

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA
26 | 2008

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 5/2008

Klorofylli-a, happi, saliniteetti, SiO₂ ja TOC luonnonvesistä

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

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 5/2008

Klorofylli-a, happi, saliniteetti, SiO₂ ja TOC luonnonvesistä

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



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 26 | 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 978-952-11-3193-6 (PDF)
ISSN 1796-1726 (verkkokj.)

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	4
2	TOTEUTUS	4
2.1	Pätevyyskokeen järjestäjä ja vastuuhenkilöt	4
2.2	Osallistujat	4
2.3	Näytteet	4
2.3.1	Näytteiden valmistus ja toimitus	4
2.3.2	Näyteastioiden puhtaus	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	7
2.6.3	Kokonaishajonnan tavoitearvo ja z-arvo	7
3	TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	7
3.1	Tulokset	7
3.2	Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet	8
3.3	Tulosten tarkastelu ja laboratorioiden pätevyyden arviointi	8
4	YHTEENVETO	9
5	SUMMARY	9
	KIRJALLISUUS	10
	LIITTEET	
Liite 1	Pätevyyskokeeseen SYKE 5/2008 osallistuneet laboratoriot	11
Liite 2	Näytteiden valmistus	12
Liite 3	Näytteiden homogeenisuuden testaus	13
Liite 4	Näytteiden säilyvyyden testaus	14
Liite 5	Laboratorioilta saatu palaute	15
Liite 6.1	Analyysimenetelmät	16
Liite 6.2	Analyysimenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset	17
Liite 7	Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet	20
Liite 8	Tuloksissa esiintyviä käsitteitä	21
Liite 9	Laboratoriokohtaiset tulokset	22
Liite 10	Yhteenveto z-arvoista	27
Liite 11	Laboratorioiden tulokset ja niiden mittausepävarmuudet	28
Liite 12	Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet arviointitavan mukaan ryhmiteltyinä	33
	KUVAILULEHTI	36
	DOCUMENTATION PAGE	37
	PRESENTATIONSBLAD	38

1 JOHDANTO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen luonnonvesiä analysoiville laboratorioille toukokuussa 2008. Määritettävänä olivat a-klorofylli, happi, saliniteetti, SiO₂ ja TOC järvi- ja rannikkovesistä.

Pätevyyskokeen tarkoituksena oli veloitettarkkailuohjelmiin 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] sekä tulosten tilastokäsitteilyssä standardia ISO 13528 [3].

2 TOTEUTUS

2.1 Pätevyyskokeen järjestäjä ja vastuhenkilöt

Pätevyyskokeen järjesti:

Suomen ympäristökeskus, laboratorio, Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki
puhelin: 020 610 123, faksi: 09 495 913

Pätevyyskokeen vastuhenkilöt olivat:

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

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 32 laboratoriota (liite 1), joista 78 % ilmoitti analysoivansa veloitettarkkailuohjelmien tai muita ympäristöviranomaisten näytteitä. Laboratorioista 84 %:lla oli standardiin SFS-EN ISO/IEC 17025 ja 6 %:lla ISO 9000-sarjan standardiin perustuva laatu järjestelmä. Laboratorioista 50 % käytti ainakin joissakin määrityksissä akkreditoituja analyysimenetelmiä. Järjestävän laboratorion (SYKE) tunnus tässä pätevyyskokeessa oli 4.

2.3 Näytteet

2.3.1 Näytteiden valmistus ja toimitus

Laboratorioille toimitettiin a-klorofyllimääritystä varten kaksi valmiiksi suodatettua näytettä sekä rannikko- ja järvivesinäytteet. Saliniteettimääritystä varten toimitettiin synteettinen näyte ja rannikkovesinäyte. Happi-, SiO₂- ja TOC -määrityksiä varten toimitettiin sekä järvivesi- että rannikkovesinäyte. SiO₂- ja TOC -määrityksiä varten toimitettiin lisäksi synteettinen näyte. Näytteiden valmistus on esitetty liitteessä 2 ja yksityiskohtaisia tietoja saa tarvittaessa järjestäjältä.

Näytteet lähetettiin 7.5.2008 pikarahtina ja ne olivat perillä pääsääntöisesti samana päivänä. Ainoastaan laboratorio 29 sai näytteet vasta seuraavana päivänä. Tämäkin laboratorio sai näytteet kylminä, sillä lämpötilakontrollinäytteen lämpötila oli alle 10 astetta. Suodatetut ja pakastetut klorofyllinäytteet sekä pakastetut TOC-näytteet lähetettiin jäisinä kuivajäällä täytetyssä styrox-laatikossa. Kaikki saivat pakastetut näytteet jäisinä.

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

a-klorofylli, happi:	8.5.2008
Saliniteetti, SiO ₂ , TOC:	28.5.2008 mennessä

Tulokset pyydettiin palauttamaan 30.5.2008 mennessä. Alustavat tuloslistat toimitettiin laboratorioille viikolla 23 (2008).

2.3.2 Näyteastioiden puhtaus

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

2.3.3 Näytteiden homogeenisuus

Homogeenisuustestaus tehtiin jokaisen määrittävän analyysin avulla. Happi-, saliniteetti- SiO₂- ja TOC-näytteet sekä a-klorofyllinäytteet näytettä B4K lukuun ottamatta täyttivät homogeenisuudelle asetetut kriteerit (liite 3). Testin mukaan klorofyllinäyte B4K ei ollut täysin homogeeninen, mikä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.

2.3.4 Näytteiden säilyvyys

Happi- ja a-klorofyllinäytteiden säilyvyyttä tarkkailtiin säilyttämällä näytteitä kuljetuspäivänä kahdessa eri lämpötilassa (4 °C ja 25 °C). Eri lämpötilassa säilytetyistä näytteistä mitattiin happi- ja klorofyllipitoisuudet analysointipäivänä ja tuloksia verrattiin keskenään (liite 4). Säilyvyydestin mukaan klorofyllinäytteiden N1K, N2K ja B3K pitoisuudessa saattoi tapahtua muutosta, jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Näytteet N1K ja B3K olivat pakastettuja eivätkä näytteet sulaneet kuljetuksen aikana. Näytteessä N2K muutos oli analyttiseen virheeseen nähden pieni (alle 2 µg/l) ja kaikki klorofyllinäytteitä analysoivat laboratoriot saivat näytteet kylminä (lämpötila alle 10 astetta).

Näytteiden mukana toimitettiin vesinäyte, josta pyydettiin mittaamaan lämpötila heti näytteiden saavuttua. Suurin osa laboratorioista sai näytteet kylminä. Kahden laboratorion (laboratoriot 27 ja 30) saamien näytteiden lämpötila saapumishetkellä oli yli 10 astetta. Laboratorio 30 analysoi ainoastaan stabiileja analyyttejä ja laboratorio 27 analysoi TOC:n pakastetuista näytteistä.

2.4 Laboratorioilta saatu palaute

Laboratorioilta saatu palaute on koottu liitteeseen 5. Palautteet koskivat pääosin puuttuvia tai virheellisesti toimitettuja näytteitä.

2.5 Analyysimenetelmät

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioiden käyttämät menetelmät on esitetty liitteessä 6.1. Tilastollisessa tarkastelussa ei todettu menetelmien välisiä eroja.

