19
Liite 6 Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet	20
Liite 7 Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä	21
Liite 8 Laboratoriokohtaiset tulokset	23
Liite 9 Tulokset ja niiden mittausepävarmuudet	34
Liite 10 Yhteenveto z-arvoista	41
Liite 11.1 Analyysimenetelmät	43
Liite 11.2 Merkittävät erot eri menetelmillä saaduissa tuloksissa	44
Liite 11.3 Analyysimenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset	45
Liite 12 Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista mittausepävarmuuksista	53
KUVAILELLEHTI	57
DOCUMENTATION PAGE	58
PRESENTATIONSBLAD	59

ALKUSANAT

Suomen ympäristökeskus (SYKE) on toiminut ympäristöalan kansallisena vertailulaboratoriona vuodesta 2001 lähtien. Toiminta perustuu ympäristöministeriön määräykseen, mikä on annettu ympäristönsuojelulain (86/2000) nojalla. Vertailulaboratorion tarjoamista palveluista yksi tärkeimmistä on pätevyyskokeiden ja muiden vertailumittausten järjestäminen. SYKEN laboratoriot on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima testauslaboratorio T003 ja kalibrointilaboratorio K054 (SFS-EN ISO/IEC 17025) sekä vertailumittausten järjestäjä Profest SYKE PT01 (SFS-EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi).

Tämä pätevyyskoe on toteutettu SYKEN vertailulaboratorion pätevyysalueella ja se antaa tietoa osallistujien pätevyyden lisäksi tulosten vertailukelpoisuudesta myös yleisemmällä tasolla. Pätevyyskokeen onnistumisen edellytys on järjestäjän ja osallistujien välinen luottamuksellinen yhteistyö.

Parhaat kiitokset yhteistyöstä kaikille osallistujille!

PREFACE

Finnish Environment Institute (SYKE) is appointed National Reference Laboratory in the environmental sector by the Ministry of the Environment according to section 24 of the Environment Protection Act (86/2000) since 2001. The duties of the reference laboratory service include providing proficiency tests and other interlaboratory comparisons for analytical laboratories and other producers of environmental information. SYKE laboratories has been accredited by the Finnish Accreditation service as the testing laboratory T003 and the calibration laboratory K054 (EN ISO/IEC 17025) and as the proficiency testing provider Profest SYKE PT01 (EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi).

This proficiency test has been carried out under the scope of the SYKE reference laboratory and it provides information about performance of the participants as well as comparability of the results at a more general level. The success of the proficiency test requires confidential co-operation between the provider and participants.

Thank you for your co-operation!

Helsingissä 11 kesäkuuta 2012 / Helsinki 11 June 2012



Marja Luotola

Laboratorionjohtaja / Chief of Laboratory

1 JOHDANTO

Profrest SYKE järjesti pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille maaliskuussa 2012. Pätevyyskokeessa määritettiin BOD_7 , COD_{Cr} , COD_{Mn} , kiintoaine, Na ja TOC synteettisestä näytteestä, viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesistä. Lisäksi mukana oli BOD_7 -määrittäminen luonnonvedestä.

Pätevyyskokeen tarkoituksena oli velvoitetarkkailuohjelmiin osallistuvien laboratorioiden tulosten vertailu. Myös muilla vesi- ja ympäristölaboratorioilla oli mahdollisuus osallistua pätevyyskokeeseen.

Profrest SYKE on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima vertailumittausten järjestäjä PT01 (SFS-EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi) ja tämän pätevyyskokeen järjestäminen sisältyi akkreditoituun pätevyysalueeseen. Pätevyyskokeen järjestämisessä noudatettiin standardin SFS-EN ISO/IEC 17043 [1] lisäksi standardia ISO 13528 [2] sekä IUPACin teknistä raporttia [3].

2 TOTEUTUS

2.1 Vastuutahot

Järjestäjä: Profrest SYKE, Hakuninmaantie 6 00430 Helsinki
puh. 020 610 123. faksi 09 448 320

Vastuuhenkilöt: Kaija Korhonen-Ylönen, koordinaattori
Mirja Leivuori, koordinaattorin sijainen
Keijo Tervonen, tekninen toteutus
Sari Lanteri, tekninen toteutus
Markku Ilmakunnas, tekninen toteutus
Ritva Väisänen, tekninen toteutus

Teemu Näykki, analytiikan asiantuntija, (BOD_7 , COD_{Cr} , COD_{Mn})
Olli Järvinen, analytiikan asiantuntija (kiintoaine)
Marketta Turunen, analytiikan asiantuntija (TOC)
Timo Sara-Aho, analytiikan asiantuntija (Na)

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 67 laboratoriota (liite 1). Osallistuneista 75 % ilmoitti analysoivansa suomalaisten velvoitetarkkailuohjelmien tai muita ympäristöviranomaisten näytteitä. Laboratorioista 52 %:lla oli standardiin SFS-EN ISO/IEC 17025 ja 33 %:lla 9000-sarjan standardiin perustuva laatu järjestelmä. Laboratorioista 40 % käytti ainakin joissakin määrittämissä akkreditoituja analyysimenetelmiä. Järjestävän laboratorion tunnuksessa tässä pätevyyskokeessa olivat 5 (SYKE, Laboratoriokeskus, Helsinki) ja 20 (SYKE, Laboratoriokeskus, Joensuu).

2.3 Näytteiden valmistus ja toimitus

Pätevyyskokeessa käytettyjen näyteastioiden puhtaus varmistettiin etukäteen. Puhtaustarkistukseen satunnaisesti valitut näyteastiat täytettiin ionivapaalla vedellä ja kolmen vuorokauden kuluttua vedestä otettiin näytteet määrittäksi. Astioiden puhtaus tarkistettiin määrittämällä vedestä Na (Na) tai TOC (muut analyytit). Tulosten perusteella näyteastiat täyttivät puhtaudelle asetetut kriteerit.

Synteettinen näyte valmistettiin lisäämällä tunnettu pitoisuus määritettävää yhdistettä ionivapaaseen veteen. Näytteiden valmistuksessa käytetyt Na- ja TOC-perusliuokset olivat NIST-jäljitettäviä vertailuaineita. Viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäytteisiin lisättiin tarvittaessa määritettävää yhdistettä tai näytevettä laimennettiin ionittomalla vedellä. BOD-näytettä varten osallistujille lähetettiin BOD₇-lisäysliuos ja litra näytevettä. Osallistuja valmisti lopullisen BOD-näytteen annettujen ohjeiden mukaisesti lisäämällä tunnetun määrän lisäysliuosta litraan lähetettyä näytevettä (liite 2).

Näytteet toimitettiin suomalaisille laboratorioille 20.3.2012 ja ne olivat perillä pääsääntöisesti seuraavana päivänä. Laboratoriot 4, 42, 54 ja 58 saivat näytteet myöhässä. Laboratorio 30 tilasi näytteet lähetyspäivän jälkeen ja sai ne 29.3.2012. Näytteiden viivästyminen otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa (luku 4).

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

BOD ₇ , COD _{Mn} , kiintoaine	22.3.2012
COD _{Cr}	23.3.2012
Na, TOC	13.4.2012 mennessä

Kaikki palauttivat tuloksensa viimeistään 16.4.2012. Alustavat tuloslistat toimitettiin osallistujille sähköpostitse 18.4.2012.

2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys

Näytteiden homogeenisuustestaus tehtiin COD_{Mn}-, COD_{Cr}-, kiintoaine-, Na- ja TOC-määritysten avulla (liite 3). Testin mukaan näytteet olivat homogeenisia.

COD_{Mn}- ja COD_{Cr}-näytteiden säilyvyyttä tarkkailtiin kuljetuspäivänä kahdessa eri lämpötilassa (4 °C ja 25 °C) säilytettyjen näytteiden avulla (liite 4). Säilyvyystestin mukaan näytteen V3C COD_{Mn}- ja COD_{Cr}-pitoisuudet saattoivat muuttua jonkin verran, jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Tämä on otettu huomioon tuloksia arvioitaessa (luku 4).

2.5 Palaute pätevyyskokeesta

Pätevyyskokeesta saatu palaute on koottu liitteeseen 5. Osallistujien palaute koski pääasiassa näytteiden myöhästymistä ja näyteastioiden vuotamisia. Järjestäjän palaute osallistujille on pääasiassa huomioita ristiin raportoiduista tuloksista. Laboratorion tulisi tunnistaa, onko kyseessä näytteiden kirjaukseen liittyvä eli preanalyttinen virhe vai raportointiin liittyvä eli postanalyttinen virhe sekä tehdä toimintaansa tarvittavat korjaavat toimenpiteet.

2.6 Tulosten käsittely

2.6.1 Tulosaineiston esitetaus

Pätevyyskokeen tulosten normaalisuus testattiin Kolmogorov-Smirnov-testillä. Tulosaineistosta poistettiin ennen lopullisen robustin keskiarvon laskemista tulokset, jotka poikkesivat yli 50 % alkuperäisestä robustista keskiarvosta. Ennen tulosten tilastollista käsittelyä aineistosta poistettiin mediaanista merkitsevästi poikkeavat tulokset Hampel-testin avulla. Tämän testin perusteella hylätyt tulokset on merkitty tulostaulukoissa H-kirjaimella.

COD_{Cr}-määrittelyistä pyydettiin raportoimaan rinnakkaistulokset. Yksittäisen laboratorion rinnakkaistulosten hajontaa (sisäinen hajonta) verrattiin Cochranin testillä kaikkien laboratorioiden rinnakkaistulosten keskimääräiseen hajontaan. Cochranin testi hylkää tuloksen normaalia suuremman sisäisen hajonnan perusteella, vaikka z-arvo olisikin hyväksyttävä. Aineistossa ei ol-

lut Cochranin testin hylkäämiä tuloksia.

Käytetyt harha-arvotestit ja tulosten tilastollinen käsittely on kuvattu Profitest-verkkosivulla olevassa SYKEN pätevyyskokeiden osallistumisohjeessa PK2 (www.ymparisto.fi/syke/proftest).

2.6.2 Vertailuarvot

Synteettisissä näytteissä TOC- ja Na-pitoisuuksien vertailuarvona käytettiin metrologisesti jäljitettävää laskennallista pitoisuutta. Muiden mittaussuureiden vertailuarvona käytettiin robustia keskiarvoa (liite 6). Ristiin raportoituja tuloksia käsiteltiin harva-arvoina eivätkä ne olleet mukana vertailuarvojen laskennassa. Laskennallisen vertailuarvon mittausepävarmuus 95 %:n luottamustasolla laskettiin näytteen valmistustietojen avulla. Käytettäessä vertailuarvona robustia keskiarvoa mittausepävarmuus arvioitiin robustin keskihajonnan avulla. Laskennallisen vertailuarvon laajennettu mittausepävarmuus oli alle 2 %. Kun vertailuarvo määritettiin tulosten robustin keskiarvon avulla, sen epävarmuus oli välillä 1,3–7,5 % (liite 6). Vertailuarvoja ei muutettu alustavien tulosten lähettämisen jälkeen.

Vertailuarvon luotettavuutta arvioitiin vertaamalla sen mittausepävarmuutta u arvioinnissa käytettyyn tavoitehajontaan s_p , jolloin suhteen u / s_p tulisi olla $\leq 0,3$. Tämä kriteeri täyttyi lähes aina, joten asetettuja vertailuarvoja voitiin pitää luotettavina. Ainoastaan massa- ja paperiteollisuuden jäteveden TOC-määrittelyssä suhde u / s_p oli välillä 0,4–0,5, joten vertailuarvon luotettavuus oli jonkin verran heikompi.

2.6.3 Tulosten arvioinnissa käytetty kokonaishajonnan tavoitearvo ja z-arvo

Arviointikriteerinä käytettyä tavoitehajontaa asetettaessa huomioitiin näytteen pitoisuus, homogeenisuus- ja säilyvyystestauksen tulokset, vertailuarvon mittausepävarmuus sekä laboratorioden ilmoittamat mittausepävarmuudet. Näytteestä ja määrittelystä riippuen tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 10–20 % ($2 \times s_p$). Alustavien tulosten lähettämisen jälkeen arvioinnissa käytettyjä kokonaishajontoja ei muutettu.

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioden tulokset arvioitiin z-arvon avulla, joka laskettiin asetetun tavoitehajonnan avulla. Tarvittaessa laboratorio voi itse laskea tulokselleen uuden z-arvon käyttäen muuta tavoitehajonta-arvoa. Esimerkki z-arvon laskemisesta on esitetty menettelyohjeen PK2 liitteessä 5 (www.ymparisto.fi/syke/proftest).

Arvioinnissa käytetyn tavoitehajonnan (s_p) luotettavuutta arvioitiin vertaamalla sitä osallistujien tulosten robustiin keskihajontaan. Mittaussuureen tulosten robusti keskihajonta oli yleensä pienempi kuin $1,2 \times s_p$, joten tulosaineiston yhtenevyyskriteeri täyttyi ja asetettuja tavoitehajontoja sekä niiden avulla laskettuja z-arvoja voitiin pitää luotettavina. Yhtenevyyskriteeri ei täyttnyt seuraavien määrittelysten osalta: SS/A1K ja V3K sekä TOC/P2T ja P4T. Näissä määrittelyissä tulosten arvioinnin luotettavuus oli jonkin verran heikompi.

3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI

3.1 Tulokset

Tämän raportin tulostaulukoissa esiintyviä lyhenteitä ja käsitteitä on selitetty liitteessä 7. Laboratoriokohtaiset tulokset on esitetty liitteessä 8. Tulokset ja niiden mittausepävarmuudet on esitetty graafisesti liitteessä 9. Yhteenvedo pätevyyskokeen kokonaistuloksista on taulukossa 1 ja yhteenvedo z-arvoista liitteessä 10. COD_{Cr} -määrittelyistä pyydettiin rinnakkaistulokset ja yhteenvedo rinnakkaistuloksista on taulukossa 2.

Taulukko 1. Yhteenveto pätevyyskokeen SYKE 3/2012 tuloksista.**Table 1. Summary of the results in the proficiency test SYKE 3/2012.**

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Mean rob.	Md	SD rob	SD rob, %	Num. of labs	2*Targ SD%	Accepted z-val%
BOD₇	A1B	mg/l	153	151.72	152.84	153.00	12.60	8,2	39	20	87
	N4B	mg/l	5,7	5.69	5.69	5.67	0.58	10,1	20	20	95
	P2B	mg/l	9,4	9.40	9.42	9.40	0.70	7,4	35	20	91
	V3B	mg/l	12	11.91	12.03	12.10	0.74	6,2	29	20	90
COD_{Cr}	A1CR	mg/l	121	121.14	121.40	121.00	4.60	3,8	51	15	100
	P2C	mg/l	238	237.93	238.11	238.00	11.94	5	46	15	96
	V3C	mg/l	48,6	48.56	48.58	49.00	2.90	6	35	20	97
COD_{Mn}	A1CM	mg/l	13,6	13.69	13.62	13.60	0.74	5,4	23	15	91
	V3C	mg/l	7,5	7.52	7.54	7.61	0.58	7,6	22	15	86
Na	A1N	mg/l	25	24.93	24.94	25.00	1.14	4,6	21	10	95
	P2N	mg/l	888	890.35	887.73	889.65	45.23	5,1	22	10	86
	P4N	mg/l	81,3	81.07	81.35	81.95	3.17	3,9	22	10	82
	V3N	mg/l	95,3	96.42	95.26	96.60	4.66	4,9	14	10	86
SS	A1K	mg/l	3,6	3.59	3.60	3.70	0.59	16,5	53	20	75
	P2K	mg/l	20,9	21.05	20.93	20.90	1.61	7,7	46	20	91
	V3K	mg/l	9,6	9.56	9.62	9.80	1.22	12,7	39	20	79
TOC	A1T	mg/l	10,5	10.51	10.48	10.21	0.72	6,9	18	10	89
	P2T	mg/l	76,6	74.57	76.58	76.00	8.62	11,3	15	15	80
	P4T	mg/l	15,1	15.22	15.12	14.60	1.56	10,3	15	15	87
	V3T	mg/l	7,6	7.64	7.64	7.49	0.52	6,8	15	15	93

Ass. val. = Vertailuarvo (*the assigned value*), Mean = Keskiarvo (*the mean value*), Mean rob = Robusti keskiarvo (*the robust mean value*), Md = Mediaani (*the median*), SD rob = Robusti keskihajonta (*the robust standard deviation*), SD rob, % = Robusti keskihajonta prosentteina (*the robust standard deviation as percents*), Num. of labs = Määrittämisen tehneiden laboratorioiden lukumäärä (*number of participants*), 2*Targ SD% = Kokonaishajonnan tavoitearvo 95 %:n luottamusvälillä (*the total standard deviation for proficiency assessment at 95 % confidence interval*), Accepted z-val% = Niiden tulosten osuus (%), joissa $|z| \leq 2$ (*the results (%), where $|z| \leq 2$*).

Suurimmassa osassa määrittämiä tulosten robusti keskiarvo oli alle 10 %. Tulosten robusti keskihajonta oli välillä 10–16,5 % näytteen N4B BOD₇-määrittämisessä, näytteiden A1K ja V3K kiintoainemäärittämisissä sekä näytteiden P2T ja P4T TOC-määrittämisessä (taulukko 1).

Taulukko 2. Yhteenveto COD_{Cr}-rinnakkaismäärittämisten tuloksista (ANOVA-tilasto).**Table 2. Summary of the replicate determinations of COD_{Cr} (ANOVA-statistics).**

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Md	sw	sb	st	sw %	sb %	st %	2*Targ SD %	Num of labs	Accepted z-val %
COD_{Cr}	A1CR	mg/l	121	121,2	121	1,62	5,087	5,338	1,3	4,2	4,4	15	51	100
	P2C	mg/l	238	237,9	238	2,906	12,98	13,3	1,2	5,5	5,6	15	46	96
	V3C	mg/l	48,6	48,56	49	1,481	2,752	3,125	3	5,7	6,4	20	35	97

Ass. val. - assigned value, Md - median, sw - repeatability standard error, sb - standard error between laboratories, st - reproducibility standard error

Tulosten hajonta laboratorioiden sisällä (s_w) kuvaa määrittämisen toistettavuutta ja tulosten hajonta laboratorioiden välillä (s_b) kuvaa määrittämisen uusittavuutta. Robusteja menetelmiä käytettäessä uusittavuus saisi olla korkeintaan 3 kertaa suurempi kuin määrittämisen toistettavuus. Näytteen P2C COD_{Cr}-määrittämisessä laboratorioiden välinen tulosten hajonta (s_b) oli 10 kertaa suurempi kuin laboratorioiden sisäinen tulosten hajonta (s_w) (taulukko 2).

3.2 Analyysimenetelmät

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioiden käyttämät analyysimenetelmät on esitetty liitteessä 11.1. Analyysimenetelmien välinen tilastollinen tarkastelu tehtiin, jos yksittäisellä menetelmällä saatuja tuloksia oli vähintään kolme. Menetelmien väliset tilastollisesti merkitsevät erot on esitetty liitteessä 11.2. Menetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset on esitetty graafisesti liitteessä 11.3.

BOD₇

BOD₇-määrittämisessä käytettiin yleisimmin, näytteestä riippuen 75–90 %, eurooppalaista standardimenetelmää (SFS-EN 1899-1) tai vastaavaa ISO 5815-1. Yksi laboratorio käytti suomalaista kumottua standardimenetelmää (SFS 5508). Molemmissa menetelmissä käytetään ATU-lisäystä, minkä tarkoituksena on eliminoida nitrifikaation (ammoniumin hapettuminen nitraatiksi) vaikutus

BOD₇-tuloksiin. Yksi laboratorio käytti kumottua suomalaista standardimenetelmää SFS 3019 ja kolme laboratorioita standardimenetelmää SFS-EN 1899-2, joissa ATU-lisäystä ei tehdä. Näytteestä riippuen 1–3 laboratorioita käytti jotain muuta menetelmää (liite 10.3). Muissa menetelmissä oli mainittu ainoastaan WTW:n Oxi-Top-sovellus. Menetelmävertailussa ei todettu menetelmien välillä tilastollisesti merkitseviä eroja.

COD_{Cr}

Noin 75 % laboratorioista käytti COD_{Cr}-määrityksessä standardin ISO 15705 spektrofotometrillä valmistusputkisovellutusta. Seuraavaksi eniten (n. 23 %) käytettiin standardien SFS 5504 tai ISO 6060 mukaista semimikro-menetelmää. Kaksi laboratorioita käytti jotain muuta menetelmää (liite 10.3). Menetelmävertailussa ei todettu menetelmien välillä tilastollisesti merkitseviä eroja.

COD_{Mn}

COD_{Mn}-määritykseen käytettiin yleisesti standardimenetelmää SFS 3036. Ainoastaan yksi laboratorio käytti muuta yksilöimätöntä menetelmää. Menetelmävertailuja ei voitu tehdä tulosten vähyden vuoksi. Visuaalisen arvioinnin perusteella menetelmien välillä ei ole oleellista eroa (liite 10.3)

Kiintoaine

Noin 77 % laboratorioista käytti kiintoainemäärityksessä lasikuitusuodatinta Whatmann GF/A ja 10–15 % suodatinta Whatman GF/C. Näytteestä riippuen 1–2 laboratorioita käytti jotain muuta lasikuitusuodatinta ja 1–5 laboratorioita käytti huokoskoon 12 µm kalvosuodatinta. Menetelmävertailussa ei todettu menetelmien välillä tilastollisesti merkitseviä eroja.

Natrium

Noin puolet laboratorioista määrittä Na-pitoisuuden ICP-OES-menetelmällä ja n. 30 % AAS-liek-kimenetelmällä. Viisi laboratorioita määrittä Na-pitoisuuden ICP-MS-tekniikalla. Yksi laboratorioita käytti IC-menetelmää ja 2–4 laboratorioita liekkifotometriä. Menetelmävertailussa näytteistä V3N ja P4N ICP-OES -tekniikalla saatiin merkitsevästi suurempia Na-tuloksia kuin ICP-MS -tekniikalla (liitteet 11.1 ja 11.2). Näytteen V3N Na-tulosten keskiarvot olivat 98,1 ja 94,4 mg/l. Vastaavasti näytteen P4N Na-tulosten keskiarvot olivat 82,8 ja 79,5 mg/l. Erot olivat tilastollisesti merkitseviä, mutta ne voivat johtua yksittäisistä poikkeamista (liite 11.3).

TOC

TOC-määrityksessä suurin osa osallistujista käytti polttolämpötilaa 600–800 °C. Ainoastaan kaksi laboratorioita käytti määrityksessä polttolämpötilaa 900–1000 °C, joten tilastollista menetelmävertailua ei voitu tehdä. Visuaalisen arvioinnin perusteella korkeassa lämpötilassa määritetyt TOC-tulokset eivät oleellisesti erottuneet muista TOC-tuloksista (liite 10.3).

3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet

Laboratorioita pyydettiin ilmoittamaan mittaamiensa tulosten mittausepävarmuus prosentteina. Laboratorioista 53 (79 %) ilmoitti mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan. Määrä oli hiukan vähemmän kuin edellisessä vastaavassa vertailussa, jolloin 83 % osallistujista ilmoitti mittausepävarmuuden [4].

Taulukko 3. Osallistujien raportoimien mittausepävarmuuksien vaihteluvälit.
Table 3. The ranges of the uncertainties reported by the participants.

Määrittäminen	Jokivesi (%)	Massa- ja paperiteollisuuden jätevesi (%)	Viemärlaitoksen jätevesi (%)
BOD ₇	12–39	10–38	10–38
COD _{Cr}		0,8–32	3,3–30
COD _{Mn}		-	6–29
Na		12–24,7	2–22
SS		6–50	8,5–37,2
TOC		7–20	7–20

Laboratoriot käyttivät mittausepävarmuuden arviointiin yleisimmin (30 %) menettelyä 2, jossa arvio perustui sisäisiin laadunohjaustuloksiin. Lähes yhtä yleinen (28 %) oli menettely 3, jossa arvio perustui sisäisen laadunohjauksen tuloksiin ja pätevyyskoetuloksiin. Seuraavaksi yleisimpiä menettelyjä olivat menettely 1 (18 %) eli synteettisen kontrollinäytteen X-kortin avulla tehty arvio ja menettely 4 (16 %) eli menetelmävalidointitulosten perusteella. Mallintamalla mittausepävarmuuden arvioi 4 laboratoriota.

4 PÄTEVYYDEN ARVIOINTI

Tuloksia arvioitiin z-arvojen perusteella käyttäen seuraavia kriteereitä:

- tulos hyväksyttävä, kun $|z| \leq 2$
- tulos kyseenalainen, kun $2 < |z| < 3$
- tulos ei-hyväksyttävä, kun $|z| \geq 3$.

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 67 laboratoriota. Koko tulosaineistossa hyväksyttäviä tuloksia oli yhteensä 89 %, kun tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 10–20 %. Akkreditoituilla menetelmillä saaduista tuloksista hyväksyttäviä oli 91 % (liite 10). Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 86 % [4].

BOD₇

Näytteestä riippuen BOD₇-tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 20 %, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 91 %. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 92 % [4].

