

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2008

Ravinteet, pH ja sähkönjohtavuus luonnonvesistä

**Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli Järvinen,
Tero Eklin, Keijo Tervonen ja Markku Ilmakunnas**

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA
20 | 2008

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2008

Ravinteet, pH ja sähkönjohtavuus luonnonvesistä

**Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli Järvinen,
Tero Eklin, Keijo Tervonen ja Markku Ilmakunnas**

Helsinki 2008

Suomen ympäristökeskus



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 20 | 2008
Suomen ympäristökeskus

Pätevyyskokeen järjestää:
Suomen ympäristökeskus SYKE, Laboratorio
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki
puh. 020 490 123, faksi 020 490 2890

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

ISBN 978-952-11-3147-9 (PDF)
ISSN 1796-1726 (verkkoj.)

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	4
2	TOTEUTUS	4
2.1	Pätevyyskokeen järjestäjä ja vastuhenkilöt	4
2.2	Osallistujat	4
2.3	Näytteet	4
2.3.1	Näytteiden valmistus ja toimitus	4
2.3.2	Näyteastioiden puhtauden tarkistus	5
2.3.3	Näytteiden homogeenisuus	5
2.3.4	Näytteiden säilyvyys	5
2.4	Laboratorioilta saatu palaute	5
2.5	Analyysimenetelmät	6
2.6	Tulosten käsittely	6
2.6.1	Harha-arvotestit	6
2.6.2	Vertailuarvo ja sen mittausepävarmuus	6
2.6.3	Kokonaishajonnalle asetettu tavoitearvo	6
2.6.4	z-arvo	6
3	TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	7
3.1	Tulokset	7
3.2	Eri menetelmillä saatujen tulosten arviointi	8
3.3	Tulosten toistettavuus ja uusittavuus	9
3.4	Tulosten ja laboratorioiden pätevyyden arviointi	10
4	YHTEENVETO	10
5	SUMMARY	11
	KIRJALLISUUS	11
	LIITTEET	
Liite 1	Pätevyyskokeeseen SYKE 1/2008 osallistuneet laboratoriot	12
Liite 2	Näytteiden valmistus	13
Liite 3	Näytteiden homogeenisuuden testaus	14
Liite 4	Näytteiden säilyvyyden testaus	15
Liite 5	Laboratorioilta saatu palaute	16
Liite 6.1	Analyysimenetelmät	17
Liite 6.2	Merkitsevät erot eri menetelmillä saaduissa tuloksissa	18
Liite 6.3	Analyysimenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset	19
Liite 7	Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet	25
Liite 8	Tuloksissa esiintyviä käsitteitä	26
Liite 9	Laboratoriokohtaiset tulokset	27
Liite 10	Yhteenveto z-arvoista	40
Liite 11	Laboratorioiden tulokset ja mittausepävarmuudet	41
Liite 12	Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet arviointitavan mukaan ryhmiteltyinä	49
	KUVAILULEHTI	58
	DOCUMENTATION PAGE	59
	PRESENTATIONSBLAD	60

1 JOHDANTO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen luonnonvesiä analysoiville laboratorioille helmikuussa 2008. Määritettävänä olivat N_{NH_4} , $N_{NO_3+NO_2}$, N_{tot} , P_{PO_4} , P_{tot} , P_{PO_4} -liukoisen, P_{tot} -liukoisen, pH ja sähkönjohtavuus. Pätevyyskokeen tarkoituksena oli velvoitetarkkailuohjelmiin sekä seuranta- ja tutkimusohjelmiin osallistuvien laboratorioiden tulosten vertailu. Myös muilla vesi- ja ympäristölaboratorioilla oli mahdollisuus osallistua pätevyyskokeeseen.

Suomen ympäristökeskus on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima vertailumittausten järjestäjä PT01, jonka toiminta täyttää oppaan ISO/IEC Guide 43-1 vaatimukset [1]. Oppaan ISO/IEC Guide 43 lisäksi järjestämisessä noudatettiin ILACin pätevyyskokeiden järjestäjille antamia ohjeita [2], IUPAC:n harmonisointiohjetta [3] sekä tulosten tilastokäsittelyssä standardia ISO 13528 [4].

2 TOTEUTUS

2.1 Pätevyyskokeen järjestäjä ja vastuhenkilöt

Pätevyyskokeen järjesti:

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

Pätevyyskokeen vastuhenkilöt olivat:

Kaija Korhonen	koordinaattori
Keijo Tervonen	tekninen assistentti
Markku Ilmakunnas	pätevyyskoelaborantti, raportin taitto
Tero Eklin	analytiikan asiantuntija (P-yhdisteet)
Olli Järvinen	analytiikan asiantuntija (pH, sähkönjohtavuus)
Teemu Näykki	analytiikan asiantuntija (N-yhdisteet)

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeeseen osallistui 36 laboratoriota ja osallistujat on esitetty liitteessä 1. Osallistujista 31 laboratoriolle oli standardiin SFS-EN ISO/IEC ja yhdellä 9000- standardisarjaan perustuva laatujärjestelmä. Kolmella laboratoriolle ei ollut vielä laatujärjestelmää. Akkreditoituja analyysimenetelmiä ainakin joissakin määrittelyissä käytti 72 % osallistujista.

Laboratorioista 67 % tuottaa velvoitetarkkailutuloksia tai muita viranomaisomaisille raportoitavia tuloksia. Järjestäjän (SYKE) laboratoriotunnus tulostaulukoissa on 36.

2.3 Näytteet

2.3.1 Näytteiden valmistus ja toimitus

Laboratorioille toimitettiin synteettinen vesinäyte sekä järvi- ja rannikkovesinäyte. Näytteiden valmistus on esitetty liitteessä 2 ja yksityiskohtaisia tietoja saa tarvittaessa järjestäjältä.

Näytteet lähetettiin 5.2.2008 ja ne olivat perillä pääsääntöisesti samana päivänä. Ainoastaan laboratorio 20 sai näytteet seuraavana aamuna. Näytteet olivat olleet yön yli Matkahuollossa ja näytteiden lämpötila saapumishetkellä oli 11 astetta. Osalle laboratorioista näytteet toimitettiin lentorahtina 5.2.2008.

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

N_{NH_4} , $N_{NO_3+NO_2}$, P_{PO_4} , P_{PO_4} -liukoinen	7.2.2008
pH ja sähkönjohtavuus	7.2.2008
N_{tot} , P_{tot} , P_{tot} -liukoinen	14.2.2008 mennessä.

Liukoisten fosforiyhdisteiden määrittystä varten näytteet tuli suodattaa 7.2.2008 ja kokonaisfosforimäärittystä varten otetut osanäytteet kestäväidä 7.2.2008, mikäli laboratorion käyttämä menetelmä edellytti kestäväointiä.

Tulokset pyydettiin palauttamaan 20.2.2008 mennessä. Alustavat tuloslistat toimitettiin laboratorioille viikolla 9 (2008).

2.3.2 Näyteastioiden puhtauden tarkistus

Näyteastioiden puhtaustestissä ionittomalla vedellä täytettyjä näyteastioita säilytettiin huoneenlämmössä vähintään kolme vuorokautta, minkä jälkeen vedestä määritettiin fosfaattifosfori (fosforiyhdisteet) tai ammoniumtyppi (typpiyhdisteet) ja muista sähkönjohtavuus. Määritetyt pitoisuudet olivat pienempiä kuin määrittysraja, joten näyteastiat täyttivät puhtaudelle asetetut kriteerit.

2.3.3 Näytteiden homogeenisuus

Homogeenisuustestaus tehtiin ammoniumtyppi-, kokonaistyyppi-, kokonaisfosfori- ja pH-määrittysten avulla. Näytteet täyttivät homogeenisuudelle asetetut kriteerit (liite 3).

2.3.4 Näytteiden säilyvyys

Huonosti säilyvien analyttien (ammoniumtyppi, fosfaattifosfori ja pH) säilyvyyttä tarkkailtiin säilyttämällä näytteitä kuljetuspäivänä kahdessa eri lämpötilassa (4 °C ja 25 °C). Eri lämpötilassa säilytetyistä näytteistä mitattiin fosfaatti- ja ammoniumtyppipitoisuudet sekä pH analysointipäivänä ja tuloksia verrattiin keskenään (liite 4). Säilyvyydestin mukaan rannikkovesinäytteen B3P fosfaattifosfori- ja liukoinen fosfaattifosforipitoisuus saattoi muuttua hiukan näytteen lämmitessä kuljetuksen aikana.

Näytteiden mukana toimitettiin vesinäyte, josta pyydettiin mittaamaan lämpötila heti näytteiden saavuttua. Suurin osa laboratorioista sai näytteet kylminä. Neljän laboratorion (laboratoriot 1, 6, 20, 34) saamien näytteiden lämpötila saapumishetkellä oli yli 10 astetta, mutta korkeintaan 13,9 astetta. Näiden laboratorionden kaikki fosfaattifosforitulokset olivat hyväksyttäviä, osalla hyvin lähellä tavoitearvoja.

2.4 Laboratorioilta saatu palaute

Laboratorioiden toimittamat palautteet on luetteloitu liitteessä 5. Palautteet liittyivät pääasiassa näytekirjeen liitteissä olleisiin virheisiin ja tulosten raportoinnissa tapahtuneisiin inhimillisiin virheisiin.

2.5 Analyysimenetelmät

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioiden käyttämät menetelmät on esitetty liitteessä 6.1. Menetelmien välisiä eroja on tarkasteltu kohdassa 3.2.

2.6 Tulosten käsittely

2.6.1 Harha-arvotestit

Aineiston normaalisuus tutkittiin Kolmogorov-Smirnov-testillä. Tulosaineistosta poistettiin mediaanista merkittävästi poikkeavat tulokset Hampel-testillä. Myös robustissa laskennassa poistettiin harha-arvoina tulokset, jotka poikkesivat yli 50 % ensin lasketusta robustista keskiarvosta. Poistolla ei ollut juurikaan vaikutusta robustiin keskiarvoon, mutta se pienensi jonkin verran robustia keskihajontaa.

Luonnonvesinäytteiden fosforyyhdisteistä pyydettiin ilmoittamaan rinnakkaistulokset. Yksittäisen laboratorion tulosten sisäistä hajontaa verrattiin Cochranin testin avulla koko aineiston keskimääräiseen sisäiseen hajontaan. Cochranin testi hylkää tuloksen normaalia suuremman sisäisen hajonnan perusteella, vaikka z-arvo olisikin hyväksyttävä. Cochranin testin hylkäämät tulokset on merkitty tulostaulukoissa C:llä.

Harha-arvotestejä ja tulosten tilastollista käsittelyä esitetään myös osallistujille jaetussa pätevyyskokeiden osallistumisohjeessa (SYKE/Pätevyyskokeiden järjestäminen, menettelyohje PK2, versio 11).

2.6.2 Vertailuarvo ja sen mittausepävarmuus

Mittaussuureen vertailuarvona käytettiin pääsääntöisesti osallistujien ilmoittamien tulosten robustia keskiarvoa. Synteettisten näytteiden nitriitti+nitraattityppi- ja kokonaisfosforipitoisuuksien tavoitearvoina käytettiin laskennallisia pitoisuuksia (liite 7).

Vertailuarvon mittausepävarmuus laskettiin näytteen valmistukseen liittyvien epävarmuustekijöiden avulla, kun vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta. Vastaavasti käytettäessä vertailuarvoina osallistujien tulosten robustia keskiarvoa vertailuarvon mittausepävarmuus laskettiin robustin keskihajonnan avulla. Vertailuarvon mittausepävarmuus oli suurin (5,9–7,1 %) ammoniumtyppimäärityksessä ja pienin pH-määrityksessä (0,3–0,6 %).

2.6.3 Kokonaishajonnalle asetettu tavoitearvo

Tulosten kokonaishajonnan tavoitearvoa asettaessa otettiin huomioon analyyttien pitoisuus, homogeenisuus-, säilyvyystestien tulokset sekä vertailuarvon mittausepävarmuus.

2.6.4 z-arvo

Tulosten arvioimiseksi jokaiselle tulokselle laskettiin z-arvo, jonka laskeminen on esitetty liitteessä 8. Liitteessä 8 on selitetty muitakin tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä. Tarvittaessa jokainen laboratorio voi itse laskea tulokselleen uuden z-arvon käyttäen tavoitehajontana esimerkiksi omaa mittausepävarmuuttaan. Esimerkki z-arvon laskemisesta on esitetty menettelyohjeen PK2 liitteessä 5.

Määritys- ja näytekohtaisesti z-arvot on esitetty numeerisina lukuarvoina liitteen 9 laboratorikohtaisissa tulostaulukoissa. Yhteenveto pätevyyskokeen z-arvoista on esitetty liitteessä 10.

3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI

3.1 Tulokset

Laboratoriokohtaiset tulokset on esitetty liitteessä 9 sekä graafisesti mittausepävarmuuksineen liitteessä 11. Yhteenveto pätevyyskokeen tuloksista on taulukossa 1.

Taulukko 1. Yhteenveto pätevyyskokeen 1/2008 tuloksista
Table 1. Summary of the proficiency test 1/2008

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Mean rob.	Md	SD rob	SD rob, %	Num. of labs	2*Targ SD%	Accepted z-val%
conductivity	A1J	mS/m	13,3	13.29	13.27	13.30	0.24	1,8	33	5	88
	N2H	mS/m	7,42	7.38	7.42	7.43	0.19	2,6	33	5	82
N-NH ₄	A1N	µg/l	23,7	23.58	23.66	23.40	3.31	14	32	15	72
	B3N	µg/l	46,6	47.05	46.56	46.25	6.06	13	24	15	79
	N2N	µg/l	76	76.16	76.00	73.65	9.99	13,1	30	15	80
N-NO ₂ +NO ₃	A1N	µg/l	115,5	113.92	113.76	115.00	6.19	5,4	31	10	77
	B3N	µg/l	241	243.71	241.46	245.00	20.95	8,7	24	10	71
	N2N	µg/l	421	420.86	422.15	422.00	20.37	4,8	30	10	97
N _{tot}	A1N	µg/l	240	238.90	240.24	239.00	17.52	7,3	31	15	94
	B3N	µg/l	564	561.86	564.08	564.55	47.49	8,4	22	15	91
	N2N	µg/l	922	909.71	921.55	924.00	50.23	5,5	31	15	90
pH	A1H		7,25	7.24	7.25	7.25	0.048	0,7	35	2,8	100
	B3H		7,86	7.87	7.86	7.87	0.074	0,9	24	2,5	83
	N2H		7	6.99	7.00	7.00	0.090	1,3	34	2,9	91
P-PO ₄	A1P	µg/l	18	18.04	17.96	18.10	1.03	5,7	31	10	80
	B3P	µg/l	29,2	28.86	29.30	29.00	2.02	6,9	22	10	86
	N2P	µg/l	14,1	14.11	14.13	14.30	1.47	10,4	28	15	85
P-PO ₄ -diss	B3P	µg/l	26,4	26.28	26.54	26.50	1.02	3,8	21	10	86
	N2P	µg/l	12,8	12.62	12.83	12.80	1.29	10	27	15	81
P _{tot}	A1P	µg/l	20,3	20.27	20.41	20.50	1.00	4,9	30	10	83
	B3P	µg/l	39,8	39.77	39.83	39.60	2.41	6	22	10	86
	N2P	µg/l	23,4	23.40	23.45	23.60	1.34	5,7	28	10	79
P _{tot} -diss	B3P	µg/l	32,6	32.83	32.80	32.90	2.15	6,6	20	10	70
	N2P	µg/l	18,7	18.68	18.83	18.85	1.37	7,3	27	10	78

Ass. val. vertailuarvo (*the assigned value*)

Mean keskiarvo (*the mean value*)

Mean rob robusti-keskiarvo (*the robust mean value*)

Md: mediaani (*the median value*)

SD_{rob}: robusti keskihajonta (*the robust standard deviation*)

SD_{rob} %: robusti keskihajonta prosentteina (*the robust standard deviation as percents*)

2*Targ. SD% kokonaishajonnan tavoitearvo 95 % merkitsevyytasolla (*the total target deviation at 95 % confidence level*)

Num of Labs ko. määrittelyn tehneiden laboratorioden lukumäärä (*number of participants*)

Accepted z-val% niiden tulosten osuus (%), joissa $|z| \leq 2$ (*The results (%), where $|z| \leq 2$*)

Mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan ilmoitti 92 % osallistujista. Yleisimmin (42 %) mittausepävarmuuden arviointi tehtiin laadunohjauksessa käytettävän X-kortin ja luonnonnäytteiden rinnakkaismäärittysten tulosten (R- tai r %-kortin) tulosten hajonnan avulla. Seuraavaksi yleisin menettely (25 %) oli validointitulosten ja sisäisestä laadunohjauksesta saadun tulosaineiston perusteella tehty arvio.

Sähkönjohtavuusmäärittelyssä mittausepävarmuus oli 2–15 %, ammoniumtyppimäärittelyssä 8–23 % (yhdellä laboratoriolalla 100 %), nitriitti+nitraattimäärittelyssä 1–25 % (yhdellä laboratoriolalla 100 %), kokonaistyyppimäärittelyssä 3–30 %, fosfaattimäärittelyssä 5–30 %, kokonaisfosforimäärittelyssä 3–26 % (yhdellä laboratoriolalla 100 %) ja pH-määrittelyssä 0,15–6 %.

3.2 Eri menetelmillä saatujen tulosten arviointi

Eri menetelmillä saatujen tulosten keskiarvoja ja hajontoja verrattiin tilastollisesti (liitteet 6.1, 6.2 ja 6.3). Vertailu tehtiin, mikäli menetelmää käyttäneitä laboratorioita oli vähintään kolme.

Ammoniumtyppi. Suurin osa laboratorioista määrittäi ammoniumtyypen manuaalisella indofenolisinimenetelmällä (SFS 3032). Viisi laboratorioita käytti vastaavaa automaattista menetelmää (SFS-EN 11732). Yksi laboratorio käytti indofenolisinimenetelmää Aquakem-laitteelle sovellettuna. Muissa menetelmissä oli mainittu valmisputkimenetelmä, indofenolisinimenetelmän Aquekem-sovellus, FIA/kaasudiffuusiosovellus ja FIA/membraani-sovellus standardista SFS-EN 11732. Manuaalisella ja automaattisella indofenolisinimenetelmällä saatiin sekä synteettisestä näytteestä että järivedestä tilastollisesti merkitsevästi erilaisia tuloksia. Manuaalisella menetelmällä saatuja tuloksia oli huomattavasti enemmän, joten niiden merkitys on suurempi vertailuarvoa laskettaessa.

Kokonaistyyppi. Kokonaistyyppimäärityksessä yleisimmät menetelmät olivat standardiin SFS-EN ISO perustuva CFA- tai FIA-menetelmä ja standardi SFS 5505 tai vastaava modifioitu Kjeldahl-menetelmä. Muissa menetelmissä oli mainittu persulfaattihapetus + manuaalinen $\text{NO}_2 + \text{NO}_3$ -määritys sekä Aquakem-laitteelle sovellettua hydratsiinipelkistys+sulfaniiliamidi-menetelmää. Menetelmien välisiä eroja ei havaittu tilastollisessa tarkastelussa.

Nitraatti- ja nitriittityypen summa. Nitriitti- ja nitraattityypen määrityksessä yleisimmät menetelmät olivat SFS-EN ISO 13395 (FIA tai CFA) ja SFS-EN ISO 10304 (IC). Muissa menetelmissä oli mainittu Aquakem-laitteelle sovellettu hydratsiinipelkistys+sulfaniiliamidi-menetelmä.

Fosfaattifosfori. Fosfaattifosforimäärityksessä käytettiin yleisimmin kumottua standardia SFS 3025. Neljä laboratorioita käytti standardia SFS-EN ISO 6878 ja viisi laboratorioita vastaavaa automaattista menetelmää SFS-EN ISO 15681. Kolme laboratorioita käytti Aquakem-laitteelle sovellettua ammoniummolybdaattimenetelmää. Tilastollisessa tarkastelussa tuloksissa ei todettu menetelmistä johtuvia eroja.

Kokonaisfosfori. Kokonaisfosforimäärityksessä käytettiin yleisimmin kumottua standardia SFS 3036. Neljä laboratorioita käytti standardia SFS-EN ISO 6878 ja viisi laboratorioita vastaavaa automaattista menetelmää SFS-EN ISO 15681. Kolme laboratorioita käytti Aquakem-laitteelle sovellettua ammoniummolybdaattimenetelmää. Muissa menetelmissä oli mainittu ainoastaan kumottua standardia 3036 vastaava Koroleffin menetelmä.

Liukoiset fosforiyhdisteet. Liukoisten fosforiyhdisteiden määrityksissä mittaustekniikasta johtuvat erot eivät olleet merkitseviä. Noin puolet laboratorioista suodatti näytteet $0,4 \mu\text{m}$:n suodattimella ja puolet $0,45 \mu\text{m}$:n suodattimella. Yksi laboratorio käytti huokoskokoa $0,2 \mu\text{m}$ olevaa suodatinta ja yksi laboratorio suodatti näytteet lasikuitusuodattimella. Tässä vertailussa näytteiden partikkelijakauma oli sellainen, että suodattimen huokoskoko ei vaikuttanut tuloksiin (taulukko 2) kuten edellisissä vastaavissa vertailuisissa [5,6].

Taulukko 2. Liukoisten fosforifraktioiden keskiarvot (X) ja niiden keskihajonnat (s) erityyppisiä suodattimia käytettäessä

Table 2. Mean values (X) and their standard deviations(s) of phosphorus fractions determined using different types of filters

Analyytti/Näyte <i>Analyte/Sample</i>	Suodattimen huokoskoko <i>Pore size of filter</i>	X ± s µg/l
P _{PO4} , liukoinen/N2P	0,4 µm (n = 10)	12,6 ± 0,7
	0,45 µm (n=14)	13,1 ± 1,2
P _{PO4} , liukoinen/B3P	0,4 µm (n = 9)	26,5 ± 0,9
	0,45 µm (n = 9)	26,5 ± 1,1
P _{tot} , liukoinen/N2P	0,4 µm (n = 10)	19,1 ± 1,1
	0,45 µm (n=14)	18,9 ± 0,8
P _{tot} , liukoinen/B3P	0,4 µm (n = 9)	33,2 ± 2,1
	0,45 µm (n = 9)	33,0 ± 3,0

Kaikkiin fosforimäärittäisiin (suodatettu ja suodattamaton) lähetetty näyte oli samaa näytettä ja valmistuserää. Kaksi laboratoriota sai selvästi suuremmat tulokset (sekä P_{tot} että P_{PO4}) suodatetuista näytteistä, joten heillä näyte on kontaminoitunut suodatuksessa. Laboratorioiden kannattaa tarkistaa suodatussysteeminsä toimivuus omilla nolla- ja kontrollinäytteillä.

pH-määrittäminen. Suurin osa käytti pH-määrittämisessä yleiselektroodia ja lähes yhtä yleisesti käytettiin vähäionisille tarkoitettua elektroodia. Ainoastaan yksi laboratorio käytti jotain muuta elektroodia.

Sähkönjohtavuus. Suurin osa käytti standardia SFS-EN 27888. Ainoastaan kaksi laboratoriota käytti edelleen kumottua standardia SFS 3022, joten tilastollista tarkastelua ei voitu tehdä. Liitteen 6.2 graafisesta kuvaajasta voi päätellä, että menetelmien välillä ei ole eroa.

3.3 Tulosten toistettavuus ja uusittavuus

Järvi- ja rannikkovesinäytteiden fosforituloksista pyydettiin raportoimaan rinnakkaistulokset. Yhteenvedo rinnakkaismäärittäysten tuloksista on taulukossa 3.

Taulukko 3. Yhteenvedo rinnakkaismäärittäysten tuloksista (ANOVA-tilasto)

Table 3. Summary of the replicate determinations (ANOVA-statistics)

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Md	sw	sb	st	sw %	sb %	st %	2* Targ SD %	Num of labs	Accepted. z-val %
P-PO4	A1P	µg/l	18	18,04	18,2	0,1679	1,065	1,078	0,93	5,9	6	10	30	73
	B3P	µg/l	29,2	28,86	28,8	0,4711	1,446	1,521	1,6	5	5,3	10	22	86
	N2P	µg/l	14,1	14,11	14,25	0,3097	1,517	1,548	2,2	11	11	15	27	85
P-PO4-diss	B3P	µg/l	26,4	26,28	26,4	0,2039	1,227	1,244	0,78	4,7	4,7	10	21	86
	N2P	µg/l	12,8	12,62	12,75	0,451	1,246	1,325	3,6	9,9	10	15	27	81
Ptot	A1P	µg/l	20,3	20,26	20,4	0,5723	1,171	1,303	2,9	5,8	6,4	10	30	80
	B3P	µg/l	39,8	39,81	40,31	0,7069	2,513	2,611	1,8	6,3	6,6	10	22	86
	N2P	µg/l	23,4	23,4	23,8	0,3535	1,343	1,389	1,5	5,7	5,9	10	28	79
Ptot-diss	B3P	µg/l	32,6	32,83	32,9	0,829	1,936	2,106	2,5	5,9	6,4	10	20	70
	N2P	µg/l	18,7	18,68	18,75	0,575	1,144	1,28	3,1	6,1	6,9	10	27	78

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

Tulosten hajonta laboratorioden sisällä (s_w) kuvaa määrittelyn toistettavuutta ja tulosten hajonta laboratorioden välillä (s_b) kuvaa määrittelyn uusittavuutta. Sekä fosfaattifosfori- että kokonaisfosforimäärittelyissä näytteen suodatus paransi määrittelyn uusittavuutta ($s_{b, P_{diss}} < s_{b, P}$).

3.4 Tulosten ja laboratorioden pätevyiden arviointi

Tähän pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 36 laboratoriota. Pääsääntöisesti tulosten robusti keskihajonta oli pienempi kuin 10 % (taulukko 1). Tätä suurempia hajontoja oli ammoniumtyppimäärittelyssä ja järvi-vesinäytteen N2P fosfaattifosforimäärittelyssä. Suodatettujen näytteiden fosforimäärittelysten robustit keskihajonnat olivat hiukan pienempiä suodattamattomien näytteiden vastaaviin hajontoihin verrattuna, mistä voi päätellä, ettei näytteen suodatus lisää määrittelyn epävarmuutta.

Suurin osa laboratorioista ilmoitti ainakin osalle tuloksistaan mittausepävarmuuden. Mittausepävarmuuden arvioissa esiintyi jonkin verran joko poikkeuksellisen suuria tai liian pieniä arvioita laboratorion menestymiseen nähden.

Pätevyiden arviointi perustui tulokselle laskettuun z-arvoon, jota laskettaessa kokonaishajonnan tavoitearvona käytettiin pääsääntöisesti samaa %-lukua kuin edellisessä vastaavassa vertailussa [5]. Edellisessä vertailussa $P_{PO4, liukoinen}$ - ja $P_{tot, liukoinen}$ -määrittelyissä käytettiin suurempaa tavoitehajontaa kuin P_{PO4} - ja P_{tot} -määrittelyissä. Nyt määrittelyissä käytettiin samaa tavoitehajontaa, sillä näytteiden suodatus paransi määrittelyn uusittavuutta ja suodatukseen käytetyn suodattimen huokoskoolla ei ollut vaikutusta tuloksiin.

Tuloksista 84 % oli hyväksyttäviä, kun vertailuarvosta sallittiin 2,5–15 %:n poikkeama (liite 10, taulukko 1). Akkreditoitujen laboratorioden tuloksista 88 % oli hyväksyttäviä. Edellisessä vertailussa [5] analyysivalikoima oli hiukan erilainen ja silloin hyväksyttäviä tuloksia oli 88 %. Suurin muutos oli ammoniumtyppitulosten hyväksyttävyyden %-:ssa (77 ja 90 %). Ammoniumtyppipitoisuudet olivat tässä vertailussa pienempiä kuin edellisessä vertailussa, mutta vastasivat järvi- ja rannikkovesissä esiintyviä pitoisuuksia. Manuaalisen ja automaattisen määrittelymenetelmän välinen ero voi myös vaikuttaa ammoniumtulosten hajontaan. Eniten (yli 90 %) hyväksyttäviä tuloksia oli kokonaistyyppi- ja pH-määrittelyissä.

4 YHTEENVETO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti luonnonvesiä analysoiville laboratorioille pätevyyskokeen helmikuussa 2008. Pätevyyskokeessa määritettiin ravinteet (N_{NH4} , $N_{NO3+NO2}$, N_{tot} , P_{PO4} , P_{tot} , $P_{PO4-liukoinen}$, $P_{tot-liukoinen}$), pH ja sähkönjohtavuus luonnonvesistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 36 laboratoriota.

Mittaussuureen vertailuarvona käytettiin analyysin laskennallista pitoisuutta tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Vertailuarvolle laskettiin mittausepävarmuus ja 95 % luotettavuustasolla epävarmuus oli 0,3–7,1 %. Jokaiselle tulokselle laskettiin z-arvo ja sitä laskennassa käytettiin kokonaishajonnan tavoitearvona pH-määrittelyssä 2,5–2,9 % ja muissa määrittelyissä 5–15 %.

Tulosten robusti keskihajonta oli yleensä alle 10 %. Ammoniumtyppimäärittelyssä ja rannikkoveden fosfaattifosforimäärittelyssä tulosten robusti keskihajonta oli 10–15 %. Koko tulosaineistossa hyväksyttäviä tuloksia oli 84 %, kun tuloksissa sallittiin 2,5–15 %:n poikkeama tavoitearvosta. Akkreditoitujen laboratorioden tuloksista hyväksyttäviä oli 88 %.

5 SUMMARY

The Finnish Environment Institute carried out the proficiency test for analysis of nutrients (N_{NH_4} , $N_{NO_3+NO_2}$, N_{tot} , P_{PO_4} , P_{tot} , $P_{PO_4-dissolved}$, $P_{tot-dissolved}$), conductivity and pH in February 2008. One artificial sample, one lake water sample and one coastal water sample were distributed. In total, 36 laboratories participated in the proficiency test.

The results of each participant are presented in Appendix 9 and the summary of the results is presented in Table 1.

The mean value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated after rejection of the outliers according to the Hampel test. Also a few results were rejected before calculation of robust statistic. Either the theoretical concentration or the robust mean value of the results reported by the participants was chosen to be the assigned value for the measurand (Appendix 7). The uncertainty for the assigned value was estimated at the 95 confidence level and it varied between 0,3–7,1 %. The robust standard deviation of the results was generally below 10 % except in the determination of ammonium nitrogen it was between 10–15 %.

The analytical methods are presented in Appendix 6.1. The differences of the results obtained by different analytical methods were rather small, although in some cases the differences were significant (Appendices 6.2 and 6.3).

In this proficiency test 84 % of the data was regarded to be satisfactory when the deviation of 2,5–15 % from the assigned value was accepted at 95 % confidence level. From the results 88 % were satisfactory when the laboratories used the accredited methods.