Happi

Happimäärittelyssä noin puolet laboratorioista käytti voimassa olevaa standardimenetelmää SFS-EN 25813 ja noin puolet kumottua standardimenetelmää SFS 3040, joka periaatteeltaan on hyvin standardin SFS-EN 25813 kaltainen. Myöskään tilastollisessa tarkastelussa menetelmien välillä ei todettu eroa. Yksi laboratorio käytti standardimenetelmää ISO 5813, joka on vastaava kuin SFS EN 25813.

a-klorofylli

a-klorofyllimäärittelyssä käytettiin pääsääntöisesti standardimenetelmää SFS 5772 tai sen sovellusta. Kaksi laboratorioa käytti kumottua standardia SFS 3013 ja yksi laboratorio käytti muuta menetelmää.

Saliniteetti

Ainoastaan yksi laboratorio määrittäi saliniteetin suoraan salinometrillä. Neljä laboratorioa käytti määrittelyyn sähkönjohtavuusmittaria ja kaksi laboratorioa kloridimittausta. Menetelmien välisiä eroja ei voitu tarkastella tilastollisesti tulosten vähyiden vuoksi.

SiO₂

SiO₂-määrittelyssä käytettiin yleensä automaattista tai manuaalista silikamolybdaattivärjäykseen perustuvaa spektrofotometrillä menetelmää. Yksi laboratorio teki määrittelyksen käyttäen ICP-OES-tekniikkaa. Spektrofotometrisellä menetelmällä saadaan määritettyä liukoisessa muodossa oleva silikaatti ja ICP-tekniikoilla määritetään kokonaissilikaatti, joten mahdollinen ero tuloksissa saattaa johtua menetelmäeroista (liite 6.2). Myöskään tässä määrittelyssä menetelmien välisiä eroja ei voitu tarkastella tilastollisesti tulosten vähyiden vuoksi.

TOC

TOC-määrittelyssä kaikki laboratoriot käyttivät lämpötilaa 600–800 °C näytteen orgaanisen aineen hapetuksessa.

2.6 Tulosten käsittely

2.6.1 Harha-arvotestit

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

Harha-arvotestejä ja tulosten tilastollista käsittelyä esitetään tarkemmin osallistujille jaetussa pätevyyskokeiden osallistumisohjeessa (SYKE/Pätevyyskokeiden järjestäminen, menettelyohje PK2). Ohje on myös vertailulaboratorion [www-sivulla](http://www.sivulla) [4].

2.6.2 Vertailuarvo ja sen mittausepävarmuus

Happi-, a-klorofylli-, silikaatti- ja TOC-pitoisuuksien vertailuarvoina käytettiin osallistujien tulosten robusteja keskiarvoja (liite 7). Saliniteettitulosten vertailuarvona käytettiin salinometrillä mitattujen tulosten keskiarvoa.

Alustavissa tuloslistoissa synteettisen näytteen $A1P SiO_2$ -pitoisuuden vertailuarvona käytettiin teoreettista arvoa (5,71 mg/l), mutta lopullisessa tulosten käsittelyssä vertailuarvona käytettiin osallistujien tulosten robustia keskiarvoa (5,50 mg/l). Näyte valmistettiin kaupallisesta liuoksesta eikä sen pitoisuudelle oltu ilmoitettu epävarmuutta, joten laskennallista pitoisuutta ei voitu käyttää vertailuarvona.

Vertailuarvojen mittausepävarmuus laskettiin tulosaineistosta robustien keskihajontojen avulla, kun vertailuarvona käytettiin robustia keskiarvoa. Saliniteettitulosten mittausepävarmuutena käytettiin salinometrillä saatujen tuloksen mittausepävarmuutta. Vertailuarvon mittausepävarmuus oli happimäärityksessä 1,4–1,8 %, a-klorofyllimäärityksessä 4,9–6,7 %, saliniteettimäärityksessä 0,4–1,2 %, silikaattimäärityksessä 4,2–5,5 % ja TOC-määrityksessä 2,9–6,4 %. Vertailuarvon mittausepävarmuus oli yleensä pienempi kuin $0,3 \cdot s_{\text{target}}$ asetettu tavoitehajonta (s_{target}). Silikaattimäärityksissä ja rannikkoveden B3C TOC-määrityksessä tämä kriteeri ei täytynyt, joten näiden tulosten arviointiin liittyy normaalia suurempi epävarmuus. Molemmissa määrityksissä osallistujia oli vähän, mikä hankaloittaa tulosten tilastollista tarkastelua.

2.6.3 Kokonaishajonnan tavoitearvo ja z-arvo

Kokonaishajonnalle asetettuja tavoitearvoja arvioitaessa huomioitiin määritettävien analyyttien pitoisuus, homogeenisuus, säilyvyys ja vertailuarvojen mittausepävarmuudet. Kokonaishajonnan tavoitearvot 95 % merkitsevyystasolla olivat a-klorofyllille 20–30 %, hapelle 8 %, saliniteetille 3,5–5 %, silikaatille 10–15 % ja TOC:lle 10–12 %.

Pätevyyden arviointi tehtiin z-arvon avulla. Jokaiselle tulokselle laskettiin z-arvo, jonka laskeminen on esitetty liitteessä 8. Lisäksi z-arvon laskemisesta on annettu esimerkki ohjeen PK2 liitteessä 5 [4]. Kaikissa määrityksissä tulosten robusti keskihajonta oli pienempi kuin $1,2 \cdot s_{\text{target}}$ asetettu tavoitehajonta, joten tulosaineiston yhtenevyyskriteeri täyttyi ja asetettuja tavoitehajontoja voitiin pitää luotettavina.

Alustavissa tuloslistoissa esitetty kokonaishajonnan tavoitearvo muuttui seuraavasti:

- Rannikkovesinäytteen B4K a-klorofylli: 30 % (alustavissa tuloksissa 25 %)
- Synteettisen näytteen A1C TOC: 10 % (alustavissa tuloksissa 7,5 %)
- Järvivesinäytteen N2C TOC: 10 % (alustavissa tuloksissa 7,5 %)
- Rannikkovesinäytteen B3C TOC 12 % (alustavissa tuloksissa 10 %).

3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI

3.1 Tulokset

Liitteiden 9–12 taulukoissa esiintyviä lyhenteitä ja käsitteitä on esitetty liitteessä 8. Laboratoriokohtaiset tulokset niiden z-arvot on esitetty liitteessä 9. Liitteessä 10 on esitetty yhteenveto laboratorioden tulosten z-arvoista. Liitteessä 11 on esitetty laboratorioden tulokset ja niiden mittausepävarmuudet graafisesti. Yhteenveto pätevyyskokeen tuloksista on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Yhteenveto pätevyyskokeen SYKE 5/2008 tuloksista