COD_{Cr} ja COD_{Mn}

COD_{Cr}-määrittämisessä näytteissä sallittiin 15–20 %:n poikkeama vertailuarvosta. Hyväksyttäviä COD_{Cr}-tuloksia tässä pätevyyskokeessa oli 98 %. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 92 % [4].

COD_{Mn}-määrittämisessä sallittiin molemmissa näytteissä 15 %:n poikkeama vertailuarvosta, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 89 %. Edellisenä vuonna hyväksyttäviä tuloksia oli 83 % [4].

Na

Na-tuloksissa sallittiin 10 %:n poikkeama vertailuarvosta ja hyväksyttäviä tuloksia oli 88 %. Edellisenä vuonna vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 69 %. Näyte P4N oli valmistettu näytteestä P2N laimentamalla sitä 11-kertaisesti, joten näytteiden Na-tulosten suhteen tulisi olla 11. Osallistujien Na-tulosten suhteet olivat välillä 8,7–12,7.

Kiintoaine

Kiintoainetuloksissa sallittiin 20 %:n poikkeama vertailuarvosta ja hyväksyttäviä tuloksia oli 82 %. Edellisenä vuonna hyväksyttäviä tuloksia oli 83 %.

TOC

TOC-määrittämisessä sallittiin 10–15 %:n poikkeama vertailuarvosta, jolloin hyväksyttävistä tuloksista oli 87 %. Viime vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttävistä TOC-tuloksista oli 84 % [4]. Näyte P4T oli valmistettu näytteestä P2T laimentamalla sitä 5-kertaisesti, joten näytteiden Na-tulosten suhteen tulisi olla 5. Osallistujien TOC-tulosten suhteet olivat välillä 4,2–6,3.

Arviointi kuljetusolosuhteiden ja toimituksen viivästymisen vaikutuksesta tuloksiin

Laboratoriot 4, 30, 42, 54 ja 58 saivat näytteet myöhässä. Näiden laboratorioiden kaikki tulokset olivat hyväksyttävistä, joten näytteiden toimituksen viivästymisellä ja näytteiden mahdollisella lämpenemisellä ei ollut merkittävää vaikutusta määritettävien yhdisteiden säilyvyyteen.

Mittausepävarmuus

Laboratorioista lähes 80 % ilmoitti ainakin osalle tuloksistaan mittausepävarmuuden. BOD₇-määrittämisestä lukuun ottamatta ilmoitetut mittausepävarmuudet vaihtelivat paljon. Mittausepävarmuuden arviointimenettely ei vaikuttanut epävarmuuden suuruuteen (liite 12). Mittausepävarmuuden suuruus ei myöskään korreloinut pätevyyskokeessa menestymisen kanssa. Epävarmuustuloksista voi päätellä, että laboratoriot tulkitsevat eri tavalla mittausepävarmuuden laskenta/arviointiohjeita. Yleisesti voidaan todeta, että tämän pätevyyskokeen määrittämisessä alle 5 %:n laajennettu mittausepävarmuus on epärealistinen.

5 YHTEENVETO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen jätevesimäärittämisistä maaliskuussa 2012. Pätevyyskokeessa määritettiin BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na ja TOC synteettisistä näytteistä ja viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesistä. Lisäksi osallistujille lähetettiin jokivesinäyte BOD₇-määrittämisestä varten. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 67 laboratoriota.

Mittausuureen pitoisuuden vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta (synteettisten näytteiden Na ja TOC) tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Tulokselle laskettiin z-arvo ja sitä laskettaessa tulokselle sallittiin 10–20 % poikkeama vertailuarvosta 95 %:n luottamusvälillä.

Koko tulosaineistossa hyväksyttävistä tuloksista oli yhteensä 89 %. Laboratorioista 40 % oli akkreditoinut ainakin osan käyttämistään analyysimenetelmistä. Näillä laboratorioilla hyväksyttävien tulosten osuus oli 91 %. Eniten hyväksyttävistä tuloksista (yli 90 %) oli BOD₇- ja COD_{Cr}-määrittämisissä. Vuonna 2011 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttävistä tuloksista koko aineistossa oli 86 % [4].

6 SUMMARY

Profest SYKE carried out the proficiency test (PT) for analysis of BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspended solids and TOC in March 2012. An artificial sample, two effluent samples from municipal waste water treatment plant and an two effluent samples from pulp and paper industry were distributed to laboratories. In addition a river water sample for the determination of BOD₇ was sent to the participants. In total, 67 laboratories participated in this PT (Appendix 1).

Profest SYKE is the Proficiency Testing Provider No. PT01 accredited by the Finnish Accreditation Service (www.finac.fi). The PT was carried out in accordance with the international standards EN ISO/IEC 17043 [1] and ISO 13528 [2] as well as IUPAC Recommendations [3]. Profest SYKE is the accredited proficiency test provider on the field of the present test. In the result tables the organizing laboratory SYKE had the code 5 (Helsinki) and 20 (Joensuu).

The preparation of the samples is presented in Appendix 2. The homogeneity of the samples was tested (Appendix 3). The samples were considered to be as homogenous. According to the stability test the concentrations of COD_{Cr} and COD_{Mn} in the sample V3C could be changed slightly if the temperature of samples rose during the transport, which was taken into consideration in the performance evaluation (Appendix 4).

Before the statistical treatment, the data was tested according to the Kolmogorov-Smirnov normality test and the extreme results (outliers) were rejected according to the Hampel test. The final robust mean of the results was calculated after the rejection of the results deviated more than 50 % from the preliminary robust mean. Either the calculated concentration or the robust mean was used as the assigned value for the results (Appendix 6). Consequently the uncertainty of the assigned value was estimated using either the information based on the sample preparation or the robust standard deviation of the results.

The performance of the participants was evaluated by using z-scores which were calculated using the estimated target values for the total deviation. The total target deviations varied from 10 % to 20 % depending on the sample type, the concentration and the uncertainty of the assigned value. z scores were interpreted as follows:

$ z \leq 2$	satisfactory results
$2 < z < 3$	questionable results
$ z \geq 3$	unsatisfactory results

The summary of the PT results is presented in the table 1. The results and the performance of the participants are presented in Appendix 8 and the summary of z scores is presented in Appendix 10. Explanations to terms used in the result tables are presented in Appendix 7.

In this proficiency test 89 % of the results were satisfactory when the deviation of 10–20 % from the assigned value was accepted.

KIRJALLISUUS

- 1 SFS-EN ISO 17043, 2010. Conformity assessment – General requirements for Proficiency Testing.
- 2 ISO 13528, 2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- 3 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/publications/pac/2006/pdf/7801x0145.pdf>).
- 4 Korhonen-Ylönen, K., Leivuori, M., Näykki, T., Järvinen, O., Sara-Aho, T., Tervonen, K. Lanteri, S., Ilmakunnas, M. ja Väisänen, R. 2011. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 2/2011. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 15/2011. Helsinki. ISBN 978-952-11-3906-2 (PDF), 59 s. www.ymparisto.fi/syke/proftest > Raportoidut pätevyyskokeet.

OSALLISTUJAT

Participants

Borealis Polymers Oy, laboratoriopalvelut, Kulloo
Danisco Sweeteners Oy, Kotka
Ekokem Oy Ab, Riihimäki
Eurofins Raisio Food and Agro, Raisio
FNsteel, Koverhar, Lappohja
Oy Hortilab Ab, Närpes
HSY, jätevesilaboratorio, Espoo
Hyvinkään Vesi, Kaltevan jätevedenpuhdistamo, Hyvinkää
Jujo Thermal Oy, Kauttua
Jyväskylän yliopisto, ympäristöntutkimuskeskus, Jyväskylä
Kainuun elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Kajaani
KCL Kymen Laboratorio Oy, Kuusankoski
Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere
Kouvola kaupunki, Kouvola Vesi, vesilaboratorio, Kouvola
Kotkamills Oy, Kotka
Lapin Vesitutkimus Oy, Rovaniemi
Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku
Metla, Rovaniemi
MetropoliLab, Helsinki
Metsä-Botnia, Kemi
Metsä-Botnia, Äänekoski
Metsä Tissue Oyj, ympäristölaboratorio, Mänttä
Mikkelin Vesilaitos, jätevedenpuhdistamo, Mikkelin
M-real, Kaskinen
M-real, Simpele
Myllykoski Paper Oy, UPM Myllykoski, Myllykoski
Nab Labs Oy, Kaustinen
Neste Oil Oyj, Tutkimus ja Teknologia, Vesilaboratorio, Porvoo
Norilsk Nickel Harjavalta Oy, Harjavalta
Novalab Oy, Karkkila
Oulun Vesi liikelaitos, laboratoriot, Oulu
Outokumpu Tornio Works, Tornio
Porilab, Pori
Ramboll Analytics, Lahti
Rauman kaupunki, ympäristölaboratorio, Rauma
Ruukki Metals Oy, prosessilaboratorio, Hämeenlinna
Saimaan Vesi- ja Ympäristötutkimus Oy, Lappeenranta
Savo-Karjalan ympäristötutkimus Oy, Joensuu
Savo-Karjalan ympäristötutkimus Oy, Kuopio
Savon Sellu Oy, Kuopio
SGS Inspection Services Oy, Kotka
Stora Enso Oyj, Anjalan paperitehdas, Inkeroinen
Stora Enso Oyj, Enocell Oy, Uimaharju
Stora Enso Oyj, Fine Paper, Oulu
Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas, Heinola
Stora Enso Oyj, Imatran Sellu, Imatra
Stora Enso Oyj, Sunilan tehdas, Kotka
Stora Enso Oyj, tutkimuskeskus, vesi- ja hivenaineanalyysit, Imatra
Stora Enso Oyj, Veitsiluodon tehdas, Kemi
Stora Enso Oyj, Ympäristönsuojelulaboratorio, Varkaus
StyroChem Finland Oy, Porvoo

OSALLISTUJAT*Participants*

Sucros Oy, Säskylä
Suomen Ympäristöpalvelut Oy, Oulu
SYKE, Laboratoriokeskus, Helsinki
SYKE, Laboratoriokeskus, Joensuu
SYKE, Laboratoriokeskus, Oulu
SYKE, Suomenojan tutkimusasema, Espoo
Tervakoski Oy, tutkimuslaboratorio, Tervakoski
UPM-Kymmene Oyj, Jämsänkoski
UPM-Kymmene Oyj, Kaipola
UPM-Kymmene Oyj, Kymi, käyttölaboratorio, Kuusankoski
UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari
UPM-Kymmene Oyj, Tervasaari, Valkeakoski
UPM-Kymmene Oyj, Tutkimuskeskus, Lappeenranta
UPM S. A, Fray Bentos, Uruguay
Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio, Vaasa
Viljavuuspalvelu Oy, Mikkeli

NÄYTTEIDEN VALMISTUS

Preparation of samples

Näyte		BOD ₇ ¹⁾ mg/l	COD _{Cr} mg/l	COD _{Mn} mg/l	Na mg/l
A1B	Glukoosi + glutamiini- happo -lisäys	161,4			
	Vertailuarvo	153			
P2B	Pohjapitoisuus	0,8			
	Glukoosi + glutamiini- happo -lisäys	8,9			
	Vertailuarvo	9,4			
V3B	Pohjapitoisuus	0,5			
	Glukoosi + glutamiini- happo -lisäys	12,1			
	Vertailuarvo	12			
N4B	Pohjapitoisuus	0,8			
	Glukoosi + glutamiini- happo -lisäys	5,6			
	Vertailuarvo	5,7			
A1CR	C ₈ H ₅ KO ₄ , Kaliumvety- ftalaatti-lisäys		123,4		
	Vertailuarvo		121		
A1CM	C ₇ H ₆ O ₃ , Salisyylihappo - lisäys			13,1	
	Vertailuarvo			13,6	
P2C	Pohjapitoisuus		248,5		
	Vertailuarvo		238		
V3C	Pohjapitoisuus		27,0	5,86	
	Kaliumvety- ftalaatti-lisäys		31	-	
	Vertailuarvo		48,6	7,5	
A1N	NaCl-lisäys				25
	Vertailuarvo				25
P2N	Pohjapitoisuus				847
	Vertailuarvo				888
V3N	Pohjapitoisuus				67,4
	NaCl-lisäys				30
	Vertailuarvo				95,3
P4N	Pohjapitoisuus				847
	Laimennos				1 osa näytettä + 10 osaa vettä
	Vertailuarvo				81,3

¹⁾ BOD₇-näyte A1B ja lisäysliuos L0B oli autoklavoitu SYKEssä. Laboratoriot valmistivat itse BOD₇-näytteet seuraavasti:

- Näyte P2B: 55 ml liuosta L0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä P2B
- Näyte V3B: 75 ml liuosta L0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä V3B
- Näyte N4B: 35 ml liuosta L0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä N4B

¹⁾ The BOD₇ sample A1B and the addition solution L0B were autoclaved in SYKE. The participants prepared the BOD₇ samples as follows:

- Sample P2B: 55 ml of the addition solution L0B / 1000 ml of the sample P2B
- Sample V3B: 75 ml of the addition solution L0B / 1000 ml of the sample V3B
- Sample N4B: 35 ml of the addition solution L0B / 1000 ml of the sample N4B

NÄYTTEIDEN VALMISTUS

Preparation of samples

Näyte		TOC mg/l	Kiintoaine mg/l
A1T	C ₈ H ₅ KO ₄ , Kaliumvety- ftalaatti -lisäys	10,5	
	Vertailuarvo	10,5	
P2T	Pohjapitoisuus	72	
	Vertailuarvo	76,6	
V3T	Pohjapitoisuus	7,3	
	Vertailuarvo	7,6	
P4T	Pohjapitoisuus	72	
	Laimennos	1 osa näytettä + 4 osaa vettä	
	Vertailuarvo	15,1	
A1K	Mikroselluloosa- lisäys		4,1
	Vertailuarvo		3,6
P2K	Pohjapitoisuus		1,8
	Lisäys ²⁾		5,8
	Vertailuarvo		20,9
V3K	Pohjapitoisuus		0,41
	Lisäys ²⁾		12,8
	Vertailuarvo		9,6

²⁾Mikroselluloosa + konsentroidu jätevesi

²⁾Micro cellulose + concentrated wastewater

HOMOGEENISUUDEN TESTAUS

Testing of homogeneity

Analyttiläytte/näyte Analyte/Sample	Pitoisuus Concentration mg/l	s _p %	s _p	s _a	s _a /s _p	s _a /s _p <0,5?	s _{bb}	s _{bb} ²	c	s _{bb} ² <c?
COD _{Cr} /P2C	246,4	7,5	18,480	1,2649	0,07	Yes	1,4220	2,0221	59,400	Yes
COD _{Cr} /V3C	39,50	10	3,9500	1,3416	0,34	Yes	0,9068	0,8223	4,4578	Yes
COD _{Mn} /V3C	8,104	7,5	0,6078	0,1049	0,17	Yes	0,0742	0,0055	0,0736	Yes
TOC/P2T	80,55	7,5	6,0415	0,7007	0,12	Yes	0,3027	0,0916	8,0895	Yes
TOC/V3T	7,445	7,5	0,5584	0,0894	0,16	Yes	0,0774	0,0060	0,0755	Yes
TOC/P4T	16,20	7,5	1,2148	0,0715	0,06	Yes	0,0506	0,0026	0,3021	Yes
Na/P2N	881,2	5	44,059	2,5319	0,06	Yes	1,7717	3,1389	396,94	Yes
Na/V3N	100,3	5	5,0161	0,6732	0,13	Yes	0,7827	0,6126	5,7705	Yes
Na/P4N	86,84	5	4,3420	0,3933	0,09	Yes	0,2903	0,0843	4,0112	Yes
Kiintoaine/P2K	25,20	10	2,5195	0,2958	0,12	Yes	0,4880	0,2381	1,1624	Yes
Kiintoaine/V3K	14,72	10	1,4715	0,1500	0,10	Yes	0,1061	0,0113	0,3891	Yes

s_p% = arvioinnissa käytetty hajonta prosentteina (tavoitehajonta)
(*standard deviation for proficiency assessment as percent*)

s_p = tavoitehajonta, kokonaishajonnan tavoitearvo/2
(*standard deviation for proficiency assessment, total standard deviation/2*)

s_a = analyttinen hajonta, tulosten keskihajonta osanäytteessä
(*analytical deviation, standard deviation of the results in a sub sample*)

s_{bb} = osanäytteiden välinen hajonta, eri osanäytteistä saatujen tulosten keskihajonta
(*between-sample deviation, standard deviation of results between sub samples*)

c = $F1 \cdot s_{all}^2 + F2 \cdot s_a^2$

missä:

$s_{all}^2 = (0,3 \cdot s_t)^2$

F1 = 1,88 kun osanäytteiden lukumäärä on 10 (1,88 when the number of sub samples is 10)

F2 = 1,01 kun osanäytteiden lukumäärä on 10 (1,01 when the number of sub samples is 10)

F1 = 2,21 kun osanäytteiden lukumäärä on 6 (2,21 when the number of sub samples is 6)

F2 = 1,69 kun osanäytteiden lukumäärä on 6 (1,69 when the number of sub samples is 6)

Johtopäätös: Homogeenisuustestin kaikki kriteerit täyttyivät, joten näytteitä voitiin pitää homogeenisina.

Conclusion: *The samples could be regarded as homogenous because all criteria of the homogenous test were successfully passed*

SÄILYVYYDEN TESTAUS

Testing of stability

Näytteet toimitettiin 20.3.2012 ja ne olivat perillä pääsääntöisesti seuraavana päivänä.
Näytteiden analysointiajankohdat olivat seuraavat:

BOD ₇ , COD _{Mn} ja kiintoaine	22.3.2012
COD _{Cr}	23.3.2012
Na ja TOC	13.4.2012 mennessä

Säilyvyys testattiin COD_{Mn}- ja COD_{Cr}-näytteistä, jotka analysoitiin lähetyssajankohtana ja määrittämissajankohtana (säilytys kahdessa eri lämpötilassa). Tarkastelu tehtiin vertaamalla kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia.

COD_{Mn}

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
Pvm.	20.3.	22.3. (25 °C)	22.3. (4 °C)	Pvm.	20.3.	22.3. (25 °C)	22.3. (4 °C)
A1CM	14,09	13,96	14,14	V3C	8,161	8,280	7,903
D	0,18			0,38			
0,3·s _p	0,318			0,178			
	D < 0,3 · s_p? YES			D < 0,3 · s_p? NO			

COD_{Cr}

Näyte	Tulos, µg/l			Näyte	Tulos, µg/l			Näyte	Tulos, µg/l		
Pvm.	20.3.	22.3. (25 °C)	22.3. (4 °C)	Pvm.	20.3.	22.3. (25 °C)	22.3. (4 °C)	Pvm.	20.3.	22.3. (25 °C)	22.3. (4 °C)
A1CR	121,0	119,0	122,0	P2C	247,0	242,3	240,0	V3C	45,8	43,8	46,0
D	3,0			2,25			2,25				
0,3·s _p	3,66			5,4			1,38				
	D < 0,3 · s_p? YES			D < 0,3 · s_p? YES			D < 0,3 · s_p? NO				

$D = |\text{Tulos säilytyslämpötilassa } 25 \text{ °C} - \text{tulos säilytyslämpötilassa } 4 \text{ °C}|$, (*the result at 25 °C – the result at 4 °C*)

$s_p =$ arvioinnissa käytetty hajonta (tavoitehajonta), (*standard deviation for proficiency assessment*)

Johtopäätös: Testitulosten perusteella viemärlaitoksen jätevesinäytteen V3C COD_{Mn}- ja COD_{Cr}-pitoisuudet saattoivat muuttua, jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Tämä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.

Conclusion: According the stability test the concentrations of COD_{Mn} and COD_{Cr} in the waste water sample V3C could slightly change if the temperature of the samples increased during the transport. This was taken into consideration in the performance evaluation.

PALAUTE PÄTEVYYSKOKEESTA

Feedback from the proficiency test

OSALLISTUJILTA SAATU PALAUTE

Feedback from the participants

Laboratorio	Kommentit teknisestä toteutuksesta	SYKE:n vastine
1,2, 18, 48, 62	L0B-näyte oli vuotanut.	Pyrimme kiinnittämään asiaan huomiota näytteitä pulloittaessa.
60, 64, 67	P2B- tai V3B-näyte oli vuotanut.	
6	Asiakas sai näytteet 22.3.2012.	Paketti on lähtenyt SYKEstä 20.3. ja sen olisi pitänyt olla asiakkaalla 21.3. Näytteiden viivästyminen otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.
42	Asiakas sai näytekäytin 26.3.2012. Näytteet olivat seisonneet usean päivän lämpimässä.	Paketti oli toimitettu asiakkaalle 21.3. asiakkaan ilmoittamaan osoitteeseen. Näytteiden viivästyminen otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.
54	Asiakas sai näytteet 23.3.2012.	Itella oli toimittanut paketin väärään kaupunkiin. Asiasta lähetettiin heille reklamaatio. Näytteiden viivästyminen otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa. Vastaisuudessa paketteja ei lähetetä pelkällä postilokero-osoitteella, koska tämä oli viivästyttänyt paketin perille saamista.

Laboratorio	Kommentit tuloksista	SYKE:n vastine
53	Näytteiden A1K ja P2K kiintoainetulokset oli raportoitu ristiin.	Tuloksia käsiteltiin harha-arvoina. Oikein raportoituina tulokset olisivat olleet hyväksyttäviä.
59	Näytteiden P2N ja P4N natriumtulokset oli raportoitu ristiin. Oikeat tulokset olivat: P2N 873 mg/l ja P4N 77,5 mg/l.	Tuloksia käsiteltiin harha-arvoina. Oikein raportoituina tulokset olisivat olleet hyväksyttäviä.

JÄRJESTÄJÄN PALAUTE OSALLISTUJILLE

Feedback to the participants

Laboratorio	Järjestäjän palaute
5	Näytteiden A1N ja V3N natriumtulokset oli todennäköisesti raportoitu ristiin. Tuloksia käsiteltiin harha-arvoina.
12	Näytteiden P2C ja V3C COD _{Mn} -tulokset oli todennäköisesti raportoitu ristiin. Tuloksia käsiteltiin harha-arvoina.
19	Näytteiden P2C ja V3C COD _{Cr} -tulokset oli todennäköisesti raportoitu ristiin. Tuloksia käsiteltiin harha-arvoina.

VERTAILUARVOT JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUUKSET

Evaluation of 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%
BOD₇ (mg/l)	A1B	153	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	3,3
	P2B	9,4	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	5,8
	V3B	12	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	4,4
	N4B	5,7	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	3,0
COD_{Cr} (mg/l)	A1CR	121	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	1,3
	P2C	238	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	1,9
	V3C	48,6	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	2,6
COD_{Mn} (mg/l)	A1CM	13,6	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	2,9
	V3CR	7,5	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	4,3
Kiintoaine (SS) (mg/l)	A1K	3,6	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	1,7
	P2K	20,9	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	2,9
	V3K	9,6	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	5,2
Na (mg/l)	A1N	25	Laskettu arvo/ <i>Calculated value</i>	0,3
	P2N	888	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	2,8
	P4N	81,3	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	2,1
	V3N	95,3	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	3,3
TOC (mg/l)	A1T	10,5	Laskettu arvo/ <i>Calculated value</i>	1,2
	P2T	76,6	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	7,5
	P4T	15,1	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	6,7
	V3T	7,6	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	5,0

$$U\% = 100 \cdot (2 \cdot 1,25 \cdot s_{\text{rob}} / \sqrt{n}) / VA$$

U% = Vertailuarvon laajennettu mittausepävarmuus / *Expanded uncertainty of the assigned value*

VA = Vertailuarvo / *Assigned value*

n = Tulosten lukumäärä / *Number of the results*

s_{rob} = Robusti keskihajonta / *Robust standard deviation*

TULOSTAULUKOISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

Explanations for the result sheets

Laboratoriokohtaiset tulokset

Analyte	Analyytti (määritettävä alkuaine tai yhdiste)
Unit	Yksikkö
Sample	Näytekoodi
z-Graphics	z-arvo – graafinen tulostus
z-value	z-arvo $z = (x_i - X)/s_p$, missä x_i = Yksittäisen laboratorion tulos X = Vertailuarvo s_p = Arvioinnissa käytetty hajonta ($s_p = s_{target}$)
Outl test OK	Harha-arvotestin tulos: Yes – tulos ei ole harha-arvo H – Hampl-el-testissä tulos on harha-arvo C – Cochran-testissä rinnakkaistulokset poikkeavat merkitsevästi
Assigned value	Vertailuarvo
2* Targ SD %	Arvioinnissa käytetty kokonaishajonta 95 %:n luottamusvälillä ($= 2 \cdot s_p$)
Lab's result	Osallistujan raportoima tulos (tai rinnakkaistulosten keskiarvo)
Md.	Mediaani
Mean	Keskiarvo
SD	Keskihajonta
SD%	Keskihajonta, %
Passed	Tilastokäsittelyssä olleiden tulosten lukumäärä
Outl. failed	Harha-arvojen lukumäärä
Missing	Puuttuvien tulosten määrä, esim. tulos pienempi kuin määrittäysraja
Num of labs	Osallistujien kokonaismäärä

Yhteenveto z-arvoista

S – hyväksyttävä ($-2 \leq z \leq 2$)

Q – kyseenalainen ($2 < z < 3$), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $2 \cdot s_p$

q – kyseenalainen ($-3 < z < -2$), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $2 \cdot s_p$

U – ei-hyväksyttävä ($z \geq 3$), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $3 \cdot s_p$

u – ei-hyväksyttävä ($z \leq -3$), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $3 \cdot s_p$

Robusti laskenta vertailuarvon määrittämisessä

Robustin keskiarvon ja keskihajonnan laskeminen: Suuruusjärjestyksessä olevista tuloksista ($x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$) lasketaan ensimmäinen robusti keskiarvo x^* ja sen keskihajonta s^*

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

$s^* = 1,483 \cdot \text{mediaani} \left| x_i - x^* \right|$ ($i = 1, 2, \dots, p$)

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

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

Uusi robusti keskiarvo ja -hajonta x^* ja s^* lasketaan seuraavasti:

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

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

Robustia keskiarvoa ja -hajontaa x^* ja s^* voidaan muuntaa niin kauan, kunnes esim. kolmas merkitsevä numero ei enää muutu.

TULOSTAULUKOISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

Explanations for the result sheets

Results of each participants

Sample	the code of the sample
z-Graphics	z score - the graphical presentation
z value	calculated as follows: $z = (x_i - X)/s_p$, where x_i = the result of the individual laboratory X = the reference value (<i>the assigned value</i>) s_p = the target value of the standard deviation for proficiency assessment
Outl test OK	yes - the result passed the outlier test H = Hampel test (test for the mean value) C = Cochran test (replicate test)
Assigned value	the reference value
2* Targ SD %	the target value of total standard deviation for proficiency assessment (s_p) at the 95 % confidence level, equal $2 \cdot s_p$
Lab's result	the result reported by the participant (the mean value of the replicates)
Md.	Median
Mean	Mean
SD	Standard deviation
SD%	Standard deviation, %
Passed	The results passed the outlier test
Outl. failed	The results not passed the outlier test
Missing	i.e. < DL
Num of labs	the total number of the participants

Summary on the z scores

S – satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$)

Q – questionable ($2 < z < 3$), positive error, the result deviates more than $2 \cdot s_p$ from the assigned value

q – questionable ($-3 > z > -2$), negative error, the result deviates more than $2 \cdot s_p$ from the assigned value

U – unsatisfactory ($z \geq 3$), positive error, the result deviates more than $3 \cdot s_p$ from the assigned value

u – unsatisfactory ($z \leq -3$), negative error, the result deviates more than $3 \cdot s_p$ from the assigned value

Robust analysis

X^* = median of x_i ($i = 1, 2, \dots, p$)

s^* = 1.483 median of $|x_i - x^*|$ ($i = 1, 2, \dots, p$)

$$s^* = 1.134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p-1)}$$

$$x_i^* = x^* - \varphi \quad \text{if } x_i < x^* - \varphi$$

$$x_i^* = x^* + \varphi \quad \text{if } x_i > x^* + \varphi$$

$$x_i^* = x_i \quad \text{otherwise}$$

The robust estimates x^* and s^* can be derived by an iterative calculation, i.e. by updating the values of x^* and s^* several times, until the process convergences.

Ref: Statistical methods for use in proficiency testing by inter laboratory comparisons, Annex C [3].

LIITE 8. LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET

APPENDIX 8. Results of each participant

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fai-led	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
Laboratory 1																				
BOD7	mg/l	A1B						-0,915	yes	153	20	139	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	N4B						1,526	yes	5,7	20	6,57	5,59	5,687	0,5126	9	19	1	0	20
	mg/l	V3B						0,583	yes	12	20	12,7	12,1	11,91	1,039	8,7	27	2	0	29
CODCr	mg/l	A1CR						1,102	yes	121	15	131	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
CODMn	mg/l	A1CM						-0,490	yes	13,6	15	13,1	13,6	13,69	0,6487	4,7	21	2	0	23
	mg/l	V3C						-1,387	yes	7,5	15	6,72	7,5	7,518	0,5747	7,6	20	2	0	22
SS	mg/l	A1K						-7,167	H	3,6	20	1,02	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	V3K						-0,094	yes	9,6	20	9,51	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39
TOC	mg/l	A1T						-0,610	yes	10,5	10	10,18	10,21	10,51	0,6883	6,5	18	0	0	18
Laboratory 2																				
BOD7	mg/l	A1B						-0,131	yes	153	20	151	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	N4B						1,333	yes	5,7	20	6,46	5,59	5,687	0,5126	9	19	1	0	20
	mg/l	P2B						0,638	yes	9,4	20	10,0	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
	mg/l	V3B						-0,750	yes	12	20	11,1	12,1	11,91	1,039	8,7	27	2	0	29
CODCr	mg/l	A1CR						0,276	yes	121	15	123,5	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
CODMn	mg/l	P2C						0,252	yes	238	15	242,5	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
	mg/l	V3C						-0,535	yes	48,6	20	46	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35
Na	mg/l	A1CM						-0,372	yes	13,6	15	13,22	13,6	13,69	0,6487	4,7	21	2	0	23
	mg/l	V3C						-2,453	yes	7,5	15	6,12	7,5	7,518	0,5747	7,6	20	2	0	22
	mg/l	A1N						-0,560	yes	25	10	24,3	25	24,93	1,256	5	21	0	0	21
	mg/l	P2N						2,928	yes	888	10	1018	891,3	890,3	50,89	5,7	21	1	0	22
SS	mg/l	P4N						-0,344	yes	81,3	10	79,9	81,7	81,07	3,215	4	19	3	0	22
	mg/l	V3N						0,210	yes	95,3	10	96,3	96,95	96,42	3,099	3,2	12	2	0	14
	mg/l	A1K						0,833	yes	3,6	20	3,9	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
TOC	mg/l	P2K						0,239	yes	20,9	20	21,4	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
	mg/l	V3K						1,354	yes	9,6	20	10,9	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39
	mg/l	A1T						2,095	yes	10,5	10	11,6	10,21	10,51	0,6883	6,5	18	0	0	18
	mg/l	P2T						0,922	yes	76,6	15	81,9	76	74,57	10,58	14,1	15	0	0	15
mg/l	P4T						3,444	yes	15,1	15	19,0	14,6	15,22	1,601	10,5	15	0	0	15	
mg/l	V3T						1,526	yes	7,6	15	8,47	7,58	7,641	0,4639	6,1	14	1	0	15	
Laboratory 3																				
TOC	mg/l	A1T						-0,381	yes	10,5	10	10,3	10,21	10,51	0,6883	6,5	18	0	0	18
	mg/l	P2T						-1,236	yes	76,6	15	69,5	76	74,57	10,58	14,1	15	0	0	15
	mg/l	P4T						-1,325	yes	15,1	15	13,6	14,6	15,22	1,601	10,5	15	0	0	15
	mg/l	V3T						-0,526	yes	7,6	15	7,3	7,58	7,641	0,4639	6,1	14	1	0	15
Laboratory 4																				
CODCr	mg/l	A1CR						-0,441	yes	121	15	117	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						0,364	yes	238	15	244,5	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
	mg/l	V3C						-0,885	yes	48,6	20	44,3	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35
SS	mg/l	A1K						-1,944	yes	3,6	20	2,9	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						-0,048	yes	20,9	20	20,8	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
	mg/l	V3K						0,729	yes	9,6	20	10,3	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39
Laboratory 5																				
BOD7	mg/l	A1B						-0,915	yes	153	20	139	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	N4B						-1,158	yes	5,7	20	5,04	5,59	5,687	0,5126	9	19	1	0	20
	mg/l	P2B						0,500	yes	9,4	20	9,87	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
	mg/l	V3B						0,000	yes	12	20	12,0	12,1	11,91	1,039	8,7	27	2	0	29
CODCr	mg/l	A1CR						0,165	yes	121	15	122,5	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						0,196	yes	238	15	241,5	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
	mg/l	V3C						-0,329	yes	48,6	20	47	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35
CODMn	mg/l	A1CM						0,392	yes	13,6	15	14,0	13,6	13,69	0,6487	4,7	21	2	0	23
	mg/l	V3C						0,871	yes	7,5	15	7,99	7,5	7,518	0,5747	7,6	20	2	0	22
Na	mg/l	A1N						0,160	yes	25	10	25,2	25	24,93	1,256	5	21	0	0	21
	mg/l	P2N						-0,856	yes	888	10	850	891,3	890,3	50,89	5,7	21	1	0	22
	mg/l	P4N						4,108	H	81,3	10	98,0	81,7	81,07	3,215	4	19	3	0	22
	mg/l	V3N						-3,064	H	95,3	10	80,7	96,95	96,42	3,099	3,2	12	2	0	14
SS	mg/l	A1K						0,472	yes	3,6	20	3,77	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						1,005	yes	20,9	20	23	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
	mg/l	V3K						1,771	yes	9,6	20	11,3	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39

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	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fai-led	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
Laboratory 10																				
BOD7	mg/l	A1B						0,915	yes	153	20	167	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	N4B						0,368	yes	5,7	20	5,91	5,59	5,687	0,5126	9	19	1	0	20
	mg/l	P2B						1,489	yes	9,4	20	10,8	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
	mg/l	V3B						0,333	yes	12	20	12,4	12,1	11,91	1,039	8,7	27	2	0	29
CODCr	mg/l	A1CR						0,992	yes	121	15	130	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						-0,056	yes	238	15	237	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
	mg/l	V3C						0,185	yes	48,6	20	49,5	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35
CODMn	mg/l	A1CM						-0,529	yes	13,6	15	13,06	13,6	13,69	0,6487	4,7	21	2	0	23
	mg/l	V3C						-1,067	yes	7,5	15	6,90	7,5	7,518	0,5747	7,6	20	2	0	22
Na	mg/l	A1N						0,480	yes	25	10	25,6	25	24,93	1,256	5	21	0	0	21
	mg/l	P2N						0,203	yes	888	10	897	891,3	890,3	50,89	5,7	21	1	0	22
	mg/l	P4N						0,098	yes	81,3	10	81,7	81,7	81,07	3,215	4	19	3	0	22
	mg/l	V3N						0,063	yes	95,3	10	95,6	96,95	96,42	3,099	3,2	12	2	0	14
SS	mg/l	A1K						-0,333	yes	3,6	20	3,48	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						2,057	yes	20,9	20	25,2	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
	mg/l	V3K						0,000	yes	9,6	20	9,6	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39
Laboratory 11																				
BOD7	mg/l	A1B						-1,438	yes	153	20	131	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	N4B						-0,351	yes	5,7	20	5,5	5,59	5,687	0,5126	9	19	1	0	20
	mg/l	P2B						-0,425	yes	9,4	20	9,0	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
	mg/l	V3B						-0,750	yes	12	20	11,1	12,1	11,91	1,039	8,7	27	2	0	29
CODCr	mg/l	A1CR						0,606	yes	121	15	126,5	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						-0,280	yes	238	15	233	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
	mg/l	V3C						0,391	yes	48,6	20	50,5	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35
CODMn	mg/l	A1CM						-0,294	yes	13,6	15	13,3	13,6	13,69	0,6487	4,7	21	2	0	23
	mg/l	V3C						-0,889	yes	7,5	15	7,0	7,5	7,518	0,5747	7,6	20	2	0	22
Na	mg/l	A1N						0,480	yes	25	10	25,6	25	24,93	1,256	5	21	0	0	21
	mg/l	P2N						0,293	yes	888	10	901	891,3	890,3	50,89	5,7	21	1	0	22
	mg/l	P4N						0,344	yes	81,3	10	82,7	81,7	81,07	3,215	4	19	3	0	22
	mg/l	V3N						0,965	yes	95,3	10	99,9	96,95	96,42	3,099	3,2	12	2	0	14
SS	mg/l	A1K						0,556	yes	3,6	20	3,8	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						0,048	yes	20,9	20	21,0	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
	mg/l	V3K						-0,521	yes	9,6	20	9,1	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39
TOC	mg/l	A1T						-0,571	yes	10,5	10	10,2	10,21	10,51	0,6883	6,5	18	0	0	18
	mg/l	P2T						1,201	yes	76,6	15	83,5	76	74,57	10,58	14,1	15	0	0	15
	mg/l	P4T						0,883	yes	15,1	15	16,1	14,6	15,22	1,601	10,5	15	0	0	15
	mg/l	V3T						0,877	yes	7,6	15	8,1	7,58	7,641	0,4639	6,1	14	1	0	15
Laboratory 12																				
BOD7	mg/l	A1B						-0,327	yes	153	20	148	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	N4B						-0,351	yes	5,7	20	5,50	5,59	5,687	0,5126	9	19	1	0	20
	mg/l	P2B						0,160	yes	9,4	20	9,55	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
	mg/l	V3B						0,500	yes	12	20	12,6	12,1	11,91	1,039	8,7	27	2	0	29
CODCr	mg/l	A1CR						0,000	yes	121	15	121	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						0,224	yes	238	15	242	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
	mg/l	V3C						1,008	yes	48,6	20	53,5	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35
CODMn	mg/l	A1CM						-5,088	H	13,6	15	8,41	13,6	13,69	0,6487	4,7	21	2	0	23
	mg/l	V3C						11,200	H	7,5	15	13,8	7,5	7,518	0,5747	7,6	20	2	0	22
Na	mg/l	A1N						-0,160	yes	25	10	24,8	25	24,93	1,256	5	21	0	0	21
	mg/l	P2N						-0,991	yes	888	10	844	891,3	890,3	50,89	5,7	21	1	0	22
	mg/l	P4N						-0,910	yes	81,3	10	77,6	81,7	81,07	3,215	4	19	3	0	22
	mg/l	V3N						-0,441	yes	95,3	10	93,2	96,95	96,42	3,099	3,2	12	2	0	14
SS	mg/l	A1K						0,250	yes	3,6	20	3,69	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						-0,670	yes	20,9	20	19,5	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
	mg/l	V3K						-0,104	yes	9,6	20	9,50	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39
TOC	mg/l	A1T						1,524	yes	10,5	10	11,3	10,21	10,51	0,6883	6,5	18	0	0	18
	mg/l	P2T						-2,402	yes	76,6	15	62,8	76	74,57	10,58	14,1	15	0	0	15
	mg/l	P4T						-1,589	yes	15,1	15	13,3	14,6	15,22	1,601	10,5	15	0	0	15
	mg/l	V3T						-0,298	yes	7,6	15	7,43	7,58	7,641	0,4639	6,1	14	1	0	15

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	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fai-led	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
Laboratory 17																				
BOD7	mg/l	A1B						-0,327	yes	153	20	148	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	N4B						-0,526	yes	5,7	20	5,4	5,59	5,687	0,5126	9	19	1	0	20
	mg/l	P2B						0,000	yes	9,4	20	9,4	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
	mg/l	V3B						-0,250	yes	12	20	11,7	12,1	11,91	1,039	8,7	27	2	0	29
CODCr	mg/l	A1CR						0,165	yes	121	15	122,5	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						0,616	yes	238	15	249	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
	mg/l	V3C						0,093	yes	48,6	20	49,05	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35
CODMn	mg/l	A1CM						0,000	yes	13,6	15	13,6	13,6	13,69	0,6487	4,7	21	2	0	23
	mg/l	V3C						-0,018	yes	7,5	15	7,49	7,5	7,518	0,5747	7,6	20	2	0	22
SS	mg/l	A1K						1,111	yes	3,6	20	4,0	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						0,048	yes	20,9	20	21	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
	mg/l	V3K						-0,313	yes	9,6	20	9,3	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39
TOC	mg/l	A1T						-0,762	yes	10,5	10	10,1	10,21	10,51	0,6883	6,5	18	0	0	18
	mg/l	P2T						0,505	yes	76,6	15	79,5	76	74,57	10,58	14,1	15	0	0	15
	mg/l	P4T						0,706	yes	15,1	15	15,9	14,6	15,22	1,601	10,5	15	0	0	15
	mg/l	V3T						-1,000	yes	7,6	15	7,03	7,58	7,641	0,4639	6,1	14	1	0	15
Laboratory 18																				
BOD7	mg/l	A1B						-0,327	yes	153	20	148	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	N4B						-1,228	yes	5,7	20	5,0	5,59	5,687	0,5126	9	19	1	0	20
	mg/l	P2B						-0,957	yes	9,4	20	8,5	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
	mg/l	V3B						-1,583	yes	12	20	10,1	12,1	11,91	1,039	8,7	27	2	0	29
CODCr	mg/l	A1CR						-0,606	yes	121	15	115,5	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						-0,504	yes	238	15	229	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
	mg/l	V3C						0,700	yes	48,6	20	52	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35
CODMn	mg/l	A1CM						0,882	yes	13,6	15	14,5	13,6	13,69	0,6487	4,7	21	2	0	23
	mg/l	V3C						1,013	yes	7,5	15	8,07	7,5	7,518	0,5747	7,6	20	2	0	22
Na	mg/l	A1N						0,240	yes	25	10	25,3	25	24,93	1,256	5	21	0	0	21
	mg/l	P2N						0,000	yes	888	10	888	891,3	890,3	50,89	5,7	21	1	0	22
	mg/l	P4N						0,394	yes	81,3	10	82,9	81,7	81,07	3,215	4	19	3	0	22
	mg/l	V3N						0,860	yes	95,3	10	99,4	96,95	96,42	3,099	3,2	12	2	0	14
SS	mg/l	A1K						1,722	yes	3,6	20	4,22	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						0,526	yes	20,9	20	22,0	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
	mg/l	V3K						0,729	yes	9,6	20	10,3	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39
Laboratory 19																				
BOD7	mg/l	A1B						0,065	yes	153	20	154	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	P2B						-0,223	yes	9,4	20	9,19	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
	mg/l	V3B						0,250	yes	12	20	12,3	12,1	11,91	1,039	8,7	27	2	0	29
CODCr	mg/l	A1CR						0,331	yes	121	15	124	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						-10,560	H	238	15	49,5	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
	mg/l	V3C						38,970	H	48,6	20	238	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35
SS	mg/l	A1K						0,278	yes	3,6	20	3,70	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						-0,431	yes	20,9	20	20,0	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
	mg/l	V3K						0,417	yes	9,6	20	10,0	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39
Laboratory 20																				
BOD7	mg/l	A1B						0,719	yes	153	20	164	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	N4B						0,877	yes	5,7	20	6,2	5,59	5,687	0,5126	9	19	1	0	20
	mg/l	P2B						0,213	yes	9,4	20	9,6	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
	mg/l	V3B						0,500	yes	12	20	12,6	12,1	11,91	1,039	8,7	27	2	0	29
CODMn	mg/l	A1CM						-0,490	yes	13,6	15	13,1	13,6	13,69	0,6487	4,7	21	2	0	23
	mg/l	V3C						1,582	yes	7,5	15	8,39	7,5	7,518	0,5747	7,6	20	2	0	22
SS	mg/l	A1K						0,333	yes	3,6	20	3,72	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						0,143	yes	20,9	20	21,2	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
	mg/l	V3K						1,042	yes	9,6	20	10,6	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39
TOC	mg/l	A1T						-0,952	yes	10,5	10	10,0	10,21	10,51	0,6883	6,5	18	0	0	18
	mg/l	P2T						-1,671	yes	76,6	15	67,0	76	74,57	10,58	14,1	15	0	0	15
	mg/l	P4T						0,883	yes	15,1	15	16,1	14,6	15,22	1,601	10,5	15	0	0	15
	mg/l	V3T						-0,193	yes	7,6	15	7,49	7,58	7,641	0,4639	6,1	14	1	0	15

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	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fai- led	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
Laboratory 38																				
CODCr	mg/l	A1CR						-0,011	yes	121	15	120,9	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						-0,986	yes	238	15	220,4	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
	mg/l	V3C						-0,658	yes	48,6	20	45,4	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35
SS	mg/l	A1K						3,583	yes	3,6	20	4,89	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						0,488	yes	20,9	20	21,92	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
	mg/l	V3K						0,417	yes	9,6	20	10,00	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39
Laboratory 39																				
BOD7	mg/l	A1B						-0,392	yes	153	20	147	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	P2B						-1,011	yes	9,4	20	8,45	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
CODCr	mg/l	A1CR						-0,276	yes	121	15	118,5	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						-1,625	yes	238	15	209	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
Laboratory 40																				
BOD7	mg/l	A1B						0,820	yes	153	20	165,55	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	P2B						-0,032	yes	9,4	20	9,37	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
CODCr	mg/l	A1CR						-1,636	yes	121	15	106,2	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						2,190	yes	238	15	277,1	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
SS	mg/l	A1K						-1,167	yes	3,6	20	3,18	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						-0,431	yes	20,9	20	20,00	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
Laboratory 41																				
BOD7	mg/l	A1B						0,000	yes	153	20	153	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	P2B						0,000	yes	9,4	20	9,4	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
CODCr	mg/l	A1CR						0,220	yes	121	15	123	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						0,140	yes	238	15	240,5	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
Laboratory 42																				
BOD7	mg/l	P2B						-0,425	yes	9,4	20	9	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
CODCr	mg/l	P2C						1,008	yes	238	15	256	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
Na	mg/l	P2N						0,293	yes	888	10	901	891,3	890,3	50,89	5,7	21	1	0	22
	mg/l	P4N						0,221	yes	81,3	10	82,2	81,7	81,07	3,215	4	19	3	0	22
SS	mg/l	P2K						-0,813	yes	20,9	20	19,2	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
Laboratory 43																				
CODCr	mg/l	A1CR						-0,551	yes	121	15	116	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						0,392	yes	238	15	245	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
Na	mg/l	A1N						2,000	yes	25	10	27,5	25	24,93	1,256	5	21	0	0	21
	mg/l	P2N						0,495	yes	888	10	910	891,3	890,3	50,89	5,7	21	1	0	22
	mg/l	P4N						-0,566	yes	81,3	10	79,0	81,7	81,07	3,215	4	19	3	0	22
SS	mg/l	A1K						-8,611	H	3,6	20	0,5	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						0,383	yes	20,9	20	21,7	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
Laboratory 44																				
BOD7	mg/l	A1B						-0,076	yes	153	20	151,83	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	P2B						1,415	yes	9,4	20	10,73	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
CODCr	mg/l	A1CR						-0,441	yes	121	15	117	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						-0,336	yes	238	15	232	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
Na	mg/l	A1N						0,624	yes	25	10	25,78	25	24,93	1,256	5	21	0	0	21
	mg/l	P2N						1,395	yes	888	10	949,95	891,3	890,3	50,89	5,7	21	1	0	22
	mg/l	P4N						0,868	yes	81,3	10	84,83	81,7	81,07	3,215	4	19	3	0	22
SS	mg/l	A1K						0,278	yes	3,6	20	3,7	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						2,010	yes	20,9	20	25,1	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
Laboratory 45																				
CODCr	mg/l	A1CR						0,165	yes	121	15	122,5	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						-0,084	yes	238	15	236,5	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
	mg/l	V3C						-0,021	yes	48,6	20	48,5	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35
SS	mg/l	A1K						-2,500	yes	3,6	20	2,7	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						-0,431	yes	20,9	20	20	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
	mg/l	V3K						0,417	yes	9,6	20	10	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39
TOC	mg/l	A1T						2,857	yes	10,5	10	12	10,21	10,51	0,6883	6,5	18	0	0	18
	mg/l	P2T						-0,104	yes	76,6	15	76	76	74,57	10,58	14,1	15	0	0	15
	mg/l	P4T						-0,971	yes	15,1	15	14	14,6	15,22	1,601	10,5	15	0	0	15
	mg/l	V3T						0,702	yes	7,6	15	8	7,58	7,641	0,4639	6,1	14	1	0	15