KIRJALLISUUS

- 1 Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison - Part 1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes, 1996, ISO/IEC Guide 43-1.
- 2 ILAC Guidelines for Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes, 2000,. ILAC Committee on Technical Accreditation Issues. ILAC-G13:2000.
- 3 Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R., 2004. Working document for interested parties meeting on the revision of the IUPAC/ISO/AOAC protocol for proficiency testing. Analytical, Applied and Clinical Chemistry Divisions – Interdivisional working party for harmonization of quality assurance schemes for analytical laboratories. Analytical, applied and clinical chemistry.
- 4 ISO/DIS 13528, 2002. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- 5 Korhonen, K., Mäkinen, I., Näykki, T., Järvinen, O., Tervonen, K. ja Ilmakunnas, M. 2006. Laboratorioiden välinen vertailukoe 1/2006 Ravinteet, sameus ja väri luonnonvesistä. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 7/2006. Suomen ympäristökeskus. Helsinki.
- 6 Mäkinen, I., Huhtala, S., Järvinen, O., Korhonen, K., Näykki, T., Tervonen, K. ja Ilmakunnas, M. 2004. Laboratorioiden välinen vertailukoe 1/2004 Ravinteet, happi, silikaatti, saliniteetti ja a-klorofylli luonnonvesistä. Suomen ympäristökeskuksen moniste 305. Suomen ympäristökeskus. Helsinki.

**LIITE 1 PÄTEVYYSKOKEESEEN SYKE 1/2008 OSALLISTUNEET
LABORATORIOT***Appendix 1 Participants in the proficiency test SYKE 1/2008*

Almalab, Helsingin yliopisto, Lahti
ALS Finland Oy, Kotka
Ekokem Oy Ab, Riihimäki
Espoon vesi, Vesilaboratorio, Espoo
Etelä-Pohjanmaan Vesitutkijat Oy, Ilmajoki
FCG Planeko Oy, Helsinki
Helsingin vesi, käyttölaboratorio, Helsinki
Helsingin yliopisto, Tvärminnen eläintieteellinen asema, Hanko
Jyväskylän yliopisto, Ympäristöntutkimuskeskus, Jyväskylä
Kainuun ympäristökeskus, Kajaani
KCL Kymen Laboratorio Oy, Kuusankoski
Kemira Growhow Oyj, Uusikaupunki
Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere
Labtium Oy, Espoo
Labtium Oy, Raaha
Lapin vesitutkimus Oy, Rovaniemi
Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku
Länsi-Suomen ympäristökeskus, Vaasa
Länsi-Uudenmaan vesi ja ympäristö ry, Lohja
Metropolilab, Helsinki
Metsäntutkimuslaitos, Keskuslaboratorio, Vantaa
Metsäntutkimuslaitos, Muhoksen toimintayksikkö, Muhos
Metsäntutkimuslaitos, Rovaniemen toimintayksikkö, Rovaniemi
Nab Labs Oy, Oulu
Pirkanmaan ympäristökeskus, Tampere
Pohjois-Karjalan ympäristökeskus, Joensuu
Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskus, Oulu
Ramboll Analytics Oy, Lahti
Ravintoraisio Oy, Ympäristö- ja alkuainelaboratorio, Raisio
Saimaan vesiensuojeluyhdistys ry, Lappeenranta
Savo-Karjalan ympäristötutkimus Oy, Kuopio
Savolab/Viljavuuspalvelu Oy, Mikkeli
SYKE, Helsinki
Tampereen vesi Oy, Viemärlaitoksen laboratorio, Tampere
Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio, Vaasa
Ålands Miljölaboratorium, Sund, Ahvenanmaa

LIITE 2 NÄYTTEIDEN VALMISTUS

Appendix Preparation of samples

Näyte		Conductivity mS/m	pH	P _{PO4} µg/l	P _{PO4} liuk µg/	P _{tot} µg/l	P _{tot} liuk µg/l	N _{NH4} µg/l	N _{NO2+NO3} µg/l	N _{tot} µg/l
A1J	Lisäys mS/m	KCl 13								
	Vertailuarvo	13,3								
A1H	Lisäys		Na ₂ HPO ₄ / KH ₂ PO ₄ 7,3							
	Vertailuarvo		7,25							
N2H	Pohjapitoisuus	7,28	6,87							
	Vertailuarvo	7,42	7,00							
B3H	Pohjapitoisuus		7,53							
	Vertailuarvo		7,86							
A1P	Lisäys			KH ₂ PO ₄	KH ₂ PO ₄	Na- glysero- fosfaatti	Na- glysero- fosfaatti			
	µg/l			16,3		20,3				
N2P	Pohjapitoisuus			2,15	1,71	14,41	12,75			
	Lisäys µg/l			11	-	11	-			
B3P	Pohjapitoisuus			25,7	24,4	39,4	37,1			
	Vertailuarvo			29,2	26,4	39,8	32,6			
A1N	Lisäys µg/l							NH ₄ Cl 20,7	KNO ₃ 115,5	Na ₂ EDTA 234,2
	Vertailuarvo							23,7	115,5	240
N2N	Pohjapitoisuus							12,0	400	840
	Lisäys µg/l							NH ₄ Cl 50	KNO ₃ -	Na ₂ EDTA 50
B3N	Pohjapitoisuus							76	421	922
	Vertailuarvo							31,4	229	582
								46,6	241	564

LIITE 3 NÄYTTEIDEN HOMOGEENISUUDEN TESTAUS

Appendix 3 Testing of homogeneity

Analyytti/näyte Analyte/sample	Pitoisuus Concentration	1 s _t %	0,3s _t	s _a	s _a %	Onko s _a /s _t <0,5?	s _{bb}	s _{bb} %	Onko s _{bb} ² <c?
N _{NH4} /N2N	69,0 µg/l	7,5	1,55	0,84	1,2	yes	1,21	1,8	yes
N _{NH4} /N2N	46,6 µg/l	7,5	0,90	0,31	0,8	yes	1,19	3,0	yes
N _{tot} /N2N	851 µg/l	7,5	19,2	9,93	1,2	yes	11,2	1,3	yes
N _{tot} /B3N	535 µg/l	7,5	12,0	8,59	1,6	yes	7,81	1,5	yes
P _{tot} /N2P	23,7 µg/l	5	0,36	0,21	0,9	yes	0,33	1,4	yes
P _{tot} /B3P	38,9 µg/l	5	0,58	0,63	1,6	yes	0,67	1,7	yes

s_t% = tavoitehajonta prosentteina, kokonaishajonnan tavoitearvo/2
(target deviation as percent, total target deviation/2)

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

s_a% = analyttinen hajonta prosentteina
(analytical deviation as percent)

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

s_{bb}% = osanäytteiden välinen hajonta prosentteina
(between-sample deviation as percent)

C = F1•s_{all}² + F2•s_a²

missä:

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

F1 = 1,88 kun osanäytteiden lukumäärä oli 10 (1,01 when the number of sub samples is 10)

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

Analyttiselle vaihtelulle asetettu kriteeri s_a/s_{target}<0,5 täyttyi kaikkien mittaussuureiden osalta. Samoin osanäytteiden väliselle hajonnalle asetettu kriteeri s_{bb}²<c täyttyi kaikkien mittaussuureiden osalta.

Johtopäätös: Näytteissä ei todettu heterogeenisuutta.

Analyytti/näyte Analyte/Sample	Pitoisuus Concentration	1*s _t	0,5 * s _{target}	Keskihajonta (s _{bb}) Standard deviation (s _{bb})	Onko s _{bb} <0,5 * s _t ?
pH/N2H	7,12	0,2	0,1	0,007	On
pH/B3H	7,86	0,2	0,1	0,013	On

s_t% = tavoitehajonta prosentteina, kokonaishajonnan tavoitearvo/2
(target deviation as percent, total target deviation/2)

s_t = tavoitehajonta, kokonaishajonnan tavoitearvo/2
(target deviation, total target deviation/2)

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

Osanäytteiden välinen vaihtelu s_{bb} täytti asetetut kriteerit (keskihajonta <0,5*s_{target}).

Johtopäätös: Näytteissä ei todettu heterogeenisuutta.

LIITE 4 NÄYTTEIDEN SÄILYVYYDEN TESTAUS

Appendix 4 Testing of stability

Näytteet toimitettiin kylmäkuljetuksena siten, että ne olivat perillä lähetyspäivänä 5.2.2008.
Näytteiden analysointiajankohdat olivat seuraavat:

- pH, sähkönjohtavuus, N_{NH_4} , $N_{NO_2+NO_3}$, P_{PO_4} ja P_{PO_4} -liukoinen 7.2.2008
- N_{tot} , P_{tot} ja P_{tot} -liukoinen 14.2.2008 mennessä

Säilyvyys testattiin ammoniumtyppi-, fosfaattifosfori- ja pH-määritysten avulla. Testattavat analyysi- ja määritysajankohtana. Määritysajankohtana analysointi tehtiin kahdessa eri lämpötilassa säilytetyistä näytteistä. Säilyvyydestä verrattiin kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia.

N_{NH_4} , µg/l:

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
	Lähetys 5.2.	Testi 25° 7.2.	Testi 4° 7.2.		Lähetys 5.2.	Testi 25° 7.2.	Testi 4° 7.2.		Lähetys 5.2.	Testi 25° 7.2.	Testi 4° 7.2.
A1N	23,4225	22,7575	22,5025	N2N	72,295	63,770	63,3475	B3N	40,44	38,8925	38,7275
D	0,2550			0,4225			0,165				
0,3· S_{target}	0,5063			1,4253			0,8714				
	D < 0,3· S_{target} YES			D < 0,3· S_{target} YES			D < 0,3· S_{target} YES				

pH:

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
	Lähetys 5.2.	Testi 25° 7.2.	Testi 4° 7.2.		Lähetys 5.2.	Testi 25° 7.2.	Testi 4° 7.2.		Lähetys 5.2.	Testi 25° 7.2.	Testi 4° 7.2.
A1H	7,308	7,283	7,268	N2H	6,945	6,948	6,938	B3H	7,773	7,833	7,805
D	0,015			0,010			0,027				
0,3· S_{target}	0,03			0,03			0,03				
	D < 0,3· S_{target} OK			D < 0,3· S_{target} YES			D < 0,3· S_{target} YES				

P_{PO_4} , µg/l:

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
	Lähetys 5.2.	Testi 25° 7.2.	Testi 4° 7.2.		Lähetys 5.2.	Testi 25° 7.2.	Testi 4° 7.2.		Lähetys 5.2.	Testi 25° 7.2.	Testi 4° 7.2.
A1P	15,245	18,0575	17,8375	N2P	10,895	12,785	12,90	B3P	26,1925	29,4150	28,5225
D	0,02			0,1150			0,8925				
0,3· S_{target}	0,2676			0,1935			0,4278				
	D < 0,3· S_{target} YES			D < 0,3· S_{target} YES			D < 0,3· S_{target} NO				

P_{PO_4} -liukoinen, µg/l:

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
	Lähetys 5.2.	Testi 25° 7.2.	Testi 4° 7.2.		Lähetys 5.2.	Testi 25° 7.2.	Testi 4° 7.2.
N2P	10,7025	11,0375	11,1025	B3P	24,915	25,8525	24,64
D	0,065			1,2125			
0,3· S_{target}	0,1665			0,3696			
	D < 0,3· S_{target} YES			D < 0,3· S_{target} NO			

D = Itseisarvo(tulos säilytyslämpötilassa 25°C – tulos säilytyslämpötilassa 4°C)

Johtopäätös: Näytteen B3P fosfaattifosfori- ja liukoinen fosfaattifosforipitoisuus saattoi hiukan muuttua näytteen lämmitessä kuljetuksen aikana, mikä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa. Muissa mittasuureissa ei tapahtunut merkittäviä muutoksia kuljetuksen aikana.

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

Laboratorio	Kommentit näytteistä	SYKE:n toimenpide
3	Laboratoriolla oli epäselvää, pitääkö näytteet kestäväitä vai ei. Tulkittiin, että näytteet ovat kestäväimättömiä. Kestäväimättömien näytteiden analysointi kahden päivän päästä aiheuttaa virhettä tuloksiin. Sähköisen tuloslomakkeen codes -välilehdellä oli ilmeisesti virhe, sillä QC -koodit eivät ole samat kuin aikaisemmissa pätevyyskokeissa kysytyistä koodista.	Näytekirjeen kohdassa analysointi ja kirjeen liitteessä 1 on kerrottu näytteiden kestäväimättömyys ja näytteiden mahdollinen esikäsittely osallistuvassa laboratoriossa, joten laboratorion tulkinta oli oikea. Ohjeistuksen mukaan kaikki laboratoriot analysoivat näytteet samana päivänä, millä minimoidaan pitoisuudessa mahdollisesti tapahtuneen muutoksen vaikutus tuloksiin. Laboratorion tulosta verrataan osallistujien tulosten robustiin keskiarvoon. Syn-teettisissä näytteissä tavoitearvona pidetään laskennallista pitoisuutta, mikäli se on lähellä osallistujien tuloksista laskettua robustia keskiarvoa. Sähköisen tuloslomakkeessa oli vanhentunut codes -välilehti ja poikkesi näytekirjeessä lähetetystä. Kaikilta laboratorioilta kysyttiin jälkikäteen sähköpostilla laboratorion QC-koodi.
6	Laboratorio antoi palautetta vaikeasti avattavista autoklavoiduista pulloista.	Pulloon on mahdollisesti muodostunut alipainetta siirretäessä huoneenlämmöstä kylmiöön.
12	Ilmoittautumiskirje ja näytelähetys menivät väärään osoitteeseen.	Tehty korjaus osoiterekisteriin.
20	Näytteet olivat Matkahuollossa yön yli.	Viivästyminen otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.
25	Laboratorio sai kaksi suodatettavaksi tarkoitettua näytepulloa. Toisen näytepullon olisi pitänyt olla ei-suodatettava.	Ei vaikutusta tuloksiin, koska molemmissa näytepulloissa oli samaa näytettä.
Kaikki	Sähköisen tuloslomakkeen menetelmäkoodit poikkesivat näytekirjeen mukana toimitetun tuloslomakkeen menetelmäkoodista.	Menetelmäkoodit yhdenmukaistettu SYKEssä.

Laboratorio	Kommentit tuloksista	SYKE:n toimenpide
7	Näytteiden N2H ja B3H pH-tulokset sekä näytteiden A1J ja N2H sähköjohtavuustulokset oli raportoitu ristiin. Oikeat tulokset olivat: pH/N2H 8,0 ja pH/B3H 7,1 γ_{25} /A1J 7,2 ja γ_{25} /N2H 12	Näytteen N2H sähköjohtavuustulosta lukuun ottamatta oikein raportoituna tulokset olisivat olleet hyväksyttäviä.
10	Laboratorio sai typpiyhdisteistä jätevesiluokkaa olevia tuloksia ja ihmetteli pitoisuustasoa tuloksia palauttaessaan.	Laboratoriolle toimitettiin uudet näytteet ja laboratorio toimitti alkuperäiset näytteet analysoitavaksi SYKEen. SYKEssä todettiin, että näytteiden typpipitoisuudet olivat muuttuneet alkuperäisistä. Syy näytteen kontaminointumiseen ei selvinnyt. Laboratorion uusista näytteistä raportoimat tulokset otettiin mukaan jo alustavaan tulostenkäsittelyyn.
23	Näytteiden A1J ja N2H γ_{25} -tulokset oli raportoitu ristiin. Samoin kaikki kokonaisfosforitulokset oli raportoitu virheellisesti. Oikeat tulokset olivat: P_{tot} /A1P 20,4 μ g/l P_{tot} /N2P 23,4 μ g/l P_{tot} /B3P 36,8 μ g/l $P_{tot, liukoinen}$ /N2P 19,8 μ g/l $P_{tot, liukoinen}$ /B3P 31,2 μ g/l	Oikein raportoituna tulokset olisivat olleet hyväksytyjä.
30	Raportoi sähköjohtavuustulokset yksikössä μ S/cm.	Tulokset muutettiin yksikköön mS/m SYKEssä.
32	Laboratorio raportoi ravinnetulokset yksikössä mg/l.	Tulokset muutettiin yksikköön μ g/l SYKEssä.
35	Näytteen A1N $N_{NO_2+NO_3}$ -tuloksessa oli painovirhe. Oikea tulos oli 113,4 μ g/l	Oikein raportoituna tulos olisi ollut hyväksyttävä.
Kaikki	Näytekirjeessä BOD -pitoisuusalueet oli ilmoitettu puutteellisesti.	Osallistujille lähetettiin sähköpostiviesti, jossa tarkennettiin BOD -pitoisuusalueet.

LIITE 6.1 ANALYYSIMENETELMÄT*Appendix 6.1 Analytical methods*

Määrittäminen	Koodi	Menetelmä
pH	1	Elektrodi vähäionisille vesille
	2	Yleiselektrodi
	3	Muu elektrodi
Sähkönjohtavuus (conductivity)	1	SFS 3022 (kumottu)
	2	SFS-EN 27888
	3	Muu menetelmä
N_{NH4}	1	SFS 3032 tai vastaava manuaalinen indofenolisini menetelmä
	2	SFS-EN 11732 tai vastaava automaattinen indofenolisini menetelmä
	3	Aquakem, indofenolisini menetelmä
	4	Muu menetelmä: Aquakem, Langen valmisputkimenetelmä, SFS 11732 FIA/membraani
N_{NO3+NO2}	1	SFS-EN ISO 13395 tai vastaava: Cd/Cu- pelkistys – CFA tai FIA- menetelmä
	2	Manuaalinen spektrofotometrinen menetelmä, Cd/Cu- tai Cd/Hg- pelkistys
	3	SFS-EN ISO 10304 tai vastaava IC-menetelmä
	4	Muu menetelmä: manuaalinen Cd/Cu –pelkistys, Aquakem
N_{tot}	1	SFS-EN ISO 11905-1 tai vastaava CFA- tai FIA-menetelmä
	2	SFS 5505 tai vastaava modifioitu Kjeldal-menetelmä
	3	Kumottu SFS 3031 tai vastaava manuaalinen spektrofotometrinen menetelmä
	4	Muu menetelmä: K ₂ S ₂ O ₈ -hapetus + manuaalinen Cd/Cu –pelkistys, Aquakem
P_{PO4} P_{PO4}-liukoinen	1	SFS-EN ISO 6878 (korvannut SFS-EN 1189) tai vastaava
	2	SFS 3025 (kumottu) tai vastaava
	3	SFS-EN ISO 15681 tai vastaava automaattinen ammoniummolybdaattimenetelmä (FIA, CFA)
	4	Aquakem, ammoniummolybdaattimenetelmä
	5	Muu menetelmä: Koroleff in Grashoff
P_{tot} P_{tot}-liukoinen	1	SFS-EN ISO 6878 (korvannut SFS-EN 1189)
	2	SFS 3036 (kumottu)
	3	SFS-EN ISO 15681 tai vastaava automaattinen ammoniummolybdaattimenetelmä (FIA, CFA)
	4	Aquakem, ammoniummolybdaattimenetelmä
	5	Muu menetelmä: Koroleff in Grashoff

LIITE 6.2 MERKITSEVÄT EROT ERI MENETELMILLÄ SAADUISSA TULOKSISSA

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

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

Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Menetelmä <i>Method</i>	X	s	n	Merkitsevä ero
N_{NH4}	A1N	1. SFS 3032 tai vastaava manuaalinen indofenolisini menetelmä	24,1	2,82	21	X: men 1-2
		2. SFS-EN 11732 tai vastaava automaattinen indofenolisini menetelmä	21,3	0,611	5	
	N2N	1. SFS 3032 tai vastaava manuaalinen indofenolisini menetelmä	70,7	5,11	19	X: men 1-2 X: men 1-4
		2. SFS-EN 11732 tai vastaava automaattinen indofenolisini menetelmä	85,7	3,73	5	
		4. Muu menetelmä:	84,7	9,05	5	
	N_{NO2+NO3}	A1N	1. SFS-EN ISO 13395 tai vastaava: Cd/Cu- pelkistys –CFA tai FIA menetelmä	111	5,91	14
3. SFS-EN ISO 10304 tai vastaava IC-menetelmä			116	6,62	13	
4. Muu menetelmä:			118	2,02	4	
B3N		1. SFS-EN ISO 13395 tai vastaava: Cd/Cu- pelkistys –CFA tai FIA menetelmä	239	12,4	10	X: men 1-3
		3. SFS-EN ISO 10304 tai vastaava IC-menetelmä	253	13,6	11	
pH		N2H	1. Elektrodi vähäionisille vesille	7,05	0,0637	13
	2. Yleiselektrodi		6,96	0,0929	20	
P_{tot}	A1P	2. SFS 3026 (kumottu)	20,8	1,13	15	X: men 2-3 X: men 2-4
		3. SFS-EN ISO 15681 tai vastaava automaattinen ammoniummolybdaattimenetelmä (FIA, CFA)	19,3	1,52	5	
		4. Ammoniummolybdaattimenetelmä, Aquakem	19,2	1,3	3	
	N2P	1. SFS-EN ISO 6878 (korvannut SFS-EN 1189)	23,2	0,84	4	X: men 1-2 X: men 2-3 X: men 2-4
		2. SFS 3026 (kumottu)	24,2	0,83	14	
		3. SFS-EN ISO 15681 tai vastaava automaattinen ammoniummolybdaattimenetelmä (FIA, CFA)	22,9	1,33	5	
		4. Ammoniummolybdaattimenetelmä, Aquakem	21,6	1,36	3	

X: tulosaineiston keskiarvo

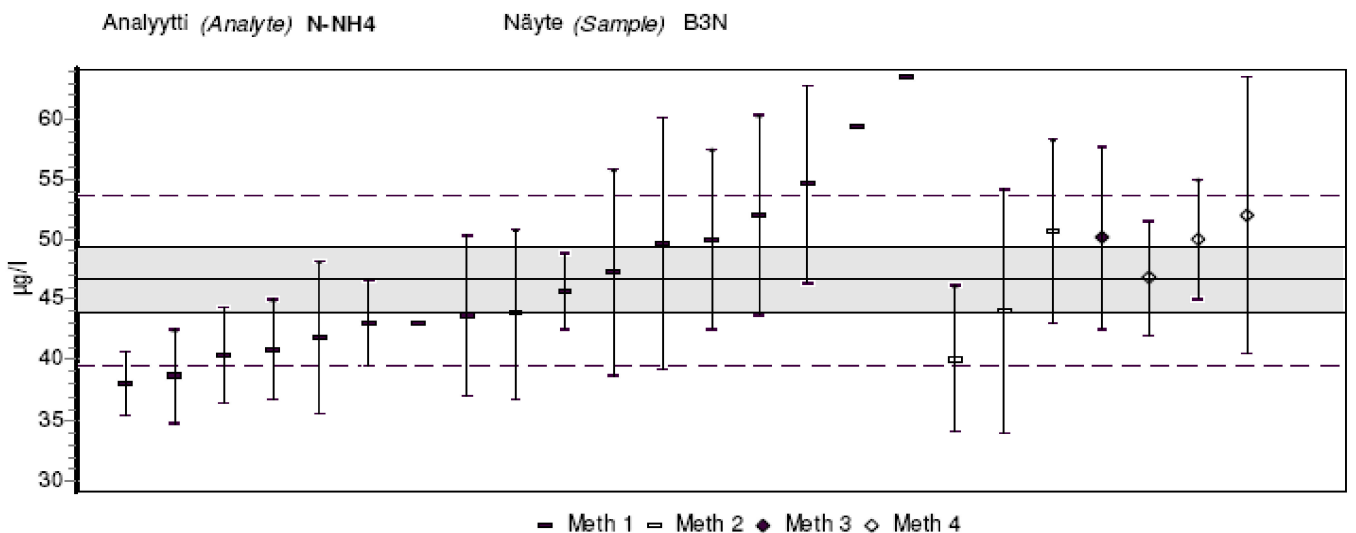
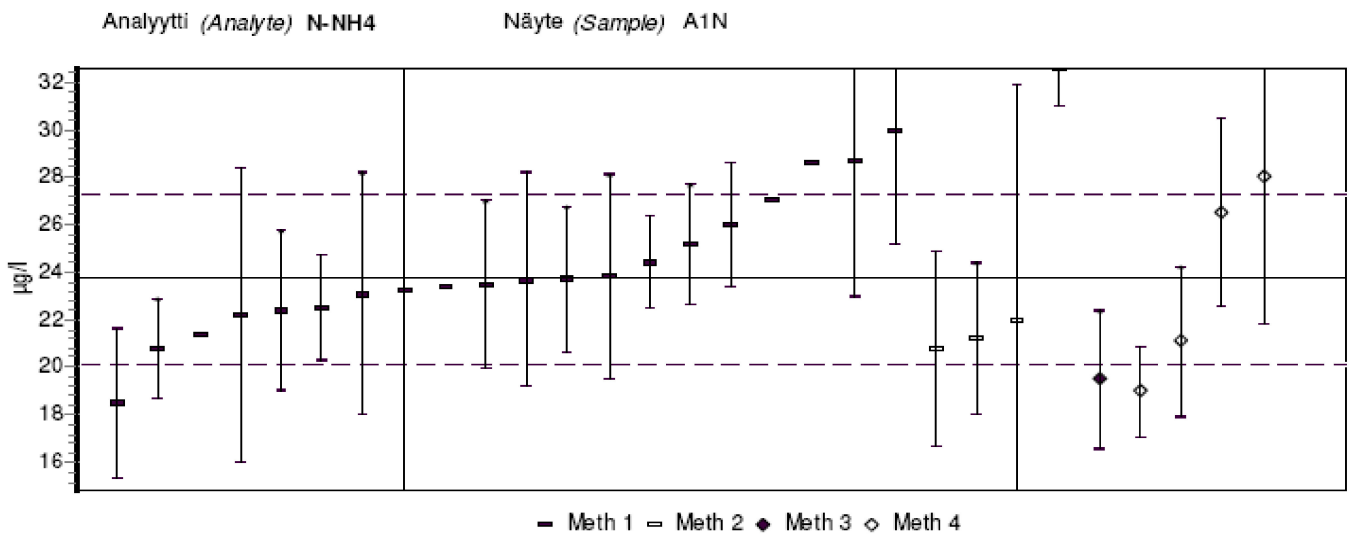
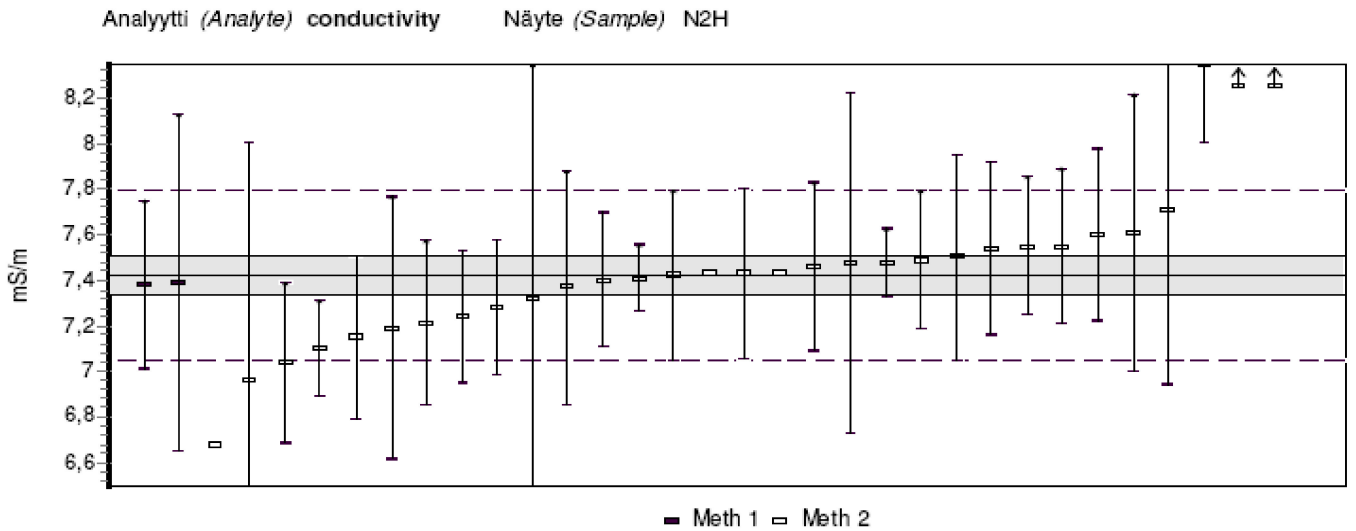
s: tulosaineiston keskihajonta

n: tilastollisessa tarkastelussa mukana olevien tulosten lukumäärä

LIITE 6.3 ANALYYSIMENETELMIEN MUKAAN RYHMITELLYT TULOKSET

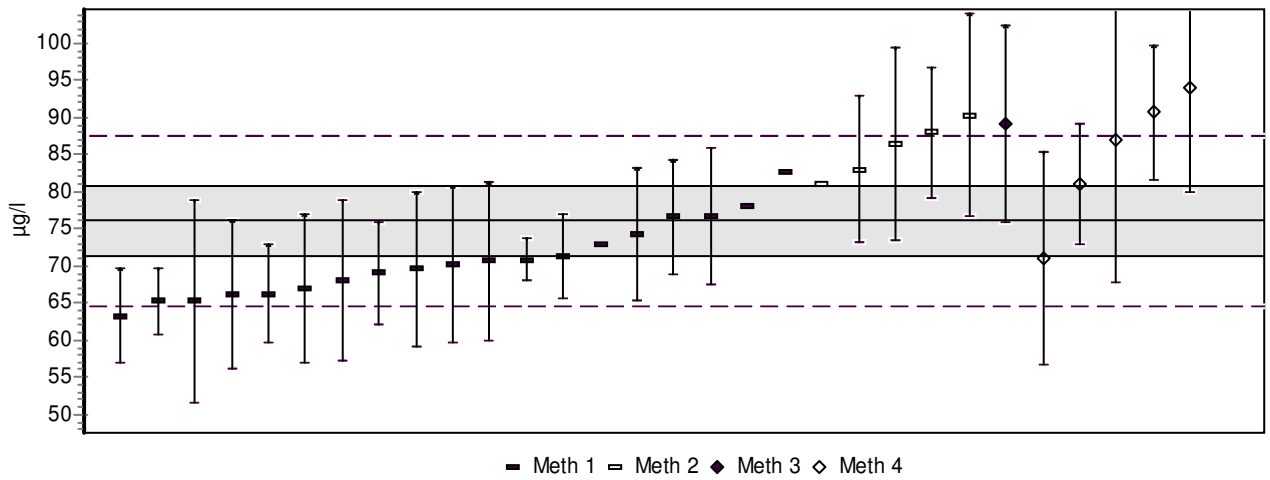
Appendix 6.3 Results grouped according to the analytical methods

Menetelmien koodit on selitetty liitteessä 6.1.