Table 1. Summary on the proficiency test SYKE 5/2008

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Mean rob.	Md	SD rob	SD rob, %	Num. of labs	2*Targ SD%	Accepted z-val%
a-chlorophyll	B3K	µg/l	7,78	7.71	7.78	7.90	0.89	11,5	18	25	83
	B4K	µg/l	10,4	10.29	10.45	10.52	1.12	10,7	20	30	90
	N1K	µg/l	16,6	16.49	16.58	16.68	1.45	8,7	20	20	95
	N2K	µg/l	20,1	19.92	20.11	20.10	1.95	9,7	21	20	76
O2	B3O	mg/l	11,9	11.91	11.89	11.80	0.29	2,5	19	8	95
	N2O	mg/l	9,57	9.55	9.57	9.57	0.34	3,5	25	8	96
Salinity	A1S	o/oo	1,56	1.50	1.53	1.55	0.067	4,3	8	5	63
	B3P	o/oo	4,89	4.82	4.86	4.87	0.038	0,8	8	3,5	88
SiO2	A1P	mg/l	5,5	5.55	5.50	5.47	0.32	5,9	11	10	91
	B3P	mg/l	1,58	1.59	1.58	1.60	0.11	7	10	15	90
	N2P	mg/l	3,31	3.36	3.31	3.28	0.18	5,6	11	10	91
TOC	A1C	mg/l	2,61	2.64	2.59	2.58	0.16	6,3	18	10	67
	B3C	mg/l	5,06	5.10	5.09	5.00	0.48	9,3	13	20	85
	N2C	mg/l	6,39	6.33	6.36	6.39	0.33	5,2	17	10	94

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

3.2 Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet

Mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan ilmoitti 81 % laboratorioista. Yleisimmin (43 %) mittausepävarmuuden arviointi tehtiin laadunohjauksessa käytettävän X-kortin ja luonnonnäytteiden rinnakkaismäärittysten tulosten (R- tai r %-kortin) tulosten hajonnan avulla. Seuraavaksi yleisimmät menettelyt olivat validointitulosten ja laadunohjausaineiston (Menetelmä 3) sekä laadunohjausaineiston ja pätevyyskoetulosten (Menetelmä 5) perusteella tehdyt arviot. Ilmoitetut mittausepävarmuudet olivat a-klorofyllimäärityksessä 3–30 %, happimäärityksessä 4,2–20 %, saliniteettimäärityksessä 0,41–10 %, silikaattimäärityksessä 4,1–30 % ja TOC/määrityksessä 5–40 %.

3.3 Tulosten tarkastelu ja laboratorioiden pätevyyden arviointi

a-klorofyllimääritys. Järvivesinäytteiden N1K ja N2K a-klorofyllitulosten robustit keskihajonnat olivat 8,7 ja 9,7 % ja rannikkovesinäytteiden B3K ja B4K robustit keskihajonnat olivat 11,5 ja 10,7 %. Hyväksyttäviä klorofylli tuloksia oli 86 %, kun tuloksissa sallittiin 20–30 %:n poikkeama vertailuarvosta.

Happimääritys. Happimäärityksessä tulosten robustit keskiarvot olivat 2,5 ja 3,5 % ja hyväksyttäviä tuloksia oli 95 %, mikä on samaa tasoa kuin edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa [6].

Saliniteettimääritys. Saliniteettimäärityksessä tulosten robustit keskihajonnat olivat 0,8 ja 4,3 %. Saliniteettitulosten arviointia vaikeutti pieni osallistujamäärä (8 laboratoriota). Hyväksyttäviä tuloksia oli 76 %, kun tuloksissa sallittiin 3,5–5 %:n poikkeama vertailuarvosta. Edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa [5] hyväksyttäviä tuloksia oli 85 %.

Silikaattimääritys. Silikaattimäärityksessä tulosten robustit keskihajonnat olivat 5,6–7 %. Myös tässä määrityksessä pieni osallistujamäärä vaikeuttaa tulosten arviointia ja luotettavuutta. Tulosten tilastollista tarkastelua ei voitu tehdä, mutta sekä järvi- että rannikkovedestä suurin SiO_2 -tulos saatiin ICP-OES-tekniikalla (liite 6.2).

TOC-määritys. TOC-määrityksessä tulosten robustit keskihajonnat olivat 5,2–9,3 %. Hyväksyttäviä tuloksia oli 79 %, kun tuloksissa sallittiin 10–12 %:n poikkeama tavoitearvosta.

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 32 laboratoriota. Tuloksista 87 % oli hyväksyttäviä (z -arvo < 2), kun vertailuarvosta sallittiin a-klorofyllituloksille 20–30 %:n, happituloksille 8 %:n, saliniteettituloksille 3,5–5 %:n, silikaattituloksille 10–15 %:n ja TOC-tuloksille 10–12 %:n poikkeamat tavoitearvosta (liite 10). Akkreditoituina annetuista tuloksista oli hyväksyttäviä 89 %. Eniten hyväksyttäviä tuloksia (yli 90 %) oli happi- ja silikaattimäärityksissä.

4 YHTEENVETO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti luonnonvesiä analysoiville laboratorioille pätevyyskokeen toukokuussa 2008. Pätevyyskokeessa määritettiin a-klorofylli, happi, saliniteetti, silikaatti (SiO_2) ja TOC synteettisistä näytteistä ja luonnonvesinäytteistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 32 laboratoriota.

Tulosten vertailuarvoina käytettiin robusteja keskiarvoja paitsi saliniteettimäärityksessä salinometrillä saatujen tulosten keskiarvoja. Laboratorioiden raportoimien tulosten arviointi tehtiin z -arvojen avulla ja z -arvon laskemisessa tarvittavan kokonaishajonnan tavoitearvoiksi 95 %:n merkitsevyystasolla asetettiin määrityksestä riippuen 3,5–30 %.

Tulosten robusti keskihajonta oli happi- ja saliniteetti-määrityksissä alle 5 %, silikaatti- ja TOC määrityksissä sekä järiveden a-klorofyllimäärityksissä alle 10 % ja rannikkoveden a-klorofyllimäärityksissä hiukan yli 10 %. Koko tulosaineistossa hyväksyttävien tulosten osuus oli 87 % ja akkreditoituilla menetelmillä saaduista tuloksista 89 %.

5 SUMMARY

The Finnish Environment Institute carried out the proficiency test for analysis of chlorophyll *a*, oxygen, silicate (SiO_2), salinity and TOC in May 2008. One artificial sample, one lake water sample and one coastal water sample were distributed. In total 32 laboratories participated in the proficiency test.

The mean value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated after rejection of the outliers according to the Hampel test. Also a few results were rejected before calculation of robust mean value. The robust standard deviations of the results reported by the participants were below 5 % in oxygen and silicate determinations, below 10 % in silicate and TOC determinations as well as chlorophyll *a* determinations from lake water samples and 11 % in chlorophyll *a* determinations from coastal water samples.

The robust mean value was chosen to be the assigned value of the results except the mean of the results measured by a salinometer in the determination of salinity. The performance of the participants was evaluated by using of z scores. The results were satisfactory ($|z| \leq 2$) if they deviated less than 3.5–30 % from the assigned value at the 95 % confidence level.

In this proficiency test 87 % of the data was regarded to be satisfactory. About half of the laboratories used accredited method and 89 % of their results were satisfactory.

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 ISO 13528, 2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- 4 Suomen ympäristökeskus, laboratorio 2006. Menettelyohje PK2. www.ymparisto.fi/syke/proftest > Ohjeita pätevyyskokeisiin osallistuville laboratorioille PK2.
- 5 Korhonen, K., Mäkinen, I., Näykki, T., Järvinen, O., Tervonen, K. ja Ilmakunnas, M. 2006. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 4/2006. a-klorofylli, happi, saliniteetti ja silikaatti (SiO₂) luonnonvedestä. Suomen ympäristökeskus, Helsinki. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 17/2006.
- 6 Korhonen, K., Järvinen, O., Näykki, T., Mäkinen, I., Tervonen, K. ja Ilmakunnas, M. 2007. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 2/2007. Alkaliniteetti, BOD₇, happi, pH, ravinteet, sameus, sähkönjohtavuus, TOC ja väri. Suomen ympäristökeskus, Helsinki. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 19/2007. ISBN 078-952-11-2751 (pdf). 75 s. www.ymparisto.fi/syke/proftest.