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	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fai-led	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
Laboratory 46																				
BOD7	mg/l	A1B						0,392	yes	153	20	159	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	N4B						-0,351	yes	5,7	20	5,5	5,59	5,687	0,5126	9	19	1	0	20
	mg/l	P2B						0,000	yes	9,4	20	9,4	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
	mg/l	V3B						0,083	yes	12	20	12,1	12,1	11,91	1,039	8,7	27	2	0	29
CODCr	mg/l	A1CR						0,606	yes	121	15	126,5	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						0,168	yes	238	15	241	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
	mg/l	V3C						0,288	yes	48,6	20	50	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35
SS	mg/l	A1K						-1,667	yes	3,6	20	3,0	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						-0,383	yes	20,9	20	20,1	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
	mg/l	V3K						-0,833	yes	9,6	20	8,8	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39
Laboratory 47																				
BOD7	mg/l	A1B						0,523	yes	153	20	161	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	P2B						0,213	yes	9,4	20	9,6	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
CODCr	mg/l	A1CR						-0,276	yes	121	15	118,5	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						0,896	yes	238	15	254	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
SS	mg/l	A1K						0,556	yes	3,6	20	3,8	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						0,526	yes	20,9	20	22,0	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
Laboratory 48																				
BOD7	mg/l	P2B						0,000	yes	9,4	20	9,4	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
CODCr	mg/l	P2C						-0,560	yes	238	15	228	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
SS	mg/l	P2K						-0,770	yes	20,9	20	19,29	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
Laboratory 49																				
CODCr	mg/l	A1CR						0,606	yes	121	15	126,5	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						-0,196	yes	238	15	234,5	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
	mg/l	V3C						1,039	yes	48,6	20	53,65	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35
SS	mg/l	A1K						0,250	yes	3,6	20	3,690	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						0,550	yes	20,9	20	22,05	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
	mg/l	V3K						-0,040	yes	9,6	20	9,562	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39
Laboratory 50																				
BOD7	mg/l	A1B						0,484	yes	153	20	160,4	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	P2B						1,277	yes	9,4	20	10,6	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
CODCr	mg/l	A1CR						0,881	yes	121	15	129	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						0,952	yes	238	15	255	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
Laboratory 51																				
BOD7	mg/l	A1B						-2,294	yes	153	20	117,9	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	P2B						-1,383	yes	9,4	20	8,10	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
CODCr	mg/l	A1CR						-0,110	yes	121	15	120	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						-1,064	yes	238	15	219	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
SS	mg/l	A1K						-3,056	yes	3,6	20	2,5	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						-0,923	yes	20,9	20	18,97	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
TOC	mg/l	A1T						-0,552	yes	10,5	10	10,21	10,21	10,51	0,6883	6,5	18	0	0	18
	mg/l	P2T						1,398	yes	76,6	15	84,63	76	74,57	10,58	14,1	15	0	0	15
	mg/l	P4T						-1,430	yes	15,1	15	13,48	14,6	15,22	1,601	10,5	15	0	0	15
Laboratory 52																				
BOD7	mg/l	A1B						1,111	yes	153	20	170	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	P2B						0,585	yes	9,4	20	9,95	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
CODCr	mg/l	A1CR						-0,441	yes	121	15	117	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						-0,084	yes	238	15	236,5	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
Laboratory 53																				
BOD7	mg/l	A1B						-1,255	yes	153	20	133,8	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	P2B						-0,425	yes	9,4	20	9	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
CODCr	mg/l	A1CR						0,110	yes	121	15	122	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						-0,140	yes	238	15	235,5	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
SS	mg/l	A1K						47,080	H	3,6	20	20,55	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						-8,354	H	20,9	20	3,44	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
Laboratory 54																				
BOD7	mg/l	A1B						-0,693	yes	153	20	142,4	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	P2B						-0,692	yes	9,4	20	8,75	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
CODCr	mg/l	A1CR						-0,220	yes	121	15	119	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						0,056	yes	238	15	239	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
SS	mg/l	A1K						-1,111	yes	3,6	20	3,20	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						-0,718	yes	20,9	20	19,4	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46

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	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fai-led	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 55																					
CODCr	mg/l	A1CR						0,551	yes	121	15	126	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51	
	mg/l	P2C						0,588	yes	238	15	248,5	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46	
Laboratory 56																					
BOD7	mg/l	A1B						-0,196	yes	153	20	150	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39	
	mg/l	P2B						-1,223	yes	9,4	20	8,25	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35	
CODCr	mg/l	A1CR						-0,110	yes	121	15	120	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51	
	mg/l	P2C						0,588	yes	238	15	248,5	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46	
Na	mg/l	A1N						-1,064	yes	25	10	23,67	25	24,93	1,256	5	21	0	0	21	
	mg/l	P2N						-2,162	yes	888	10	792	891,3	890,3	50,89	5,7	21	1	0	22	
	mg/l	P4N						-2,435	yes	81,3	10	71,4	81,7	81,07	3,215	4	19	3	0	22	
SS	mg/l	A1K						1,111	yes	3,6	20	4,0	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53	
	mg/l	P2K						2,679	yes	20,9	20	26,5	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46	
Laboratory 57																					
CODCr	mg/l	A1CR						0,386	yes	121	15	124,5	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51	
	mg/l	P2C						0,224	yes	238	15	242	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46	
	mg/l	V3C						0,700	yes	48,6	20	52	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35	
SS	mg/l	A1K						1,111	yes	3,6	20	4	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53	
	mg/l	P2K						0,048	yes	20,9	20	21	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46	
	mg/l	V3K						-0,625	yes	9,6	20	9	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39	
Laboratory 58																					
CODCr	mg/l	P2C						0,364	yes	238	15	244,5	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46	
Na	mg/l	P2N						0,833	yes	888	10	925	891,3	890,3	50,89	5,7	21	1	0	22	
	mg/l	P4N						0,664	yes	81,3	10	84	81,7	81,07	3,215	4	19	3	0	22	
Laboratory 59																					
BOD7	mg/l	P2B						0,106	yes	9,4	20	9,5	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35	
CODCr	mg/l	P2C						0,672	yes	238	15	250	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46	
Na	mg/l	P2N						-18,250	H	888	10	77,5	891,3	890,3	50,89	5,7	21	1	0	22	
	mg/l	P4N						194,800	H	81,3	10	873	81,7	81,07	3,215	4	19	3	0	22	
SS	mg/l	P2K						-0,670	yes	20,9	20	19,5	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46	
Laboratory 60																					
BOD7	mg/l	V3B						0,500	yes	12	20	12,6	12,1	11,91	1,039	8,7	27	2	0	29	
SS	mg/l	A1K						0,778	yes	3,6	20	3,88	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53	
	mg/l	V3K						-0,833	yes	9,6	20	8,80	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39	
TOC	mg/l	A1T						0,781	yes	10,5	10	10,91	10,21	10,51	0,6883	6,5	18	0	0	18	
Laboratory 61																					
BOD7	mg/l	A1B						0,458	yes	153	20	160,0	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39	
	mg/l	V3B						0,500	yes	12	20	12,6	12,1	11,91	1,039	8,7	27	2	0	29	
CODCr	mg/l	A1CR						-0,496	yes	121	15	116,5	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51	
	mg/l	V3C						-0,535	yes	48,6	20	46	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35	
SS	mg/l	A1K						0,278	yes	3,6	20	3,7	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53	
	mg/l	V3K						0,417	yes	9,6	20	10,0	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39	
Laboratory 62																					
BOD7	mg/l	A1B						1,340	yes	153	20	173,5	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39	
	mg/l	V3B						0,283	yes	12	20	12,34	12,1	11,91	1,039	8,7	27	2	0	29	
CODCr	mg/l	A1CR						0,826	yes	121	15	128,5	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51	
	mg/l	V3C						0,113	yes	48,6	20	49,15	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35	
SS	mg/l	A1K						-1,111	yes	3,6	20	3,20	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53	
	mg/l	V3K						-2,083	yes	9,6	20	7,60	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39	
Laboratory 63																					
BOD7	mg/l	V3B						-0,833	yes	12	20	11,0	12,1	11,91	1,039	8,7	27	2	0	29	
Laboratory 64																					
BOD7	mg/l	A1B						-0,719	yes	153	20	142	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39	
	mg/l	P2B						-0,213	yes	9,4	20	9,2	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35	
	mg/l	V3B						-0,083	yes	12	20	11,9	12,1	11,91	1,039	8,7	27	2	0	29	
CODCr	mg/l	A1CR						0,055	yes	121	15	121,5	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51	
	mg/l	P2C						-1,064	yes	238	15	219	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46	
	mg/l	V3C						-0,496	yes	48,6	20	46,19	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35	
SS	mg/l	A1K						0,306	yes	3,6	20	3,71	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53	
	mg/l	P2K						1,196	yes	20,9	20	23,4	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46	
	mg/l	V3K						0,729	yes	9,6	20	10,3	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39	

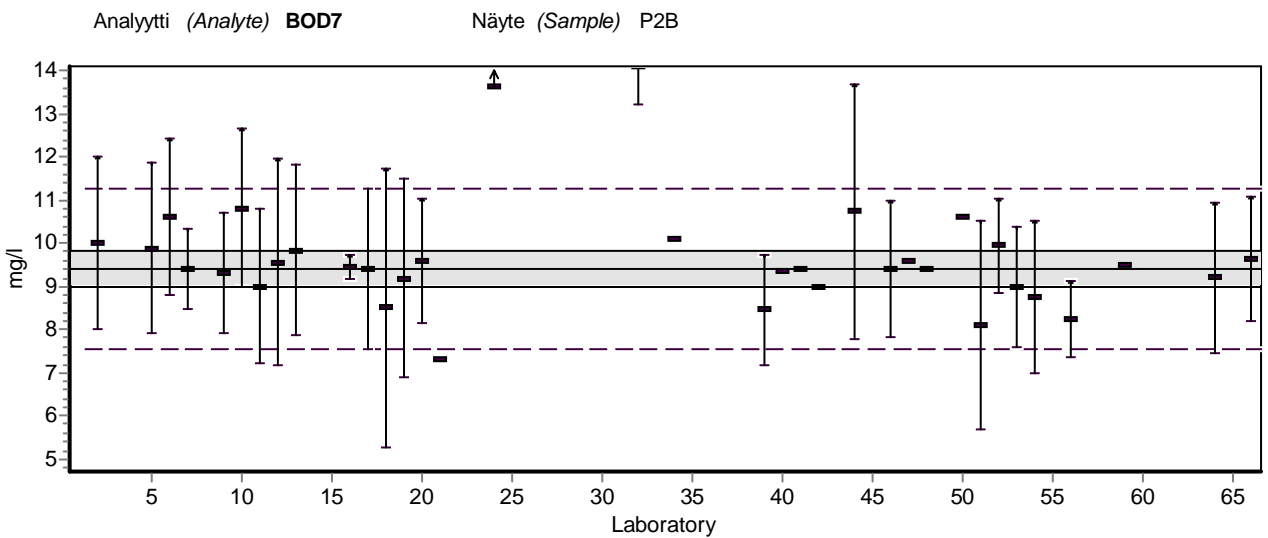
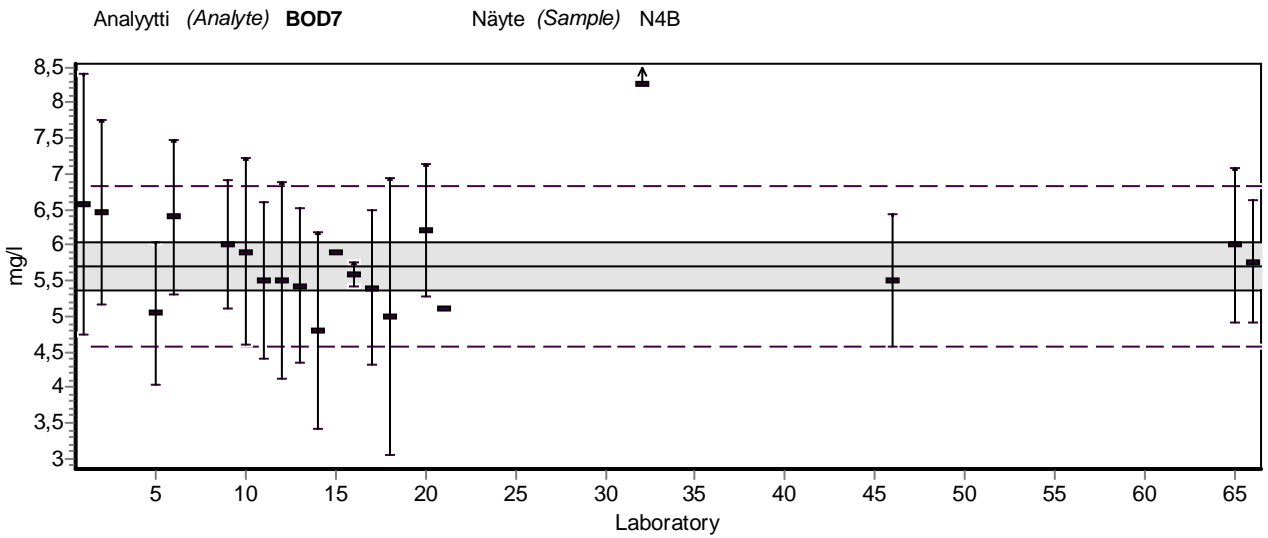
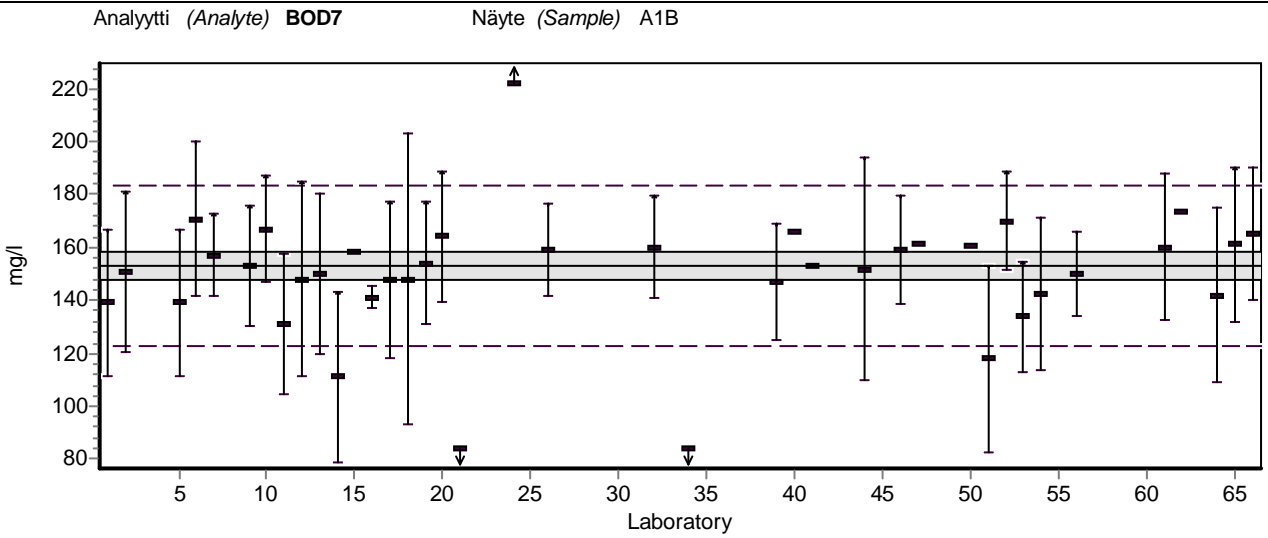
Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

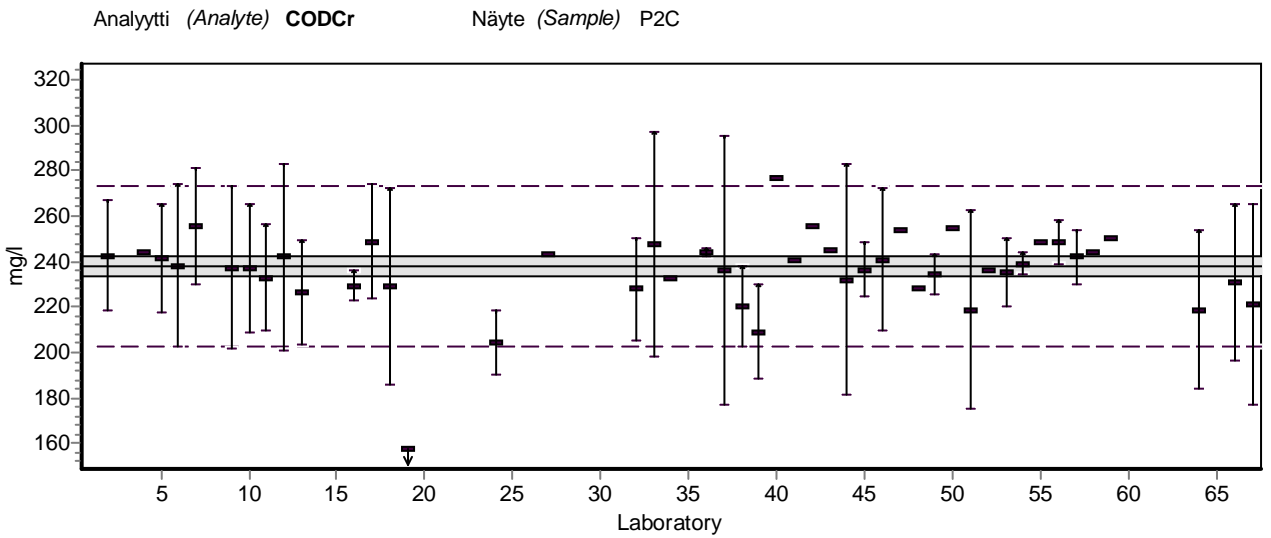
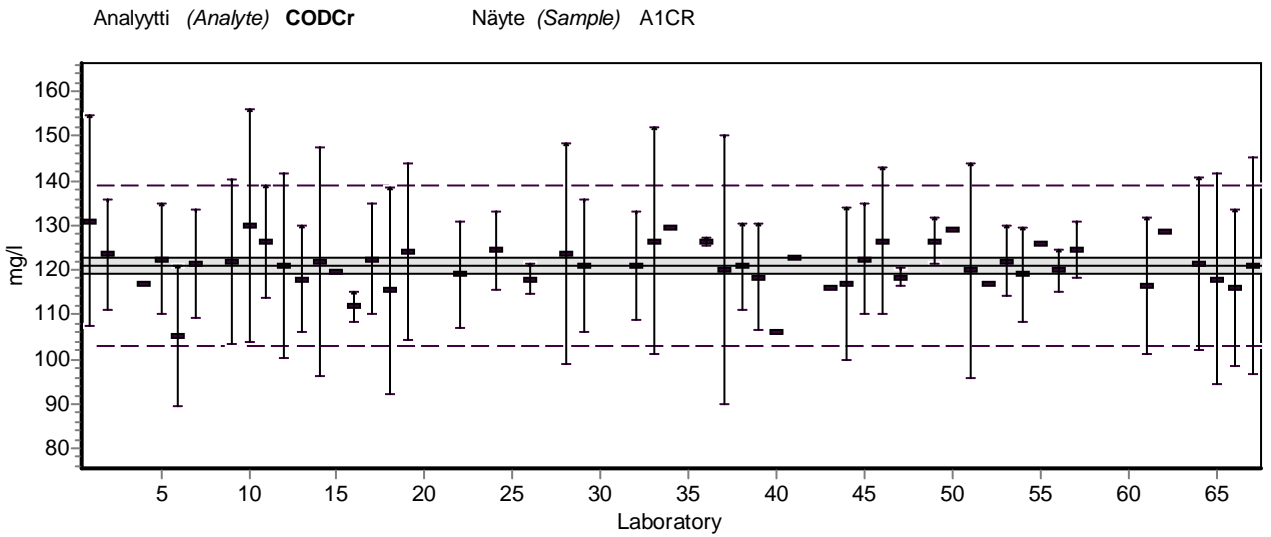
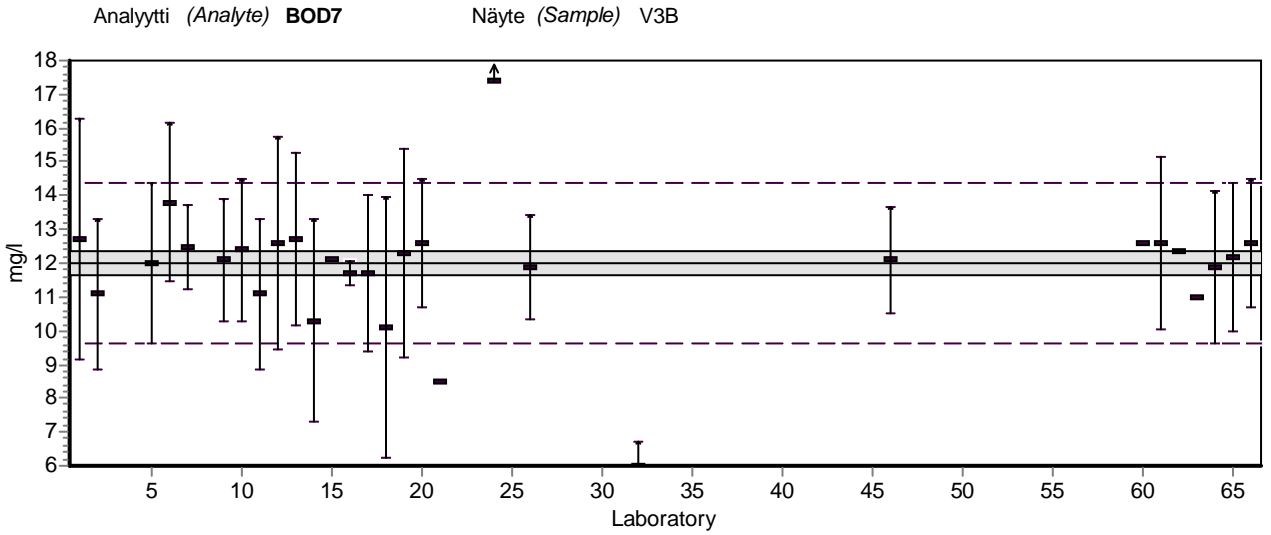
Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assig- ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fai- led	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
Laboratory 65																				
BOD7	mg/l	A1B						0,523	yes	153	20	161	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	N4B						0,526	yes	5,7	20	6,0	5,59	5,687	0,5126	9	19	1	0	20
	mg/l	V3B						0,167	yes	12	20	12,2	12,1	11,91	1,039	8,7	27	2	0	29
CODCr	mg/l	A1CR						-0,331	yes	121	15	118	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	V3C						-0,741	yes	48,6	20	45	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35
CODMn	mg/l	A1CM						-0,588	yes	13,6	15	13,0	13,6	13,69	0,6487	4,7	21	2	0	23
	mg/l	V3C						0,604	yes	7,5	15	7,84	7,5	7,518	0,5747	7,6	20	2	0	22
SS	mg/l	A1K						0,000	yes	3,6	20	3,6	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	V3K						0,208	yes	9,6	20	9,8	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39
Laboratory 66																				
BOD7	mg/l	A1B						0,784	yes	153	20	165	153	151,7	13,87	9,1	36	3	0	39
	mg/l	N4B						0,105	yes	5,7	20	5,76	5,59	5,687	0,5126	9	19	1	0	20
	mg/l	P2B						0,255	yes	9,4	20	9,64	9,4	9,401	0,7599	8,1	33	2	0	35
	mg/l	V3B						0,500	yes	12	20	12,6	12,1	11,91	1,039	8,7	27	2	0	29
CODCr	mg/l	A1CR						-0,551	yes	121	15	116	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						-0,392	yes	238	15	231	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
	mg/l	V3C						-0,535	yes	48,6	20	46	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35
SS	mg/l	A1K						0,278	yes	3,6	20	3,7	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						0,048	yes	20,9	20	21,0	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
	mg/l	V3K						0,417	yes	9,6	20	10,0	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39
Laboratory 67																				
CODCr	mg/l	A1CR						0,000	yes	121	15	121	121	121,2	5,314	4,4	51	0	0	51
	mg/l	P2C						-0,924	yes	238	15	221,5	238	237,9	13,23	5,6	45	1	0	46
	mg/l	V3C						0,123	yes	48,6	20	49,2	49	48,56	3,107	6,4	34	1	0	35
CODMn	mg/l	A1CM						0,686	yes	13,6	15	14,3	13,6	13,69	0,6487	4,7	21	2	0	23
	mg/l	V3C						-0,693	yes	7,5	15	7,11	7,5	7,518	0,5747	7,6	20	2	0	22
SS	mg/l	A1K						5,556	yes	3,6	20	5,6	3,7	3,594	0,6723	18,7	49	4	0	53
	mg/l	P2K						1,100	yes	20,9	20	23,2	21	21,05	1,826	8,7	45	1	0	46
	mg/l	V3K						0,729	yes	9,6	20	10,3	9,8	9,561	1,272	13,3	37	2	0	39