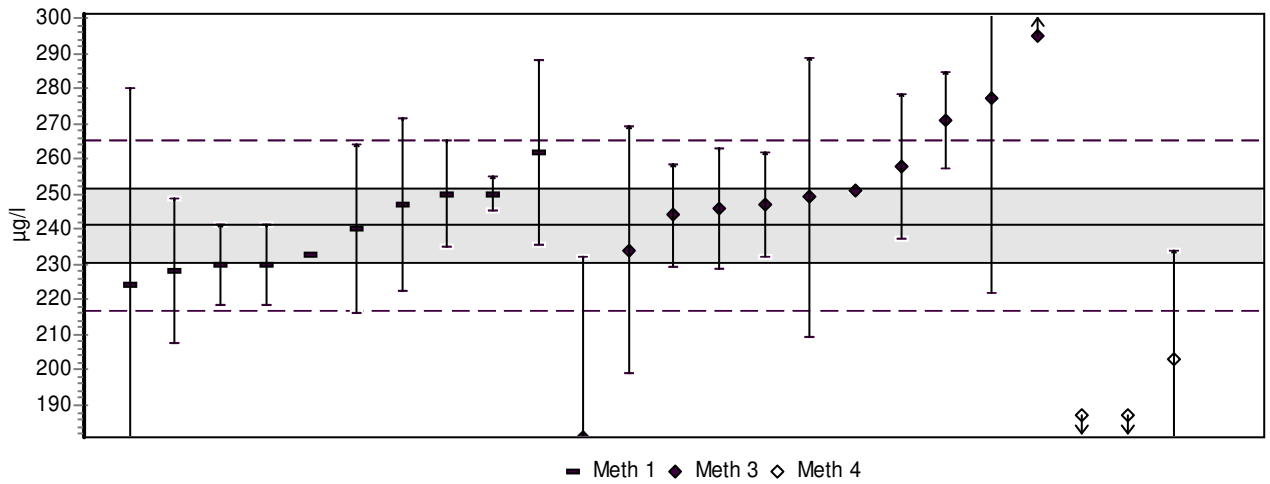
Analytytti (Analyte) **N-NH4**

Näyte (Sample) N2N



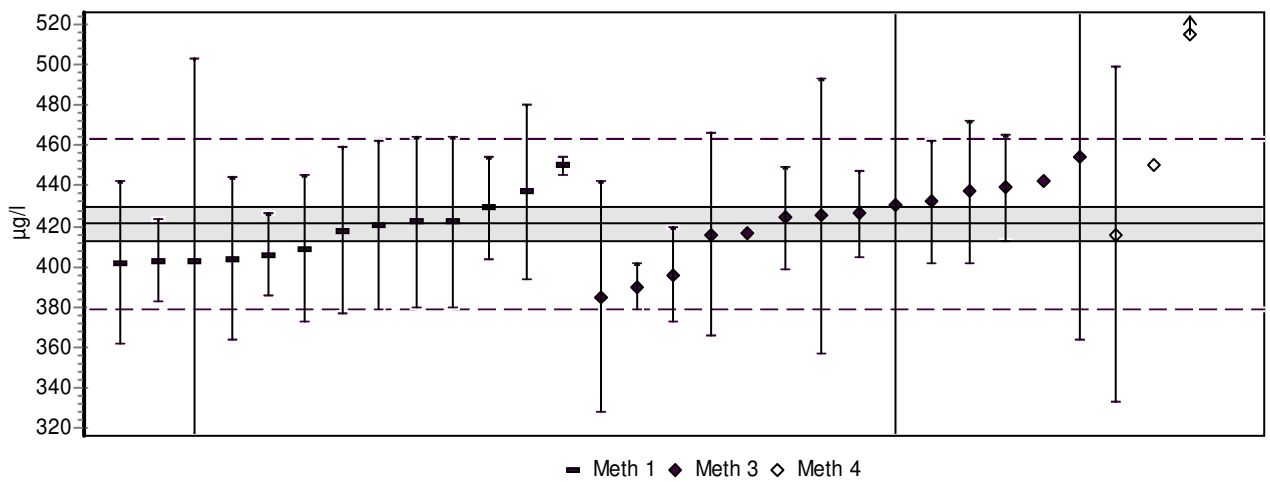
Analytytti (Analyte) **N-NO2+NO3**

Näyte (Sample) B3N

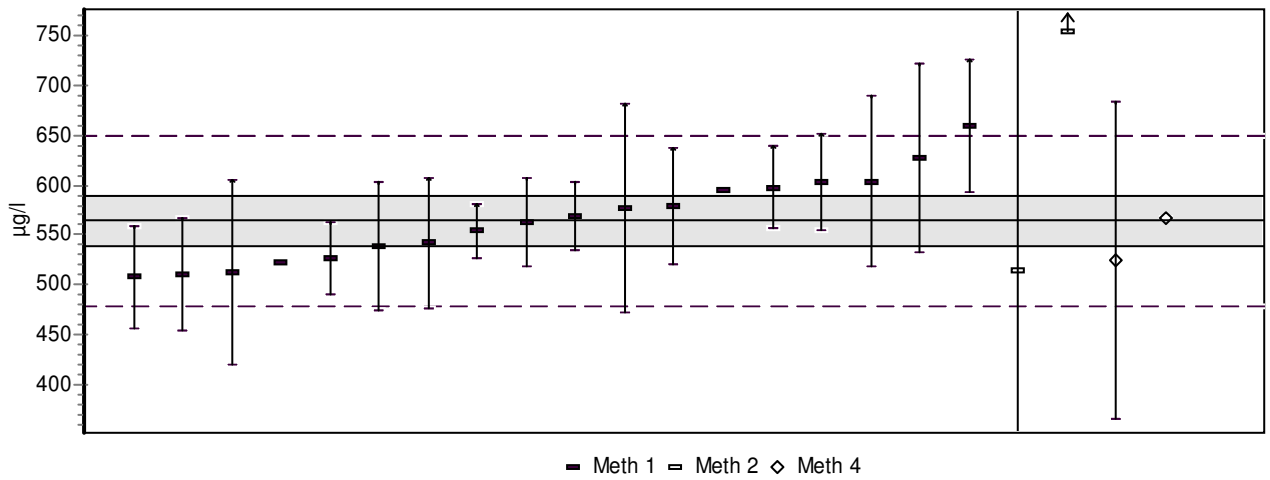


Analytytti (Analyte) **N-NO2+NO3**

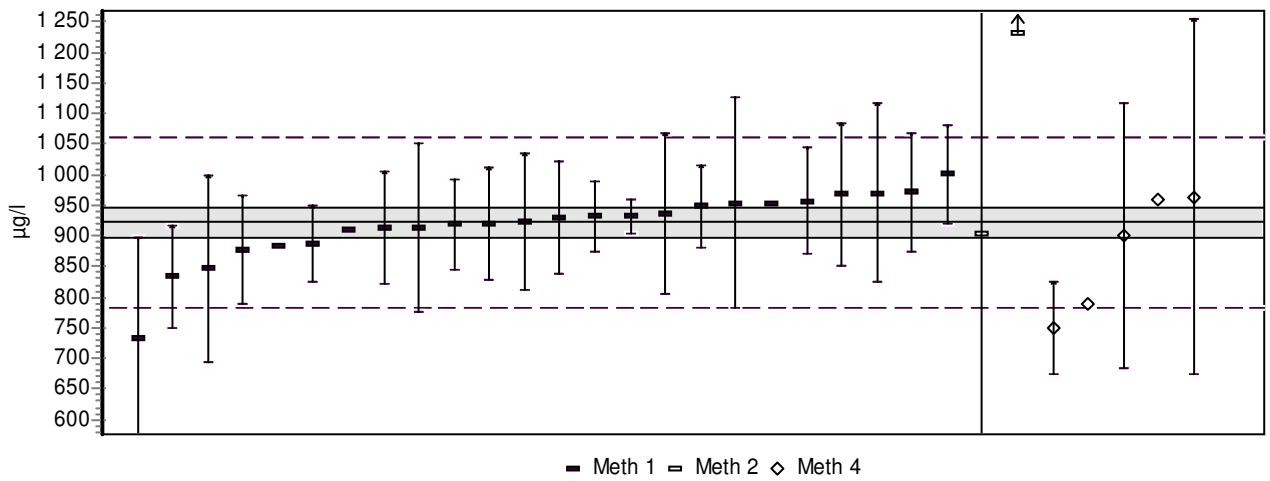
Näyte (Sample) N2N



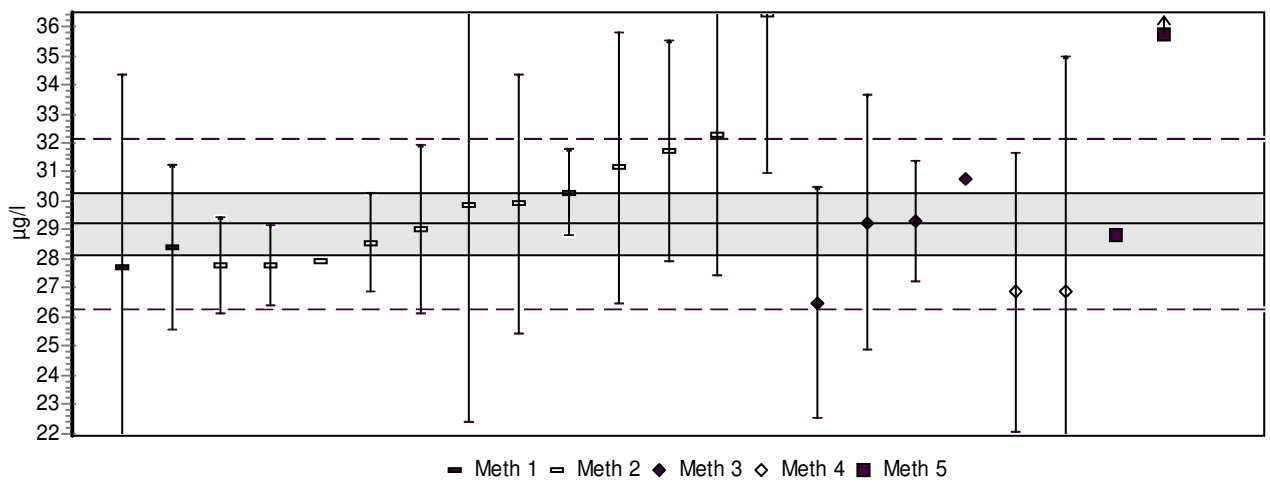
Analytytti (Analyte) **Ntot** Näyte (Sample) B3N

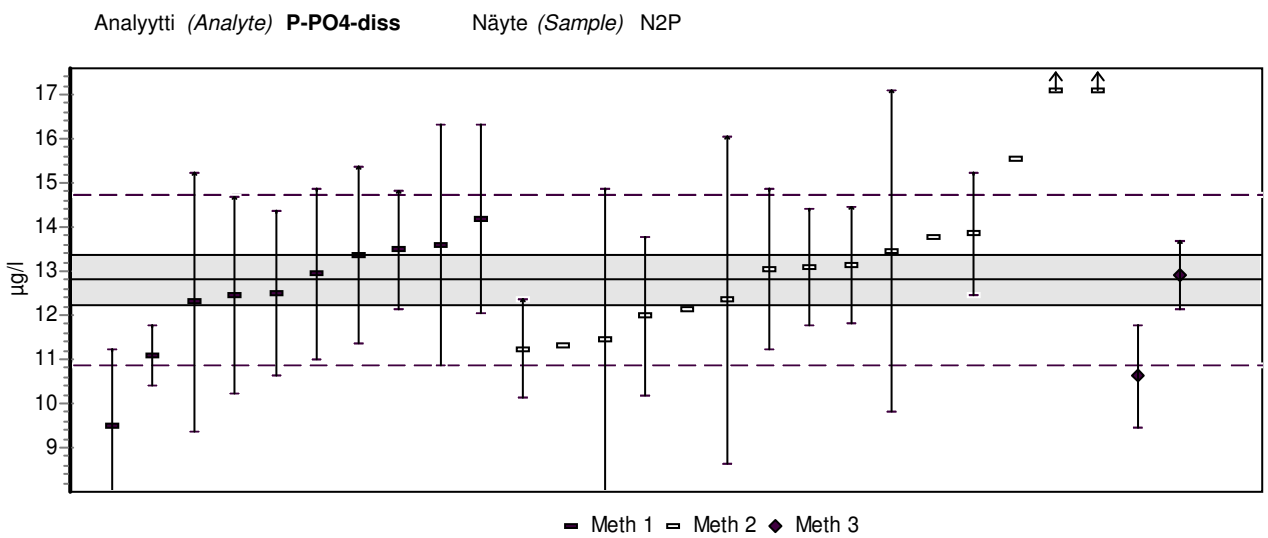
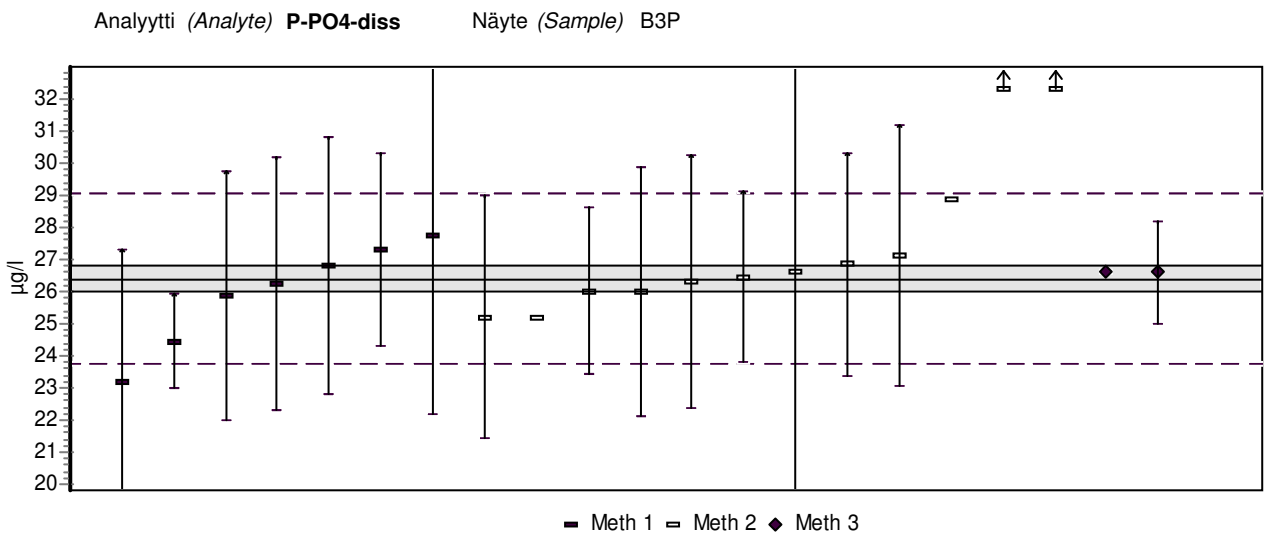
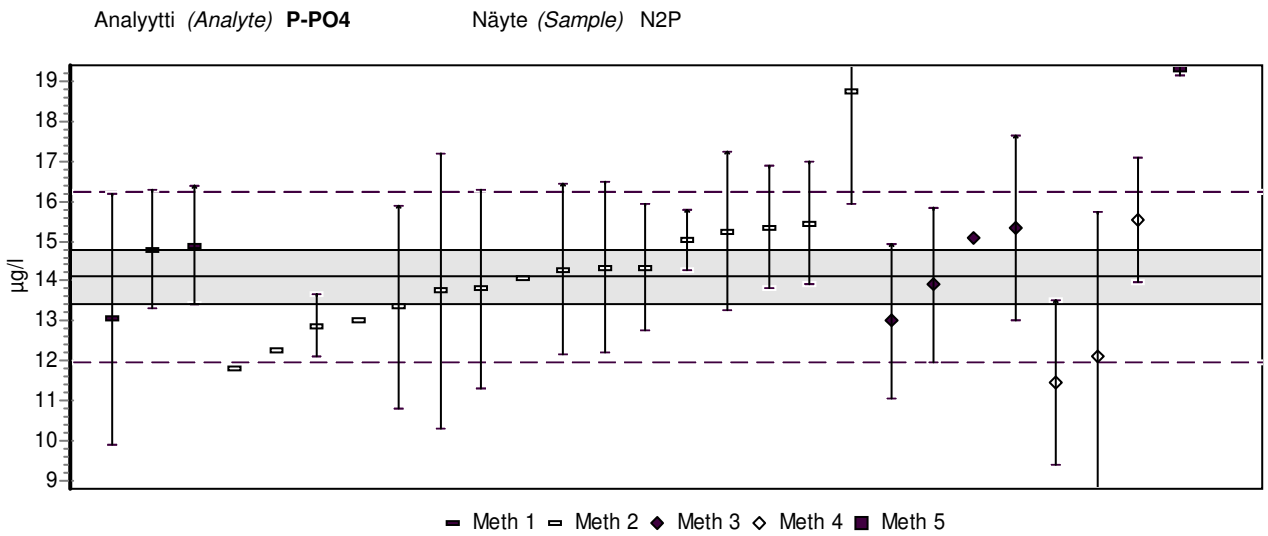


Analytytti (Analyte) **Ntot** Näyte (Sample) N2N

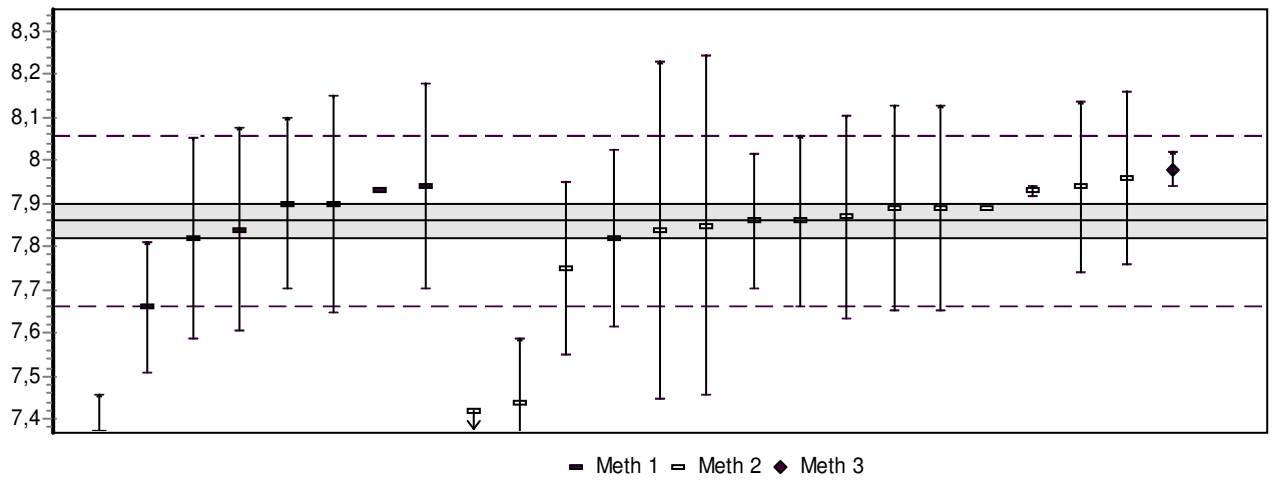


Analytytti (Analyte) **P-PO4** Näyte (Sample) B3P

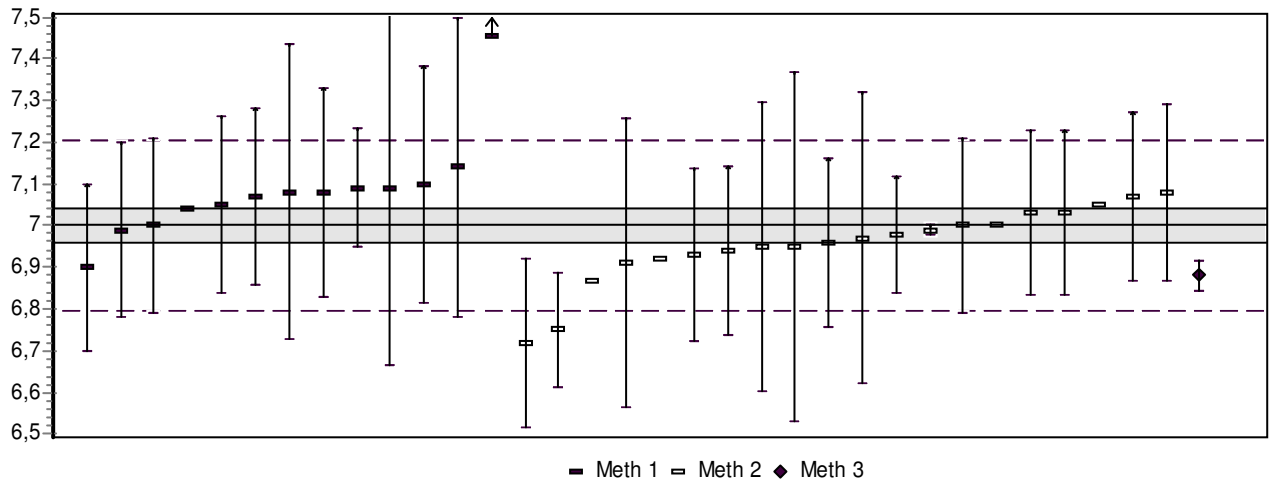




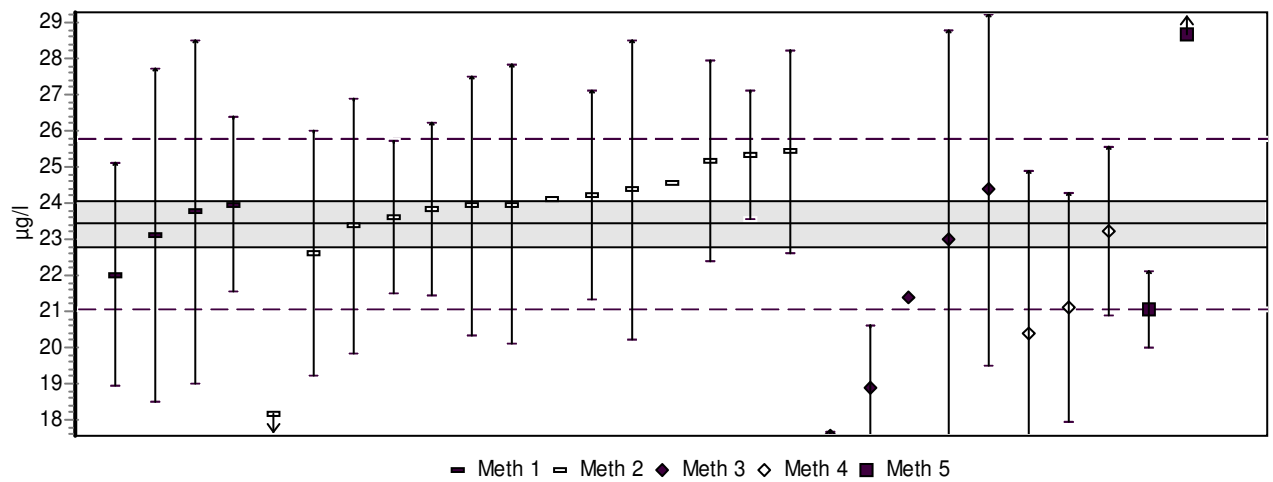
Analytytti (Analyte) pH Näyte (Sample) B3H

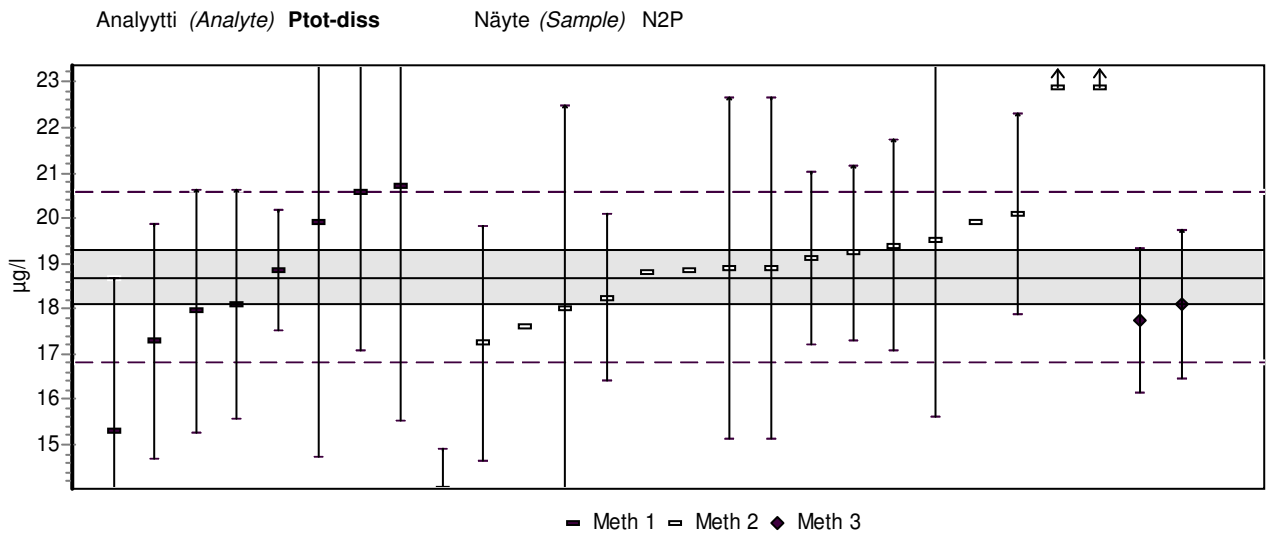


Analytytti (Analyte) pH Näyte (Sample) N2H



Analytytti (Analyte) Ptot Näyte (Sample) N2P





LIITE 7 VERTAILUARVOT JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUUKSET

Appendix 7 The assigned values and their uncertainties

Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Vertailuarvo <i>Assigned value</i>	Vertailuarvon määrittäminen <i>Evaluation of the assigned values</i>	U %
N_{NH_4} ($\mu\text{g/l}$)	A1N	23,7	Robusti keskiarvo	7,1
	N2N	76,0	Robusti keskiarvo	6,0
	B3N	46,6	Robusti keskiarvo	5,9
$N_{NO_2+NO_3}$ ($\mu\text{g/l}$)	A1N	115,5	Laskennallinen pitoisuus	0,6
	N2N	421	Robusti keskiarvo	2,1
	B3N	241	Robusti keskiarvo	4,4
N_{tot} ($\mu\text{g/l}$)	A1N	240	Robusti keskiarvo	3,3
	N2N	922	Robusti keskiarvo	2,4
	B3N	564	Robusti keskiarvo	4,5
P_{PO_4} ($\mu\text{g/l}$)	A1P	18,0	Robusti keskiarvo	2,6
	N2P	14,1	Robusti keskiarvo	4,9
	B3P	29,2	Robusti keskiarvo	3,9
P_{PO_4} -liukoinen ($\mu\text{g/l}$)	N2P	12,8	Robusti keskiarvo	4,4
	B3P	26,4	Robusti keskiarvo	1,6
P_{tot} ($\mu\text{g/l}$)	A1P	20,3	Laskennallinen pitoisuus	0,7
	N2P	23,4	Robusti keskiarvo	2,7
	B3P	39,8	Robusti keskiarvo	3,2
P_{tot} -liukoinen ($\mu\text{g/l}$)	N2P	18,7	Robusti keskiarvo	3,1
	B3P	32,6	Robusti keskiarvo	3,3
pH	A1H	7,25	Robusti keskiarvo	0,3
	N2H	7,00	Robusti keskiarvo	0,6
	B3H	7,86	Robusti keskiarvo	0,5
γ_{25} (mS/m)	A1J	13,3	Robusti keskiarvo	0,8
	N2H	7,42	Robusti keskiarvo	1,1

U % = vertailuarvon mittausepävarmuus ($U \% = \text{Uncertainty of the assigned value}$)

$$U \% = 100 \cdot (2 \cdot 1,23 \cdot SD_{\text{rob}} / \sqrt{n}) / VA$$

VA = vertailuarvo ($VA = \text{Assigned value}$)

n = tulosten lukumäärä ($n = \text{number of results}$)

Synteettisten näytteiden laskennallisesti määritetyn vertailuarvon mittausepävarmuudet on arvioitu näytteen valmistuksen eri vaiheiden epävarmuuksista.