LIITE 1. PÄTEVYYSKOKEESEEN SYKE 5/2008 OSALLISTUNEET LABORATORIOT

Appendix 1. Participants in the proficiency test SYKE 5/2008

ALS Finland Oy, Kotka
Almalab, Ympäristöekologian laitos, Lahti
AnalyCen AS, Moss, Norja
Ekokem Oy Ab, Riihimäki
Etelä-Pohjanmaan Vesitutkijat Oy, Ilmajoki
FCG Planeko Oy, ympäristölaboratorio, Helsinki
Haapaveden kaupungin ympäristölaboratorio, Haapavesi
Helsingin Vesi, Helsinki
Joensuun yliopisto, ekologian tutkimusinstituutti, Joensuu
Jyväskylän yliopisto, Ympäristöntutkimuskeskus, Jyväskylä
Kansanterveyslaitos, kemian laboratorio, Kuopio
KCL Kymen laboratorio Oy, Kuusankoski
Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere
Labtium Oy, Raahel
Lapin vesitutkimus Oy, Rovaniemi
Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku
Metla, Rovaniemi
Metla, keskuslaboratorio, Vantaa
Nab Labs Oy, Kaustinen
Neste Oil Oyj, analytiikan laboratorio, Porvoo
Pirkanmaan ympäristökeskus, Tampere
Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskus, Oulu
Rautaruukki Oyj, Ruukki Production, Hämeenlinna
Ramboll Analytics Oy, Lahti
Saimaan Vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Lappeenranta
Savo-Karjalan ympäristötutkimus Oy, Kuopio
SYKE, Helsinki
Tampereen vesi, viemärlaitoksen laboratorio, Tampere
Tvärminnen eläintieteellinen asema, Hanko
Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio, Vaasa
Viljavuuspalvelu Oy, Savolab, Mikkeli
- lands Miljölaboratorium, Jomala

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

Näyte		a-klorofylli µg/l	Happi mg/l	Saliniteetti ‰	SiO ₂ mg/l	TOC mg/l
N1K	Pohjapitoisuus	Järvivesi, johon lisätty laboratoriossa kasvatettua leväuspensiota, suodatettu 1000 ml, pakastettu ja kylmäkuivattu.				
	Vertailuarvo	16,6				
N2K	Pohjapitoisuus	Järvivesi 36				
	Vertailuarvo	20,1				
B3K	Pohjapitoisuus	Rannikkovesi, johon lisätty laboratoriossa kasvatettua leväuspensiota, suodatettu 1000 ml, pakastettu ja kylmäkuivattu.				
	Vertailuarvo	7,78				
B4K	Pohjapitoisuus	Rannikkovesi 8,1				
	Vertailuarvo	10,4				
N2O	Pohjapitoisuus		Järvivesi 8,14			
	Vertailuarvo		9,57			
B3O	Pohjapitoisuus		Rannikkovesi 11,1			
	Vertailuarvo		11,9			
A1S	Laimennus			IAPSO Standard Seawater S=35 ‰ 650 ml 15 litraksi		
	Vertailuarvo			1,56		
B3P	Pohjapitoisuus			4,90	1,44	
	Vertailuarvo			4,89	1,58	
A1P	Lisäys				5,71	
	Vertailuarvo				5,71	
N2P	Pohjapitoisuus				3,18	
	Vertailuarvo				3,31	
A1C	Lisäys					2,5
	Vertailuarvo					2,61
N2C	Pohjapitoisuus					13,9
	Laimennus					5 l näyte + 5 l ioniton vesi
B3C	Pohjapitoisuus					10,8
	Vertailuarvo					5,06

LIITE 3. NÄYTTEIDEN HOMOGEENISUUDEN TESTAUS

Appendix 3. Testing of homogeneity

Analyytti/näyte	Pitoisuus	$1*s_{target}$ %	$0,5 * s_t$	Keskihajonta (s) %	Onko $s < 0,5 * s_t$
a-klorofylli/N1K	18,33 µg/l	10	5	5	=
a-klorofylli/B3K	7,55 µg/l	12,5	6,25	5,4	on
a-klorofylli/N2K	21,66 µg/l	10	5	5,4	on
a-klorofylli/B4K	9,10 µg/l	12,5	6,25	15	ei
Happi/N2O	8,30 mg/l	4	2	0,3	on
Happi/B3O	11,74 mg/l	4	2	0,3	on

Analyyttinen vaihtelu s_a täytti asetetut kriteerit (keskihajonta $< 0,5*s_t$) muulloin paitsi a-klorofyllinäytteissä N1K ja B4K. Tämä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.

Analyytti/näyte	Pitoisuus	$1*s_t$ %	$0,3*s_t$	s_a	s_a %	Onko $s_a/s_t < 0,5?$	s_{bb}	s_{bb} %	Onko $s_{bb}^2 < c$
Saliniteetti/B3P	4,89 mg/l	1,75	0,025	0,00001	0,0002	on	0,0004	0,008	on
SiO ₂ /N2P	3,19 mg/l	5	0,019	0,0197	0,6	on	0,0168	0,5	on
SiO ₂ /B3P	1,49 mg/l	7,5	0,015	0,0036	0,2	on	0,002	0,1	on
TOC/N2C	6,33 mg/l	3,75	0,038	0,0618	1,0	on	0,0590	0,8	on
TOC/B3C	4,78 mg/l	5	0,029	0,0173	0,4	on	0,0386	0,8	on

Analyyttinen vaihtelu s_a täytti kaikissa tapauksissa asetetut kriteerit: $s_a/s_t < 0,5$.

$s_t\%$ = 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)

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

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 $s_a/s_t < 0,5$ täyttyi kaikkien mittaussuureiden osalta. Samoin osanäytteiden väliselle hajonnalle asetettu kriteeri $s_{bb}^2 < c$ täyttyi kaikkien mittaussuureiden osalta.

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

Näytteet toimitettiin kylmäkuljetuksena 7.5.2008 siten, että ne olivat perillä samana päivän aikana.

Näytteiden analysointiajankohdat olivat seuraavat:

Happi, a-klorofylli: 8.5.2008

Saliniteetti, SiO₂ ja TOC: 28.5.2008 mennessä

Säilyvyytestaus tehtiin a-klorofylli- ja happinäytteistä, jotka analysoitiin lähetyssajankohtana ja määritysajankohtana. Tarkastelu tehtiin vertaamalla kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia.