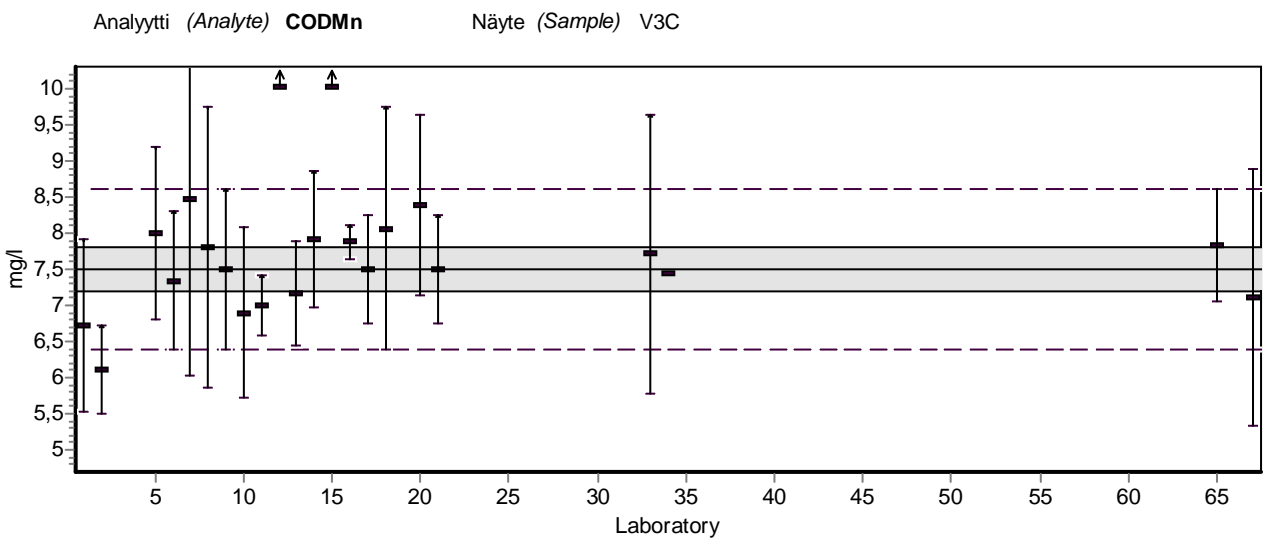
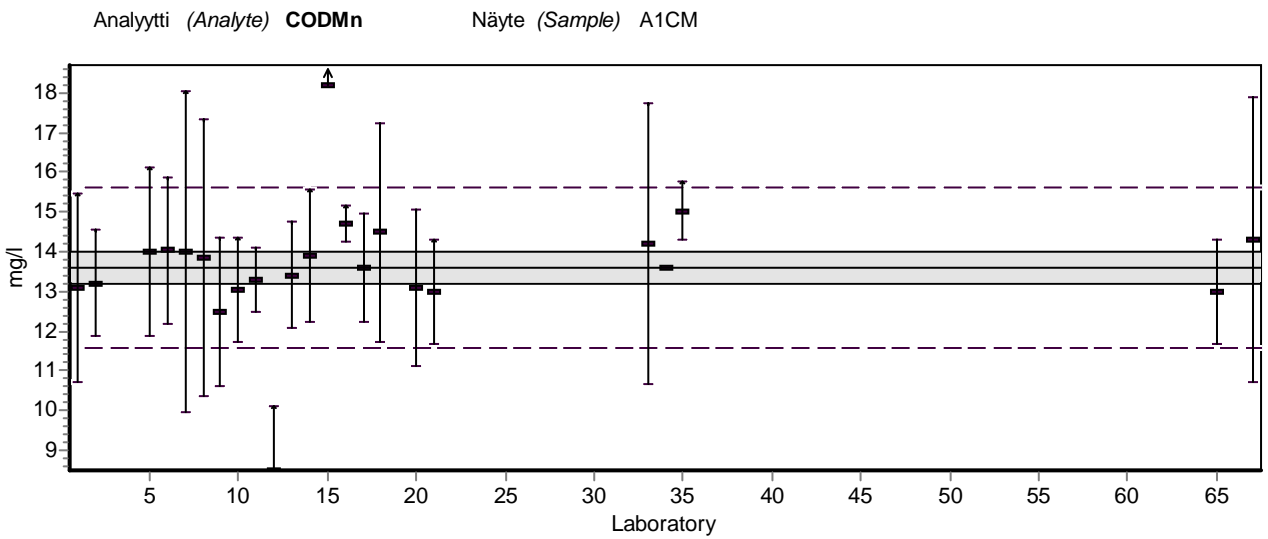
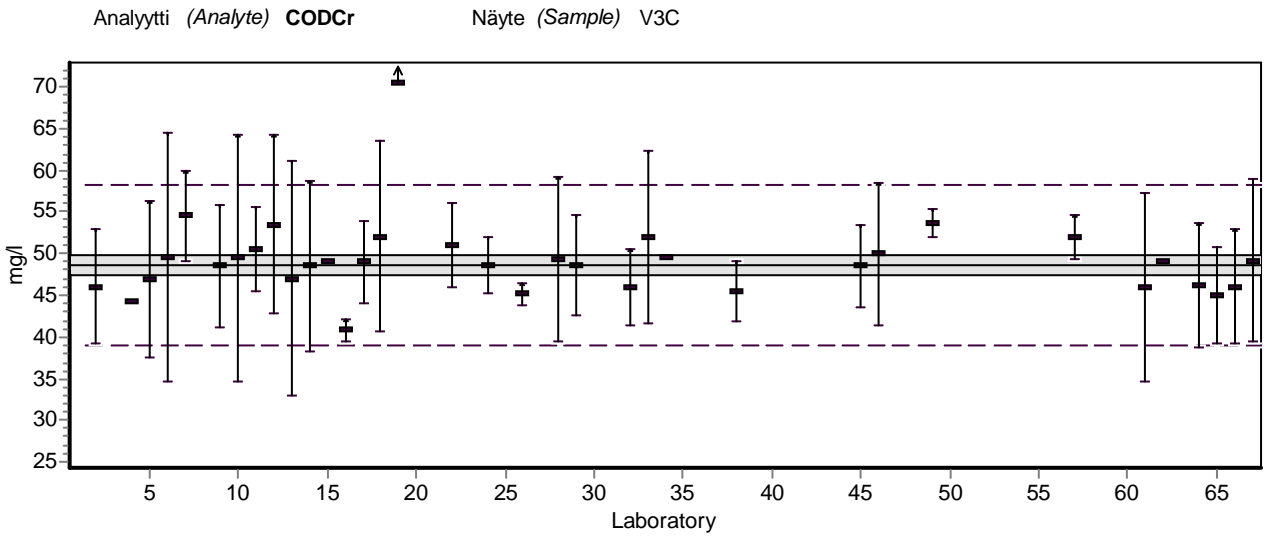
Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

SYKE - Interlaboratory comparison test 3/2012

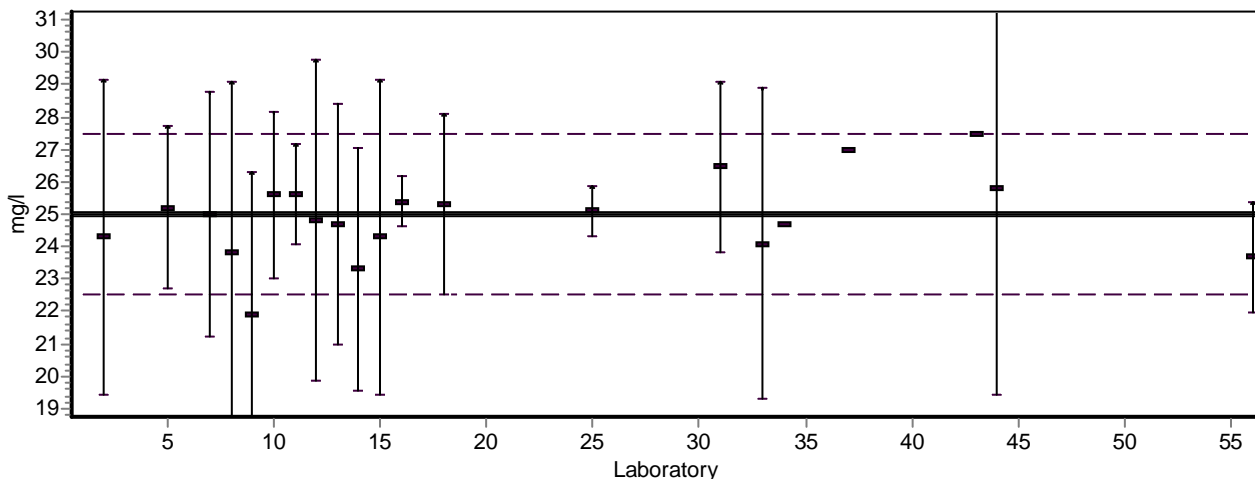
LIITE 9. TULOKSET JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUUDET
APPENDIX 9. Results and uncertainty estimates reported by the laboratories



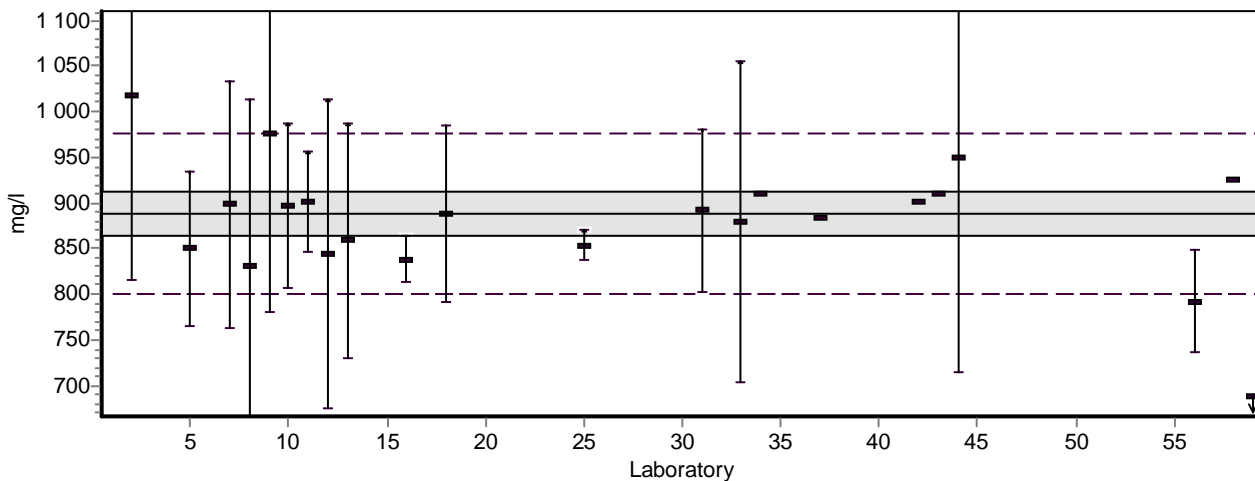




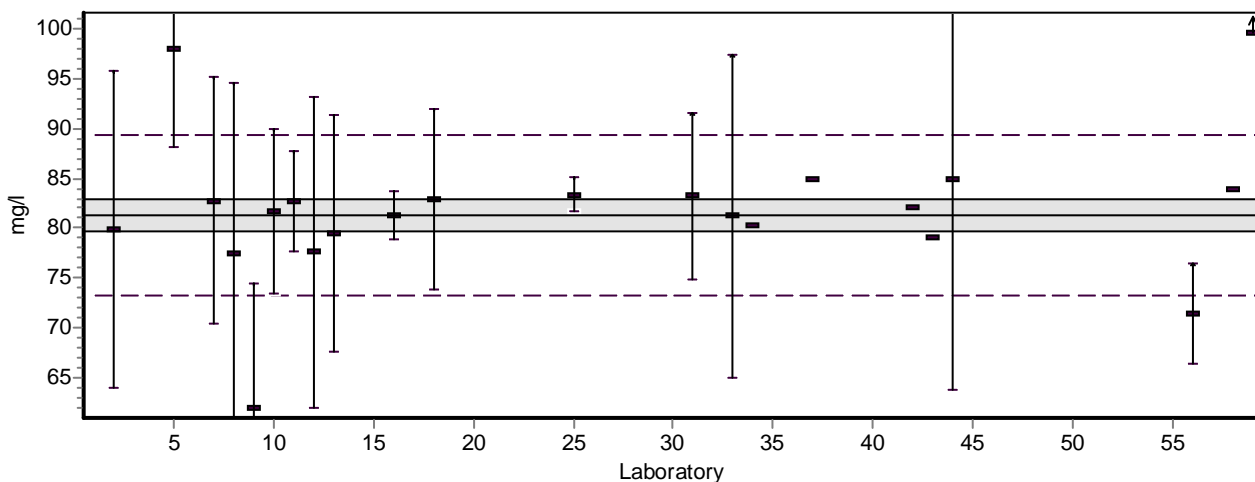
Analyytti (Analyte) **Na** Näyte (Sample) A1N



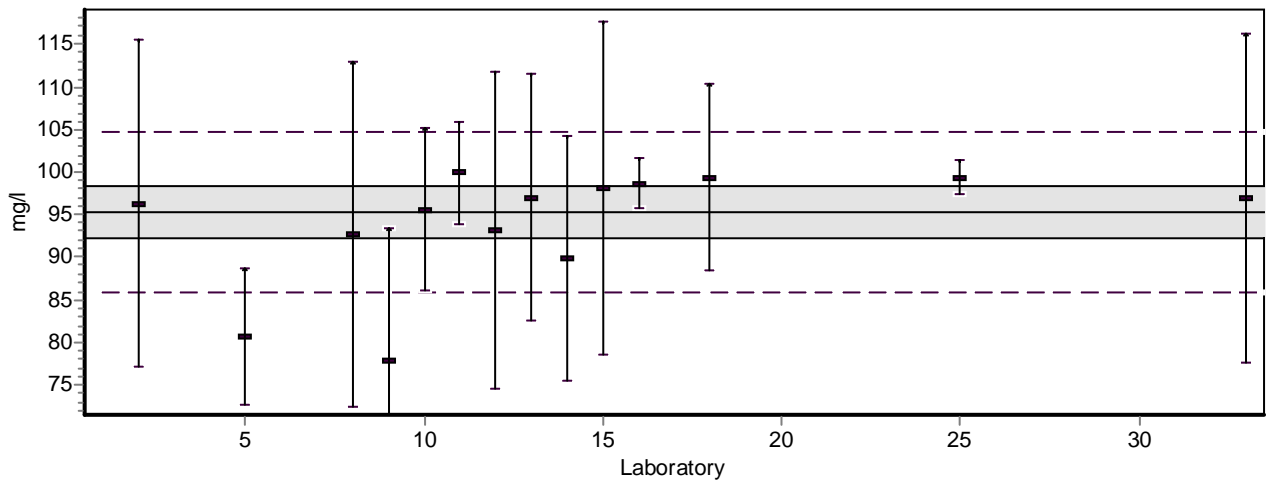
Analyytti (Analyte) **Na** Näyte (Sample) P2N



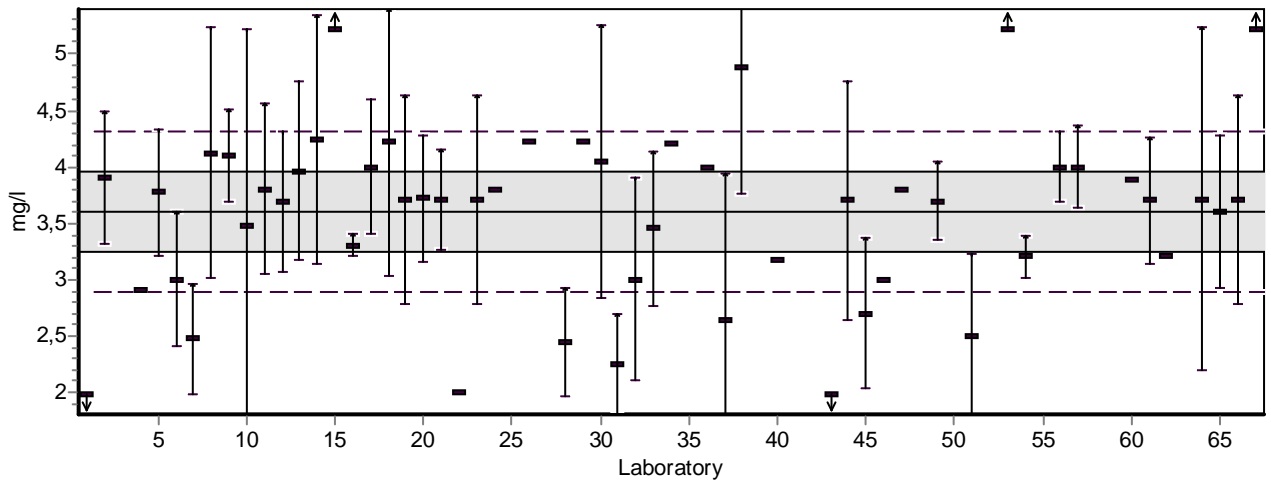
Analyytti (Analyte) **Na** Näyte (Sample) P4N



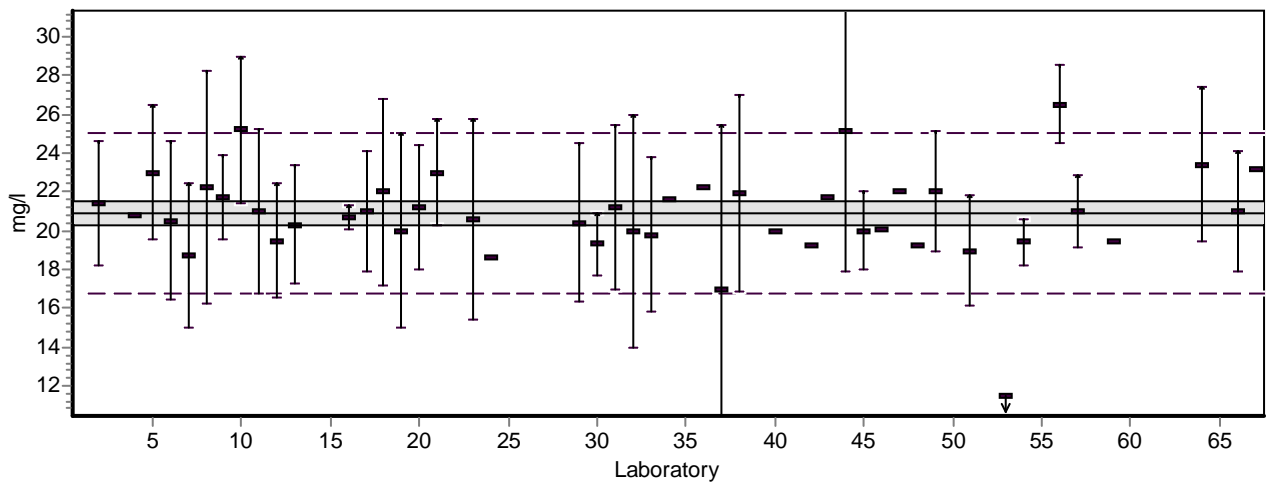
Analyytti (Analyte) **Na** Näyte (Sample) V3N

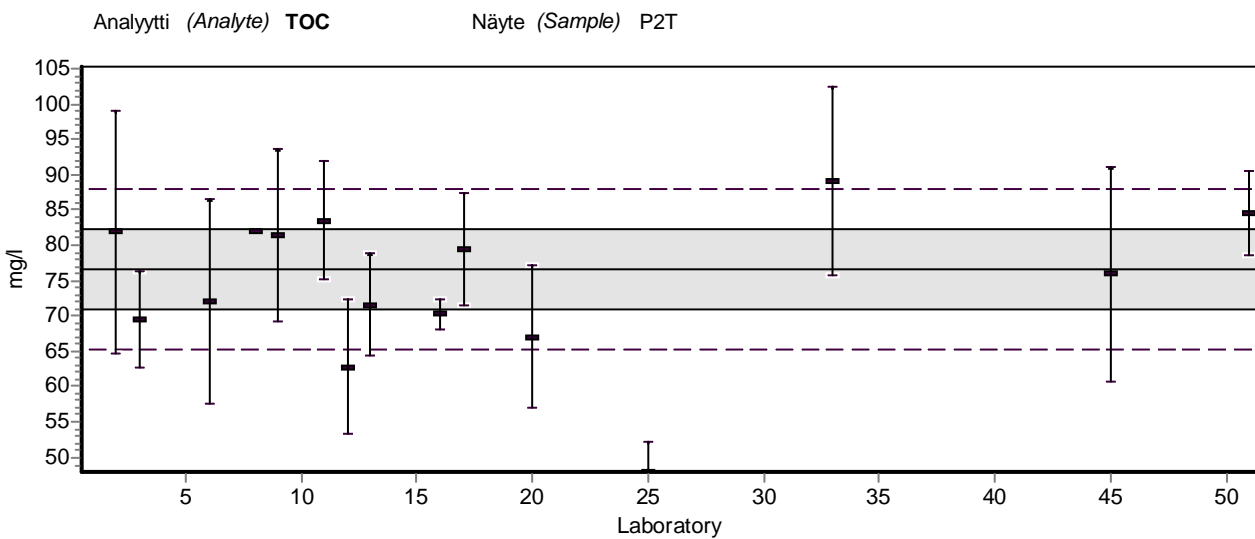
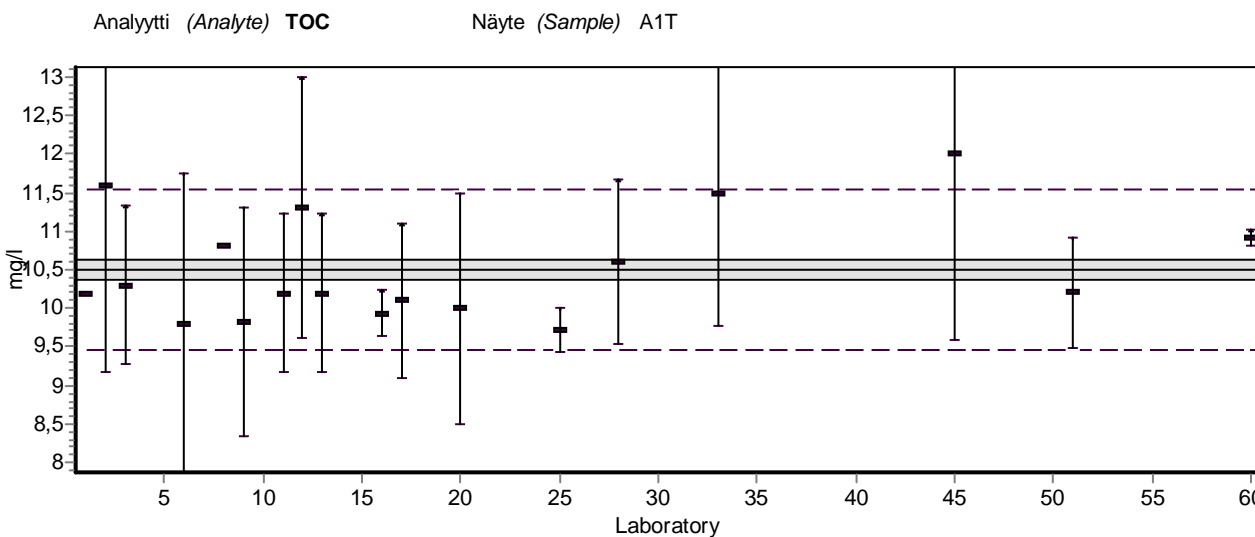
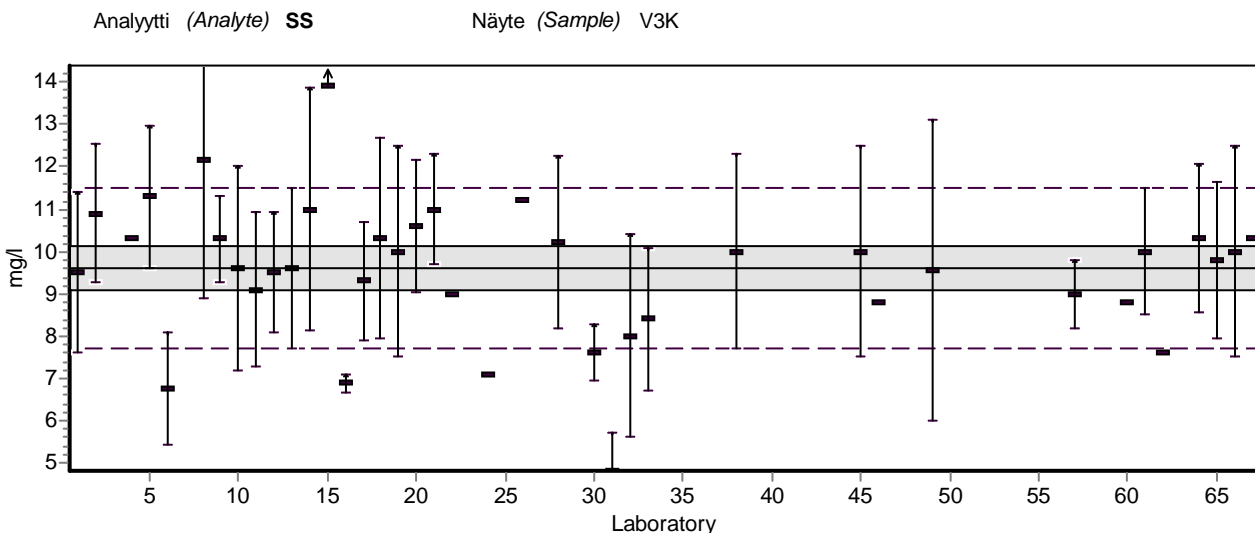