LIITE 8 TULOKSISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ*Appendix 8 Terms in the result tables***Laboratoriokohtaiset tulokset ja yhteenveto**

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

Yhteenveto z-arvoista

A - hyväksytty ($-2 \leq z \leq 2$)

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

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

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

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

Robusti-statistiikka vertailuarvon laskemiseksi

Robusti-keskiarvon laskeminen ja keskihajonnan laskeminen:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1											
Laboratory 15																		
conductivity	mS/m	A1J						0,000	yes	13,3	5	13,3	13,3	13,29	13,272	2	1,80	33
	mS/m	N2H						0,054	yes	7,42	5	7,43	7,43	7,383	7,417	2,4	2,61	33
N-NH4	µg/l	A1N						-0,840	yes	23,7	15	22,2	23,4	23,58	23,664	12,7	13,9	32
	µg/l	B3N						-2,400	yes	46,6	15	38,1	46,25	47,05	46,556	13,5	13,0	24
	µg/l	N2N						-1,900	yes	76	15	65,2	73,65	76,16	76	11,9	13,1	30
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-1,100	yes	115,5	10	109	115	113,9	113,758	5,6	5,43	31
	µg/l	B3N						-1,100	yes	241	10	228	245	243,7	241,461	6,9	8,67	24
	µg/l	N2N						-0,570	yes	421	10	409	422	420,9	422,15	4,3	4,82	30
Ntot	µg/l	A1N						-0,390	yes	240	15	233	239	238,9	240,244	6,6	7,29	31
	µg/l	B3N						-1,200	yes	564	15	513	564,5	561,9	564,081	7,5	8,41	22
	µg/l	N2N						-1,100	yes	922	15	847	924	909,7	921,549	7	5,45	31
pH		A1H						-0,099	yes	7,25	2,8	7,24	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		B3H						-2,000	yes	7,86	2,5	7,66	7,865	7,872	7,863	0,9	0,94	24
		N2H						0,890	yes	7	2,9	7,09	7	6,988	7	1,4	1,29	34
P-PO4	µg/l	A1P						-1,100	yes	18	10	17	18,1	18,04	17,966	5,9	5,96	31
	µg/l	B3P						-0,960	yes	29,2	10	27,8	29	28,86	29,218	5,2	6,26	22
	µg/l	N2P						-0,710	yes	14,1	15	13,35	14,3	14,11	14,142	10,8	10,2	28
P-PO4-diss	µg/l	B3P						-0,910	yes	26,4	10	25,2	26,5	26,28	26,514	4,7	3,77	21
	µg/l	N2P						-0,680	yes	12,8	15	12,15	12,8	12,62	12,757	10,4	9,82	27
Ptot	µg/l	A1P						0,940	yes	20,3	10	21,25	20,5	20,26	20,421	6,4	6,33	30
	µg/l	B3P						1,100	yes	39,8	10	42	39,6	39,81	39,77	6,5	6,52	22
	µg/l	N2P						0,470	yes	23,4	10	23,95	23,6	23,4	23,389	5,9	6,13	28
Ptot-diss	µg/l	B3P						-0,580	yes	32,6	10	31,65	32,9	32,83	32,749	6,3	6,47	20
	µg/l	N2P						1,300	yes	18,7	10	19,9	18,85	18,68	18,856	6,8	7,01	27
Laboratory 16																		
conductivity	mS/m	A1J						0,900	yes	13,3	5	13,6	13,3	13,29	13,272	2	1,80	33
	mS/m	N2H						0,320	yes	7,42	5	7,48	7,43	7,383	7,417	2,4	2,61	33
N-NH4	µg/l	A1N						-0,730	yes	23,7	15	22,4	23,4	23,58	23,664	12,7	13,9	32
	µg/l	B3N						-1,300	yes	46,6	15	41,9	46,25	47,05	46,556	13,5	13,0	24
	µg/l	N2N						-1,600	yes	76	15	67,0	73,65	76,16	76	11,9	13,1	30
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						1,100	yes	115,5	10	122	115	113,9	113,758	5,6	5,43	31
	µg/l	B3N						0,660	yes	241	10	249	245	243,7	241,461	6,9	8,67	24
	µg/l	N2N						0,190	yes	421	10	425	422	420,9	422,15	4,3	4,82	30
Ntot	µg/l	A1N						0,670	yes	240	15	252	239	238,9	240,244	6,6	7,29	31
	µg/l	B3N						0,310	yes	564	15	577	564,5	561,9	564,081	7,5	8,41	22
	µg/l	N2N						0,460	yes	922	15	954	924	909,7	921,549	7	5,45	31
pH		A1H						0,490	yes	7,25	2,8	7,30	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		B3H						-0,200	yes	7,86	2,5	7,84	7,865	7,872	7,863	0,9	0,94	24
		N2H						-0,300	yes	7	2,9	6,97	7	6,988	7	1,4	1,29	34
P-PO4	µg/l	A1P						1,000	yes	18	10	18,9	18,1	18,04	17,966	5,9	5,96	31
	µg/l	B3P						2,100	C	29,2	10	32,3	29	28,86	29,218	5,2	6,26	22
	µg/l	N2P						0,240	yes	14,1	15	14,35	14,3	14,11	14,142	10,8	10,2	28
P-PO4-diss	µg/l	B3P						0,530	yes	26,4	10	27,1	26,5	26,28	26,514	4,7	3,77	21
	µg/l	N2P						1,500	yes	12,8	15	14,2	12,8	12,62	12,757	10,4	9,82	27
Ptot	µg/l	A1P						0,099	yes	20,3	10	20,4	20,5	20,26	20,421	6,4	6,33	30
	µg/l	B3P						0,800	yes	39,8	10	41,4	39,6	39,81	39,77	6,5	6,52	22
	µg/l	N2P						-1,200	yes	23,4	10	22	23,6	23,4	23,389	5,9	6,13	28
Ptot-diss	µg/l	B3P						0,520	yes	32,6	10	33,45	32,9	32,83	32,749	6,3	6,47	20
	µg/l	N2P						-0,640	yes	18,7	10	18,1	18,85	18,68	18,856	6,8	7,01	27

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	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1											
Laboratory 17																		
conductivity	mS/m	A1J						1,800	yes	13,3	5	13,9	13,3	13,29	13,272	2	1,80	33
	mS/m	N2H						1,000	yes	7,42	5	7,61	7,43	7,383	7,417	2,4	2,61	33
N-NH4	µg/l	A1N						-2,400	yes	23,7	15	19,5	23,4	23,58	23,664	12,7	13,9	32
	µg/l	B3N						1,000	yes	46,6	15	50,1	46,25	47,05	46,556	13,5	13,0	24
	µg/l	N2N						2,300	yes	76	15	89,1	73,65	76,16	76	11,9	13,1	30
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,087	yes	115,5	10	115	115	113,9	113,758	5,6	5,43	31
	µg/l	B3N						0,500	yes	241	10	247	245	243,7	241,461	6,9	8,67	24
	µg/l	N2N						0,140	yes	421	10	424	422	420,9	422,15	4,3	4,82	30
Ntot	µg/l	A1N						-0,670	yes	240	15	228	239	238,9	240,244	6,6	7,29	31
	µg/l	B3N						0,120	yes	564	15	569	564,5	561,9	564,081	7,5	8,41	22
	µg/l	N2N						0,140	yes	922	15	932	924	909,7	921,549	7	5,45	31
pH		A1H						-1,700	yes	7,25	2,8	7,08	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		B3H						0,310	yes	7,86	2,5	7,89	7,865	7,872	7,863	0,9	0,94	24
		N2H						-0,690	yes	7	2,9	6,93	7	6,988	7	1,4	1,29	34
P-PO4	µg/l	A1P						0,670	C	18	10	18,6	18,1	18,04	17,966	5,9	5,96	31
	µg/l	B3P						-1,600	yes	29,2	10	26,9	29	28,86	29,218	5,2	6,26	22
	µg/l	N2P						-1,900	yes	14,1	15	12,1	14,3	14,11	14,142	10,8	10,2	28
P-PO4-diss	µg/l	B3P						-0,910	yes	26,4	10	25,2	26,5	26,28	26,514	4,7	3,77	21
	µg/l	N2P						-1,400	yes	12,8	15	11,45	12,8	12,62	12,757	10,4	9,82	27
Ptot	µg/l	A1P						-1,900	yes	20,3	10	18,35	20,5	20,26	20,421	6,4	6,33	30
	µg/l	B3P						-2,900	yes	39,8	10	33,95	39,6	39,81	39,77	6,5	6,52	22
	µg/l	N2P						-2,000	yes	23,4	10	21,1	23,6	23,4	23,389	5,9	6,13	28
Ptot-diss	µg/l	B3P						-2,000	yes	32,6	10	29,3	32,9	32,83	32,749	6,3	6,47	20
	µg/l	N2P						-1,600	yes	18,7	10	17,25	18,85	18,68	18,856	6,8	7,01	27
Laboratory 18																		
conductivity	mS/m	A1J						0,000	yes	13,3	5	13,3	13,3	13,29	13,272	2	1,80	33
	mS/m	N2H						0,220	yes	7,42	5	7,46	7,43	7,383	7,417	2,4	2,61	33
N-NH4	µg/l	A1N						-1,400	yes	23,7	15	21,2	23,4	23,58	23,664	12,7	13,9	32
	µg/l	B3N						1,200	yes	46,6	15	50,7	46,25	47,05	46,556	13,5	13,0	24
	µg/l	N2N						1,800	yes	76	15	86,3	73,65	76,16	76	11,9	13,1	30
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,610	yes	115,5	10	112	115	113,9	113,758	5,6	5,43	31
	µg/l	B3N						-0,580	yes	241	10	234	245	243,7	241,461	6,9	8,67	24
	µg/l	N2N						-1,700	yes	421	10	385	422	420,9	422,15	4,3	4,82	30
Ntot	µg/l	A1N						1,800	yes	240	15	272	239	238,9	240,244	6,6	7,29	31
	µg/l	B3N						1,500	yes	564	15	628	564,5	561,9	564,081	7,5	8,41	22
	µg/l	N2N						0,710	yes	922	15	971	924	909,7	921,549	7	5,45	31
pH		A1H						0,200	yes	7,25	2,8	7,27	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		B3H						0,310	yes	7,86	2,5	7,89	7,865	7,872	7,863	0,9	0,94	24
		N2H						0,790	yes	7	2,9	7,08	7	6,988	7	1,4	1,29	34
P-PO4	µg/l	A1P						0,110	yes	18	10	18,1	18,1	18,04	17,966	5,9	5,96	31
	µg/l	B3P						0,480	yes	29,2	10	29,9	29	28,86	29,218	5,2	6,26	22
	µg/l	N2P						0,190	yes	14,1	15	14,3	14,3	14,11	14,142	10,8	10,2	28
P-PO4-diss	µg/l	B3P						0,300	yes	26,4	10	26,8	26,5	26,28	26,514	4,7	3,77	21
	µg/l	N2P						-0,310	yes	12,8	15	12,5	12,8	12,62	12,757	10,4	9,82	27
Ptot	µg/l	A1P						0,000	yes	20,3	10	20,3	20,5	20,26	20,421	6,4	6,33	30
	µg/l	B3P						0,330	yes	39,8	10	40,45	39,6	39,81	39,77	6,5	6,52	22
	µg/l	N2P						-0,680	yes	23,4	10	22,6	23,6	23,4	23,389	5,9	6,13	28
Ptot-diss	µg/l	B3P						3,400	yes	32,6	10	38,15	32,9	32,83	32,749	6,3	6,47	20
	µg/l	N2P						-0,800	yes	18,7	10	17,95	18,85	18,68	18,856	6,8	7,01	27

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	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs	
			-3	-2	-1	0	+1												+2
Laboratory 19																			
conductivity	mS/m	A1J							-0,600	yes	13,3	5	13,10	13,3	13,29	13,272	2	1,80	33
	mS/m	N2H							-1,700	yes	7,42	5	7,10	7,43	7,383	7,417	2,4	2,61	33
N-NH4	µg/l	A1N							-0,960	yes	23,7	15	22	23,4	23,58	23,664	12,7	13,9	32
	µg/l	B3N							-0,740	yes	46,6	15	44	46,25	47,05	46,556	13,5	13,0	24
	µg/l	N2N							1,200	yes	76	15	83	73,65	76,16	76	11,9	13,1	30
N-NO2+NO3	µg/l	A1N							-1,800	yes	115,5	10	105	115	113,9	113,758	5,6	5,43	31
	µg/l	B3N							-0,083	yes	241	10	240	245	243,7	241,461	6,9	8,67	24
	µg/l	N2N							-0,810	yes	421	10	404	422	420,9	422,15	4,3	4,82	30
Ntot	µg/l	A1N							-0,780	yes	240	15	226	239	238,9	240,244	6,6	7,29	31
	µg/l	B3N							-0,590	yes	564	15	539	564,5	561,9	564,081	7,5	8,41	22
	µg/l	N2N							0,670	yes	922	15	968	924	909,7	921,549	7	5,45	31
pH		A1H							-0,590	yes	7,25	2,8	7,19	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		B3H							1,000	yes	7,86	2,5	7,96	7,865	7,872	7,863	0,9	0,94	24
		N2H							0,690	yes	7	2,9	7,07	7	6,988	7	1,4	1,29	34
P-PO4	µg/l	A1P							0,000	yes	18	10	18	18,1	18,04	17,966	5,9	5,96	31
	µg/l	B3P							-1,800	yes	29,2	10	26,5	29	28,86	29,218	5,2	6,26	22
	µg/l	N2P							-1,000	yes	14,1	15	13	14,3	14,11	14,142	10,8	10,2	28
P-PO4-diss	µg/l	B3P							-0,300	yes	26,4	10	26	26,5	26,28	26,514	4,7	3,77	21
	µg/l	N2P							-0,830	yes	12,8	15	12	12,8	12,62	12,757	10,4	9,82	27
Ptot	µg/l	A1P							-0,300	yes	20,3	10	20	20,5	20,26	20,421	6,4	6,33	30
	µg/l	B3P							0,100	yes	39,8	10	40	39,6	39,81	39,77	6,5	6,52	22
	µg/l	N2P							-0,340	yes	23,4	10	23	23,6	23,4	23,389	5,9	6,13	28
Ptot-diss	µg/l	B3P							0,250	yes	32,6	10	33	32,9	32,83	32,749	6,3	6,47	20
	µg/l	N2P							-0,750	yes	18,7	10	18	18,85	18,68	18,856	6,8	7,01	27
Laboratory 20																			
conductivity	mS/m	A1J							0,600	yes	13,3	5	13,5	13,3	13,29	13,272	2	1,80	33
	mS/m	N2H							-0,110	yes	7,42	5	7,40	7,43	7,383	7,417	2,4	2,61	33
N-NH4	µg/l	A1N							-2,900	yes	23,7	15	18,5	23,4	23,58	23,664	12,7	13,9	32
	µg/l	B3N							-0,800	yes	46,6	15	43,8	46,25	47,05	46,556	13,5	13,0	24
	µg/l	N2N							-1,000	yes	76	15	70,1	73,65	76,16	76	11,9	13,1	30
N-NO2+NO3	µg/l	A1N							0,260	yes	115,5	10	117	115	113,9	113,758	5,6	5,43	31
	µg/l	B3N							0,410	yes	241	10	246	245	243,7	241,461	6,9	8,67	24
	µg/l	N2N							0,520	yes	421	10	432	422	420,9	422,15	4,3	4,82	30
Ntot	µg/l	A1N							0,330	yes	240	15	246	239	238,9	240,244	6,6	7,29	31
	µg/l	B3N							-1,300	yes	564	15	510	564,5	561,9	564,081	7,5	8,41	22
	µg/l	N2N							0,520	yes	922	15	958	924	909,7	921,549	7	5,45	31
pH		A1H							0,000	yes	7,25	2,8	7,25	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		B3H							-13,000	H	7,86	2,5	6,55	7,865	7,872	7,863	0,9	0,94	24
		N2H							-0,490	yes	7	2,9	6,95	7	6,988	7	1,4	1,29	34
P-PO4	µg/l	A1P							0,220	yes	18	10	18,2	18,1	18,04	17,966	5,9	5,96	31
	µg/l	B3P							1,700	yes	29,2	10	31,7	29	28,86	29,218	5,2	6,26	22
	µg/l	N2P							1,100	yes	14,1	15	15,25	14,3	14,11	14,142	10,8	10,2	28
P-PO4-diss	µg/l	B3P							0,340	yes	26,4	10	26,85	26,5	26,28	26,514	4,7	3,77	21
	µg/l	N2P							0,260	yes	12,8	15	13,05	12,8	12,62	12,757	10,4	9,82	27
Ptot	µg/l	A1P							1,200	yes	20,3	10	21,5	20,5	20,26	20,421	6,4	6,33	30
	µg/l	B3P							2,000	yes	39,8	10	43,75	39,6	39,81	39,77	6,5	6,52	22
	µg/l	N2P							1,500	yes	23,4	10	25,15	23,6	23,4	23,389	5,9	6,13	28
Ptot-diss	µg/l	B3P							4,200	H	32,6	10	39,4	32,9	32,83	32,749	6,3	6,47	20
	µg/l	N2P							1,500	yes	18,7	10	20,1	18,85	18,68	18,856	6,8	7,01	27

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	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs	
			-3	-2	-1	0	+1												+2
Laboratory 21																			
conductivity	mS/m	A1J							-1,500	yes	13,3	5	12,8	13,3	13,29	13,272	2	1,80	33
	mS/m	N2H							-2,000	yes	7,42	5	7,04	7,43	7,383	7,417	2,4	2,61	33
N-NH4	µg/l	A1N							0,390	yes	23,7	15	24,4	23,4	23,58	23,664	12,7	13,9	32
	µg/l	B3N							-1,000	yes	46,6	15	43,0	46,25	47,05	46,556	13,5	13,0	24
	µg/l	N2N							-0,840	yes	76	15	71,2	73,65	76,16	76	11,9	13,1	30
N-NO2+NO3	µg/l	A1N							0,260	yes	115,5	10	117	115	113,9	113,758	5,6	5,43	31
	µg/l	B3N							0,750	yes	241	10	250	245	243,7	241,461	6,9	8,67	24
	µg/l	N2N							0,380	yes	421	10	429	422	420,9	422,15	4,3	4,82	30
Ntot	µg/l	A1N							0,280	yes	240	15	245	239	238,9	240,244	6,6	7,29	31
	µg/l	B3N							2,300	yes	564	15	660	564,5	561,9	564,081	7,5	8,41	22
	µg/l	N2N							-0,043	yes	922	15	919	924	909,7	921,549	7	5,45	31
pH		A1H							0,200	yes	7,25	2,8	7,27	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		B3H							0,000	yes	7,86	2,5	7,86	7,865	7,872	7,863	0,9	0,94	24
		N2H							-0,200	yes	7	2,9	6,98	7	6,988	7	1,4	1,29	34
P-PO4	µg/l	A1P							0,890	yes	18	10	18,8	18,1	18,04	17,966	5,9	5,96	31
	µg/l	B3P							0,750	yes	29,2	10	30,3	29	28,86	29,218	5,2	6,26	22
	µg/l	N2P							0,900	yes	14,1	15	15,05	14,3	14,11	14,142	10,8	10,2	28
P-PO4-diss	µg/l	B3P							1,000	yes	26,4	10	27,75	26,5	26,28	26,514	4,7	3,77	21
	µg/l	N2P							0,830	yes	12,8	15	13,6	12,8	12,62	12,757	10,4	9,82	27
Ptot	µg/l	A1P							2,200	yes	20,3	10	22,5	20,5	20,26	20,421	6,4	6,33	30
	µg/l	B3P							0,500	yes	39,8	10	40,8	39,6	39,81	39,77	6,5	6,52	22
	µg/l	N2P							1,700	yes	23,4	10	25,4	23,6	23,4	23,389	5,9	6,13	28
Ptot-diss	µg/l	B3P							0,740	yes	32,6	10	33,8	32,9	32,83	32,749	6,3	6,47	20
	µg/l	N2P							2,100	yes	18,7	10	20,7	18,85	18,68	18,856	6,8	7,01	27
Laboratory 22																			
conductivity	mS/m	A1J							-0,300	yes	13,3	5	13,20	13,3	13,29	13,272	2	1,80	33
	mS/m	N2H							-1,100	yes	7,42	5	7,21	7,43	7,383	7,417	2,4	2,61	33
N-NH4	µg/l	A1N							-0,110	yes	23,7	15	23,5	23,4	23,58	23,664	12,7	13,9	32
	µg/l	N2N							-1,100	yes	76	15	69,6	73,65	76,16	76	11,9	13,1	30
N-NO2+NO3	µg/l	A1N							-1,500	yes	115,5	10	107	115	113,9	113,758	5,6	5,43	31
	µg/l	N2N							-0,900	yes	421	10	402	422	420,9	422,15	4,3	4,82	30
Ntot	µg/l	A1N							-0,670	yes	240	15	228	239	238,9	240,244	6,6	7,29	31
	µg/l	N2N							-0,650	yes	922	15	877	924	909,7	921,549	7	5,45	31
pH		A1H							0,099	yes	7,25	2,8	7,26	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		N2H							0,790	yes	7	2,9	7,08	7	6,988	7	1,4	1,29	34
P-PO4	µg/l	A1P							0,560	yes	18	10	18,5	18,1	18,04	17,966	5,9	5,96	31
	µg/l	N2P							0,760	yes	14,1	15	14,9	14,3	14,11	14,142	10,8	10,2	28
P-PO4-diss	µg/l	N2P							1,100	yes	12,8	15	13,85	12,8	12,62	12,757	10,4	9,82	27
Ptot	µg/l	A1P							0,250	yes	20,3	10	20,55	20,5	20,26	20,421	6,4	6,33	30
	µg/l	N2P							0,470	yes	23,4	10	23,95	23,6	23,4	23,389	5,9	6,13	28
Ptot-diss	µg/l	N2P							-0,480	yes	18,7	10	18,25	18,85	18,68	18,856	6,8	7,01	27

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	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1											
Laboratory 23																		
conductivity	mS/m	A1J	[Bar chart]					-17,000	H	13,3	5	7,6	13,3	13,29	13,272	2	1,80	33
	mS/m	N2H	[Bar chart]					31,000	H	7,42	5	13,2	7,43	7,383	7,417	2,4	2,61	33
N-NH4	µg/l	A1N	[Bar chart]					-1,600	yes	23,7	15	20,8	23,4	23,58	23,664	12,7	13,9	32
	µg/l	B3N	[Bar chart]					-1,800	yes	46,6	15	40,4	46,25	47,05	46,556	13,5	13,0	24
	µg/l	N2N	[Bar chart]					-1,700	yes	76	15	66,2	73,65	76,16	76	11,9	13,1	30
N-NO2+NO3	µg/l	A1N	[Bar chart]					-0,950	yes	115,5	10	110	115	113,9	113,758	5,6	5,43	31
	µg/l	B3N	[Bar chart]					-0,910	yes	241	10	230	245	243,7	241,461	6,9	8,67	24
	µg/l	N2N	[Bar chart]					-0,710	yes	421	10	406	422	420,9	422,15	4,3	4,82	30
Ntot	µg/l	A1N	[Bar chart]					-1,200	yes	240	15	219	239	238,9	240,244	6,6	7,29	31
	µg/l	B3N	[Bar chart]					-0,870	yes	564	15	527	564,5	561,9	564,081	7,5	8,41	22
	µg/l	N2N	[Bar chart]					-0,510	yes	922	15	887	924	909,7	921,549	7	5,45	31
pH		A1H	[Bar chart]					0,200	yes	7,25	2,8	7,27	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		B3H	[Bar chart]					0,100	yes	7,86	2,5	7,87	7,865	7,872	7,863	0,9	0,94	24
		N2H	[Bar chart]					0,000	yes	7	2,9	7,00	7	6,988	7	1,4	1,29	34
P-PO4	µg/l	A1P	[Bar chart]					-0,560	yes	18	10	17,5	18,1	18,04	17,966	5,9	5,96	31
	µg/l	B3P	[Bar chart]					0,034	yes	29,2	10	29,25	29	28,86	29,218	5,2	6,26	22
	µg/l	N2P	[Bar chart]					1,200	yes	14,1	15	15,35	14,3	14,11	14,142	10,8	10,2	28
P-PO4-diss	µg/l	B3P	[Bar chart]					-0,420	yes	26,4	10	25,85	26,5	26,28	26,514	4,7	3,77	21
	µg/l	N2P	[Bar chart]					0,160	yes	12,8	15	12,95	12,8	12,62	12,757	10,4	9,82	27
Ptot	µg/l	A1P	[Bar chart]					-2,800	yes	20,3	10	17,5	20,5	20,26	20,421	6,4	6,33	30
	µg/l	B3P	[Bar chart]					-5,300	H	39,8	10	29,25	39,6	39,81	39,77	6,5	6,52	22
	µg/l	N2P	[Bar chart]					-6,900	H	23,4	10	15,35	23,6	23,4	23,389	5,9	6,13	28
Ptot-diss	µg/l	B3P	[Bar chart]					-4,100	H	32,6	10	25,85	32,9	32,83	32,749	6,3	6,47	20
	µg/l	N2P	[Bar chart]					-6,100	H	18,7	10	12,95	18,85	18,68	18,856	6,8	7,01	27
Laboratory 24																		
conductivity	mS/m	A1J	[Bar chart]					0,360	yes	13,3	5	13,42	13,3	13,29	13,272	2	1,80	33
	mS/m	N2H	[Bar chart]					0,700	yes	7,42	5	7,55	7,43	7,383	7,417	2,4	2,61	33
N-NH4	µg/l	A1N	[Bar chart]					0,056	yes	23,7	15	23,8	23,4	23,58	23,664	12,7	13,9	32
	µg/l	B3N	[Bar chart]					0,200	yes	46,6	15	47,3	46,25	47,05	46,556	13,5	13,0	24
	µg/l	N2N	[Bar chart]					-0,300	yes	76	15	74,3	73,65	76,16	76	11,9	13,1	30
N-NO2+NO3	µg/l	A1N	[Bar chart]					0,087	yes	115,5	10	116	115	113,9	113,758	5,6	5,43	31
	µg/l	B3N	[Bar chart]					2,500	yes	241	10	271	245	243,7	241,461	6,9	8,67	24
	µg/l	N2N	[Bar chart]					0,240	yes	421	10	426	422	420,9	422,15	4,3	4,82	30
Ntot	µg/l	A1N	[Bar chart]					0,000	yes	240	15	240	239	238,9	240,244	6,6	7,29	31
	µg/l	B3N	[Bar chart]					0,800	yes	564	15	598	564,5	561,9	564,081	7,5	8,41	22
	µg/l	N2N	[Bar chart]					0,390	yes	922	15	949	924	909,7	921,549	7	5,45	31
pH		A1H	[Bar chart]					0,099	yes	7,25	2,8	7,26	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		B3H	[Bar chart]					0,000	yes	7,86	2,5	7,86	7,865	7,872	7,863	0,9	0,94	24
		N2H	[Bar chart]					0,300	yes	7	2,9	7,03	7	6,988	7	1,4	1,29	34
P-PO4	µg/l	A1P	[Bar chart]					-0,610	yes	18	10	17,45	18,1	18,04	17,966	5,9	5,96	31
	µg/l	B3P	[Bar chart]					-0,550	yes	29,2	10	28,4	29	28,86	29,218	5,2	6,26	22
	µg/l	N2P	[Bar chart]					0,660	yes	14,1	15	14,8	14,3	14,11	14,142	10,8	10,2	28
P-PO4-diss	µg/l	B3P	[Bar chart]					-0,300	yes	26,4	10	26	26,5	26,28	26,514	4,7	3,77	21
	µg/l	N2P	[Bar chart]					0,310	yes	12,8	15	13,1	12,8	12,62	12,757	10,4	9,82	27
Ptot	µg/l	A1P	[Bar chart]					0,540	yes	20,3	10	20,85	20,5	20,26	20,421	6,4	6,33	30
	µg/l	B3P	[Bar chart]					1,600	yes	39,8	10	42,95	39,6	39,81	39,77	6,5	6,52	22
	µg/l	N2P	[Bar chart]					0,300	yes	23,4	10	23,75	23,6	23,4	23,389	5,9	6,13	28
Ptot-diss	µg/l	B3P	[Bar chart]					0,550	yes	32,6	10	33,5	32,9	32,83	32,749	6,3	6,47	20
	µg/l	N2P	[Bar chart]					0,210	yes	18,7	10	18,9	18,85	18,68	18,856	6,8	7,01	27

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Out- test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1											
Laboratory 25																		
conductivity	mS/m	A1J						0,420	yes	13,3	5	13,44	13,3	13,29	13,272	2	1,80	33
	mS/m	N2H						0,700	yes	7,42	5	7,55	7,43	7,383	7,417	2,4	2,61	33
N-NH4	µg/l	A1N						1,300	yes	23,7	15	26,0	23,4	23,58	23,664	12,7	13,9	32
	µg/l	B3N						-1,600	yes	46,6	15	40,9	46,25	47,05	46,556	13,5	13,0	24
	µg/l	N2N						-1,200	yes	76	15	69,0	73,65	76,16	76	11,9	13,1	30
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,087	yes	115,5	10	115	115	113,9	113,758	5,6	5,43	31
	µg/l	B3N						1,700	yes	241	10	262	245	243,7	241,461	6,9	8,67	24
	µg/l	N2N						0,048	yes	421	10	422	422	420,9	422,15	4,3	4,82	30
Ntot	µg/l	A1N						1,100	yes	240	15	260	239	238,9	240,244	6,6	7,29	31
	µg/l	B3N						0,350	yes	564	15	579	564,5	561,9	564,081	7,5	8,41	22
	µg/l	N2N						0,720	yes	922	15	972	924	909,7	921,549	7	5,45	31
pH		A1H						0,390	yes	7,25	2,8	7,29	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		B3H						-0,410	yes	7,86	2,5	7,82	7,865	7,872	7,863	0,9	0,94	24
		N2H						-0,099	yes	7	2,9	6,99	7	6,988	7	1,4	1,29	34
P-PO4	µg/l	A1P						0,220	yes	18	10	18,2	18,1	18,04	17,966	5,9	5,96	31
	µg/l	B3P						-0,140	yes	29,2	10	29	29	28,86	29,218	5,2	6,26	22
	µg/l	N2P						1,300	yes	14,1	15	15,45	14,3	14,11	14,142	10,8	10,2	28
P-PO4-diss	µg/l	B3P						0,038	yes	26,4	10	26,45	26,5	26,28	26,514	4,7	3,77	21
	µg/l	N2P						0,360	yes	12,8	15	13,15	12,8	12,62	12,757	10,4	9,82	27
Ptot	µg/l	A1P						0,049	yes	20,3	10	20,35	20,5	20,26	20,421	6,4	6,33	30
	µg/l	B3P						-0,730	yes	39,8	10	38,35	39,6	39,81	39,77	6,5	6,52	22
	µg/l	N2P						0,680	yes	23,4	10	24,2	23,6	23,4	23,389	5,9	6,13	28
Ptot-diss	µg/l	B3P						-0,490	yes	32,6	10	31,8	32,9	32,83	32,749	6,3	6,47	20
	µg/l	N2P						0,750	yes	18,7	10	19,4	18,85	18,68	18,856	6,8	7,01	27
Laboratory 26																		
conductivity	mS/m	A1J						1,000	yes	13,3	5	13,64	13,3	13,29	13,272	2	1,80	33
	mS/m	N2H						1,600	yes	7,42	5	7,71	7,43	7,383	7,417	2,4	2,61	33
N-NH4	µg/l	A1N						H	23,7	15	<30	23,4	23,58	23,664	12,7	13,9	32	
	µg/l	B3N						0,970	yes	46,6	15	50,0	46,25	47,05	46,556	13,5	13,0	24
	µg/l	N2N						-0,950	yes	76	15	70,6	73,65	76,16	76	11,9	13,1	30
pH		A1H						-0,200	yes	7,25	2,8	7,23	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		B3H						-0,100	yes	7,86	2,5	7,85	7,865	7,872	7,863	0,9	0,94	24
		N2H						-0,490	yes	7	2,9	6,95	7	6,988	7	1,4	1,29	34
Laboratory 27																		
conductivity	mS/m	A1J						0,060	yes	13,3	5	13,32	13,3	13,29	13,272	2	1,80	33
	mS/m	N2H						0,000	yes	7,42	5	7,42	7,43	7,383	7,417	2,4	2,61	33
pH		A1H						0,790	yes	7,25	2,8	7,33	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		N2H						1,400	yes	7	2,9	7,14	7	6,988	7	1,4	1,29	34
P-PO4-diss	µg/l	N2P						-1,600	yes	12,8	15	11,25	12,8	12,62	12,757	10,4	9,82	27
Ptot-diss	µg/l	N2P						0,590	yes	18,7	10	19,25	18,85	18,68	18,856	6,8	7,01	27
Laboratory 28																		
conductivity	mS/m	A1J						-4,900	H	13,3	5	11,67	13,3	13,29	13,272	2	1,80	33
	mS/m	N2H						0,380	yes	7,42	5	7,49	7,43	7,383	7,417	2,4	2,61	33
N-NH4	µg/l	A1N						1,600	yes	23,7	15	26,5	23,4	23,58	23,664	12,7	13,9	32
	µg/l	N2N						3,100	yes	76	15	93,9	73,65	76,16	76	11,9	13,1	30
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						0,430	yes	115,5	10	118	115	113,9	113,758	5,6	5,43	31
	µg/l	N2N						-0,140	yes	421	10	418	422	420,9	422,15	4,3	4,82	30
Ntot	µg/l	A1N						0,640	yes	240	15	251,5	239	238,9	240,244	6,6	7,29	31
	µg/l	N2N						0,460	yes	922	15	954	924	909,7	921,549	7	5,45	31
pH		A1H						0,690	yes	7,25	2,8	7,32	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		N2H						0,890	yes	7	2,9	7,09	7	6,988	7	1,4	1,29	34