Filterinäyte a-klorofylli, µg/l:

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
	Lähetys 9.5.	25 °C 10.5.	4 °C 10.5.		Lähetys 9.5.	25 °C 10.5.	4 °C 10.5.
N1K	16,6	17,8	15,6	B3K	7,40	7,68	7,34
D	2,2			0,34			
0,3· S _{target}	0,468			0,275			
	D < 0,3· S _{target} , NO			D < 0,3· S _{target} , NO			

Vesinäyte a-klorofylli, µg/l:

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
	Lähetys 9.5.	25 °C 10.5.	4 °C 10.5.		Lähetys 9.5.	25 °C 10.5.	4 °C 10.5.
N2K	17,4	15,2	13,7	B4K	9,20	7,75	7,63
D	1,5			0,11			
0,3· S _{target}	0,411			0,229			
	D < 0,3· S _{target} , NO			D < 0,3· S _{target} , YES			

Happi, mg/l:

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
	Lähetys 9.5.	25 °C 10.5.	4 °C 10.5.		Lähetys 9.5.	25 °C 10.5.	4 °C 10.5.
N2O	8,30	9,39	9,33	B3O	11,73	11,85	11,77
D	0,060			0,090			
0,3· S _{target}	0,11			0,14			
	D < 0,3· S _{target} , YES			D < 0,3· S _{target} , YES			

Testin mukaan näytteiden N1K, N2K ja B3K a-klorofyllipitoisuudessa voi tapahtua muutosta, jos näytteet lämpenevät kuljetuksen aikana. Näytteet N1K ja B3K olivat pakasteita eivätkä ne sulaneet kuljetuksen aikana. Myös näytteen B3K lämpötila kuljetuksen aikana oli huomattavasti alempi kuin testissä. Lisäksi pitoisuuden muutos oli pieni määrityksen analyttiseen vaihteluun verrattuna.

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

Laboratorio	Kommentit näytteistä	SYKE:n toimenpide
3	Happinäytepullon tilavuutta ei ollut annettu.	Näytesaatekirjeen liitteessä 1 oli maininta ettei happinäytepullon tilavuutta ole kalibroitu. Jatkossa kalibroimaton tilavuus voidaan ilmoittaa.
5	Laboratorio ei ilmoittanut lämpötilakontrollinäytteestä mitattua lämpötilaa.	Ei toimenpiteitä.
13	Pakastetut a-klorofylli- ja TOC-näytteet puuttuivat lähetyksestä.	Laboratorio palautti lähetetyt näytteet avaamattomina kylmälaukun mukana. Näytteet oli pakattu styroxlaatikkoon kuivajäähän. Ilmeisesti laboratorio oletti styroxlaatikon olevan kylmävaraajan. Jatkossa styroxlaatikoihin merkitään taralla että ne sisältävät myös näytteitä.
17	Laboratorio sai vahingossa kaksi happinäytepulloa N2O, vaikka oli tilannut molemmat happinäytteet N2O ja B3O.	Laboratorio ei halunnut lähetettäväksi happinäytettä B3O.
20	Näytteet N1K ja B3K puuttuivat lähetyksestä.	Laboratorio ei ollut tilannut ko. näytteitä. Puuttuvia näytteitä ei toimitettu, koska laboratorio ei niitä tilannut.
24	Molemmissa happinäytepulloissa oli ilmakupla.	Kaikissa happipulloissa on kupla, joka muodostuu näytteen jäähtyessä.

Laboratorio	Kommentit tuloksista	SYKE:n toimenpide
4	Näytteiden N2K ja B4K a-klorofyllitulokset oli ilmoitettu ristiin. Oikein ilmoitettuna tulokset olivat: N2K: 13,8 µg/l B4K: 7,63 µg/l	Oikein raportoituna näytteen B4K a-klorofyllitulosisi ollut hyväksyttävä

LIITE 6.1 ANALYYSIMENETELMÄT*Appendix 6.1 Analytical methods*

Määrittäminen	Koodi	Menetelmä
Happi	1	SFS-EN 25813
	2	SFS 3040
	3	Muu menetelmä: ISO 5813
a-klorofylli	1	SFS 5772 tai vastaava (etanoliuutto+spektrofotometrinen määrittäminen)
	2	Kumottu standardi SFS 3013 tai vastaava (asetoniuutto +spektrofotometrinen määrittäminen)
	3	Muu menetelmä: suodatin Whatman GF/F, etanoliuutto
SiO₂	1	Silikamolybdaattivärijäys, automaattinen spektrofotometrinen
	2	Silikamolubdaattivärijäys, manuaalinen spektrofotometrinen
	3	ICP/AES tai ICP/OES
	4	Muu menetelmä
Saliniteetti	1	Salinometri
	2	Sähkönjohtavuusmittari
	3	Cl- titraus
	4	Muu menetelmä
TOC	1	Poltto 600-800°C laite:
	2	Poltto 900-1000°C laite:
	3	UV-hapetus, persulfaattihapetus 70-100°C
	4	Muu menetelmä

LIITE 6.2 ANALYYSIMENETELMIEN MUKAAN RYHMITELLYT TULOKSET

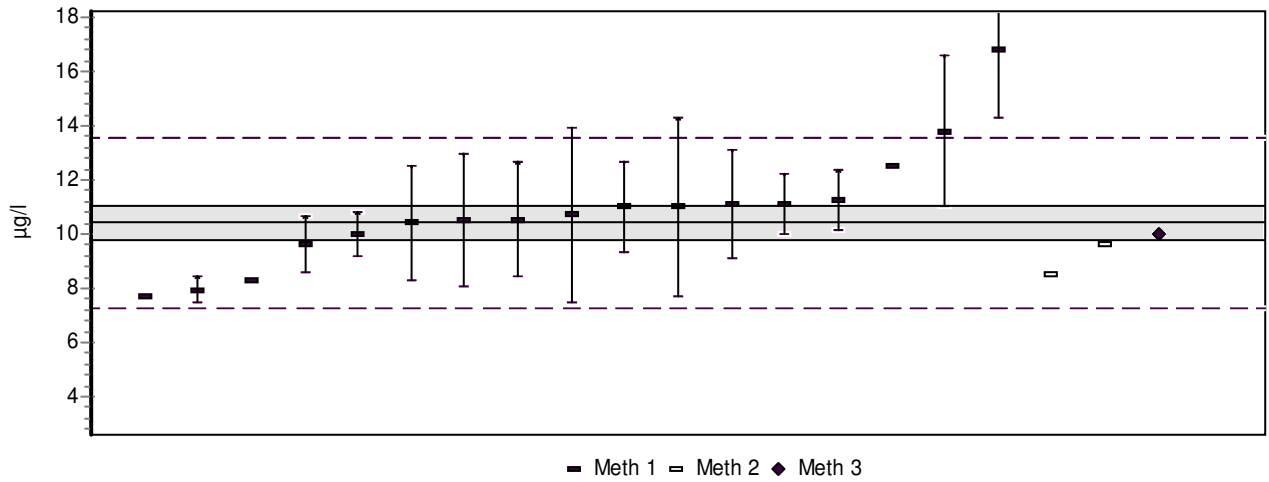
Appendix 6.2 Results grouped according to the analytical methods

Menetelmien koodit on selitetty liitteessä 6.1.