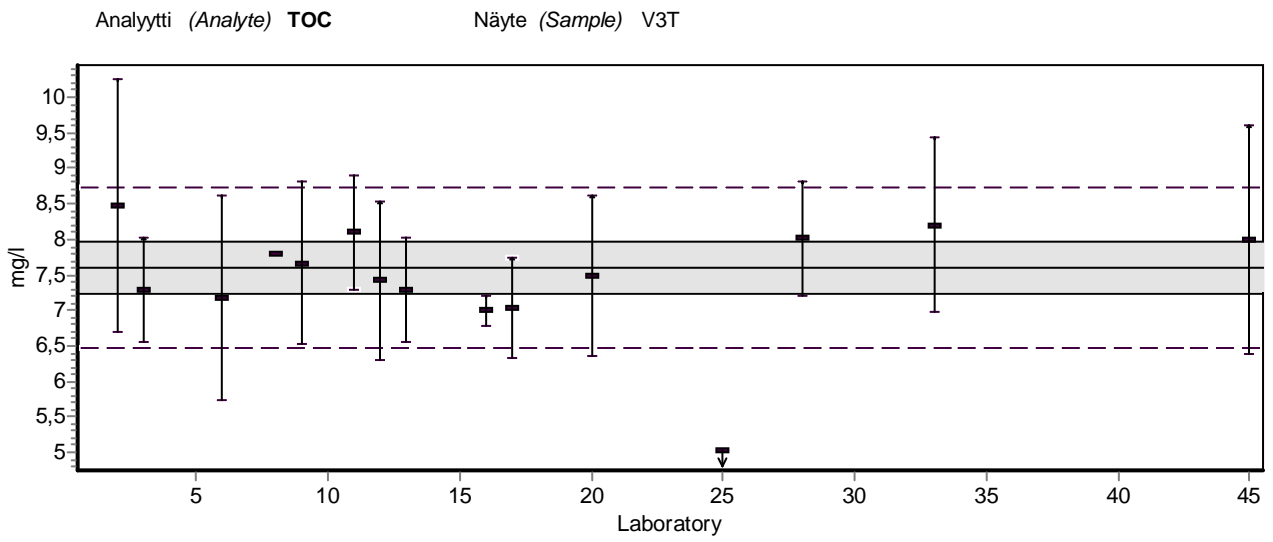
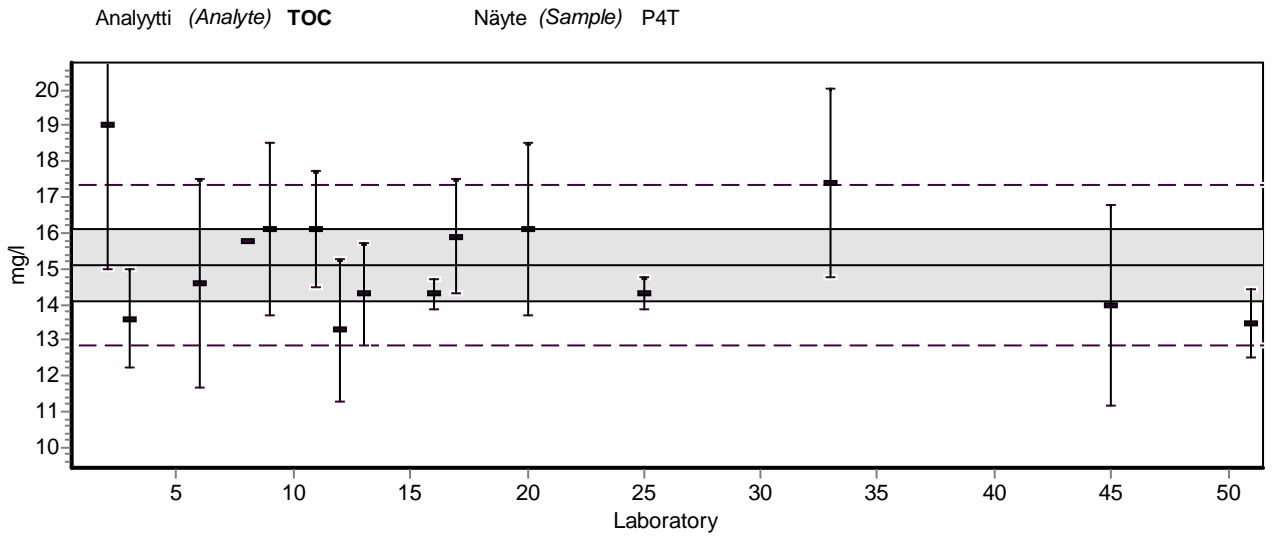
Analyytti (Analyte) **SS** Näyte (Sample) A1K



Analyytti (Analyte) **SS** Näyte (Sample) P2K







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
BOD7	A1B	S	S	.	.	S	S	S	.	S	S	S	S	S	q	S	S	S	S	S	S	u	.	.
	N4B	S	S	.	.	S	S	.	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.	.
	P2B	.	S	.	.	S	S	S	.	S	S	S	S	S	.	.	S	S	S	S	S	q	.	.
	V3B	S	S	.	.	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	q	.
CODCr	A1CR	S	S	.	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.	.	S	.
	P2C	.	S	.	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	.	.	S	S	S	u
	V3C	.	S	.	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	U	.	.	S	.
CODMn	A1CM	S	S	.	.	S	S	S	S	S	S	u	S	S	S	U	S	S	S	S	.	S	S	.
	V3C	S	q	.	.	S	S	S	S	S	S	U	S	S	S	U	S	S	S	.	S	S	.	.
Na	A1N	.	S	.	.	S	.	S	S	q	S	S	S	S	S	S	S	.	S
	P2N	.	Q	.	.	S	.	S	S	S	S	S	S	S	.	.	S	.	S
	P4N	.	S	.	.	U	.	S	S	u	S	S	S	S	.	.	S	.	S
	V3N	.	S	.	.	u	.	.	S	u	S	S	S	S	S	S	S	.	S
SS	A1K	u	S	.	S	S	S	u	S	S	S	S	S	S	S	U	S	S	S	S	S	S	u	S
	P2K	.	S	.	S	S	S	S	S	S	Q	S	S	S	.	.	S	S	S	S	S	S	.	S
	V3K	S	S	.	S	S	q	.	Q	S	S	S	S	S	S	U	q	S	S	S	S	S	S	.
TOC	A1T	S	Q	S	.	.	S	.	S	S	.	S	S	S	.	.	S	S	.	.	S	.	.	.
	P2T	.	S	S	.	.	S	.	S	S	.	S	q	S	.	.	S	S	.	.	S	.	.	.
	P4T	.	U	S	.	.	S	.	S	S	.	S	S	S	.	.	S	S	.	.	S	.	.	.
	V3T	.	S	S	.	.	S	.	S	S	.	S	S	S	.	.	S	S	.	.	S	.	.	.
% Accredited		89	80	100	100	88	94	92	92	85	94	100	85	100	91	64	95	100	100	78	100	67	75	100
Analyte	Sample\Lab	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
BOD7	A1B	U	.	S	S	.	u	S	S	S	.	.	S	.	S
	N4B	U	S
	P2B	U	U	.	S	S	S	S	S	.	S	.	S
	V3B	U	.	S	u	S
CODCr	A1CR	S	.	S	.	S	S	.	.	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	P2C	S	.	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	Q	S	S	S	S	S	S
	V3C	S	.	S	.	S	S	.	.	S	S	S	.	.	.	S	S	S
CODMn	A1CM	S	S	S
	V3C	S	S
Na	A1N	.	S	S	.	S	S	.	.	S	S	S	.	.
	P2N	.	S	S	.	S	S	.	.	S	S	S	S	.	.
	P4N	.	S	S	.	S	S	.	.	S	S	S	S	.	.
	V3N	.	S	S
SS	A1K	S	.	S	.	u	S	S	u	S	S	S	.	S	q	U	.	S	.	.	u	S	q	S
	P2K	S	S	S	S	S	S	S	.	S	S	S	.	S	.	S	S	Q	S	S
	V3K	q	.	S	.	S	.	q	u	S	S	S	S	S
TOC	A1T	.	S	.	.	S	S	Q
	P2T	.	u	Q	S
	P4T	.	S	Q	S
	V3T	.	u	.	.	S	S	S
% Accredited		56	75	100	100	83	100	67	67	70	88	92	100	100	86	83	100	83	100	100	86	89	80	100
Analyte	Sample\Lab	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	%	
BOD7	A1B	S	.	.	S	q	S	S	S	.	S	S	S	.	S	S	S	.	87	
	N4B	S	S	.	95	
	P2B	S	S	.	S	S	S	S	S	.	S	.	.	S	S	S	S	.	91	
	V3B	S	S	S	S	S	S	S	.	90	
CODCr	A1CR	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.	.	.	S	S	.	S	S	S	S	100	
	P2C	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.	.	.	S	.	S	S	S	96	
	V3C	.	.	S	S	S	S	.	S	S	S	S	97	
CODMn	A1CM	S	.	S	91	
	V3C	S	S	.	S	S	86	
Na	A1N	S	95	
	P2N	q	.	S	u	86	
	P4N	q	.	S	U	82	
	V3N	86
SS	A1K	S	.	S	.	u	.	U	S	.	S	S	.	.	S	S	S	.	S	S	S	U	75	
	P2K	S	S	S	.	S	.	u	S	.	Q	S	.	S	.	.	.	S	.	S	S	S	91	
	V3K	.	.	S	S	.	.	S	S	q	.	S	S	S	S	79	
TOC	A1T	S	S	89	
	P2T	S	80	
	P4T	S	87	
	V3T	S	93	
% Accredited		100	100	100	100	78	100	67	100	100	67	100	100	60	100	100	83	100	100	100	100	88		

Analyte	Sample\Lab	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	%
---------	------------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	---

S - satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$), Q - questionable ($2 < z < 3$), q - questionable ($-3 < z < -2$),

U - unsatisfactory ($z \geq 3$), u - unsatisfactory ($z \leq -3$)

%* - percentage of satisfactory results

Totally satisfactory, % In all: 89 In accredited: 91 In non-accredited: 87

ANALYYSIMENETELMÄT

Analytical methods

Analyytti	Koodi	Menetelmä
BOD₇	1	SFS-EN 1899-1 (ATU-lisäys) tai ISO 5815-1
	2	SFS-EN 1899-2 (ei ATU-lisäystä) tai ISO 5815-2
	3	SFS 3019 (ei ATU-lisäystä) kumottu
	4	SFS 5508 (ATU- lisäys) kumottu
	5	Muu menetelmä
COD_{Cr}	1	SFS 5504 tai ISO 6060
	2	SFS 3020
	3	ISO 15705 vai vastaava, valmisputkimenetelmä + spektrofotometrinen mittaus
	4	ISO 15705 vai vastaava, valmisputkimenetelmä + titraus
	5	Muu menetelmä
COD_{Mn}	1	SFS 3036
	2	SFS-EN ISO 8467
	3	Muu menetelmä
Kiintoaine (SS)	1	Lasikuitusuodatin Whatman (tai Whatman S&S) GF/A
	2	Lasikuitusuodatin Whatman (tai Whatman S&S) GF/C
	3	Muu lasikuitusuodatin
	4	Kalvosuodatin, huokoskoko 12 µm
	5	Muu kalvosuodatin
Na	1	AAS/liekki, ISO 9964
	2	ICP-AES tai ICP-OES
	3	IC, SFS-EN ISO 14911
	4	Liekkifotometri
	5	ICP-MS
	6	Muu menetelmä
TOC (NPOC)	1	Poltto 600-800°C
	2	Poltto 900-1000°C
	3	UV-hapetus, persulfaattihapetus 70-100°C
	4	Muu menetelmä

MERKITSEVÄT EROT ERI MENETELMILLÄ SAADUISSA TULOSSISSA

Significant differences between the results obtained by different methods

Tarkastelu on tehty näytteille, joissa tulosten lukumäärä on vähintään kolme.

Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Menetelmä <i>Method</i>	X μg/l	s μg/l	n	Merkitsevä ero <i>Significant difference</i>
Na	V3N	2. ICP-AES tai ICP-OES	98,1	1,359	5	X: Meth 2-5
		5. ICP-MS	94,4	2,74	4	
	P4N	2. ICP-AES tai ICP-OES	82,75	1,508	6	X: Meth 2-5
		5. ICP-MS	79,45	2,281	4	

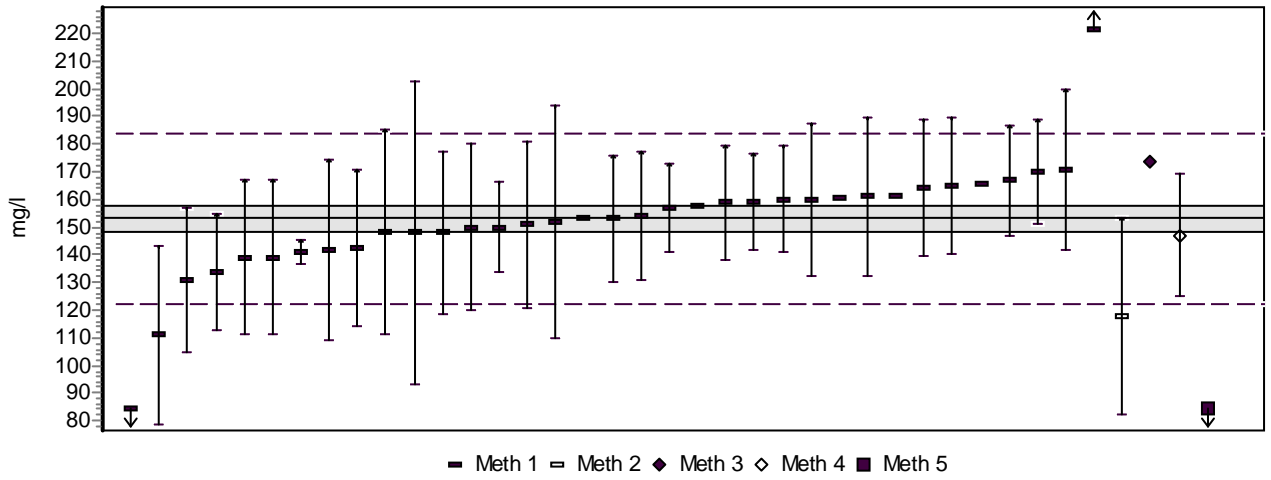
ANALYYSIMENETELMIEN MUKAAN RYHMITELLYT TULOKSET*Results grouped according to the analytical methods*

Liitteen 11.3 esitettyjen menetelmien koodit (meth 1, meth 2 jne.) ovat liitteessä 11.1

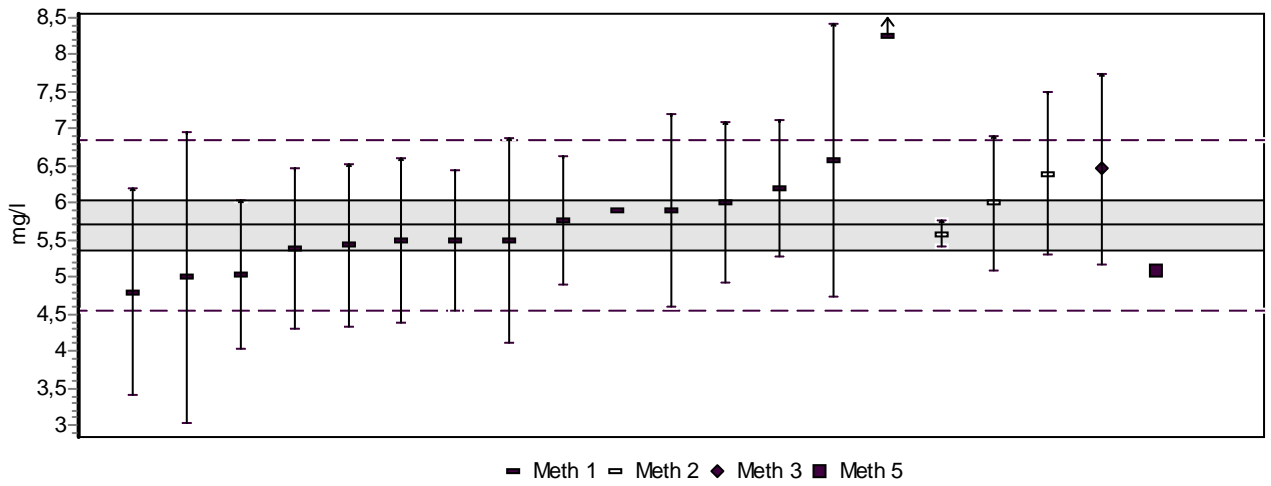
Method code – see Appendix 11.1

LIITE 11.3.
APPENDIX 11.3.

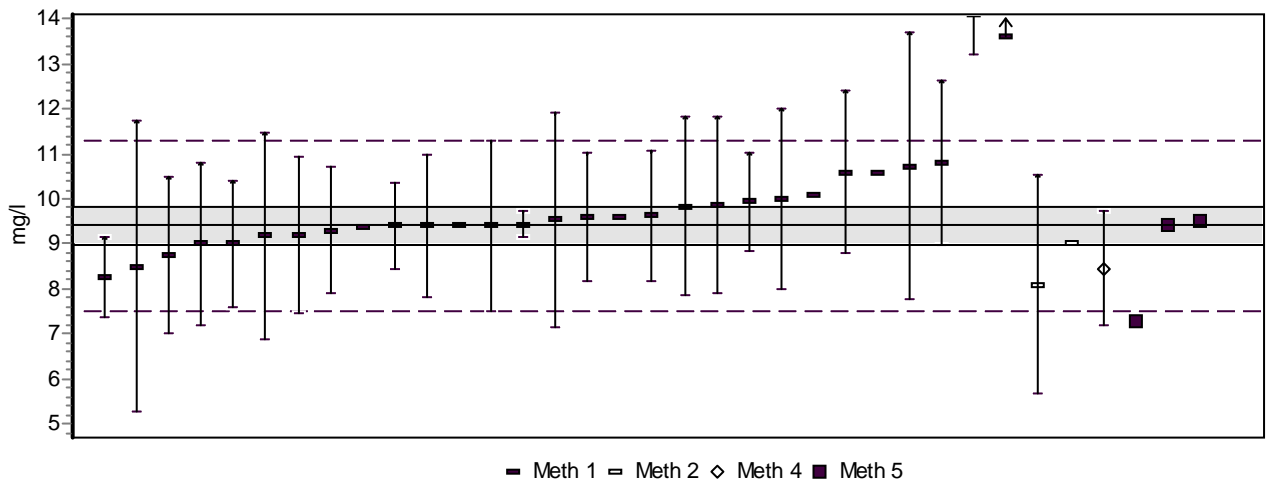
Analyytti (Analyte) **BOD7** Näyte (Sample) A1B