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Out- test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs	
			-3	-2	-1	0	+1												+2
Laboratory 32																			
conductivity	mS/m	A1J							-1,200	yes	13,3	5	12,91	13,3	13,29	13,272	2	1,80	33
	mS/m	N2H							-2,500	yes	7,42	5	6,96	7,43	7,383	7,417	2,4	2,61	33
N-NH4	µg/l	A1N							-2,600	yes	23,7	15	19	23,4	23,58	23,664	12,7	13,9	32
	µg/l	B3N							0,970	yes	46,6	15	50	46,25	47,05	46,556	13,5	13,0	24
	µg/l	N2N							0,880	yes	76	15	81	73,65	76,16	76	11,9	13,1	30
N-NO2+NO3	µg/l	B3N							-9,700	H	241	10	124	245	243,7	241,461	6,9	8,67	24
	µg/l	N2N							17,000	H	421	10	787	422	420,9	422,15	4,3	4,82	30
Ntot	µg/l	N2N							-2,500	yes	922	15	751	924	909,7	921,549	7	5,45	31
pH		A1H							-0,490	yes	7,25	2,8	7,20	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		N2H							-0,890	yes	7	2,9	6,91	7	6,988	7	1,4	1,29	34
P-PO4	µg/l	A1P							13,000	H	18	10	30	18,1	18,04	17,966	5,9	5,96	31
	µg/l	B3P							12,000	H	29,2	10	46	29	28,86	29,218	5,2	6,26	22
	µg/l	N2P							7,900	H	14,1	15	22,5	14,3	14,11	14,142	10,8	10,2	28
P-PO4-diss	µg/l	B3P							11,000	H	26,4	10	40,5	26,5	26,28	26,514	4,7	3,77	21
	µg/l	N2P							13,000	H	12,8	15	25,5	12,8	12,62	12,757	10,4	9,82	27
Ptot	µg/l	A1P							17,000	H	20,3	10	37,5	20,5	20,26	20,421	6,4	6,33	30
	µg/l	N2P							15,000	H	23,4	10	41	23,6	23,4	23,389	5,9	6,13	28
Ptot-diss	µg/l	N2P							26,000	H	18,7	10	43	18,85	18,68	18,856	6,8	7,01	27
Laboratory 33																			
N-NH4	µg/l	A1N							2,800	yes	23,7	15	28,7	23,4	23,58	23,664	12,7	13,9	32
	µg/l	B3N							2,300	yes	46,6	15	54,6	46,25	47,05	46,556	13,5	13,0	24
N-NO2+NO3	µg/l	A1N							0,350	yes	115,5	10	117,5	115	113,9	113,758	5,6	5,43	31
	µg/l	B3N							-3,100	yes	241	10	203,3	245	243,7	241,461	6,9	8,67	24
pH		A1H							-1,600	yes	7,25	2,8	7,09	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		B3H							-1,100	yes	7,86	2,5	7,75	7,865	7,872	7,863	0,9	0,94	24
Ptot	µg/l	A1P							0,300	yes	20,3	10	20,6	20,5	20,26	20,421	6,4	6,33	30
	µg/l	B3P							-0,650	yes	39,8	10	38,5	39,6	39,81	39,77	6,5	6,52	22
Laboratory 34																			
conductivity	mS/m	A1J							0,090	yes	13,3	5	13,33	13,3	13,29	13,272	2	1,80	33
	mS/m	N2H							-0,160	yes	7,42	5	7,39	7,43	7,383	7,417	2,4	2,61	33
N-NO2+NO3	µg/l	A1N							-3,200	yes	115,5	10	97,1	115	113,9	113,758	5,6	5,43	31
	µg/l	B3N							-1,400	yes	241	10	224	245	243,7	241,461	6,9	8,67	24
	µg/l	N2N							-0,860	yes	421	10	403	422	420,9	422,15	4,3	4,82	30
Ntot	µg/l	A1N							1,300	yes	240	15	263	239	238,9	240,244	6,6	7,29	31
	µg/l	B3N							-0,920	yes	564	15	525	564,5	561,9	564,081	7,5	8,41	22
	µg/l	N2N							0,610	yes	922	15	964	924	909,7	921,549	7	5,45	31
pH		A1H							-0,300	yes	7,25	2,8	7,22	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		B3H							-4,300	H	7,86	2,5	7,44	7,865	7,872	7,863	0,9	0,94	24
		N2H							-2,500	yes	7	2,9	6,75	7	6,988	7	1,4	1,29	34
P-PO4	µg/l	A1P							0,670	yes	18	10	18,6	18,1	18,04	17,966	5,9	5,96	31
	µg/l	B3P							0,450	yes	29,2	10	29,85	29	28,86	29,218	5,2	6,26	22
	µg/l	N2P							-0,330	yes	14,1	15	13,75	14,3	14,11	14,142	10,8	10,2	28
P-PO4-diss	µg/l	B3P							0,150	yes	26,4	10	26,6	26,5	26,28	26,514	4,7	3,77	21
	µg/l	N2P							-0,470	yes	12,8	15	12,35	12,8	12,62	12,757	10,4	9,82	27
Ptot	µg/l	A1P							0,150	yes	20,3	10	20,45	20,5	20,26	20,421	6,4	6,33	30
	µg/l	B3P							-0,400	yes	39,8	10	39	39,6	39,81	39,77	6,5	6,52	22
	µg/l	N2P							-0,043	yes	23,4	10	23,35	23,6	23,4	23,389	5,9	6,13	28
Ptot-diss	µg/l	B3P							0,250	yes	32,6	10	33	32,9	32,83	32,749	6,3	6,47	20
	µg/l	N2P							0,210	yes	18,7	10	18,9	18,85	18,68	18,856	6,8	7,01	27

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	Robust mean	SD%	SD% rob	Num of labs	
			-3	-2	-1	0	+1												+2
Laboratory 35																			
conductivity	mS/m	A1J							-0,150	yes	13,3	5	13,25	13,3	13,29	13,272	2	1,80	33
	mS/m	N2H							-0,270	yes	7,42	5	7,37	7,43	7,383	7,417	2,4	2,61	33
N-NH4	µg/l	A1N							-0,011	yes	23,7	15	23,68	23,4	23,58	23,664	12,7	13,9	32
	µg/l	N2N							0,130	yes	76	15	76,73	73,65	76,16	76	11,9	13,1	30
N-NO2+NO3	µg/l	A1N							5,000	H	115,5	10	144,47	115	113,9	113,758	5,6	5,43	31
	µg/l	N2N							-0,019	yes	421	10	420,61	422	420,9	422,15	4,3	4,82	30
Ntot	µg/l	A1N							-0,078	yes	240	15	238,60	239	238,9	240,244	6,6	7,29	31
	µg/l	N2N							-0,130	yes	922	15	913,33	924	909,7	921,549	7	5,45	31
pH		A1H							0,390	yes	7,25	2,8	7,29	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		N2H							0,690	yes	7	2,9	7,07	7	6,988	7	1,4	1,29	34
P-PO4	µg/l	A1P							0,340	yes	18	10	18,31	18,1	18,04	17,966	5,9	5,96	31
	µg/l	N2P							1,200	yes	14,1	15	15,35	14,3	14,11	14,142	10,8	10,2	28
P-PO4-diss	µg/l	N2P							0,710	yes	12,8	15	13,48	12,8	12,62	12,757	10,4	9,82	27
Ptot	µg/l	A1P							0,290	yes	20,3	10	20,59	20,5	20,26	20,421	6,4	6,33	30
	µg/l	N2P							0,350	yes	23,4	10	23,81	23,6	23,4	23,389	5,9	6,13	28
Ptot-diss	µg/l	N2P							0,440	yes	18,7	10	19,11	18,85	18,68	18,856	6,8	7,01	27
Laboratory 36																			
conductivity	mS/m	A1J							0,000	yes	13,3	5	13,3	13,3	13,29	13,272	2	1,80	33
	mS/m	N2H							-0,750	yes	7,42	5	7,28	7,43	7,383	7,417	2,4	2,61	33
N-NH4	µg/l	A1N							-0,680	yes	23,7	15	22,5	23,4	23,58	23,664	12,7	13,9	32
	µg/l	B3N							-2,300	yes	46,6	15	38,7	46,25	47,05	46,556	13,5	13,0	24
	µg/l	N2N							-2,200	yes	76	15	63,3	73,65	76,16	76	11,9	13,1	30
N-NO2+NO3	µg/l	A1N							-1,300	yes	115,5	10	108	115	113,9	113,758	5,6	5,43	31
	µg/l	B3N							-0,910	yes	241	10	230	245	243,7	241,461	6,9	8,67	24
	µg/l	N2N							-0,860	yes	421	10	403	422	420,9	422,15	4,3	4,82	30
Ntot	µg/l	A1N							-1,400	yes	240	15	214	239	238,9	240,244	6,6	7,29	31
	µg/l	B3N							-1,300	yes	564	15	508	564,5	561,9	564,081	7,5	8,41	22
	µg/l	N2N							-1,300	yes	922	15	834	924	909,7	921,549	7	5,45	31
pH		A1H							0,000	yes	7,25	2,8	7,25	7,25	7,24	7,251	0,9	0,66	35
		B3H							-0,410	yes	7,86	2,5	7,82	7,865	7,872	7,863	0,9	0,94	24
		N2H							-0,590	yes	7	2,9	6,94	7	6,988	7	1,4	1,29	34
P-PO4	µg/l	A1P							-0,220	yes	18	10	17,8	18,1	18,04	17,966	5,9	5,96	31
	µg/l	B3P							-0,430	yes	29,2	10	28,56	29	28,86	29,218	5,2	6,26	22
	µg/l	N2P							-1,100	yes	14,1	15	12,89	14,3	14,11	14,142	10,8	10,2	28
P-PO4-diss	µg/l	B3P							-1,500	yes	26,4	10	24,45	26,5	26,28	26,514	4,7	3,77	21
	µg/l	N2P							-1,800	yes	12,8	15	11,09	12,8	12,62	12,757	10,4	9,82	27
Ptot	µg/l	A1P							2,000	yes	20,3	10	22,36	20,5	20,26	20,421	6,4	6,33	30
	µg/l	B3P							0,430	yes	39,8	10	40,66	39,6	39,81	39,77	6,5	6,52	22
	µg/l	N2P							1,600	yes	23,4	10	25,32	23,6	23,4	23,389	5,9	6,13	28
Ptot-diss	µg/l	B3P							-0,074	yes	32,6	10	32,48	32,9	32,83	32,749	6,3	6,47	20
	µg/l	N2P							0,160	yes	18,7	10	18,85	18,85	18,68	18,856	6,8	7,01	27

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

LIITE 10. YHTEENVETO z - ARVOISTA

Appendix 10. Summary of the z scores

Analyte	Sample\Lab	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
conductivity	A1J	A	A	.	n	.	A	N	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	N
	N2H	A	A	.	N	.	A	P	A	P	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	n	P
N-NH4	A1N	p	.	P	.	A	.	.	A	A	P	A	p	A	A	A	A	n	A	A	n	A	A	A
	B3N	P	.	.	.	A	.	.	A	A	A	.	A	.	A	n	A	A	A	A	A	A	.	A
	N2N	A	A	p	.	.	A	.	A	A	A	A	A	A	p	A	A	p	A	A	A	A	A	A
N-NO2+NO3	A1N	A	.	A	n	N	A	.	A	A	p	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	B3N	A	.	.	.	N	.	.	A	A	p	.	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	.	A
	N2N	A	.	A	A	.	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ntot	A1N	A	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	B3N	A	.	.	.	A	.	.	A	A	A	.	A	.	A	A	A	A	A	A	A	p	.	A
	N2N	A	A	n	A	.	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
P-PO4	A1P	A	.	N	n	A	A	A	A	A	A	N	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	B3P	A	.	.	.	A	.	A	A	A	A	.	A	.	.	A	p	A	A	A	A	A	.	A
	N2P	A	.	.	n	.	A	A	A	A	A	A	n	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A
P-PO4-diss	B3P	A	.	.	A	A	A	.	n	.	A	A	A	A	A	A	A	A	.	A
	N2P	.	.	n	A	.	A	.	A	A	A	.	N	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
pH	A1H	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	B3H	A	N	A	A	A	.	A	.	A	n	A	A	A	A	N	A	.	A
	N2H	A	A	A	A	.	n	P	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ptot	A1P	A	.	A	A	A	A	.	A	A	n	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	p	A	n
	B3P	A	.	.	.	A	.	.	A	A	A	.	n	.	A	A	n	A	A	A	A	A	.	N
	N2P	A	.	N	N	.	A	.	A	A	A	A	n	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	N
Ptot-diss	B3P	A	.	.	A	A	A	.	N	.	A	A	A	n	P	A	P	A	.	N
	N2P	.	.	A	A	.	A	.	A	p	A	.	N	A	A	A	A	A	A	A	A	p	A	N
% Accredited		90	100	54	57	83	93	50	100	92	83	100	62	100	95	92	96	83	96	100	88	83	100	71
							yes		yes	yes	yes		yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes
Analyte	Sample\Lab	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	%									
conductivity	A1J	A	A	A	A	N	A	A	A	A	.	A	A	A	88									
	N2H	A	A	A	A	A	A	A	A	n	.	A	A	A	82									
N-NH4	A1N	A	A	.	.	A	A	A	A	n	p	.	A	A	72									
	B3N	A	A	A	.	.	A	A	P	A	p	.	.	n	79									
	N2N	A	A	A	.	P	p	A	A	A	.	.	A	n	80									
N-NO2+NO3	A1N	A	A	.	.	A	A	N	N	.	A	N	P	A	77									
	B3N	p	A	.	.	.	A	N	P	N	N	A	.	A	71									
	N2N	A	A	.	.	A	A	A	A	P	.	A	A	A	97									
Ntot	A1N	A	A	.	.	A	A	P	P	.	.	A	A	A	94									
	B3N	A	A	.	.	.	A	A	P	.	.	A	.	A	91									
	N2N	A	A	.	.	A	A	A	P	n	.	A	A	A	90									
P-PO4	A1P	A	A	N	P	.	.	A	A	80									
	B3P	A	A	P	A	P	.	A	.	A	86								
	N2P	A	A	P	A	P	.	A	A	85									
P-PO4-diss	B3P	A	A	A	P	P	.	A	.	A	86									
	N2P	A	A	.	A	.	.	p	P	P	.	A	A	A	81									
pH	A1H	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	100									
	B3H	A	A	A	.	.	A	A	A	A	.	A	N	.	A	83								
	N2H	A	A	A	A	A	A	A	A	A	.	n	A	A	91									
Ptot	A1P	A	A	A	A	P	A	A	A	p	83									
	B3P	A	A	A	A	.	A	A	.	A	86									
	N2P	A	A	A	n	P	.	A	A	A	79									
Ptot-diss	B3P	A	A	A	P	.	.	A	.	A	70									
	N2P	A	A	.	A	.	.	A	P	P	.	A	A	A	78									
% Accredited		96	100	100	100	80	93	71	50	28	62	86	94	88										
		yes	yes	yes		yes	yes		yes		yes	yes	yes	yes										

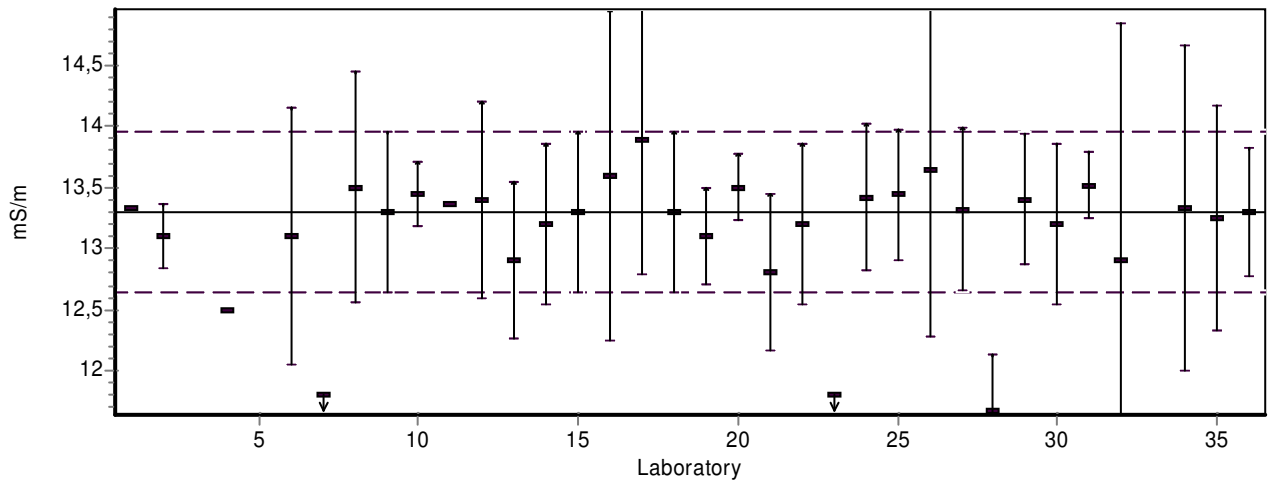
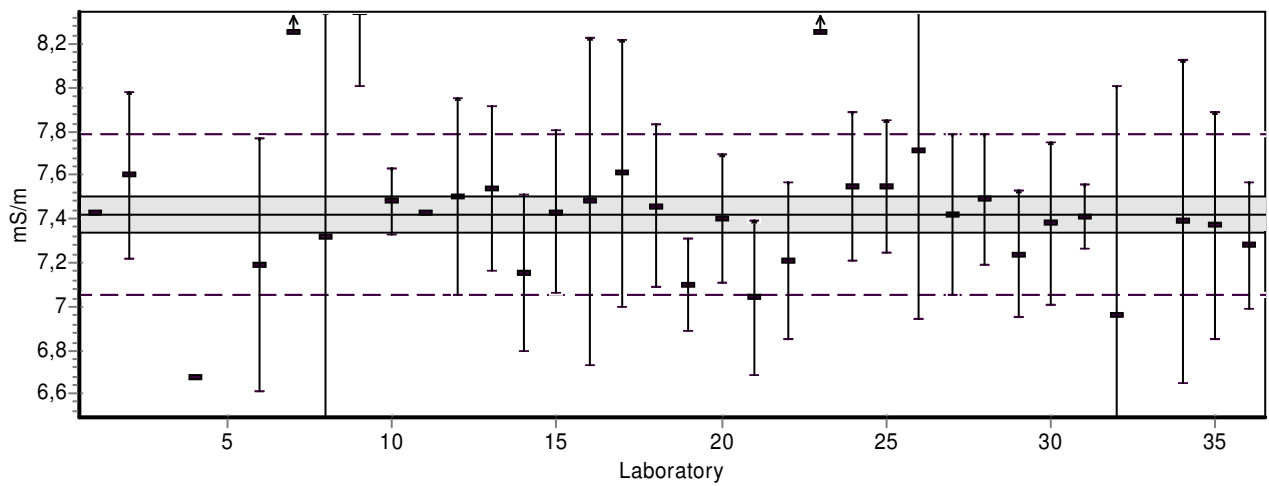
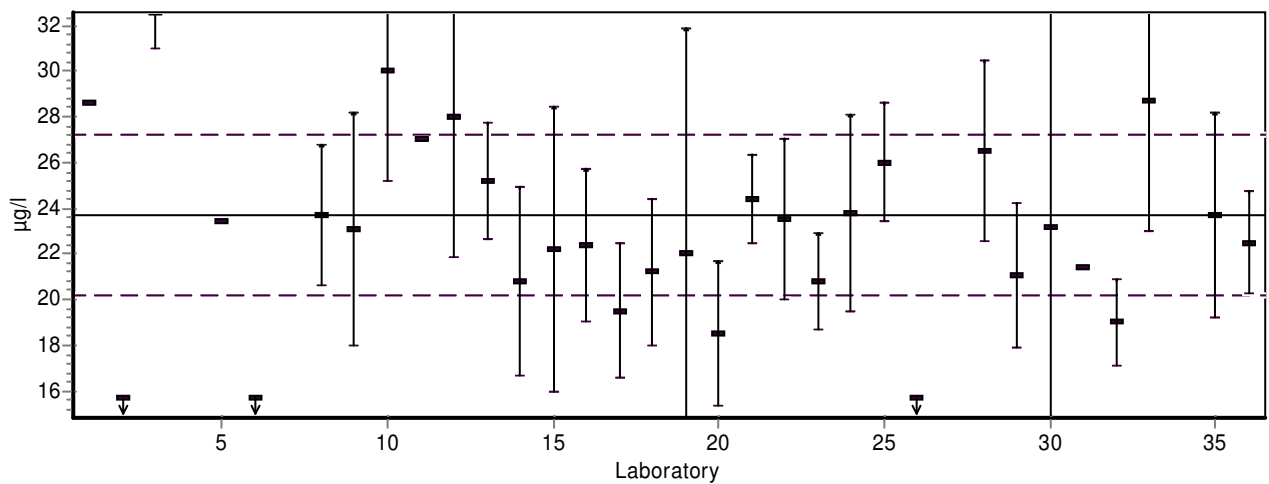
A - accepted ($-2 \leq Z \leq 2$), p - questionable ($2 < Z \leq 3$), n - questionable ($-3 \leq Z < -2$), P - non-accepted ($Z > 3$), N - non-accepted ($Z < -3$),

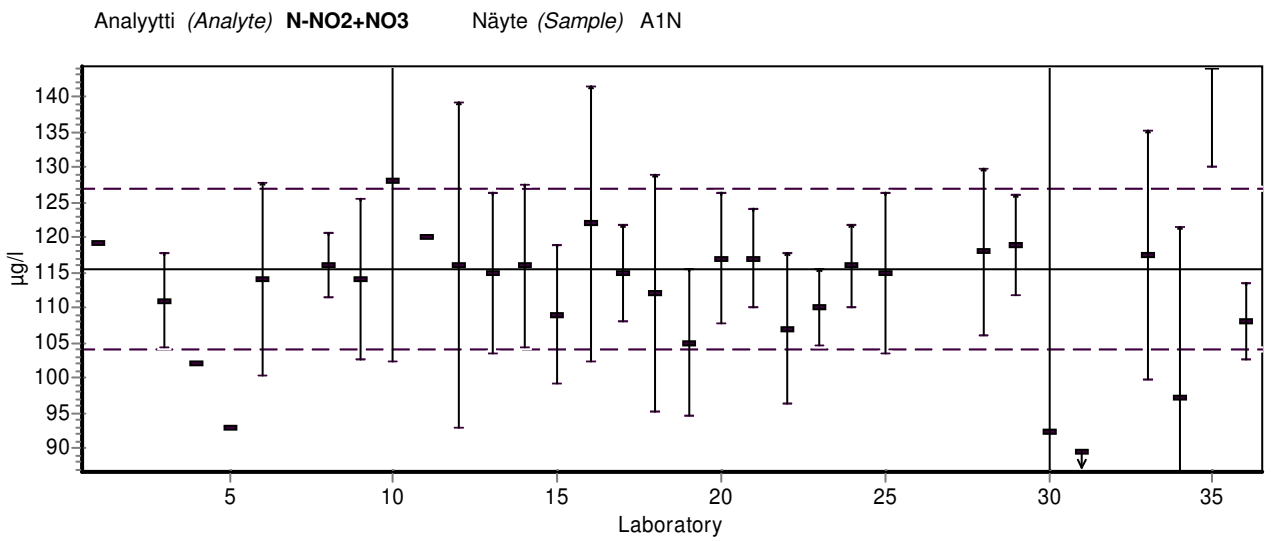
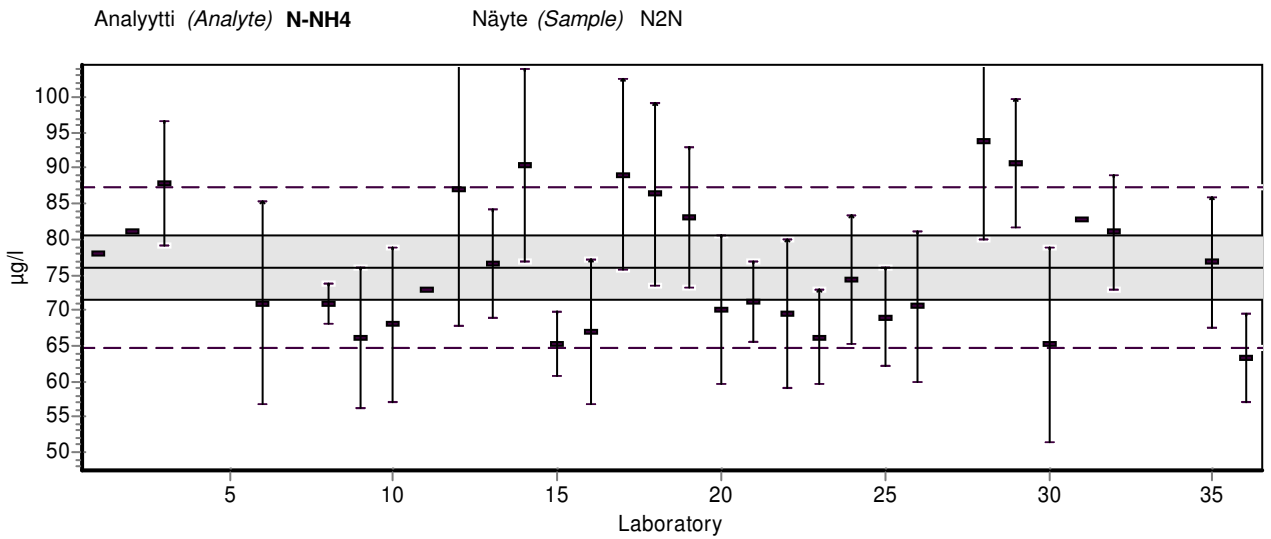
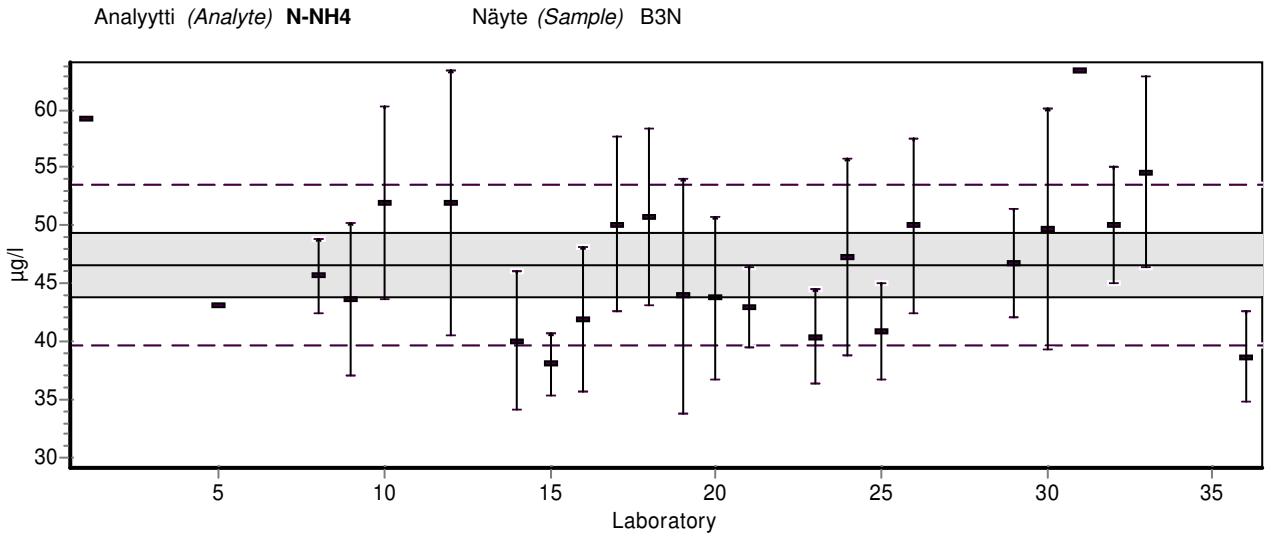
%* - percentage of accepted results

Totally accepted, % In all: 84 In accredited: 88

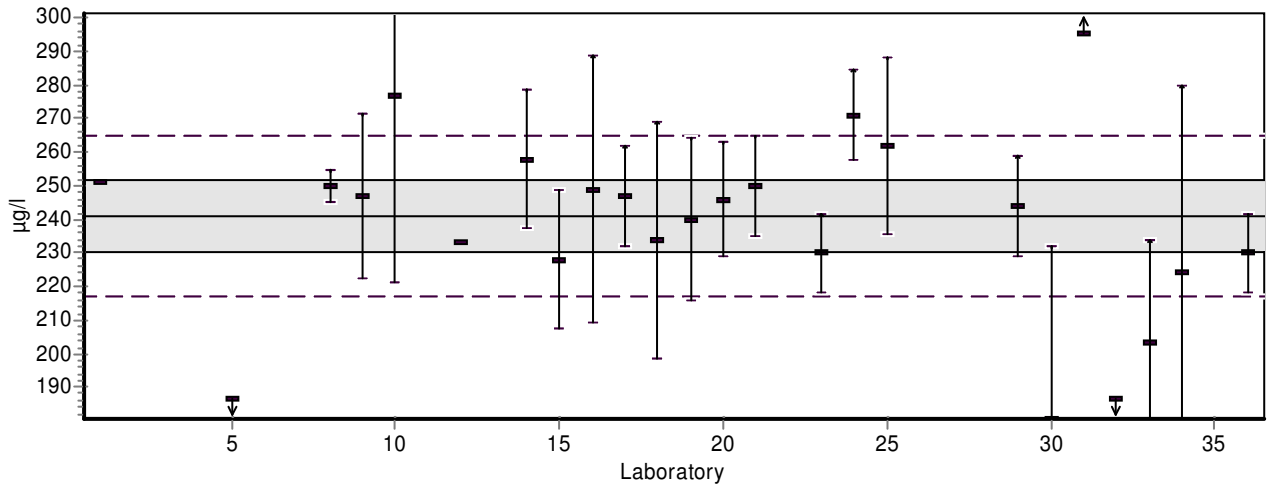
LIITE 11. LABORATORIOIDEN TULOKSET JA MITTAUSEPÄVARMUUDET

Appendix 11. Results and uncertainty estimates reported by the laboratories

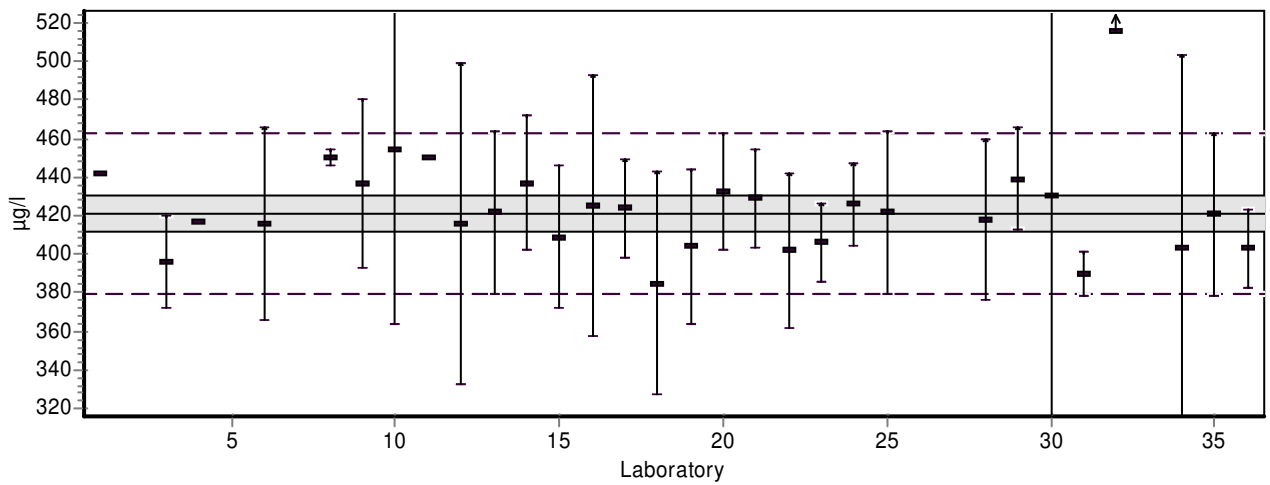
Analyytti (Analyte) **conductivity** Näyte (Sample) A1JAnalyytti (Analyte) **conductivity** Näyte (Sample) N2HAnalyytti (Analyte) **N-NH4** Näyte (Sample) A1N