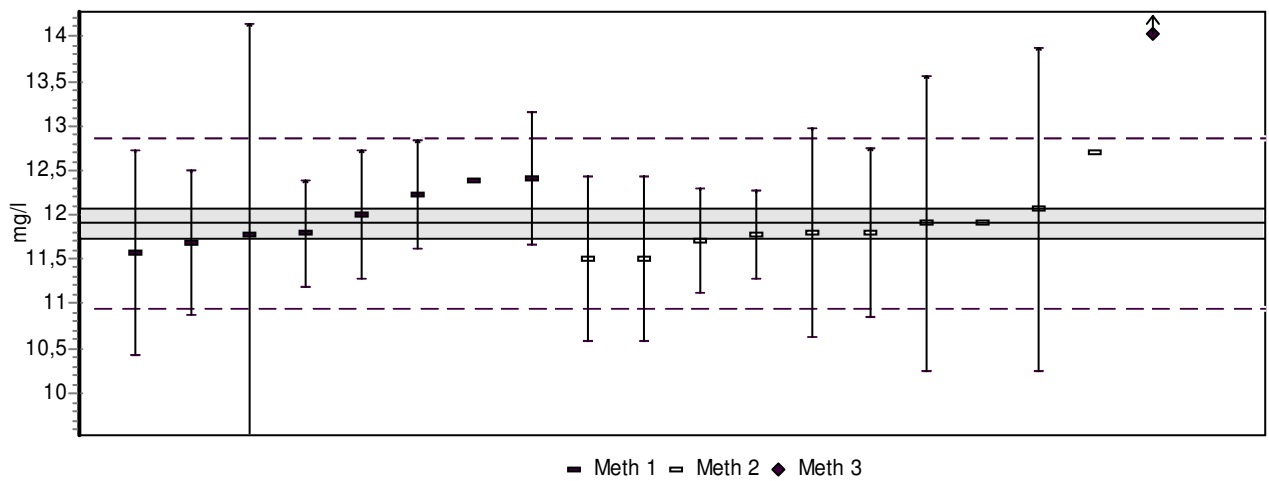
LIITE 6.2. ANALYYSIMENETELMIEN MUKAAN RYHMITELLYT TULOKSET

Appendix 6.2. Results grouped according to the methods

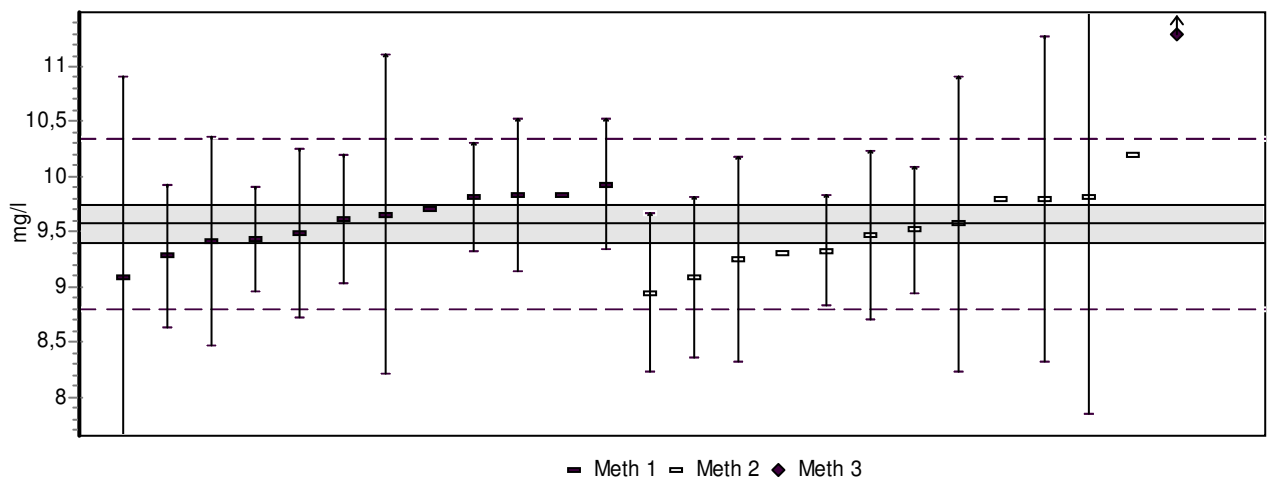
Analyytti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) B4K



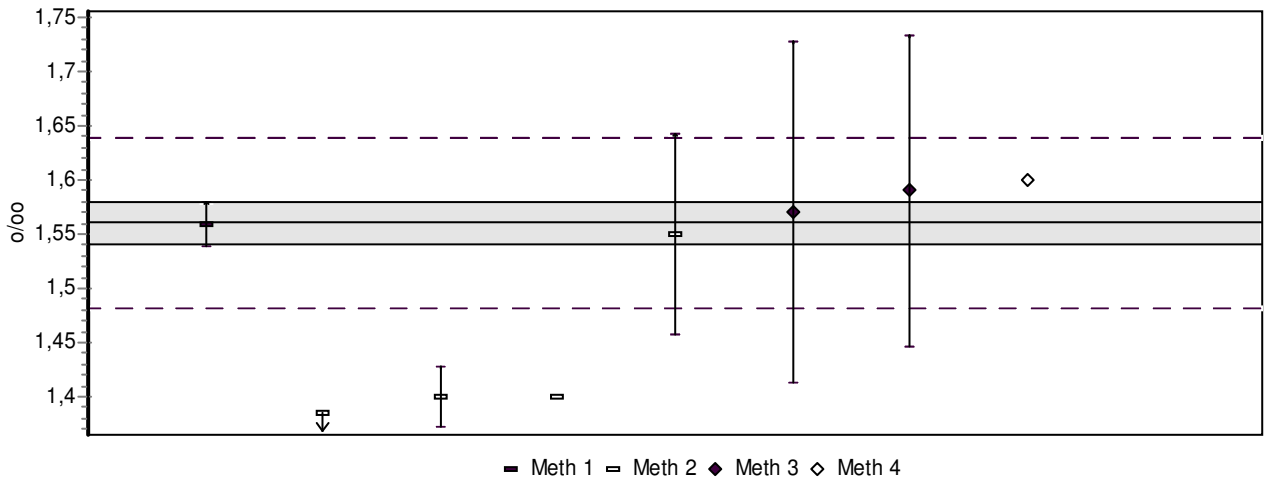
Analyytti (Analyte) **O2** Näyte (Sample) B3O



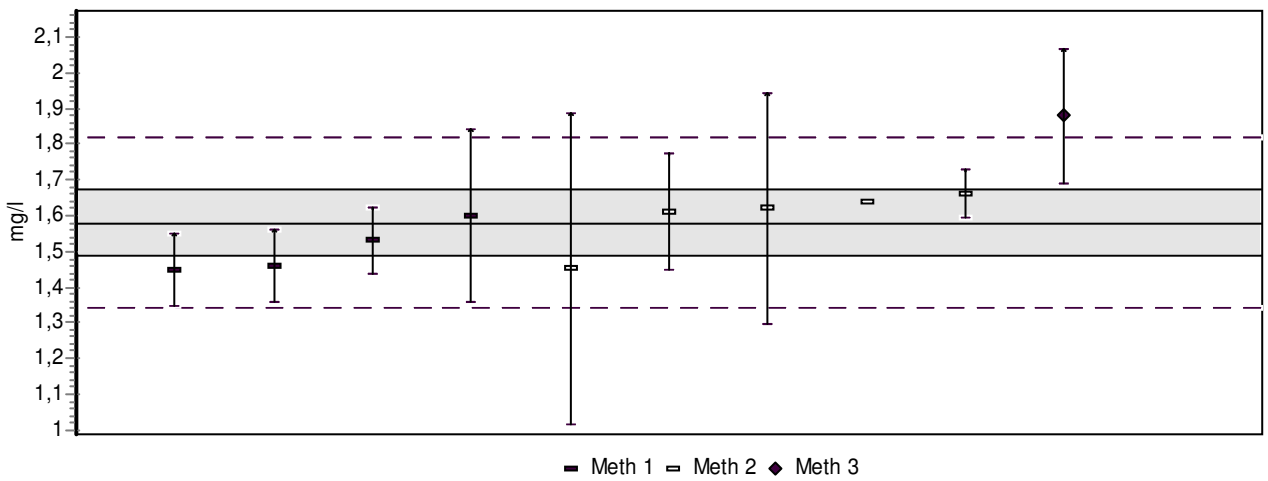
Analyytti (Analyte) **O2** Näyte (Sample) N2O