Analyytti (Analyte) **BOD7** Näyte (Sample) N4B

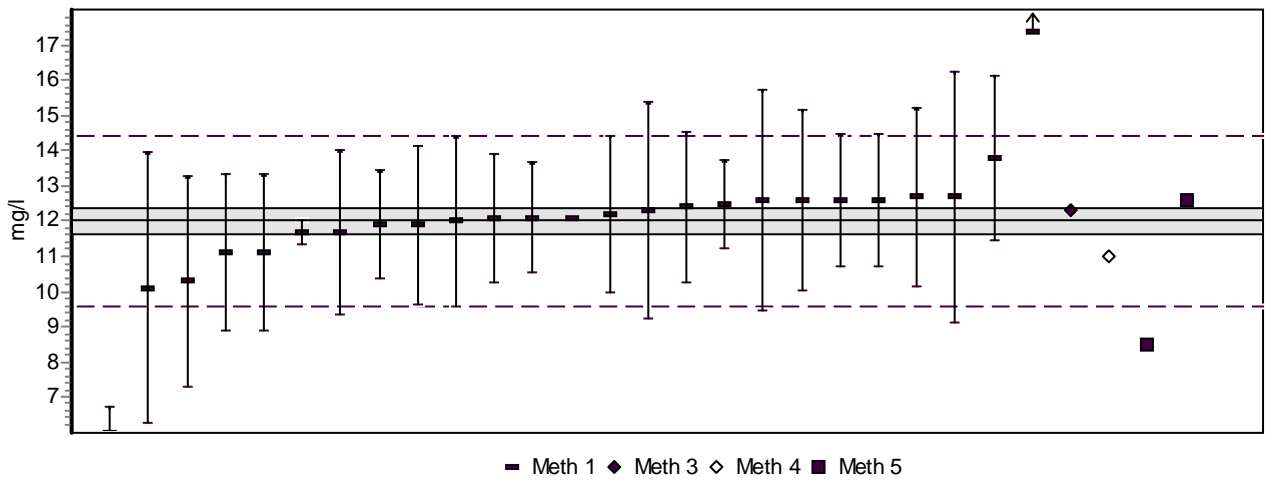


Analyytti (Analyte) **BOD7** Näyte (Sample) P2B



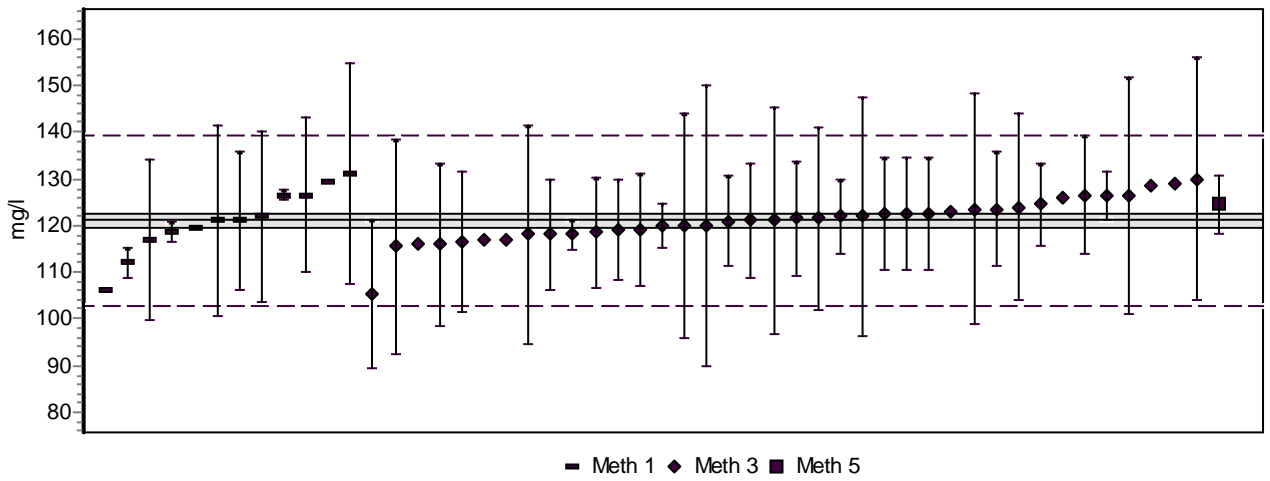
Analyytti (Analyte) **BOD7**

Näyte (Sample) V3B



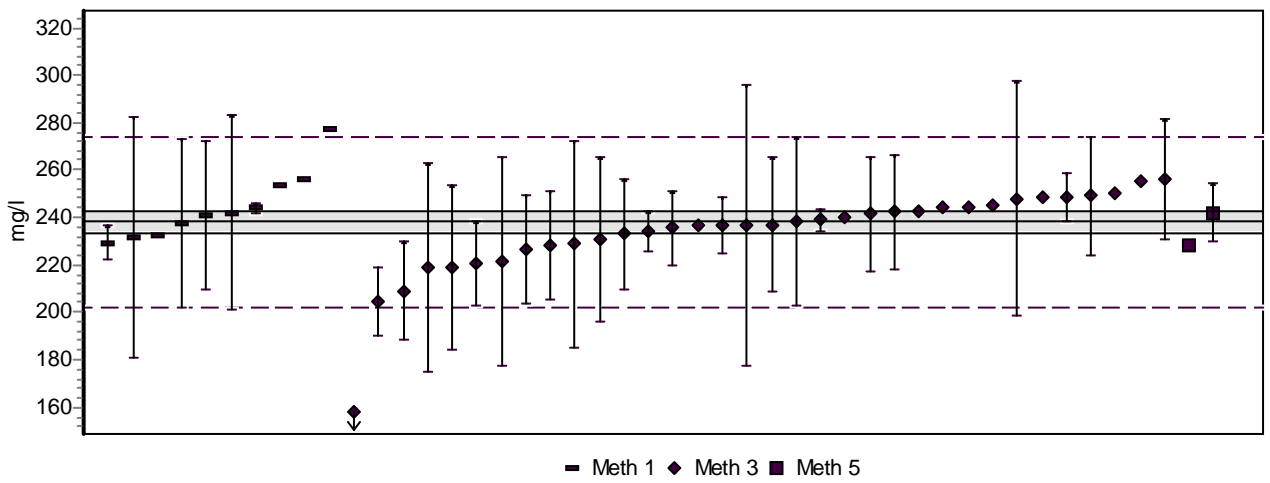
Analyytti (Analyte) **CODCr**

Näyte (Sample) A1CR

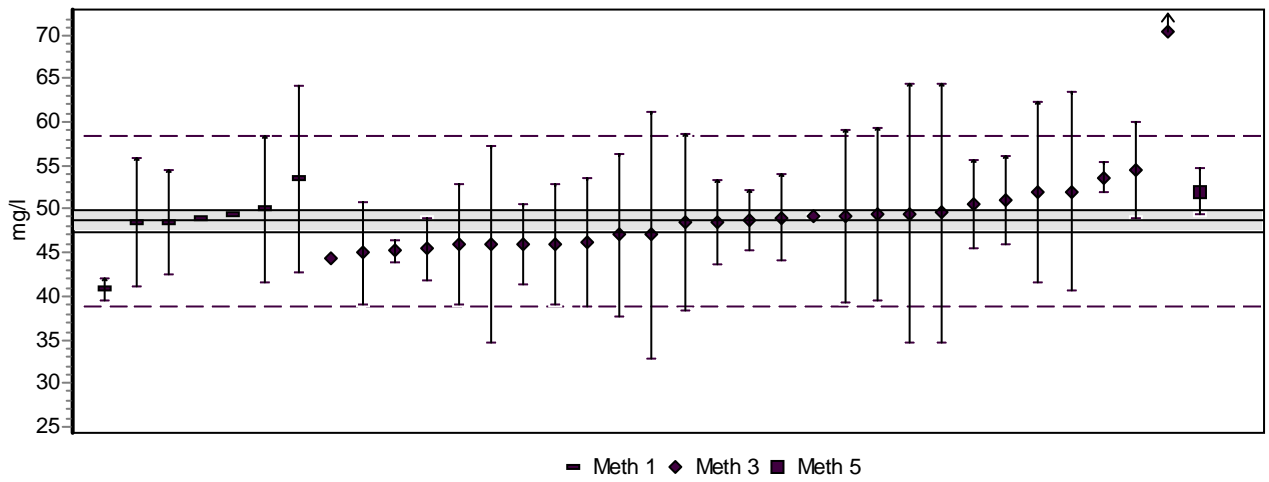


Analyytti (Analyte) **CODCr**

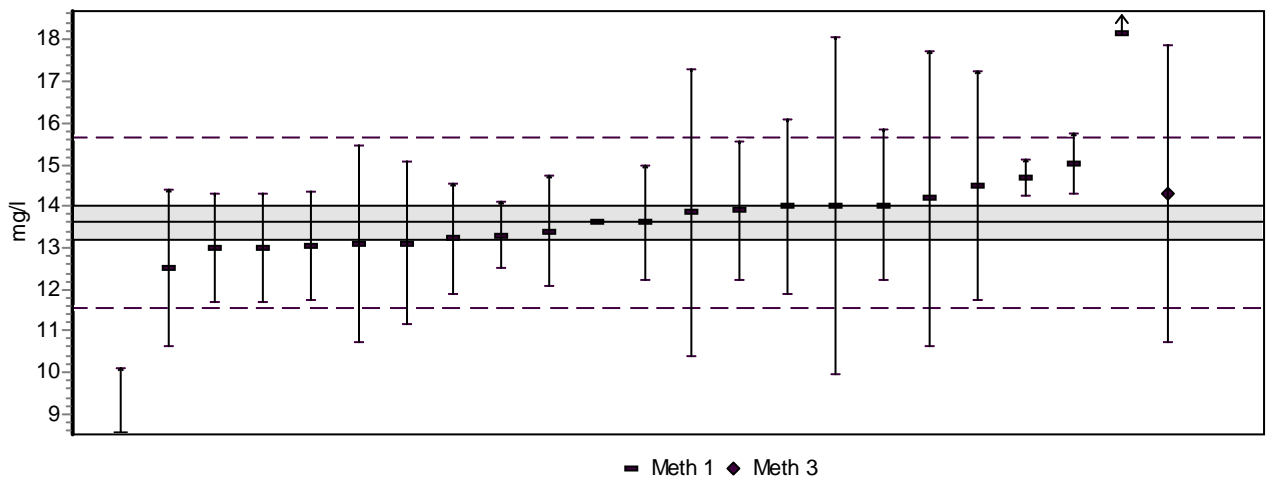
Näyte (Sample) P2C



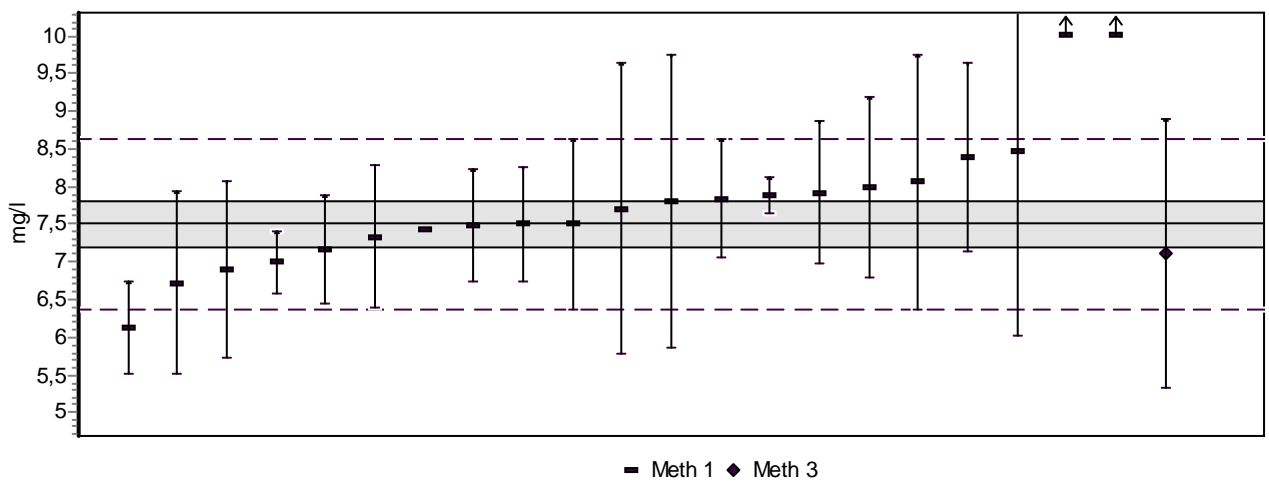
Analyytti (Analyte) **CODCr** Näyte (Sample) V3C

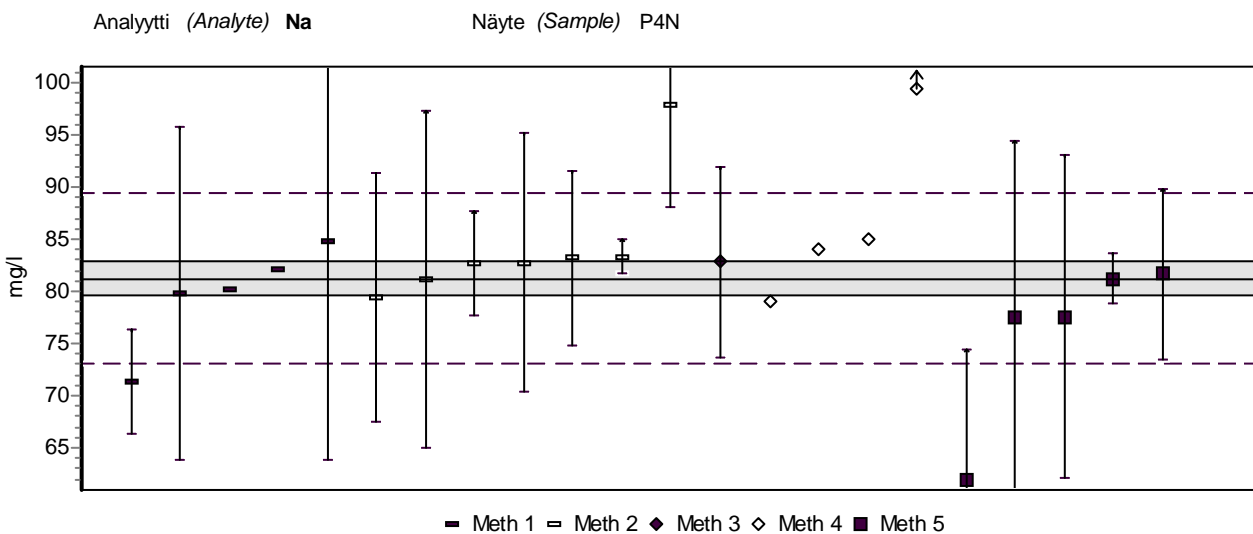
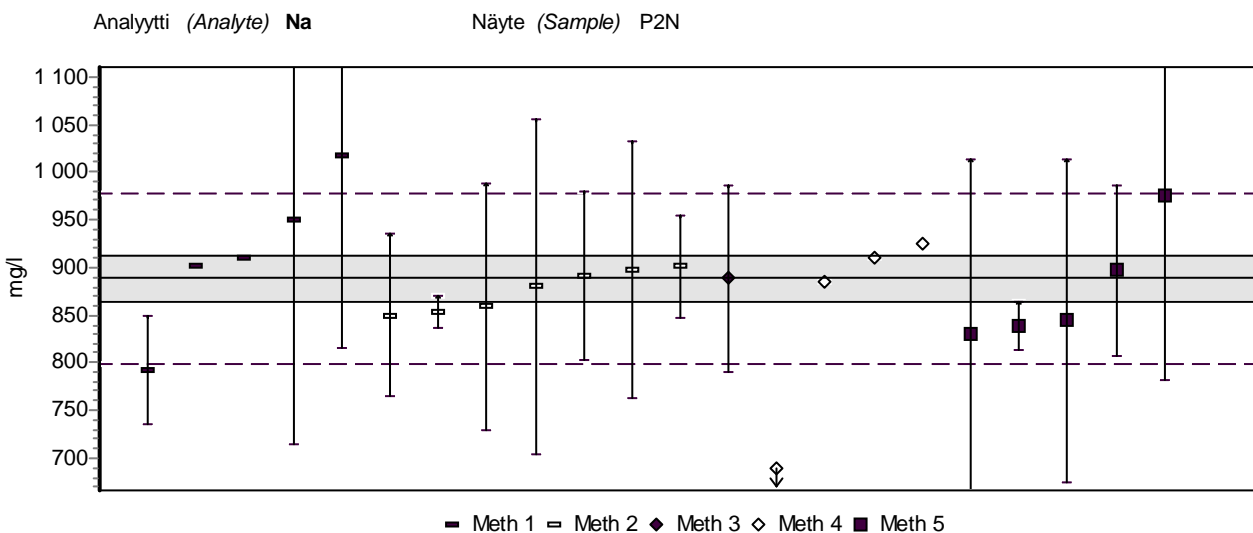
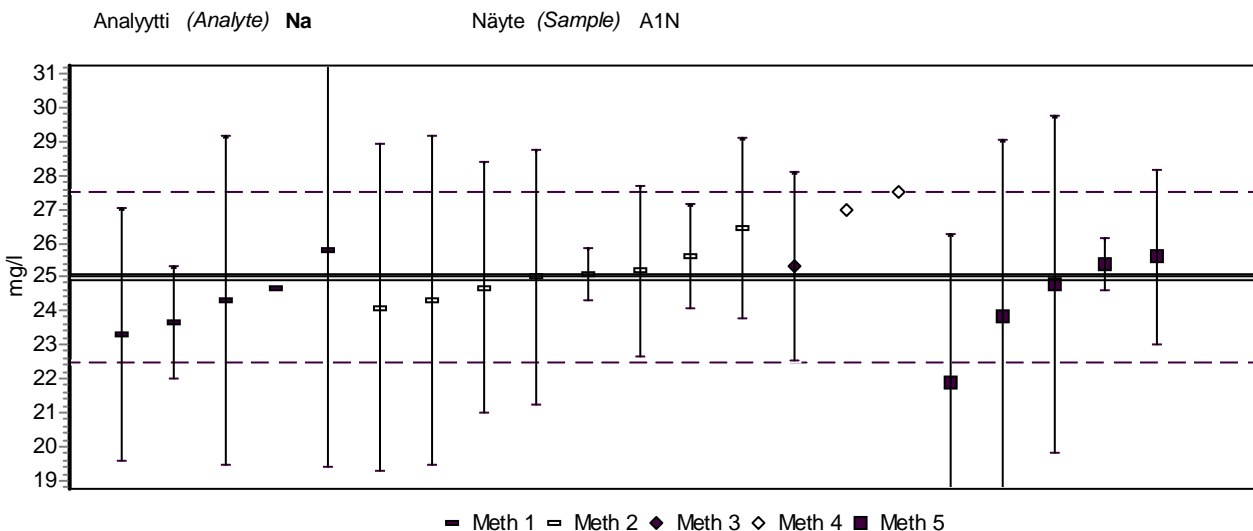


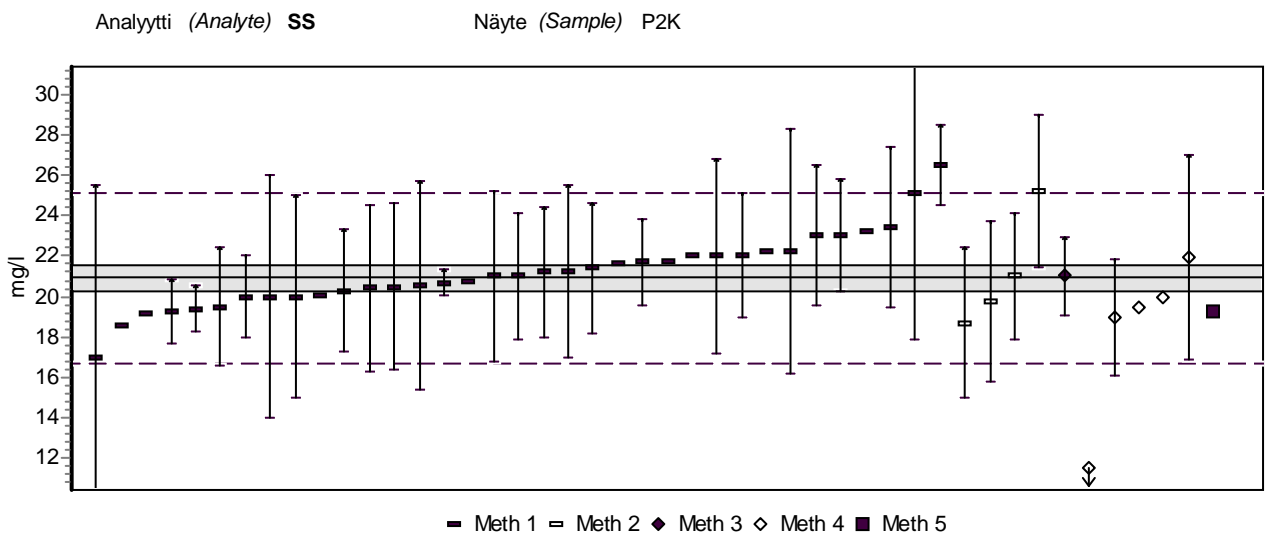
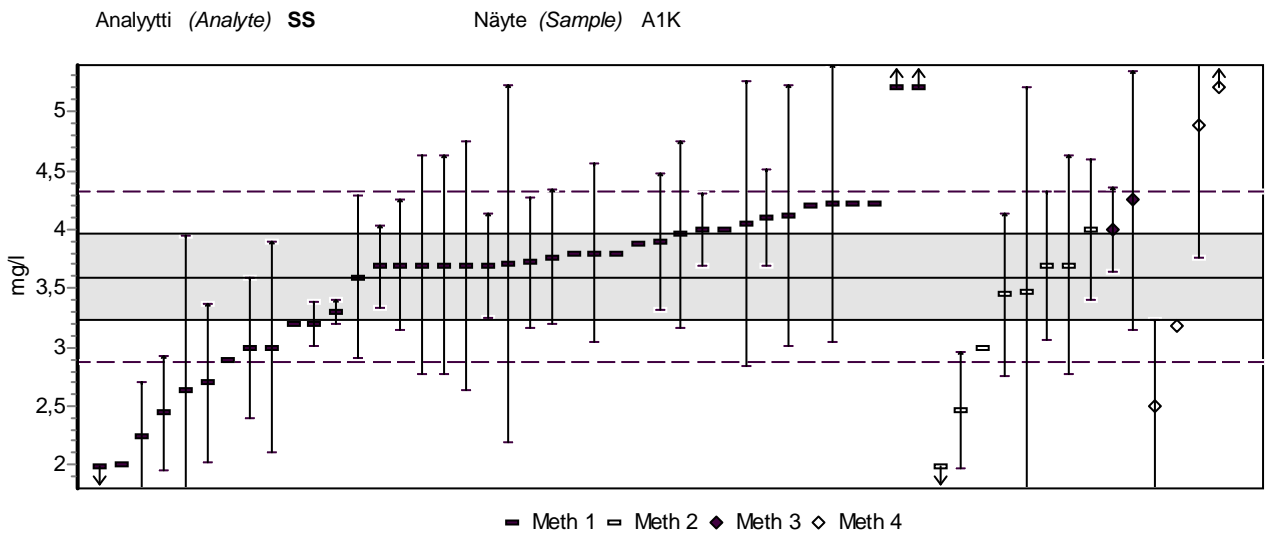
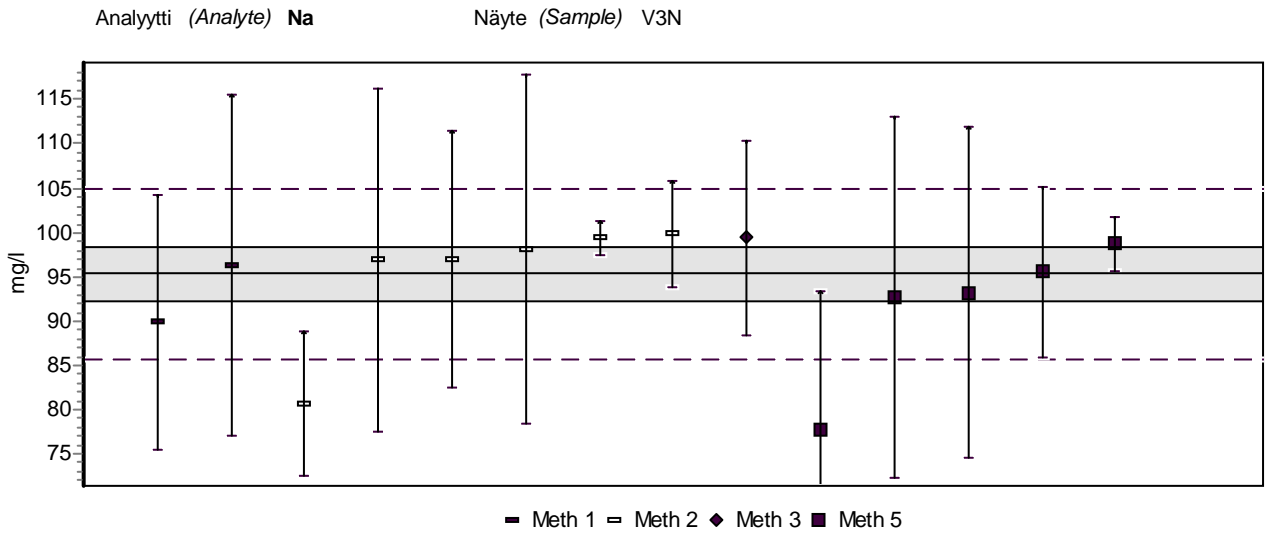
Analyytti (Analyte) **CODMn** Näyte (Sample) A1CM



Analyytti (Analyte) **CODMn** Näyte (Sample) V3C

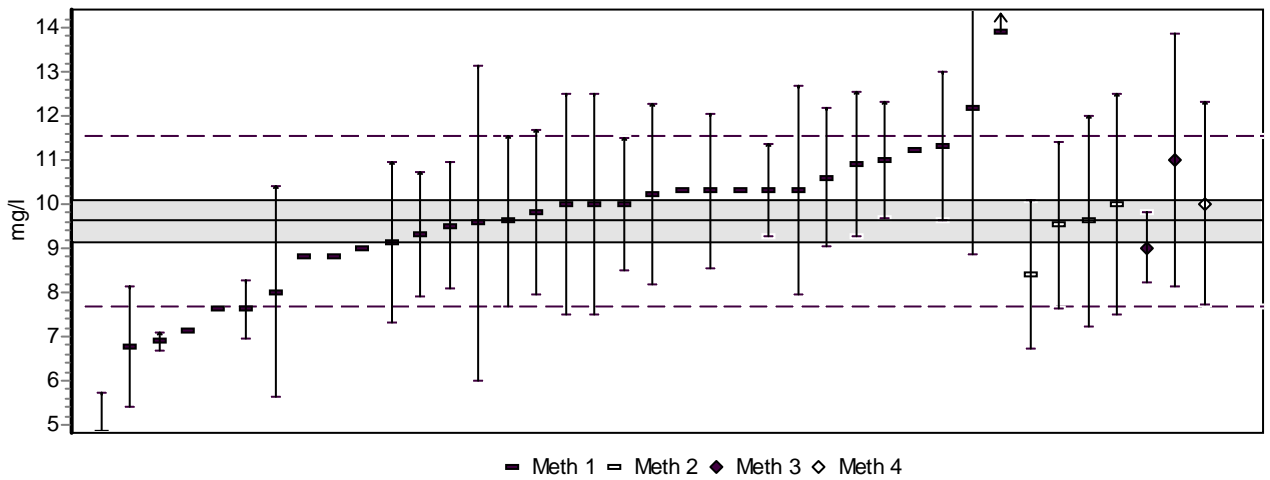






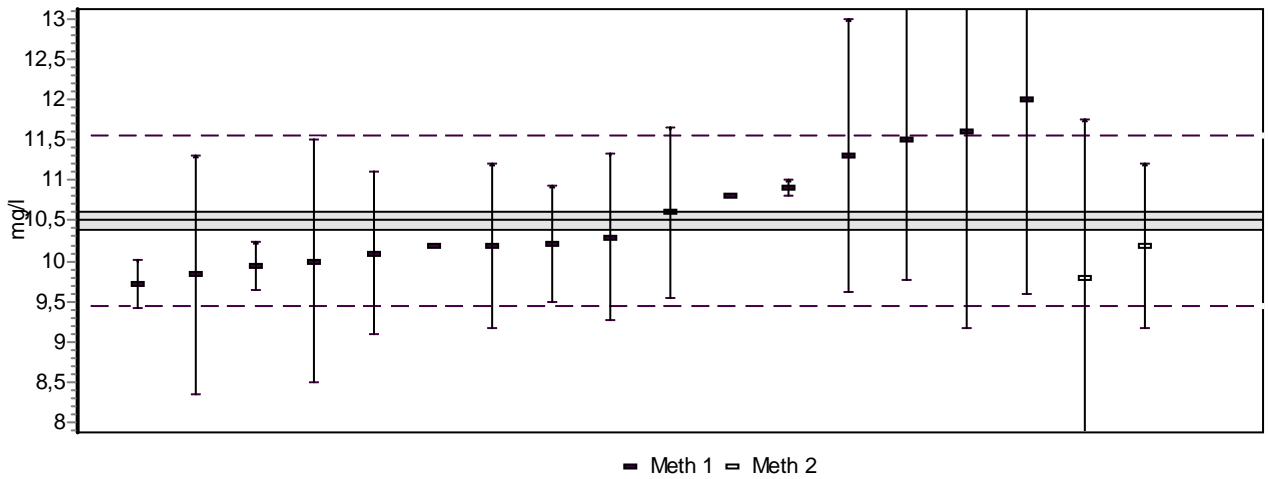
Analyytti (Analyte) **SS**

Näyte (Sample) **V3K**



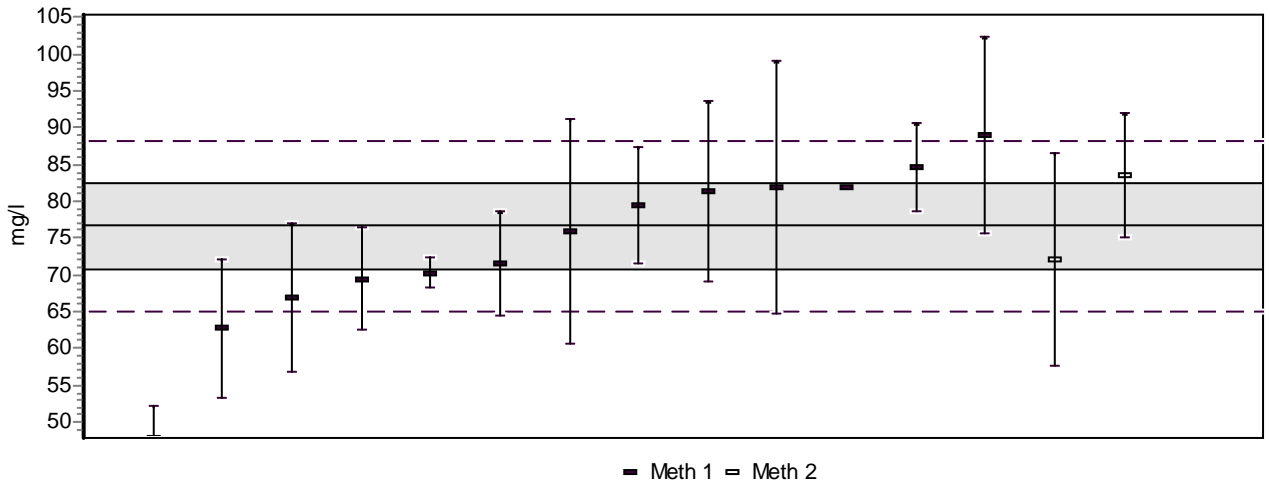
Analyytti (Analyte) **TOC**

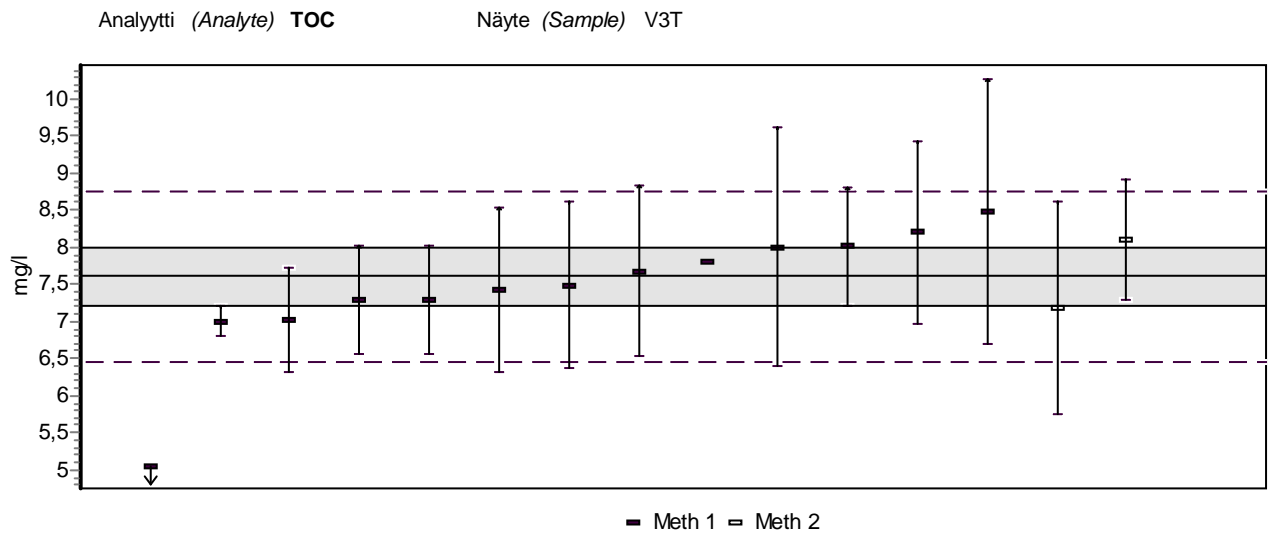
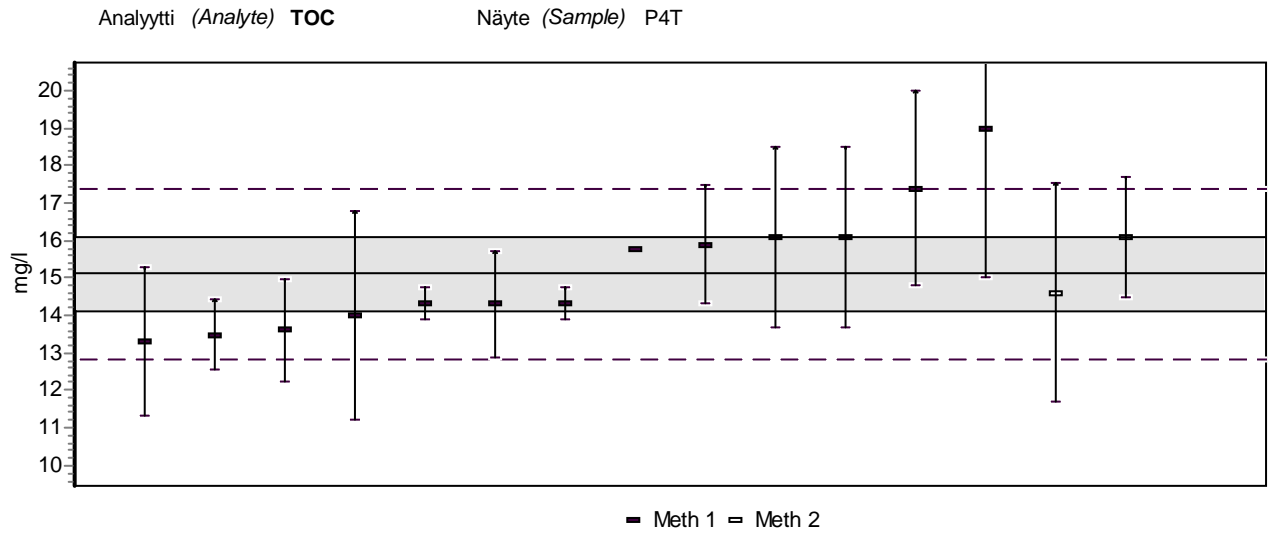
Näyte (Sample) **A1T**



Analyytti (Analyte) **TOC**

Näyte (Sample) **P2T**





ESIMERKKEJÄ OSALLISTUJIEN ILMOITTAMISTA MITTAUSEPÄ- VARMUUKSISTA

Examples of measurement uncertainties reported by the laboratories

Kuvissa esitetyt mittausepävarmuudet on ryhmitelty arviointitavan mukaisesti.