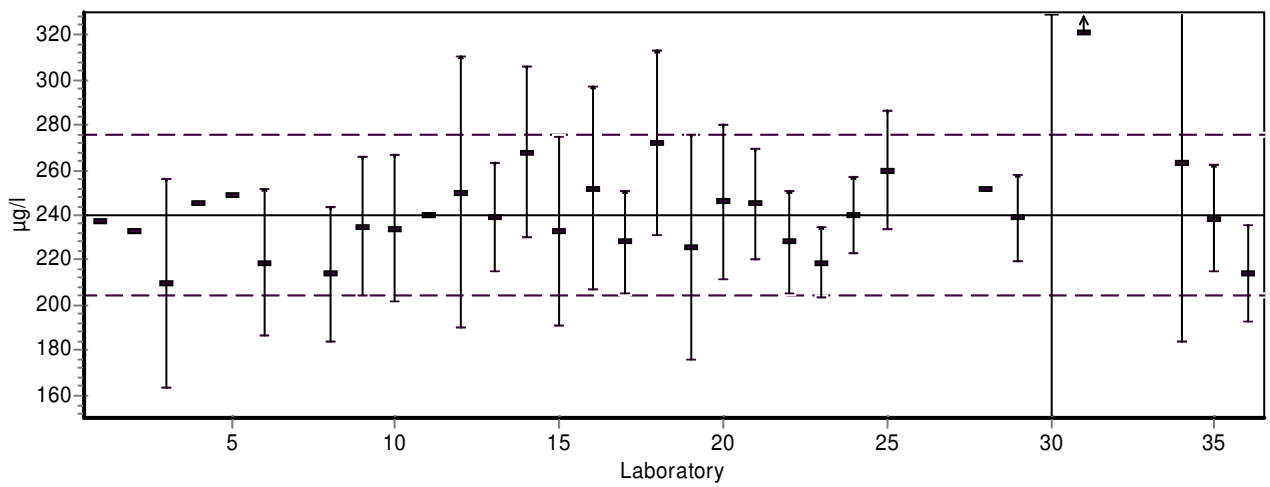
Analyytti (Analyte) **N-NO2+NO3** Näyte (Sample) B3N



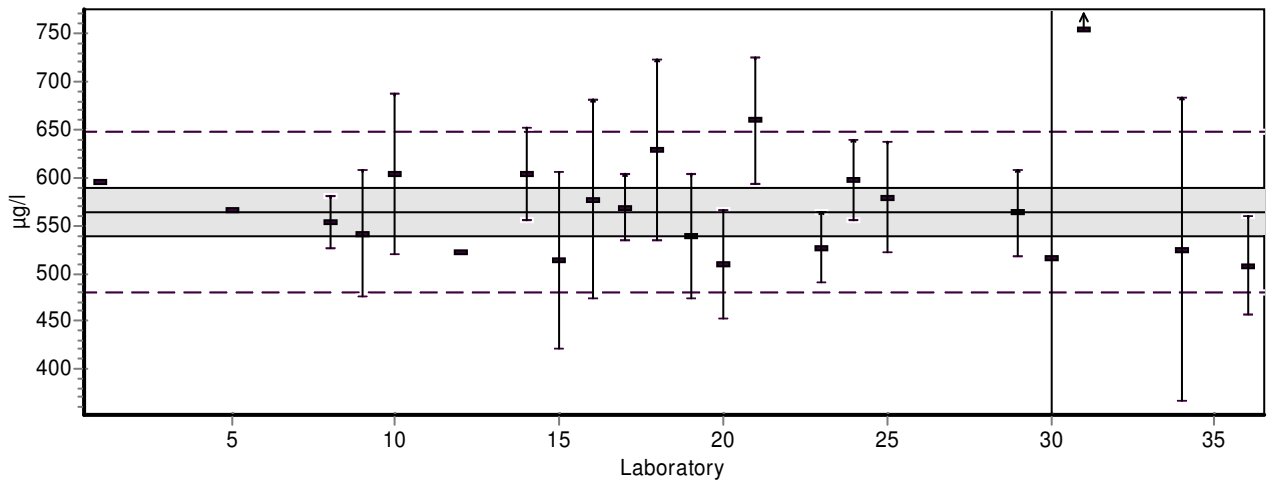
Analyytti (Analyte) **N-NO2+NO3** Näyte (Sample) N2N



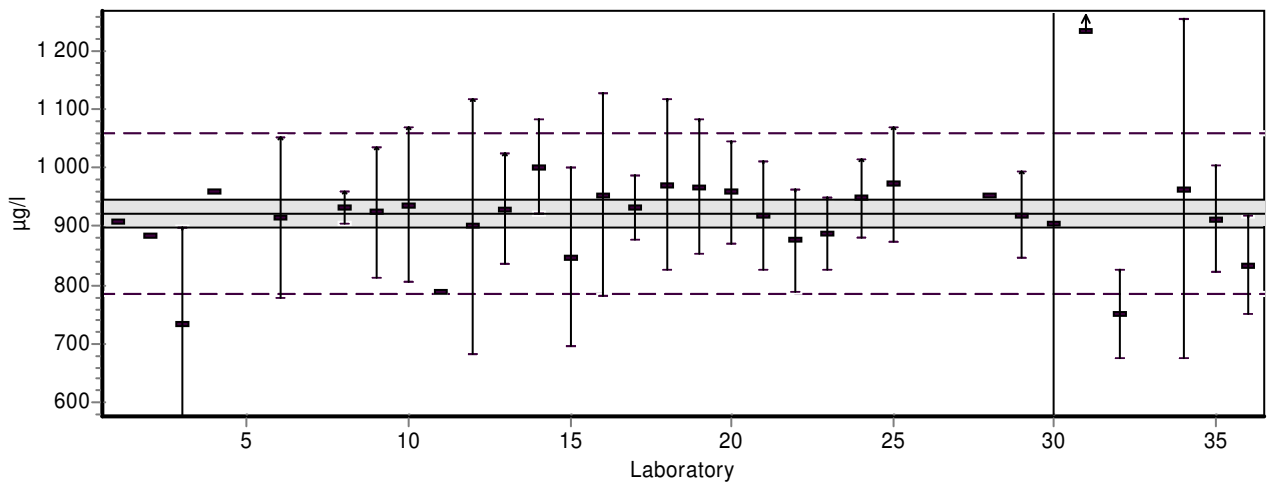
Analyytti (Analyte) **Ntot** Näyte (Sample) A1N



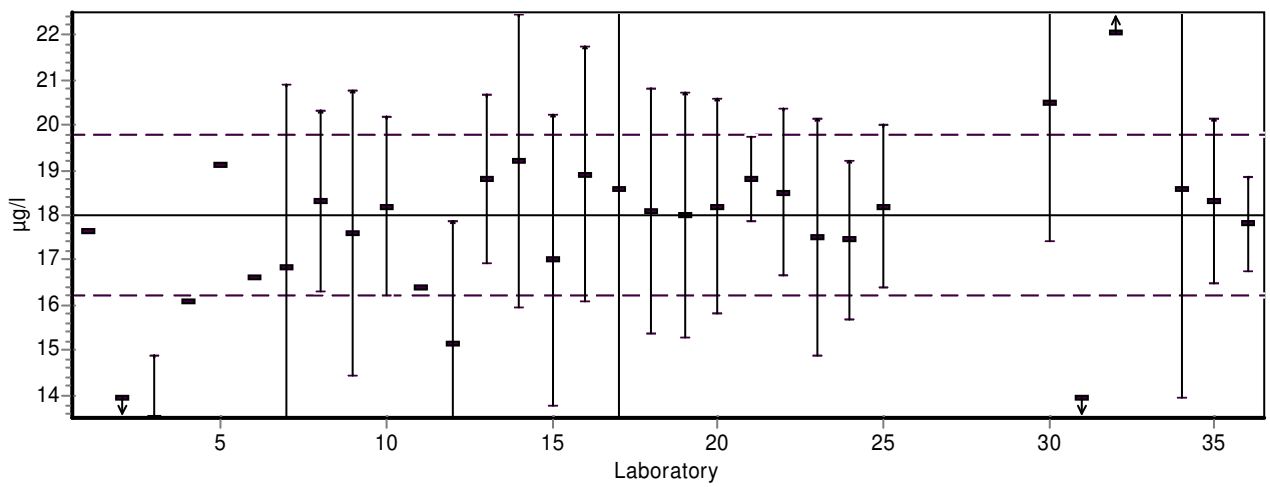
Analytytti (Analyte) **Ntot** Näyte (Sample) B3N

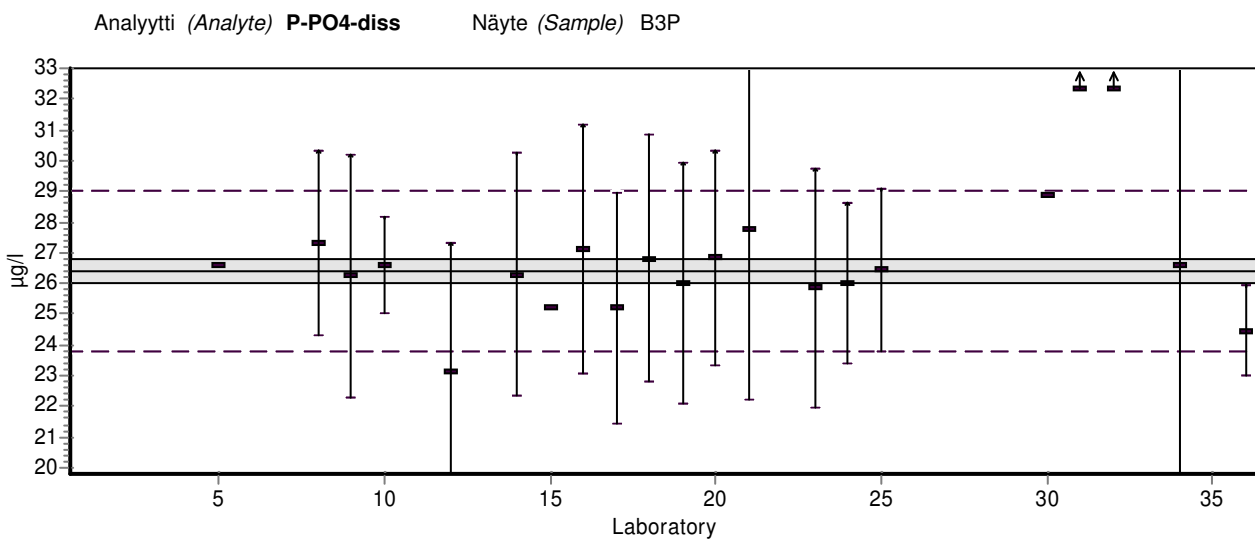
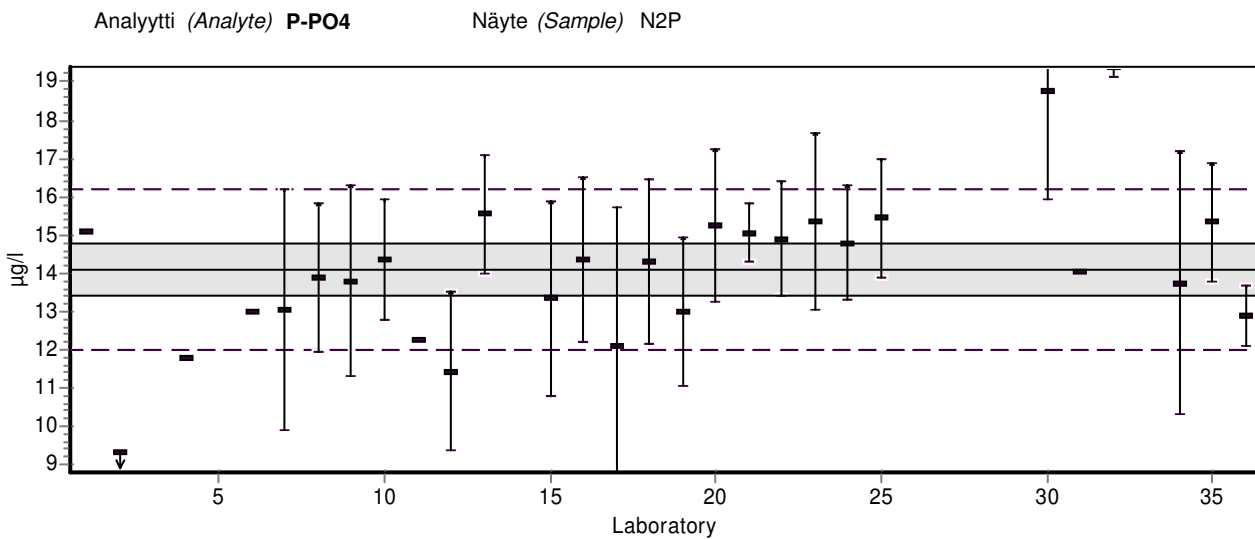
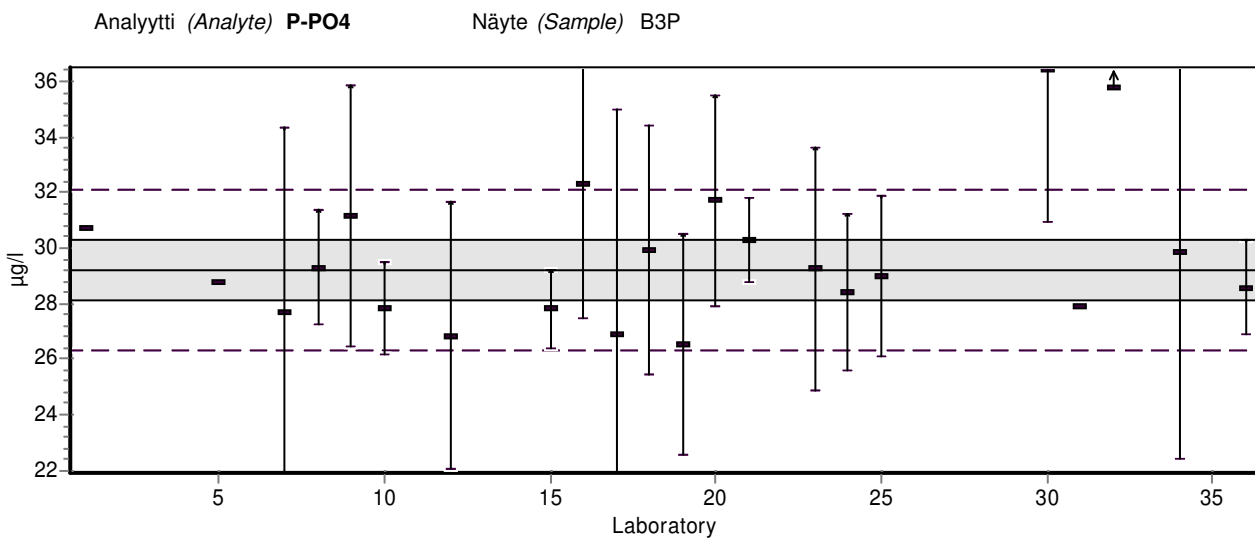


Analytytti (Analyte) **Ntot** Näyte (Sample) N2N

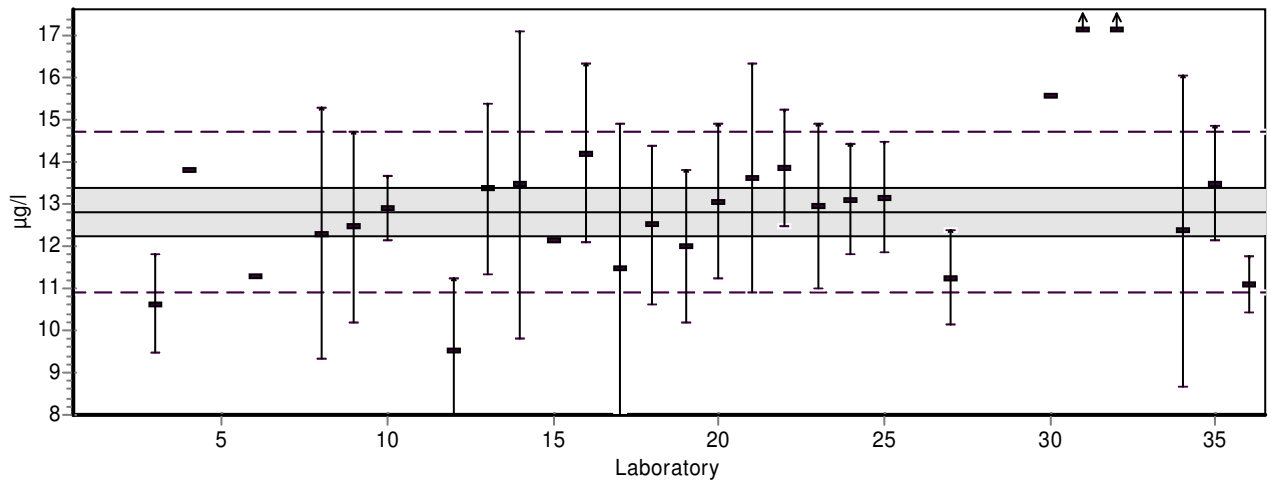


Analytytti (Analyte) **P-PO4** Näyte (Sample) A1P

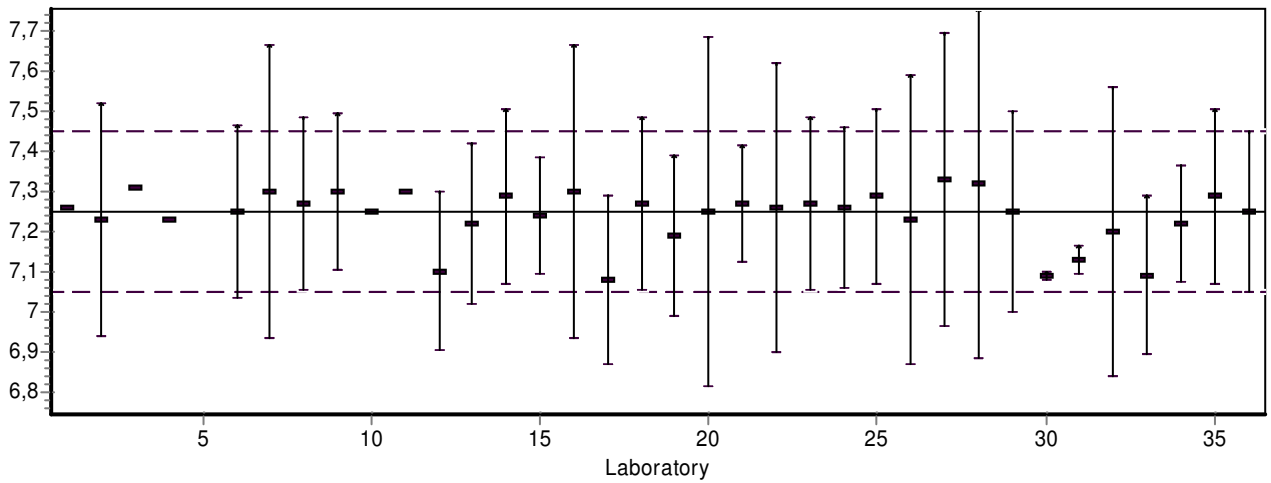




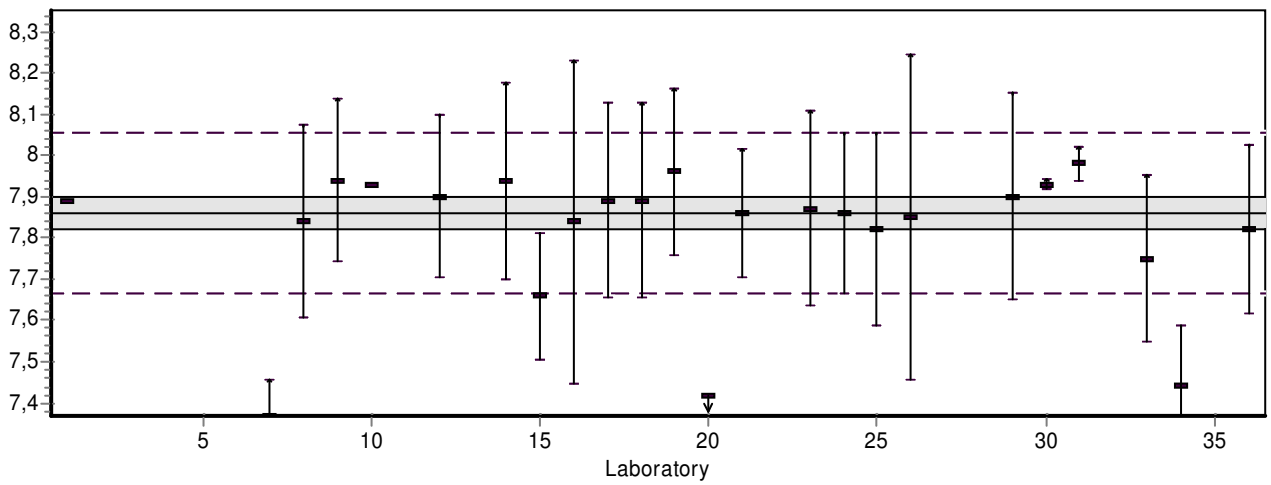
Analyytti (Analyte) **P-PO4-diss** Näyte (Sample) N2P

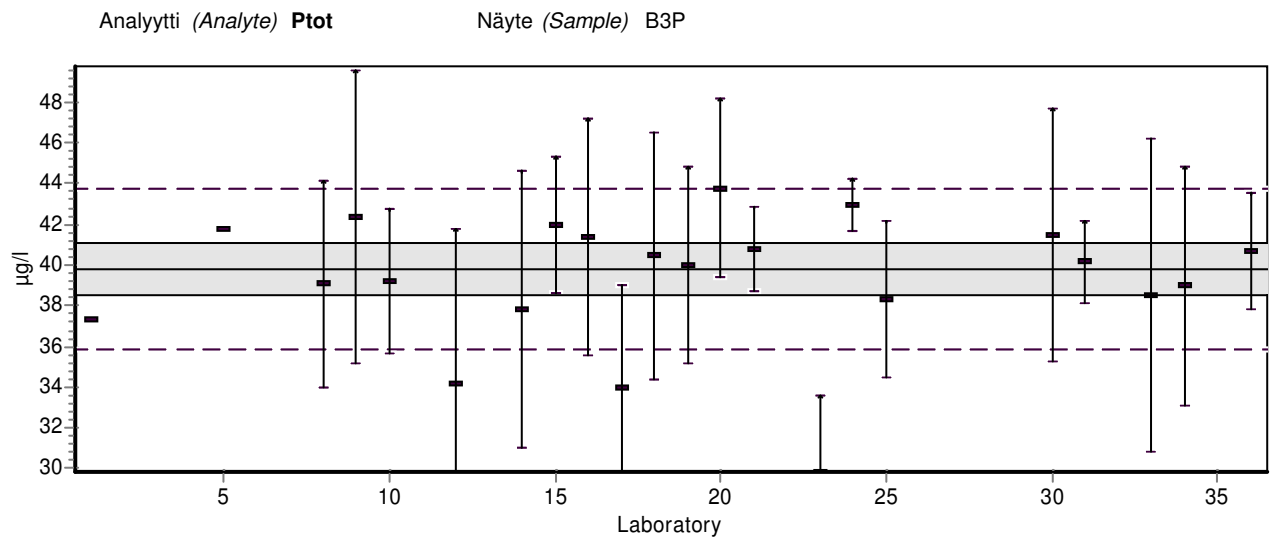
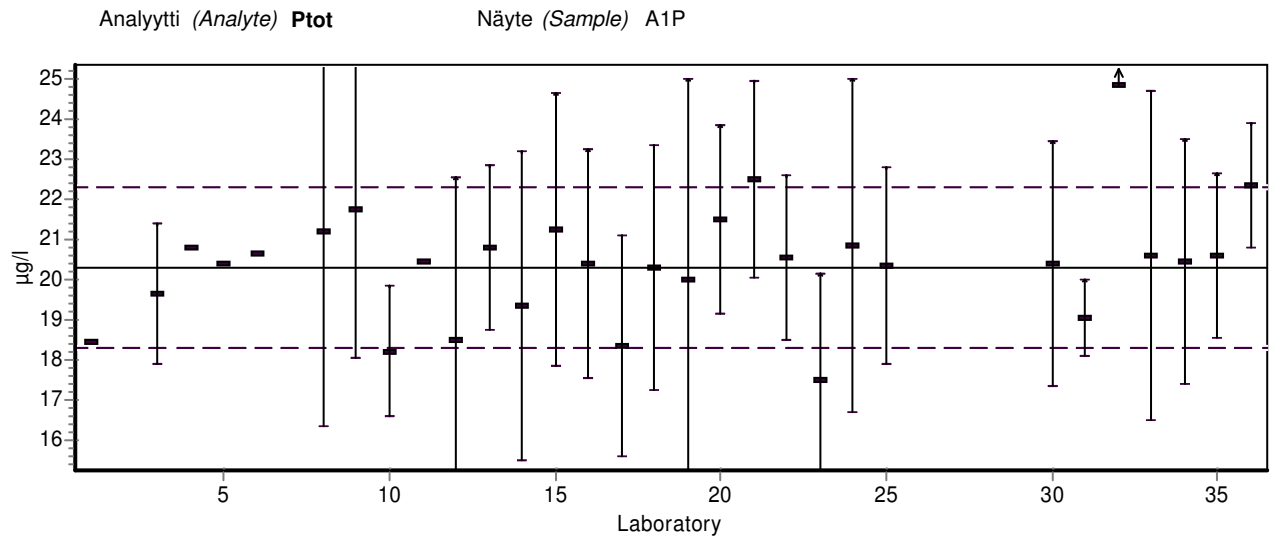
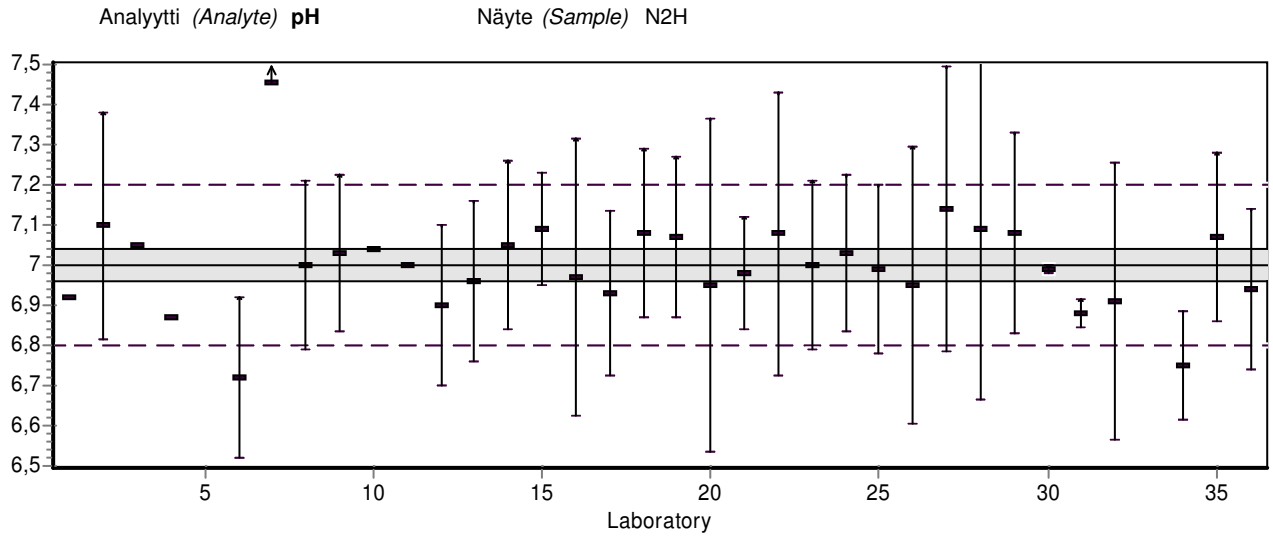