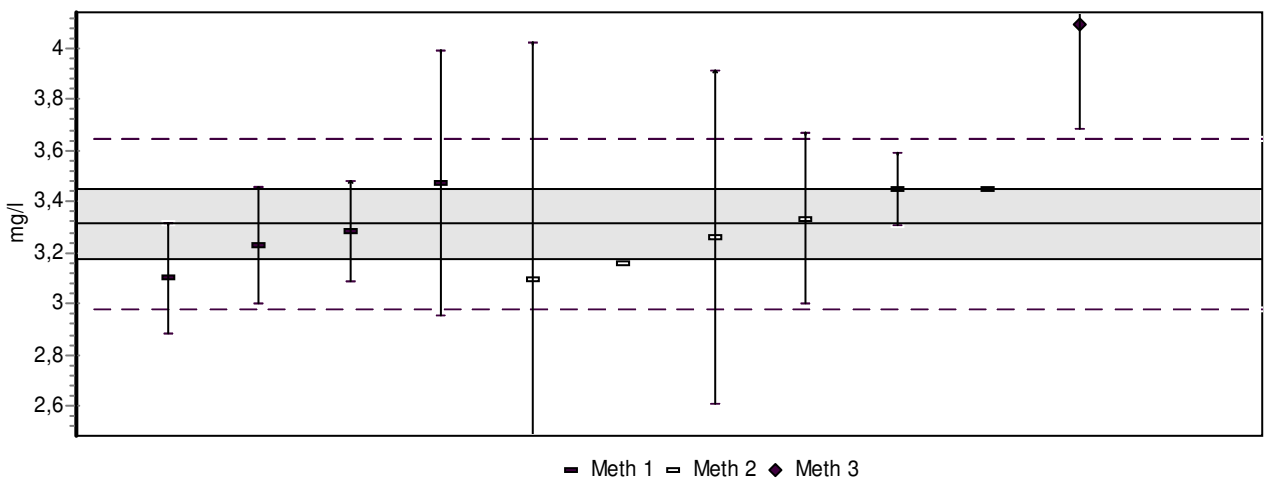
Analytytti (Analyte) **Salinity** Näyte (Sample) A1S



Analytytti (Analyte) **SiO2** Näyte (Sample) B3P



Analytytti (Analyte) **SiO2** Näyte (Sample) N2P



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

Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Vertailuarvo <i>Assigned value</i>	Vertailuarvon määrittäminen <i>Evaluation of the assigned values</i>	U %
a-klorofylli/ µg/l	N1K	16,6	robusti keskiarvo	4,9
	B3K	7,78	robusti keskiarvo	6,7
	N2K	20,1	robusti keskiarvo	5,3
	B4K	10,4	robusti keskiarvo	6,0
	N2O	9,57	robusti keskiarvo	1,8
	B3O	11,9	robusti keskiarvo	1,4
Saliniteetti/ ‰	A1S	1,56	salinometrillä mitattujen tulosten keskiarvo	1,2
	B3P	4,89	salinometrillä mitattujen tulosten keskiarvo	0,4
SiO₂/ mg/l	A1P	5,71	robusti keskiarvo	4,2
	N2P	3,31	robusti keskiarvo	4,1
	B3P	1,58	robusti keskiarvo	5,5
TOC/ mg/l	A1C	2,61	robusti keskiarvo	3,9
	N2C	6,39	robusti keskiarvo	2,9
	B3C	5,06	robusti keskiarvo	6,4

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

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

jossa:

VA = vertailuarvo (*VA = Assigned value*)

n = tulosten lukumäärä (*n = number of results*)

s_{rob} = robusti keskihajonta (*Robust standard deviation*)

LIITE 8. TULOSSISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

Appendix 8. Terms in the result tables

Laboratoriokohtaiset tulokset ja yhteenveto

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

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

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

N- non- accepted ($z < -3$), negative error, the result $\lll X$ (X = the 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^*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