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

1. Käyttäen IQC-dattaa vain synteettisestä kontrollinäytteestä ja/tai CRM-materiaalista (X-kortti), katso esim. NORDTEST opas TR 537¹⁾
2. Käyttäen IQC-dattaa synteettisestä näytteestä (X-kortti) yhdessä rutiininäytteiden rinnakkaistulosten IQC-datan kanssa (R-kortti tai r%-kortti), katso esim. NORDTEST TR 537¹⁾
3. Käyttäen IQC-dattaa ja pätevyyskokeiden tulosdattaa, katso esim. NORDTEST TR 537¹⁾
4. Käyttäen menetelmävalidoinnista saatua dataa
5. Mallintamalla käyttäen GUM-ohjetta tai EURACHEM-ohjetta "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement")²⁾
6. Muu menettely, kuvaa menettelyä
7. Ei mittausepävarmuuden arvioimismenettelyä

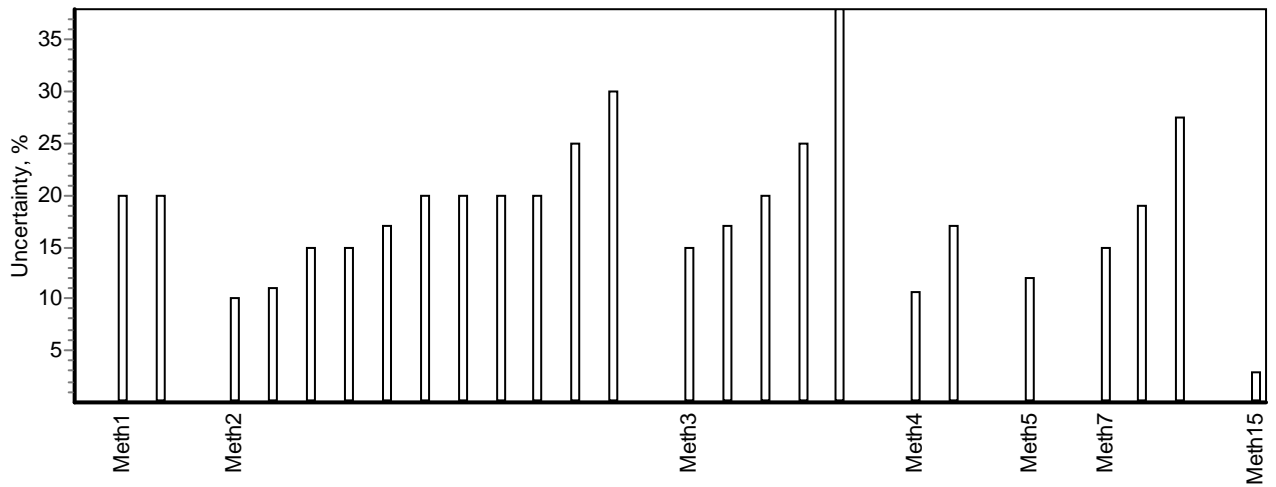
IQC = sisäinen laadunohjaus, *internal quality control*

¹⁾<http://www.nordtest.info>

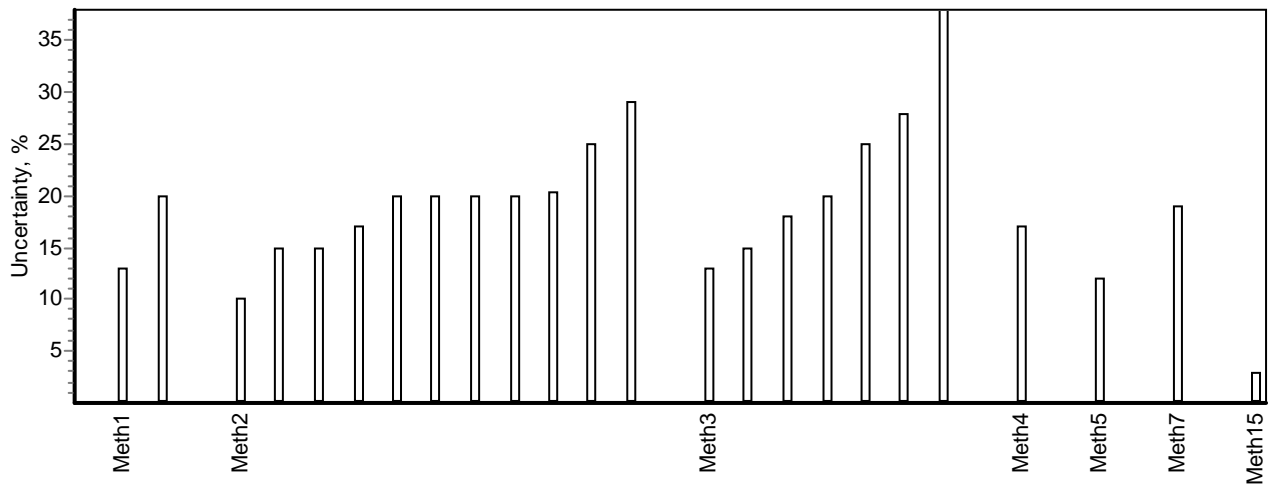
²⁾<http://www.eurachem.org>

LIITE 12.
APPENDIX 12.

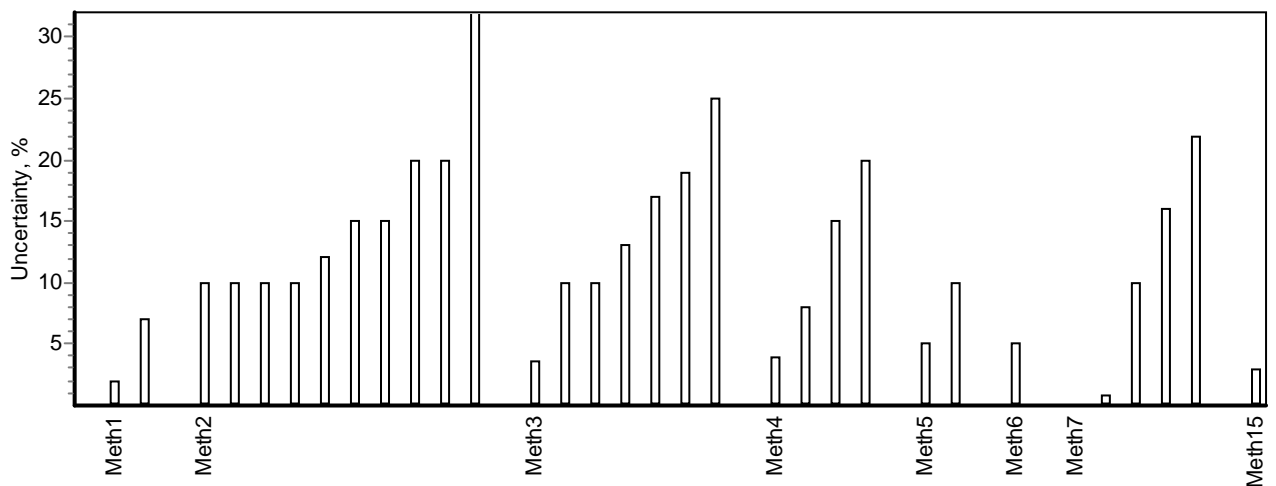
Analyytti (Analyte) **BOD7** Näyte (Sample) P2B

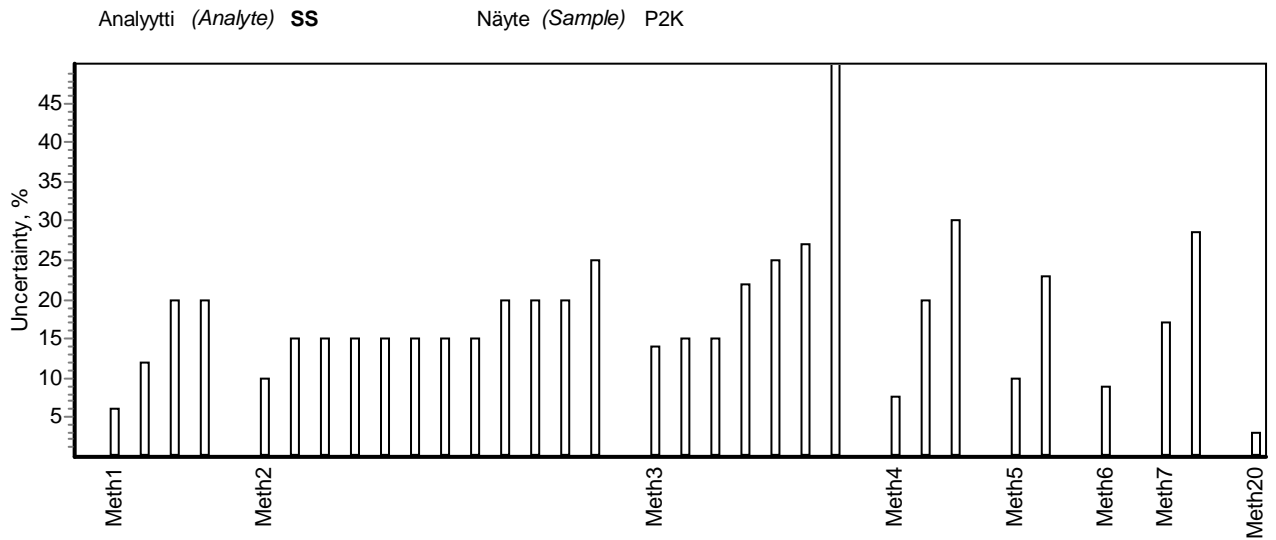
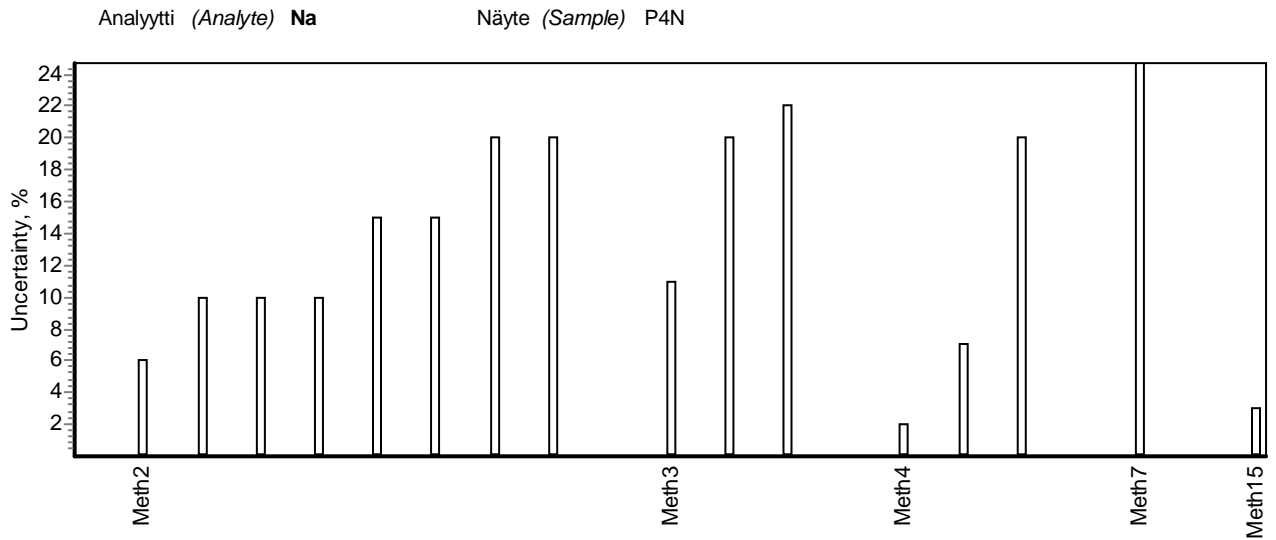
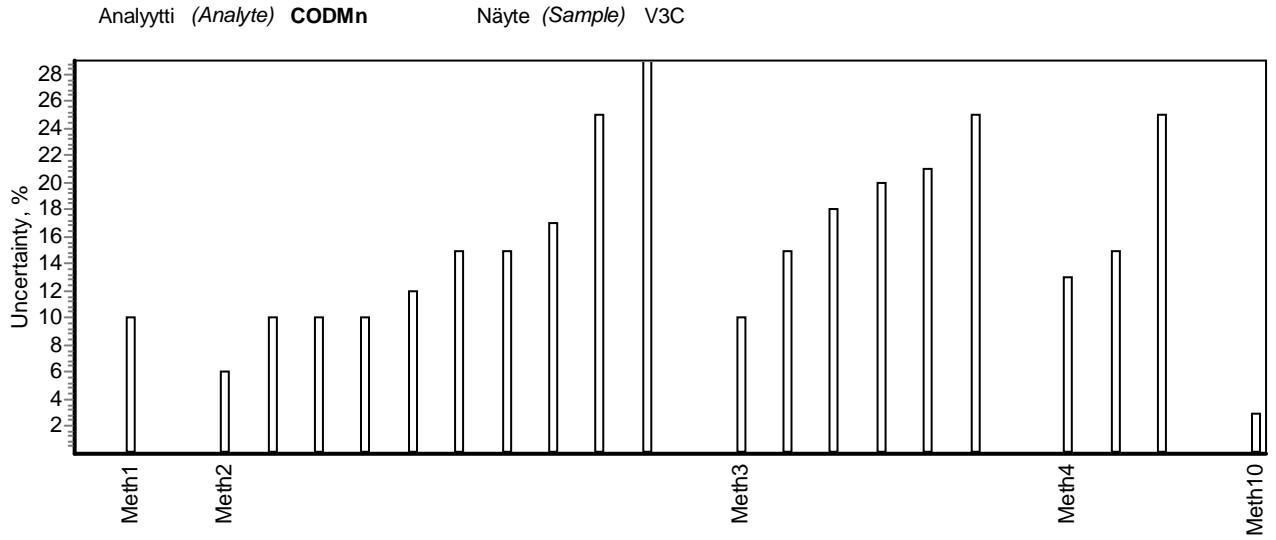


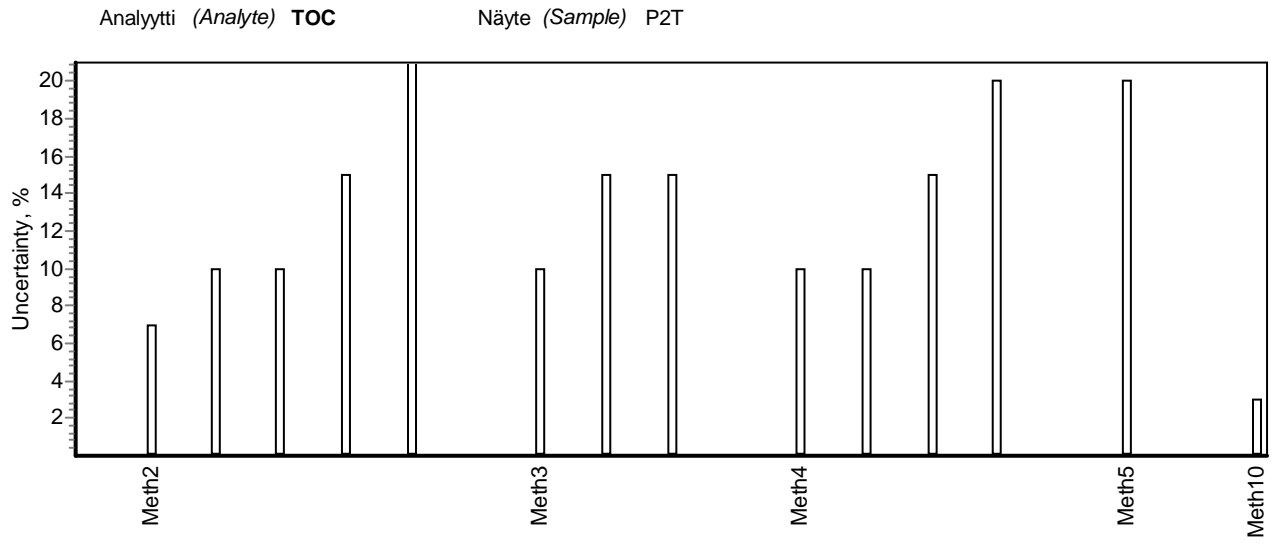
Analyytti (Analyte) **BOD7** Näyte (Sample) V3B



Analyytti (Analyte) **CODCr** Näyte (Sample) P2C







Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus (SYKE)	Julkaisu-aika Kesäkuu 2012
Tekijä(t)	Kaija Korhonen-Ylönen, Mirja Leivuori, Teemu Näykki, Marketta Turunen, Olli Järvinen, Timo Sara-Aho, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas ja Ritva Väisänen	
Julkaisun nimi	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 3/2012 BOD ₇ , COD _{Cr} , COD _{Mn} , kiintoaine, Na ja TOC jätevesistä	
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on saatavana vain internetistä. www.ymparisto.fi/julkaisut	
Tiivistelmä	<p>Proftest SYKE järjesti pätevyyskokeen maaliskuussa 2012. Pätevyyskokeessa määritettiin BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na ja TOC jätevesistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 67 laboratoriota.</p> <p>Mittausuureen vertailuarvona käytettiin teoreettista (laskennallista) pitoisuutta tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Määrittämisestä ja näytteestä riippuen tuloksissa sallittiin 10–20 %:n poikkeama vertailuarvosta. Koko aineistossa hyväksyttävää tuloksia oli 89 %.</p>	
Asiasanat	vesianalyysi, BOD, COD, kiintoaine, Na, TOC, vesi- ja ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailukoe	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 18/2012	
Julkaisun teema		
Projektihankkeen nimi ja projektinumero		
Rahoittaja/ toimeksiantaja		
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot		
	ISSN 1796-1726 (verkkoj.)	ISBN 978-952-11-4040-2 (PDF)
	Sivuja 59	Kieli suomi
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta
Julkaisun myynti/ jakaja	Suomen ympäristökeskus, asiakaspalvelu Sähköpostiosoite: neuvonta.syke@ymparisto.fi puh. 020 610 183 faksi 09 5490 2190	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki	
Painopaikka ja -aika	Helsinki 2012	
Muut tiedot		

Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute (SYKE)	Date May 2012
Author(s)	Kaija Korhonen-Ylönen, Mirja Leivuori, Teemu Näykki, Marketta Turunen, Olli Järvinen, Timo Sara-Aho, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas and Ritva Väisänen	
Title of publication	Pätevyyskoe SYKE 3/2012 BOD ₇ , COD _{Cr} , COD _{Mn} , kiintoaine, Na ja TOC jätevesistä	
Parts of publication/ other project publications	The publication is available only on the internet www.ymparisto.fi/julkaisut .	
Abstract	<p>In March 2012 Profest SYKE carried out the proficiency test for analysis of BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspended solids and TOC in waste waters. In total, 67 laboratories participated in the proficiency test.</p> <p>Either the calculated concentration or the robust mean value was chosen to be the assigned value for the concentration of the determinant. The performance of the participants was evaluated by using z scores. The results were satisfactory if they deviated less than 10–20 % from the assigned value at the 95 % confidence level. In this proficiency test 89 % of the results were satisfactory.</p>	
Keywords	water analysis, BOD ₇ , COD _{Cr} , COD _{Mn} , Na, suspended solids, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons	
Publication series and number	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 18/2012	
Theme of publication		
Project name and number, if any		
Financier/ commissioner		
Project organization		
	ISSN 1796-1726 (online)	ISBN 978-952-11-4040-2 (PDF)
	No. of pages 59	Language Finnish
	Restrictions Public	Price
For sale at/ distributor	Finnish Environment Institute, Customer service E-mail: neuvonta.syke@ymparisto.fi Phone +358 20 610 183 Fax +358 9 5490 2190	
Financier of publication	Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland	
Printing place and year	Helsinki 2012	
Other information		

Presentationsblad

Utgivare	Finlands Miljöcentral (SYKE)	Datum Maj 2012
Författare	Kaija Korhonen-Ylönen, Mirja Leivuori, Teemu Näykki, Marketta Turunen, Olli Järvinen, Timo Sara-Aho, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas och Ritva Väisänen	
Publikationens titel	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 3/2012 BOD ₇ , COD _{Cr} , COD _{Mn} , kiintoaine, Na ja TOC jätevesistä	
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt	Publikationen finns tillgänglig på internet www.ymparisto.fi/julkaisut	
Sammandrag	<p>Under mars 2011 genomförde Proftest SYKE I en provningsjämförelse, som omfattade bestämningen av BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspenderat material och TOC i avloppsvatten. Sammanlagt 67 laboratorier deltog i jämförelsen.</p> <p>Som referensvärde av analytens koncentration användes det teoretiska värdet eller robust-medelvärde av deltagarnas resultat. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. I jämförelsen var 89 % av alla resultaten tillfredsställande, när 10–20 % totalavvikelsen från referensvärdet accepterades.</p>	
Nyckelord	vattenanalyser, alkalinitet, näringsämnen, pH, ledningsförmåga, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier	
Publikationsserie och nummer	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 18/2012	
Publikationens tema		
Projektets namn och nummer		
Finansiär/ uppdraagsgivare		
Organisationer i projektgruppen		
	ISSN 1796-1726 (online)	ISBN 978-952-11-4040-2 (PDF)
	Sidantal 59	Språk Finska
	Offentlighet Offentlig	Pris
Beställningar/ distribution	Finlands miljöcentral, informationstjänsten neuvonta.syke@ymparisto.fi Tfn 020 610 183 Fax 09 5490 2190	
Förläggare	Finlands Miljöcentral, PB 140, 00251 Helsingfors	
Tryckeri/ tryckningsort och –år	Helsingfors 2012	
Övriga uppgifter		



ISBN 978-952-11-4040-2 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkokj.)