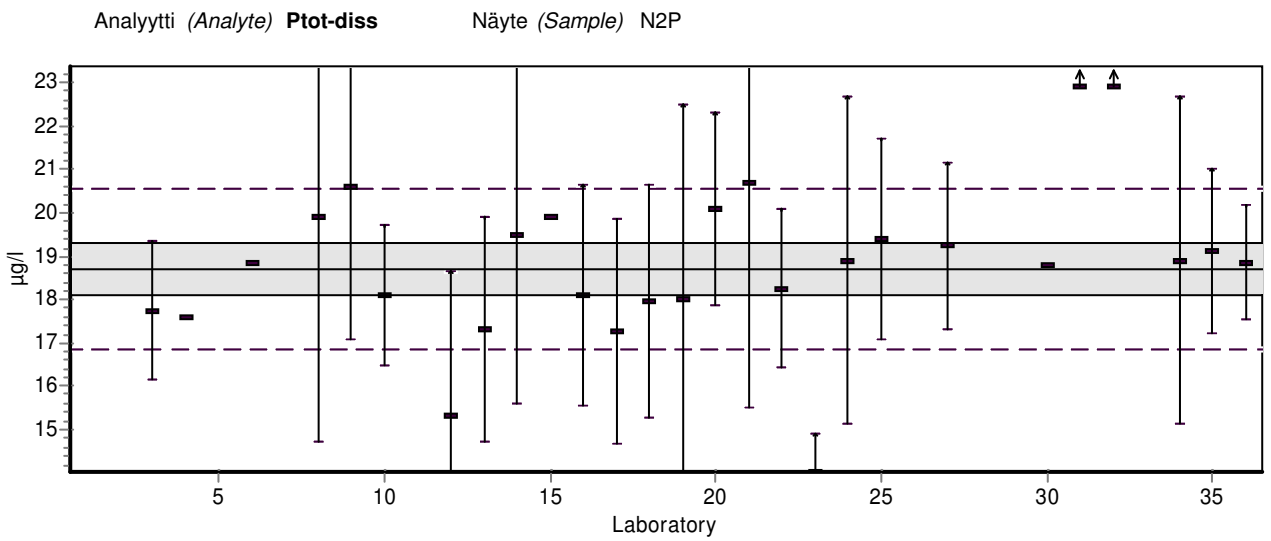
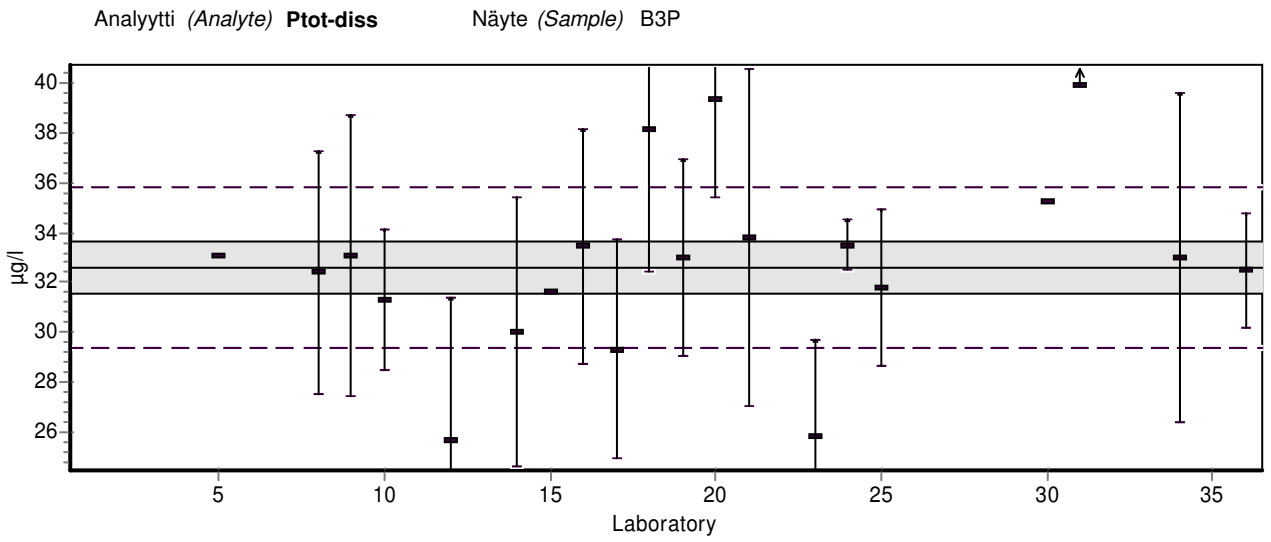
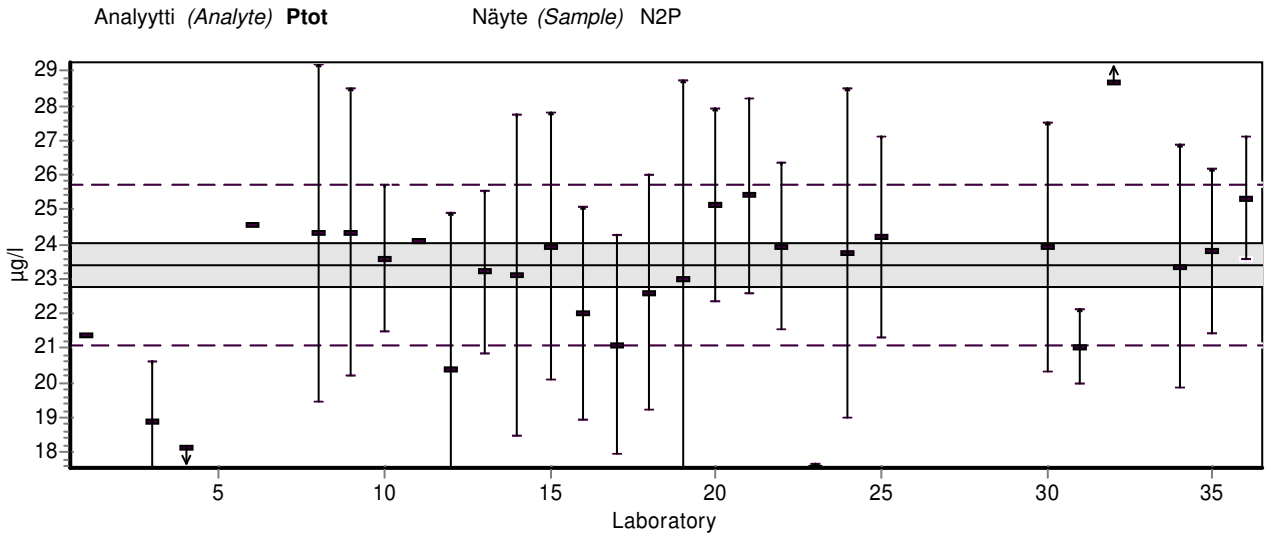
Analyytti (Analyte) **pH** Näyte (Sample) A1H



Analyytti (Analyte) **pH** Näyte (Sample) B3H







LIITE 12 OSALLISTUJIEN ILMOITTAMAT MITTAUSEPÄVARMUUKSET ARVIOINTITAVAN MUKAAN RYHMITELTYNÄ

Appendix 12 Uncertainties reported by the laboratories grouped according to the evaluation procedure

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

Meth 1: IQC: pelkästään X-kortin tulosten hajonnan avulla (synteettisten näytteiden tulosten hajonta)

Meth 2: IQC: X-kortin tulosten ja luonnonnäytteiden rinnakkaisten (R-kortin tai r%-kortin) tulosten avulla

Meth 3: validointitulosten ja IQC-tulosten avulla, kts. mm. NORDTEST TR 537¹⁾

Meth 4: vertailumateriaalin tulosten ja IQC tulosten avulla, kts. mm. NORDTEST TR 537¹⁾

Meth 5: IQC-tulosten ja pätevyyskoetulosten avulla, kts. mm. NORDTEST TR 537¹⁾

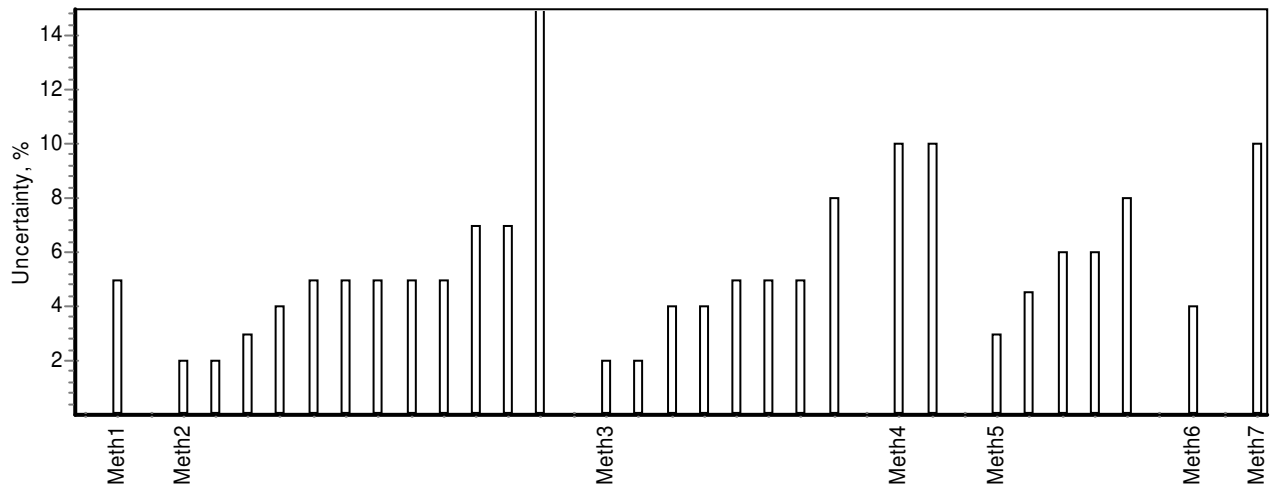
Meth 6: mallintamalla (GUM-ohje tai EURACHEM/CITAC -ohje “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements”)²⁾

Meth 7: muu menettely

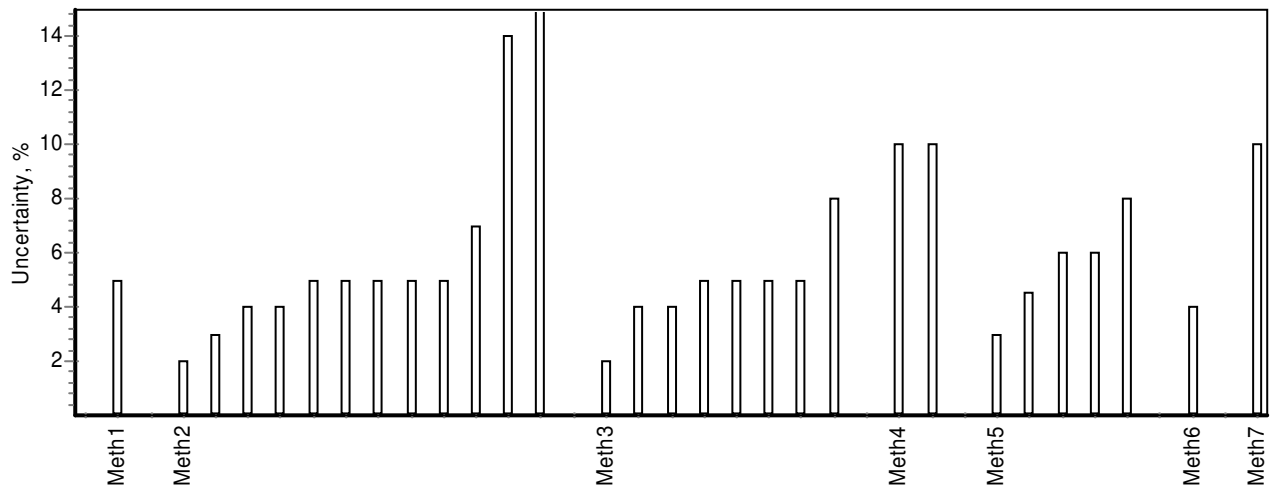
Meth 8: laboratorio ei arvioi mittausepävarmuutta

LIITE 12.
Appendix 12.

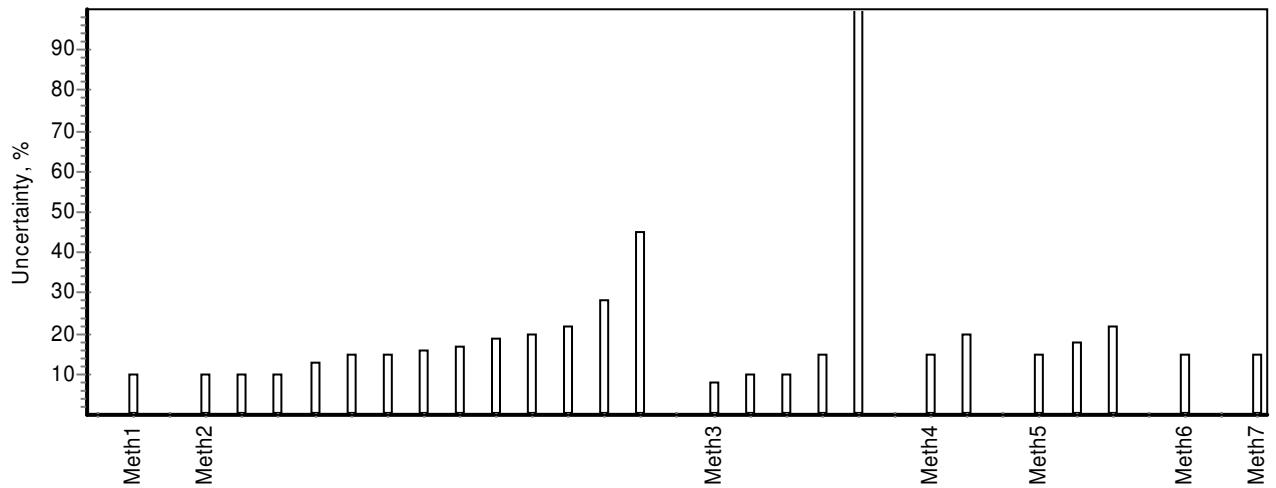
Analyytti (Analyte) **conductivity** Näyte (Sample) A1J



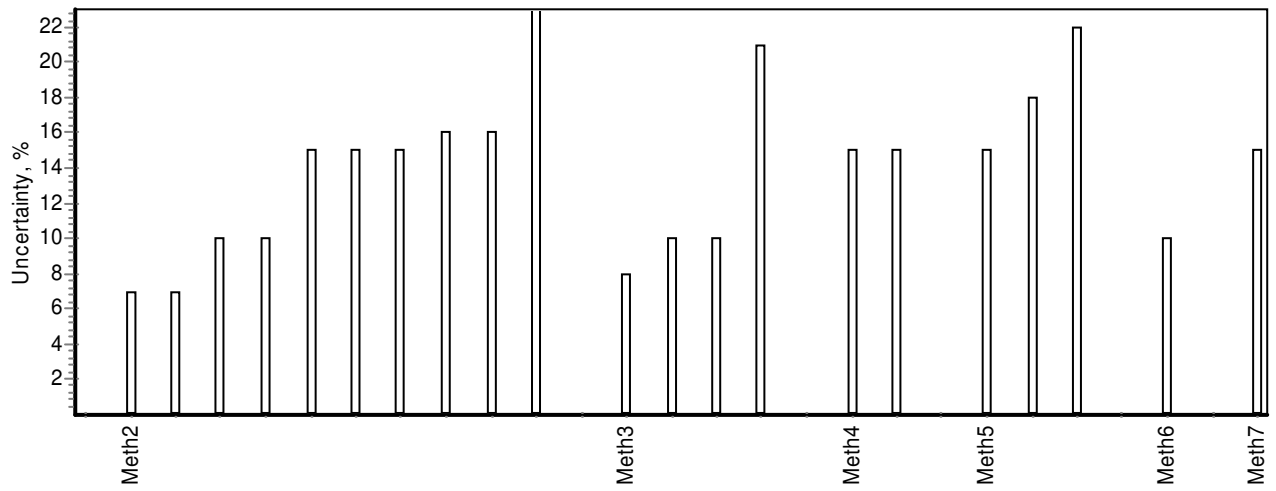
Analyytti (Analyte) **conductivity** Näyte (Sample) N2H



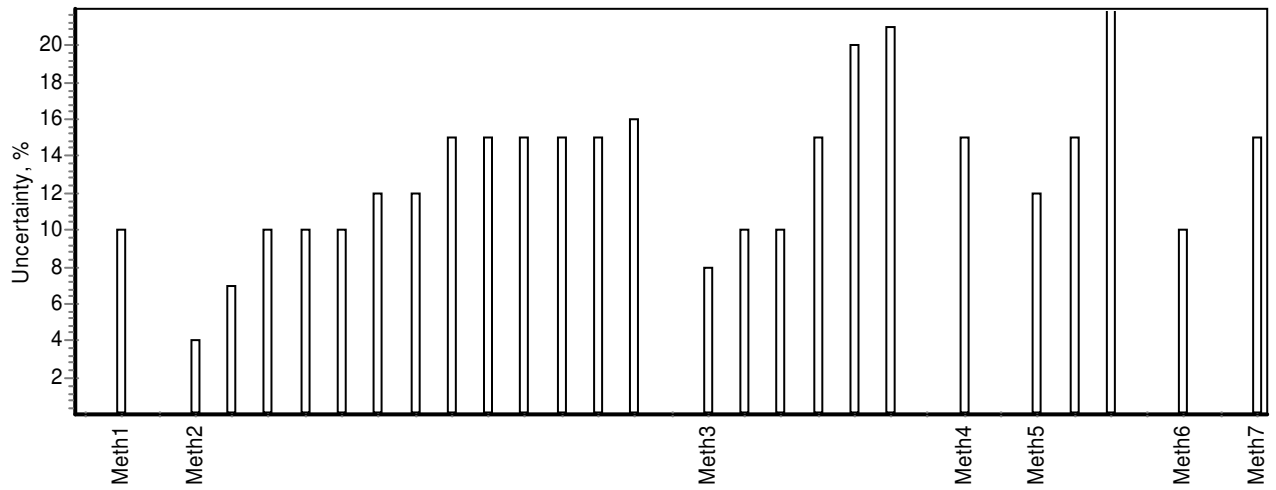
Analyytti (Analyte) **N-NH4** Näyte (Sample) A1N



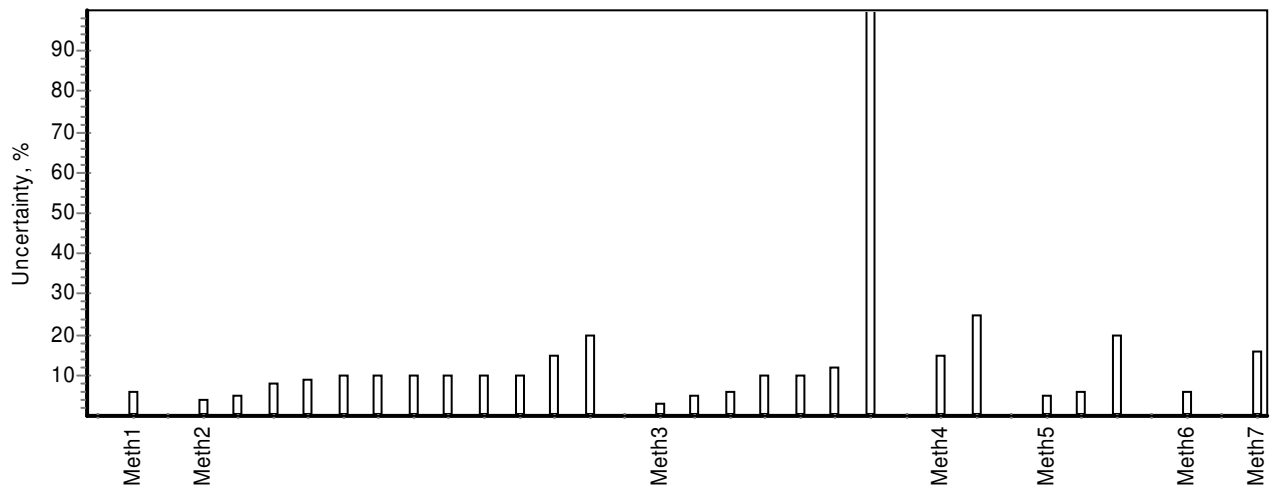
Analyytti (Analyte) **N-NH4** Näyte (Sample) B3N



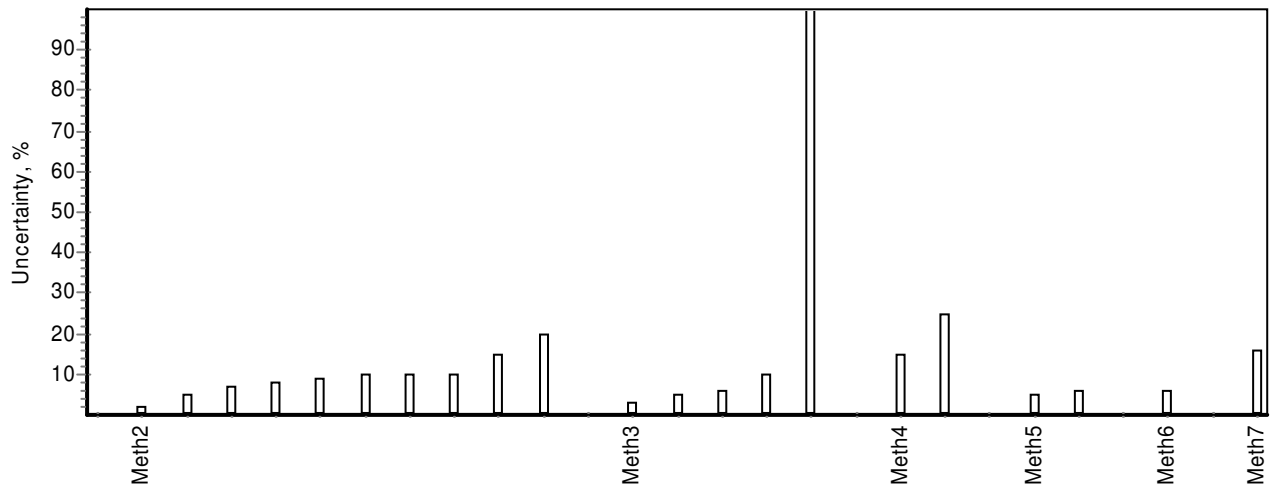
Analyytti (Analyte) **N-NH4** Näyte (Sample) N2N



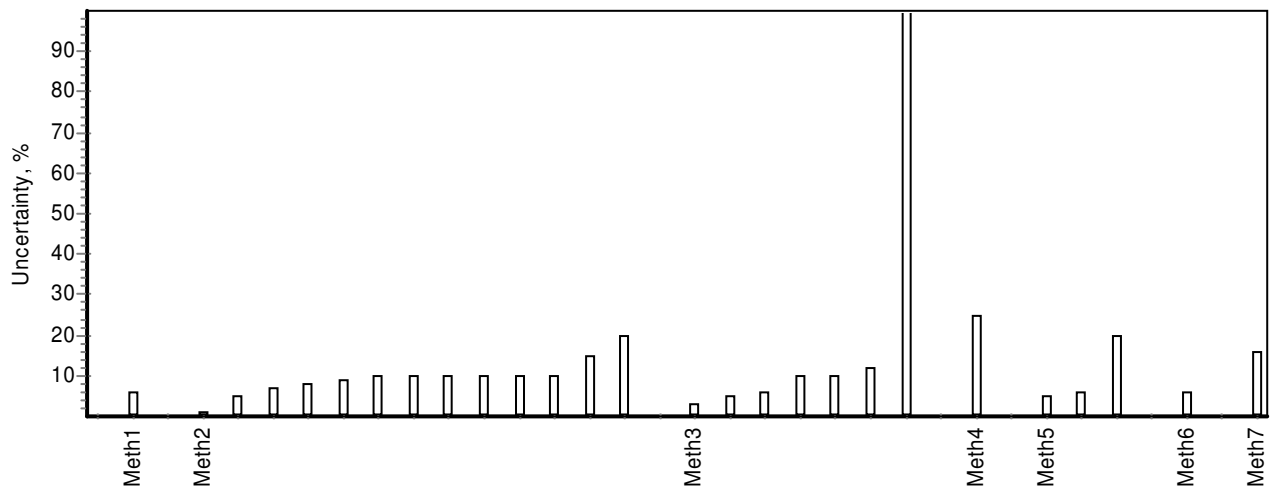
Analyytti (Analyte) **N-NO2+NO3** Näyte (Sample) A1N



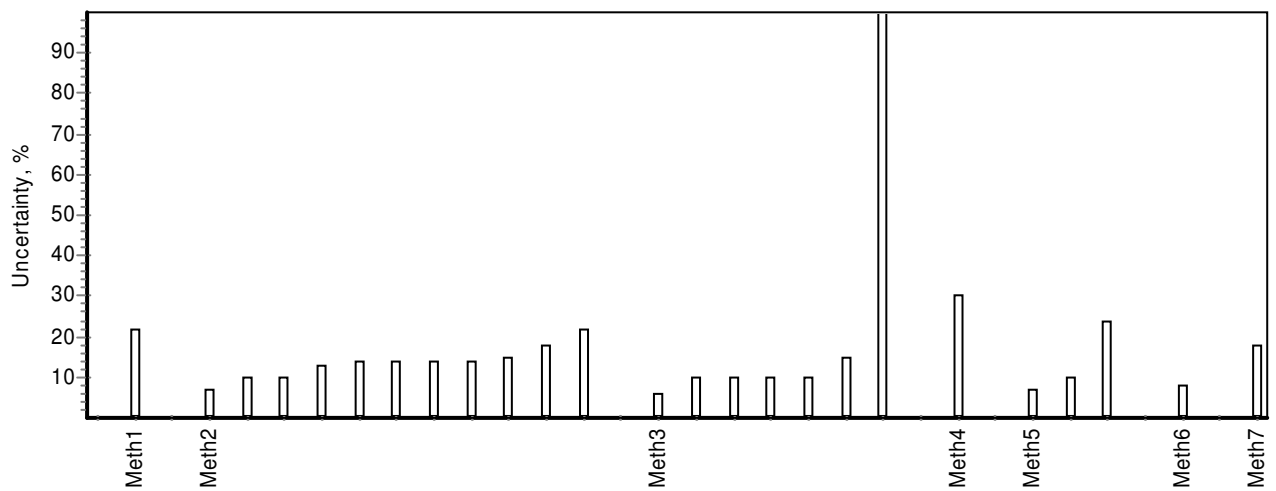
Analytytti (Analyte) **N-NO2+NO3** Näyte (Sample) B3N



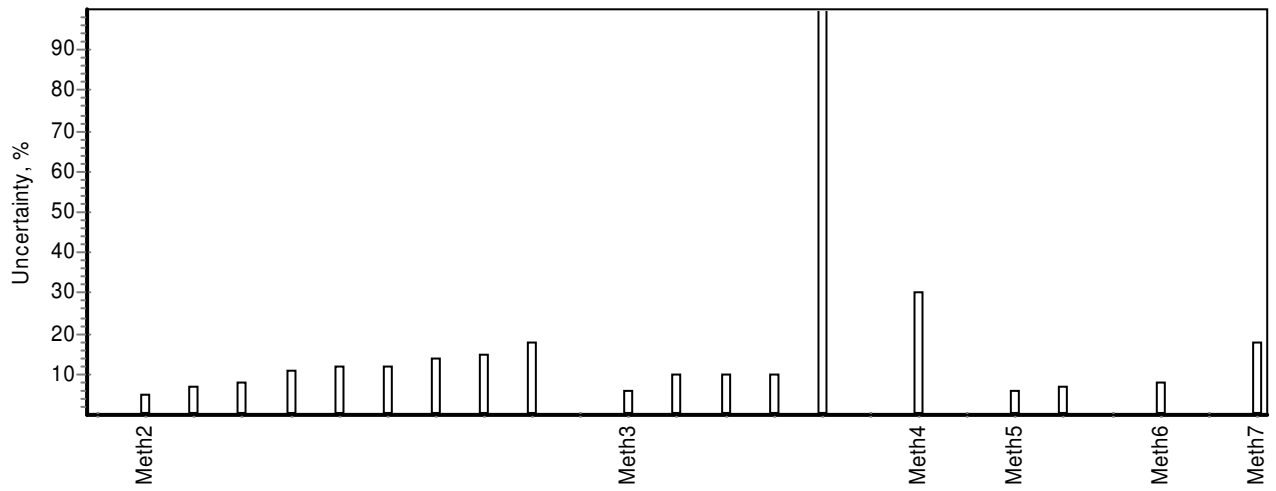
Analytytti (Analyte) **N-NO2+NO3** Näyte (Sample) N2N



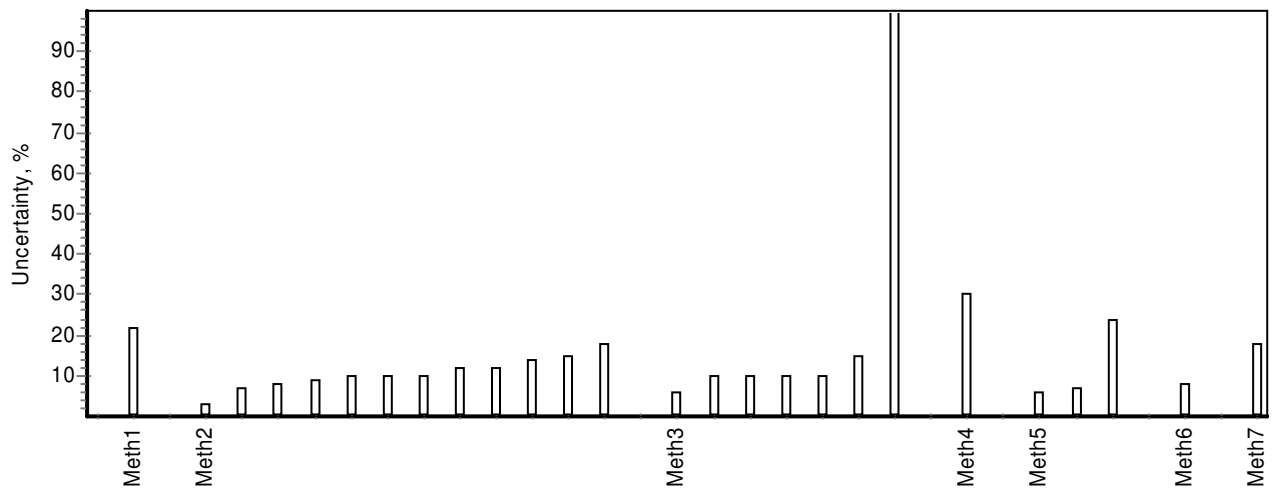
Analytytti (Analyte) **Ntot** Näyte (Sample) A1N



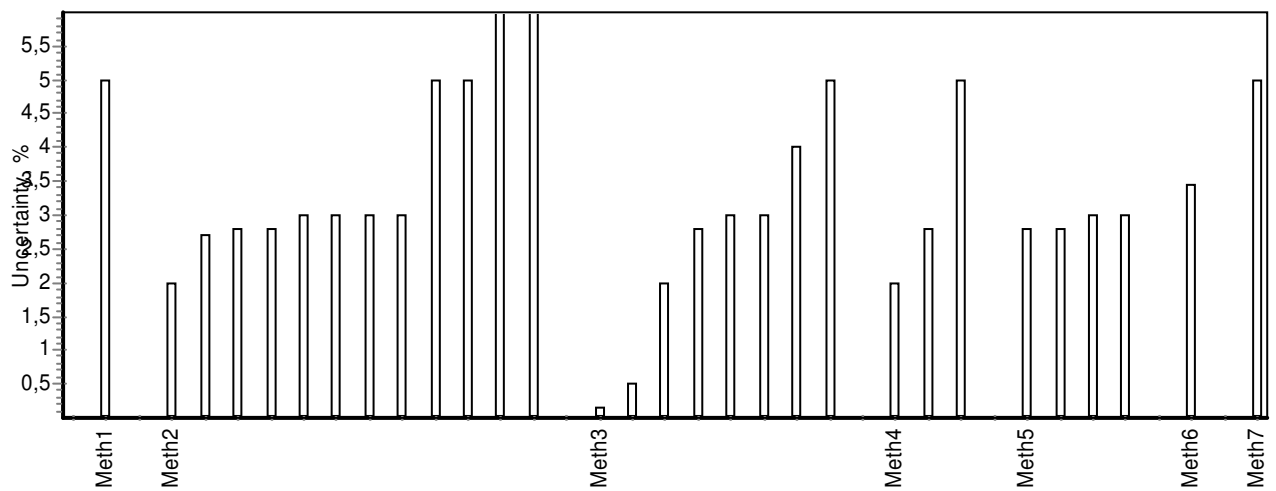
Analytytti (Analyte) **Ntot** Näyte (Sample) B3N



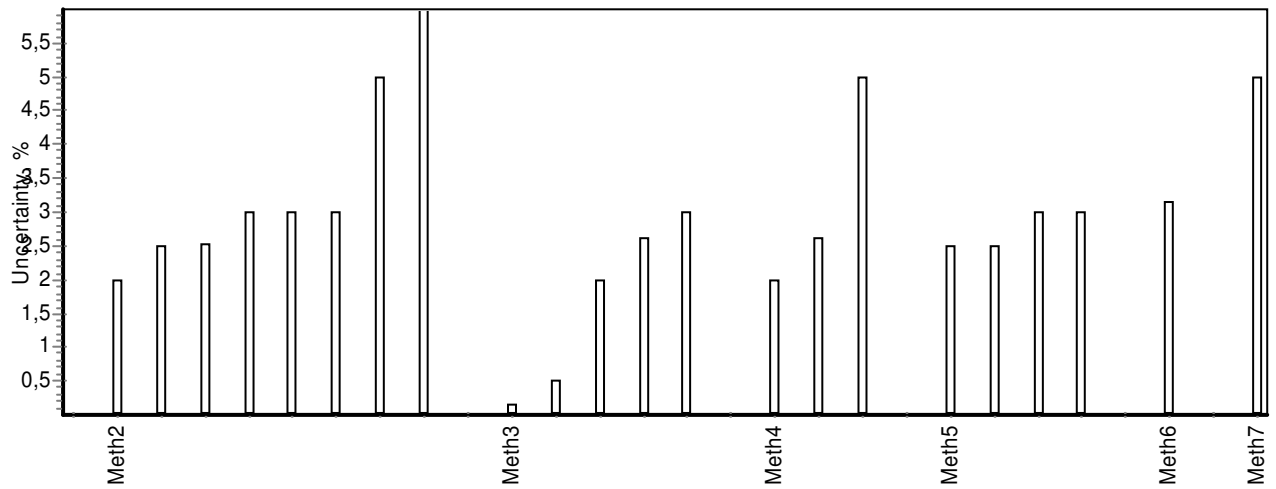
Analytytti (Analyte) **Ntot** Näyte (Sample) N2N



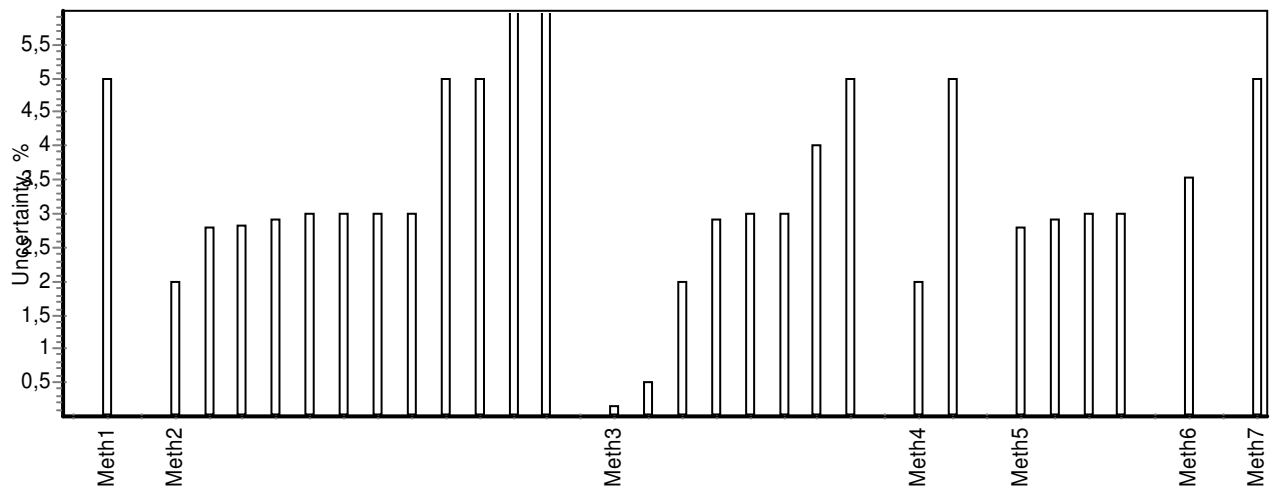
Analytytti (Analyte) **pH** Näyte (Sample) A1H



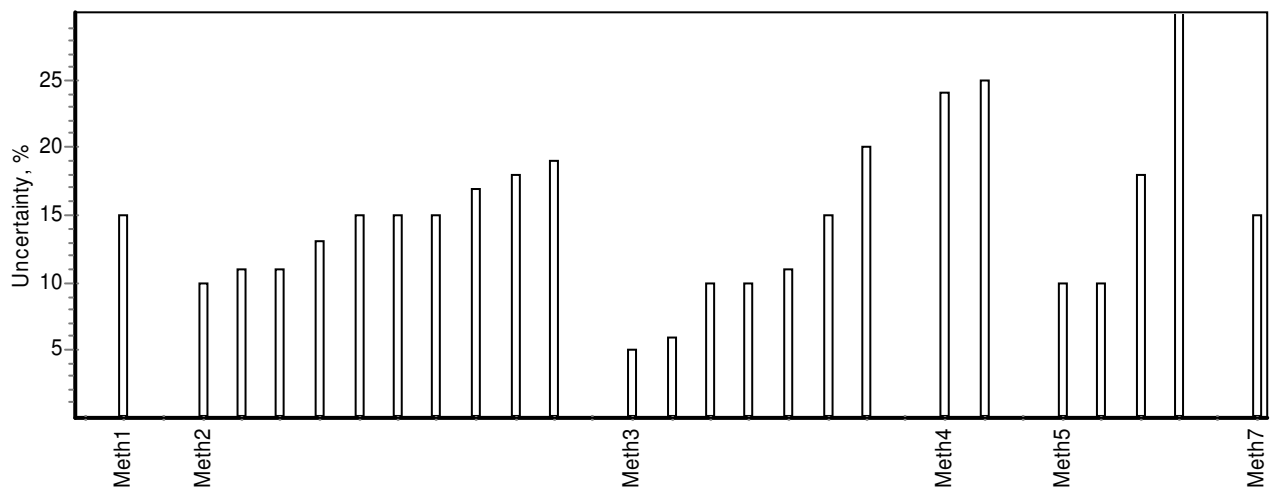
Analyytti (Analyte) pH Näyte (Sample) B3H



Analyytti (Analyte) pH Näyte (Sample) N2H

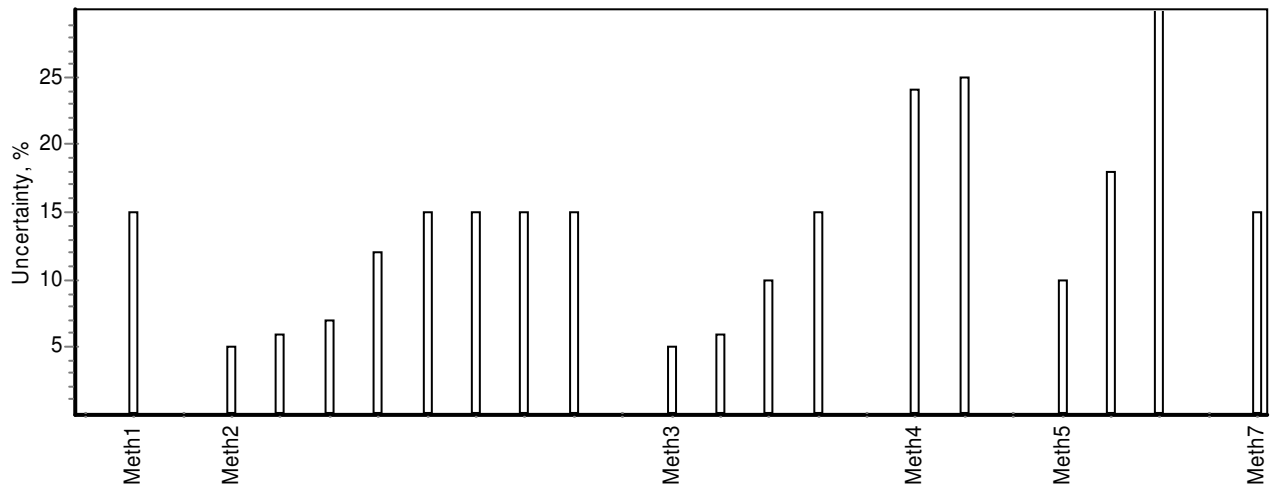


Analyytti (Analyte) P-PO4 Näyte (Sample) A1P

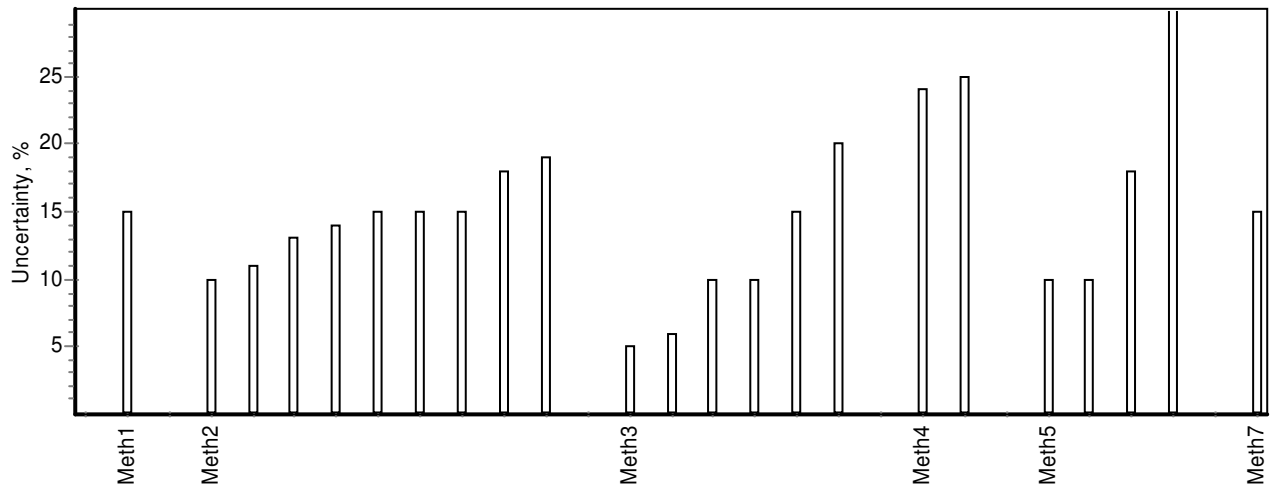


Analyytti (Analyte) **P-PO4**

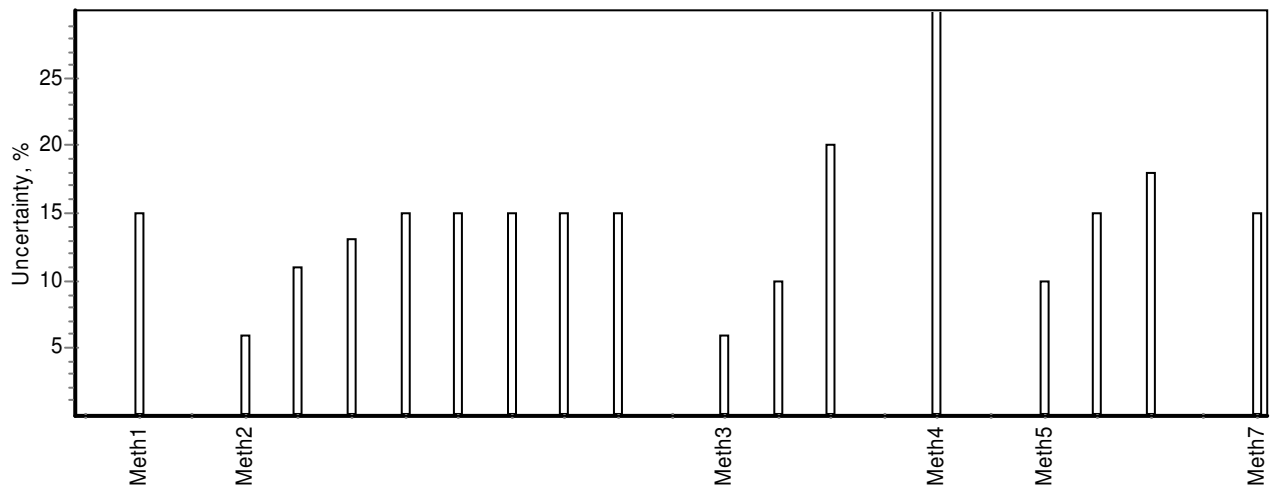
Näyte (Sample) B3P

Analyytti (Analyte) **P-PO4**

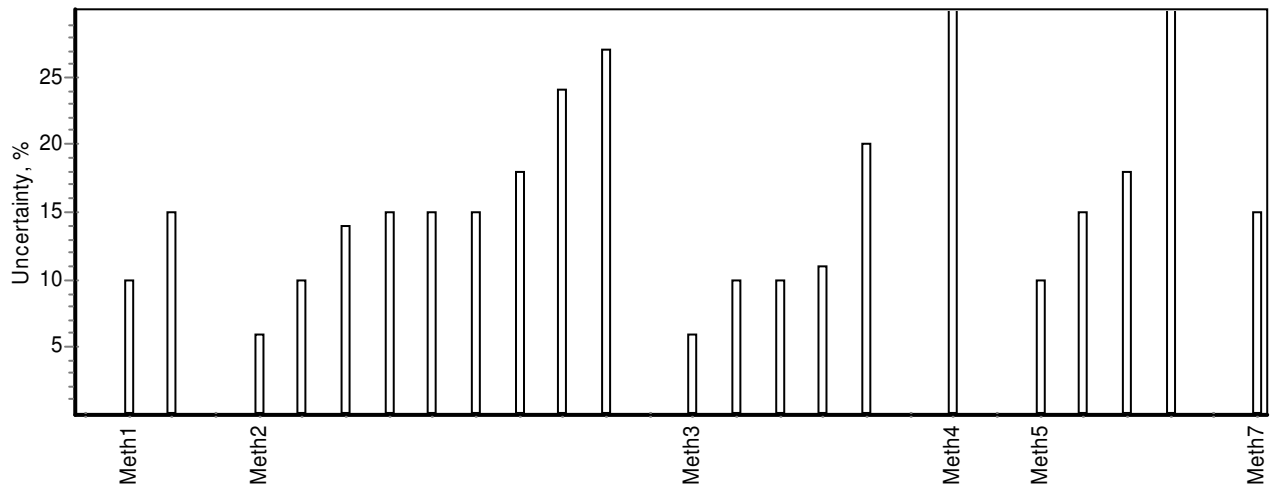
Näyte (Sample) N2P

Analyytti (Analyte) **P-PO4-diss**

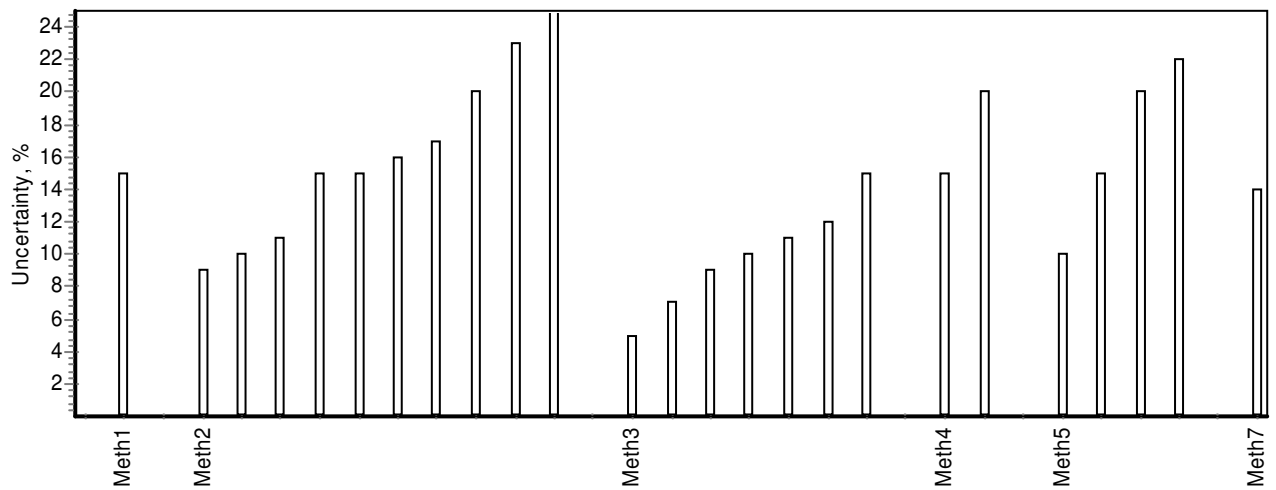
Näyte (Sample) B3P



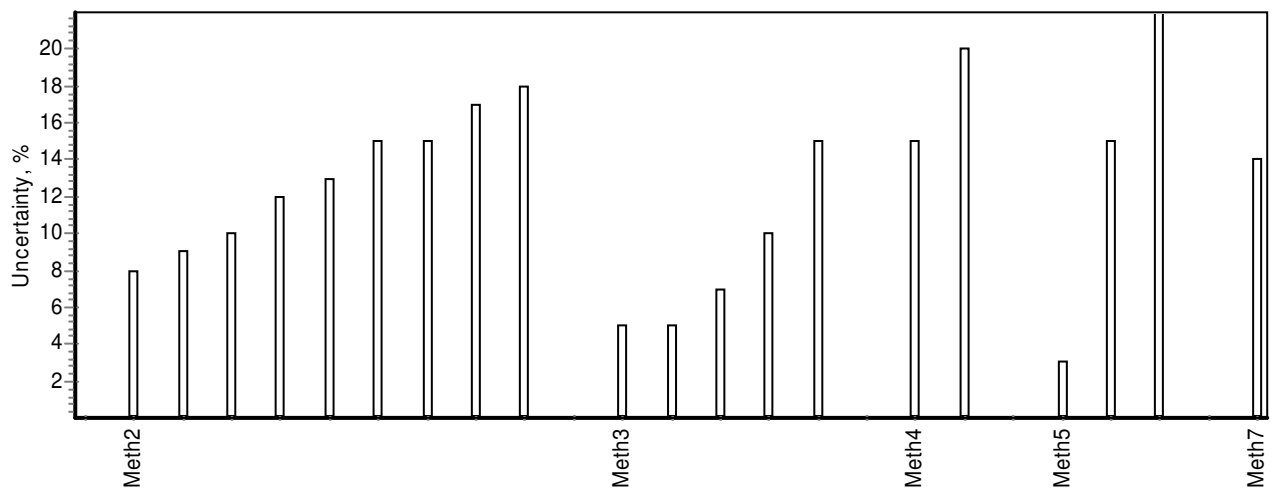
Analytytti (Analyte) **P-PO4-diss** Näyte (Sample) N2P

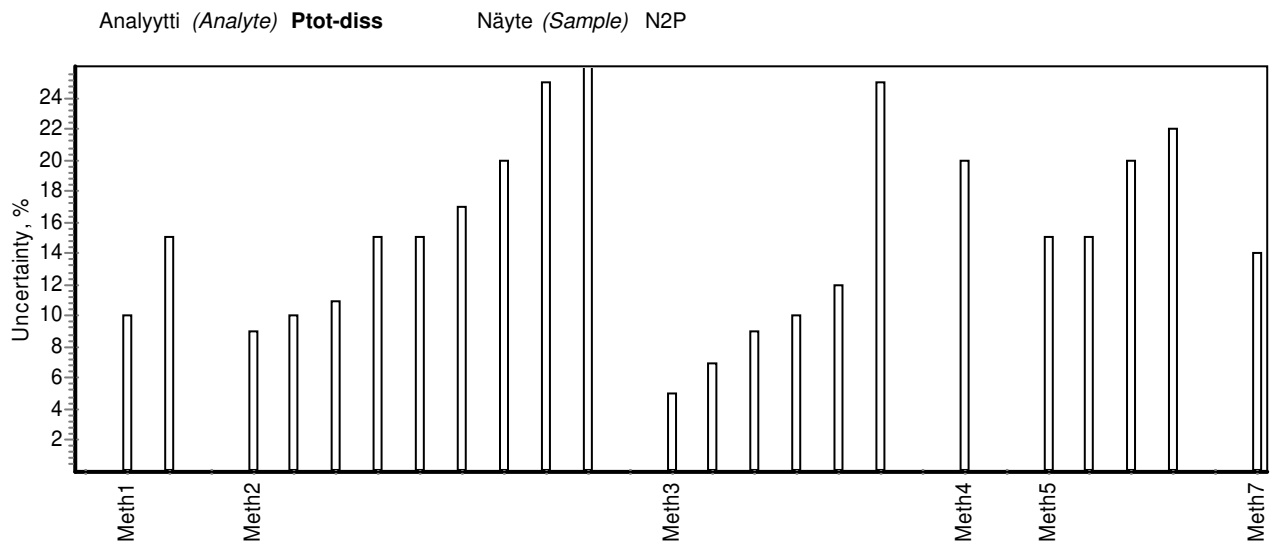
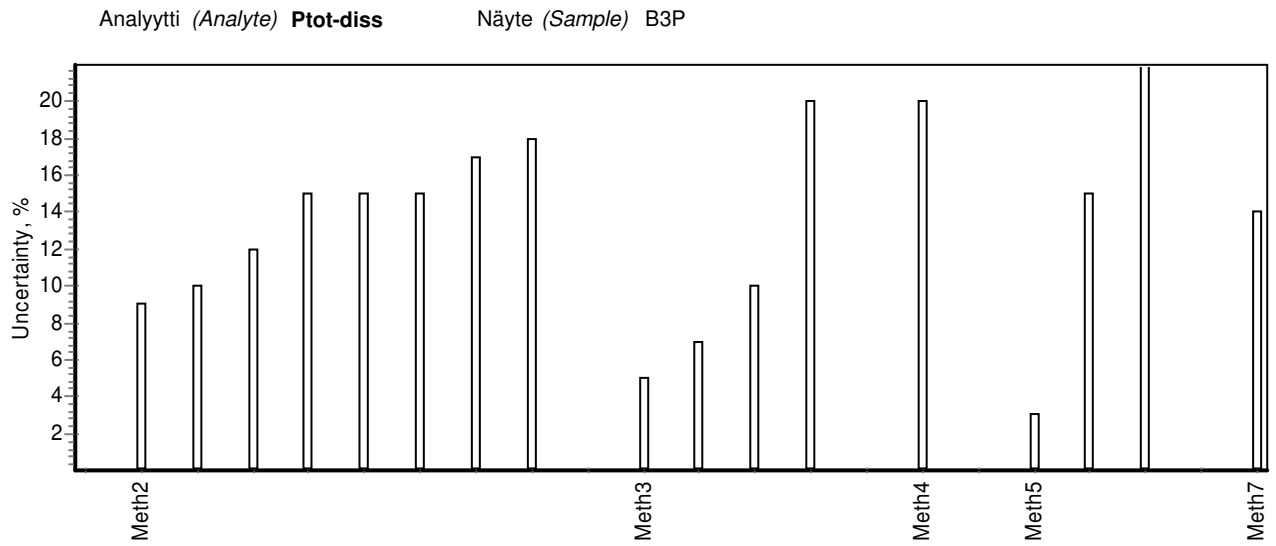
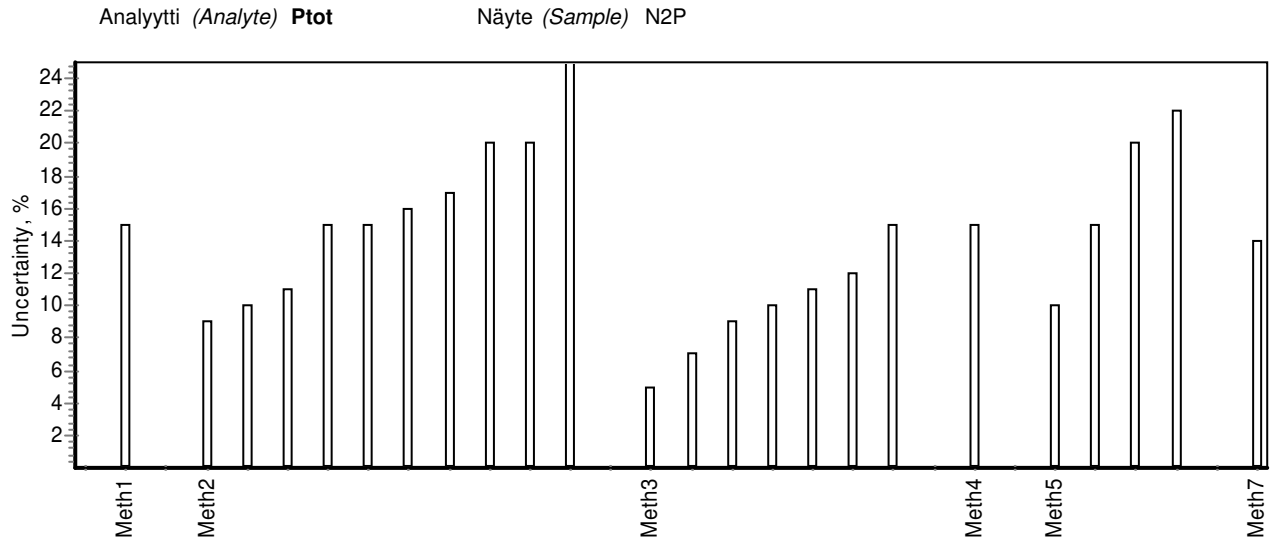


Analytytti (Analyte) **Ptot** Näyte (Sample) A1P



Analytytti (Analyte) **Ptot** Näyte (Sample) B3P





Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus (SYKE)	Julkaisuaika Kesäkuu 2008
Tekijä(t)	Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli järvinen, Tero Eklin, Keijo Tervonen ja Markku Ilmakunnas	
Julkaisun nimi	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2008 Ravinteet, pH ja sähkönjohtavuus luonnonvesistä	
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on saatavana vain internetistä www.ymparisto.fi/julkaisut	
Tiivistelmä	<p>Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen helmikuussa 2008 ravinteiden (N_{NH_4}, $N_{NO_3+NO_2}$, N_{tot}, P_{PO_4}, P_{tot}, P_{PO_4}, liukoinen, P_{tot}, liukoinen), pH-arvon ja sähkönjohtavuuden (γ_{25}) määrittämisestä luonnonvesistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 36 laboratoriota.</p> <p>Mittausuureen vertailuarvona käytettiin laskennallista arvoa tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Pätevyuden arvioimisessa käytettiin z-arvoa ja sitä laskettaessa 95 %:n merkitsevyystasolla sallittiin 2,5–15 prosentin poikkeama vertailuarvosta. Koko aineistossa hyväksyttäviä tuloksia oli 84 %.</p>	
Asiasanat	vesianalyysi, ravinteet, pH, sähkönjohtavuus, vesi- ja ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailukoe	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 20/2008	
Julkaisun tema		
Projektihankkeen nimi ja projektinumero		
Rahoittaja/ toimeksiantaja		
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot		
	ISSN 1796-1718 (pain.) 1796-1726 (verkkok.)	ISBN 978-952-11-3147-9 (PDF)
	Sivuja 60	Kieli suomi
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta
Julkaisun myynti/ jakaja	Suomen ympäristökeskus, Asiakaspalvelu E-mail: neuvonta.syke@ymparisto.fi Puh. 020 490 123 Faksi 020 490 2190	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki	
Painopaikka ja -aika	Helsinki 2008	
Muut tiedot		

Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute (SYKE)	Date	June 2008
Author(s)	Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli järvinen, Tero Eklin, Keijo Tervonen and Markku Ilmakunnas		
Title of publication	Proficiency test 1/2008 Nutrients, pH and conductivity in natural water		
Parts of publication/ other project publications	The publication is only in the internet www.ymparisto.fi/julkaisut		
Abstract	<p>Finnish Environment Institute carried out the proficiency test for the analysis of nutrients (N_{NH_4}, $N_{NO_3+NO_2}$, N_{tot}, P_{PO_4}, P_{tot}, $P_{PO_4, dissolved}$, $P_{tot, dissolved}$), pH and conductivity in natural water in February 2008. In total, 36 laboratories participated in the proficiency test.</p> <p>Either the calculated concentration or the robust mean of the results reported by the participants was chosen to be the assigned value for the measurand. The performance of the participants was evaluated by using z-scores. In this proficiency test 84 % of the results were satisfactory when the deviation of 2,5–15 % from the assigned value was accepted at the 95 % confidence level.</p>		
Keywords	water analysis, nutrients, conductivity, pH, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons		
Publication series and number	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 20/2008		
Theme of publication			
Project name and number, if any			
Financier/ commissioner			
Project organization			
	ISSN 1796-1718 (print) 1796-1726 (online)	ISBN 978-952-11-3147-9 (PDF)	
	No. of pages 60	Language Finnish	
	Restrictions Public	Price	
For sale at/ distributor	Finnish Environment Institute, Customer service E-mail: neuvonta.syke@ymparisto.fi Phone 020 490 123, Fax 020 490 2190		
Financier of publication	Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FIN-00251 Helsinki, Finland		
Printing place and year	Edita Prima Ltd, Helsinki 2008		
Other information			

Presentationsblad

Utgivare	Finlands Miljöcentral (SYKE)	Datum Juni 2008
Författare	Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Tero Eklín, Keijo Tervonen och Markku Ilmakunnas	
Publikationens titel	Provningsjämförelse 1/2008 Näringsämnen, pH och ledningsförmåga	
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt	Publikationen finns tillgänglig på internet www.ymparisto.fi/julkaisut	
Sammandrag	<p>Under februari 2008 genomförde Finlands Miljöcentral en provningsjämförelse, som omfattade bestämningen av näringsämnen (N_{NH_4}, $N_{NO_3+NO_2}$, N_{tot}, P_{PO_4}, P_{tot}, P_{PO_4}, lösligt, P_{tot}, lösligt), pH och ledningsförmåga i naturvatten. Proven sändes ut till 38 laboratorier.</p> <p>Som referensvärde av analytens koncentration användes det teoretiska värdet eller robust-medelvärde av detagarnas resultat. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. I jämförelsen var 84 % av alla resultaten tillfredsställande, när 2,8–15 % totalavvikelsen från referensvärdet accepterades.</p>	
Nyckelord	vattenanalyser, N_{NH_4} , $N_{NO_3+NO_2}$, N_{tot} , P_{PO_4} , P_{tot} , pH, ledningsförmåga, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier	
Publikationsserie och nummer	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 20/2008	
Publikationens tema		
Projektets namn och nummer		
Finansiär/ uppdragsgivare		
Organisationer i projektgruppen		
	ISSN 1796-1718 (print) 1796-1726 (online)	ISBN 978-952-11-3147-9 (PDF)
	Sidantal 60	Språk Finska
	Offentlighet Offentlig	Pris
Beställningar/ distribution	Finlands miljöcentral, Informationstjänsten neuvonta.syke@ymparisto.fi Tfn 020 490 123 Fax 020 490 2190	
Förläggare	Finlands Miljöcentral, PB 140, 00251 Helsingfors	
Tryckeri/ tryckningsort och -år	Helsingfors 2008	
Övriga uppgifter		



ISBN 978-952-11-3147-9 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkokj.)