LIITE 9. LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET

Appendix 9. Results of each participant

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z- value	Out- test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD% rob	SD% of labs	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3											
Laboratory 1																				
a-chlorophyll	µg/l	B3K								72,000	H	7,78	25	78,1	7,9	7,714	7,866	14,3	12,4	18
	µg/l	B4K								-0,270	yes	10,4	30	9,98	10,52	10,29	10,449	14,6	10,6	20
SiO ₂	mg/l	A1P								-0,180	yes	5,5	10	5,45	5,47	5,553	5,504	4,5	5,88	11
	mg/l	N2P								-0,910	yes	3,31	10	3,16	3,28	3,356	3,31	8,3	5,58	11
Laboratory 2																				
TOC	mg/l	A1C								-0,150	yes	2,61	10	2,59	2,58	2,636	2,623	8,9	7,42	18
	mg/l	N2C								0,190	yes	6,39	10	6,45	6,39	6,328	6,362	4,9	5,22	17
Laboratory 3																				
a-chlorophyll	µg/l	B4K								-1,300	yes	10,4	30	8,3	10,52	10,29	10,449	14,6	10,6	20
	µg/l	N2K								-5,600	H	20,1	20	8,8	20,1	19,92	19,545	13,0	13,3	21
O ₂	mg/l	B3O								1,700	yes	11,9	8	12,7	11,8	11,91	11,893	2,8	2,45	19
	mg/l	N2O								1,600	yes	9,57	8	10,2	9,57	9,55	9,57	3,2	3,51	25
TOC	mg/l	A1C								5,300	H	2,61	10	3,3	2,58	2,636	2,623	8,9	7,42	18
	mg/l	B3C								3,400	H	5,06	20	6,8	5	5,102	5,088	10,1	9,34	13
	mg/l	N2C								1,900	yes	6,39	10	7,0	6,39	6,328	6,362	4,9	5,22	17
Laboratory 4																				
a-chlorophyll	µg/l	B3K								-0,450	yes	7,78	25	7,34	7,9	7,714	7,866	14,3	12,4	18
	µg/l	B4K								2,200	yes	10,4	30	13,8	10,52	10,29	10,449	14,6	10,6	20
	µg/l	N1K								-0,600	yes	16,6	20	15,6	16,68	16,49	16,575	9,5	8,73	20
	µg/l	N2K								-6,200	H	20,1	20	7,63	20,1	19,92	19,545	13,0	13,3	21
O ₂	mg/l	B3O								-0,270	yes	11,9	8	11,77	11,8	11,91	11,893	2,8	2,45	19
	mg/l	N2O								-0,630	yes	9,57	8	9,33	9,57	9,55	9,57	3,2	3,51	25
Salinity	o/oo	A1S								-0,026	yes	1,56	5	1,559	1,554	1,504	1,533	6,6	4,34	8
	o/oo	B3P								-0,047	yes	4,89	3,5	4,886	4,87	4,822	4,858	1,7	0,78	8
SiO ₂	mg/l	A1P								0,360	yes	5,5	10	5,60	5,47	5,553	5,504	4,5	5,88	11
	mg/l	B3P								-1,000	yes	1,58	15	1,46	1,605	1,59	1,579	8,2	6,99	10
	mg/l	N2P								-0,480	yes	3,31	10	3,23	3,28	3,356	3,31	8,3	5,58	11
TOC	mg/l	A1C								-0,920	yes	2,61	10	2,49	2,58	2,636	2,623	8,9	7,42	18
	mg/l	B3C								-0,590	yes	5,06	20	4,76	5	5,102	5,088	10,1	9,34	13
	mg/l	N2C								-0,910	yes	6,39	10	6,10	6,39	6,328	6,362	4,9	5,22	17
Laboratory 5																				
a-chlorophyll	µg/l	B3K								-1,500	yes	7,78	25	6,35	7,9	7,714	7,866	14,3	12,4	18
	µg/l	B4K								-1,200	yes	10,4	30	8,55	10,52	10,29	10,449	14,6	10,6	20
	µg/l	N1K								-0,190	yes	16,6	20	16,29	16,68	16,49	16,575	9,5	8,73	20
	µg/l	N2K								-0,650	yes	20,1	20	18,79	20,1	19,92	19,545	13,0	13,3	21
O ₂	mg/l	B3O								8,500	H	11,9	8	15,96	11,8	11,91	11,893	2,8	2,45	19
	mg/l	N2O								9,400	H	9,57	8	13,17	9,57	9,55	9,57	3,2	3,51	25
TOC	mg/l	A1C								-0,150	yes	2,61	10	2,59	2,58	2,636	2,623	8,9	7,42	18
	mg/l	N2C								0,250	yes	6,39	10	6,47	6,39	6,328	6,362	4,9	5,22	17
Laboratory 6																				
a-chlorophyll	µg/l	B3K								0,440	yes	7,78	25	8,21	7,9	7,714	7,866	14,3	12,4	18
	µg/l	B4K								0,190	yes	10,4	30	10,7	10,52	10,29	10,449	14,6	10,6	20
	µg/l	N1K								0,600	yes	16,6	20	17,6	16,68	16,49	16,575	9,5	8,73	20
	µg/l	N2K								0,250	yes	20,1	20	20,6	20,1	19,92	19,545	13,0	13,3	21
O ₂	mg/l	B3O								0,340	yes	11,9	8	12,06	11,8	11,91	11,893	2,8	2,45	19
	mg/l	N2O								0,570	yes	9,57	8	9,79	9,57	9,55	9,57	3,2	3,51	25
Salinity	o/oo	A1S								-0,260	yes	1,56	5	1,55	1,554	1,504	1,533	6,6	4,34	8
	o/oo	B3P								-0,230	yes	4,89	3,5	4,87	4,87	4,822	4,858	1,7	0,78	8
SiO ₂	mg/l	A1P								1,700	yes	5,5	10	5,97	5,47	5,553	5,504	4,5	5,88	11
	mg/l	B3P								0,170	yes	1,58	15	1,60	1,605	1,59	1,579	8,2	6,99	10
	mg/l	N2P								0,970	yes	3,31	10	3,47	3,28	3,356	3,31	8,3	5,58	11
TOC	mg/l	A1C								0,150	yes	2,61	10	2,63	2,58	2,636	2,623	8,9	7,42	18
	mg/l	B3C								1,900	yes	5,06	20	6,02	5	5,102	5,088	10,1	9,34	13
	mg/l	N2C								-0,340	yes	6,39	10	6,28	6,39	6,328	6,362	4,9	5,22	17
Laboratory 7																				
TOC	mg/l	A1C								16,000	H	2,61	10	4,665	2,58	2,636	2,623	8,9	7,42	18
	mg/l	N2C								7,700	H	6,39	10	8,849	6,39	6,328	6,362	4,9	5,22	17

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 8																		
a-chlorophyll	µg/l	B3K	[Bar chart]					-2,900	yes	7,78	25	5	7,9	7,714	7,866	14,3	12,4	18
	µg/l	B4K	[Bar chart]					-1,700	yes	10,4	30	7,7	10,52	10,29	10,449	14,6	10,6	20
	µg/l	N1K	[Bar chart]					-2,500	yes	16,6	20	12,5	16,68	16,49	16,575	9,5	8,73	20
	µg/l	N2K	[Bar chart]					-2,300	yes	20,1	20	15,5	20,1	19,92	19,545	13,0	13,3	21
O2	mg/l	B3O	[Bar chart]					1,000	yes	11,9	8	12,383	11,8	11,91	11,893	2,8	2,45	19
	mg/l	N2O	[Bar chart]					0,680	yes	9,57	8	9,831	9,57	9,55	9,57	3,2	3,51	25
Salinity	o/oo	A1S	[Bar chart]					-4,100	yes	1,56	5	1,4	1,554	1,504	1,533	6,6	4,34	8
	o/oo	B3P	[Bar chart]					0,120	yes	4,89	3,5	4,9	4,87	4,822	4,858	1,7	0,78	8
Laboratory 9																		
a-chlorophyll	µg/l	B3K	[Bar chart]					0,300	yes	7,78	25	8,07	7,9	7,714	7,866	14,3	12,4	18
	µg/l	B4K	[Bar chart]					0,450	yes	10,4	30	11,1	10,52	10,29	10,449	14,6	10,6	20
	µg/l	N1K	[Bar chart]					-0,900	yes	16,6	20	15,1	16,68	16,49	16,575	9,5	8,73	20
	µg/l	N2K	[Bar chart]					0,350	yes	20,1	20	20,8	20,1	19,92	19,545	13,0	13,3	21
O2	mg/l	B3O	[Bar chart]					0,000	yes	11,9	8	11,9	11,8	11,91	11,893	2,8	2,45	19
	mg/l	N2O	[Bar chart]					0,000	yes	9,57	8	9,57	9,57	9,55	9,57	3,2	3,51	25
Laboratory 10																		
a-chlorophyll	µg/l	N1K	[Bar chart]					0,770	yes	16,6	20	17,87	16,68	16,49	16,575	9,5	8,73	20
	µg/l	N2K	[Bar chart]					-0,320	yes	20,1	20	19,45	20,1	19,92	19,545	13,0	13,3	21
O2	mg/l	N2O	[Bar chart]					-0,210	yes	9,57	8	9,49	9,57	9,55	9,57	3,2	3,51	25
Laboratory 11																		
a-chlorophyll	µg/l	B3K	[Bar chart]					-0,540	yes	7,78	25	7,25	7,9	7,714	7,866	14,3	12,4	18
	µg/l	B4K	[Bar chart]					-1,600	yes	10,4	30	7,96	10,52	10,29	10,449	14,6	10,6	20
	µg/l	N1K	[Bar chart]					0,720	yes	16,6	20	17,8	16,68	16,49	16,575	9,5	8,73	20
	µg/l	N2K	[Bar chart]					-2,300	yes	20,1	20	15,4	20,1	19,92	19,545	13,0	13,3	21
O2	mg/l	B3O	[Bar chart]					-0,210	yes	11,9	8	11,8	11,8	11,91	11,893	2,8	2,45	19
	mg/l	N2O	[Bar chart]					-0,840	yes	9,57	8	9,25	9,57	9,55	9,57	3,2	3,51	25
TOC	mg/l	A1C	[Bar chart]					2,800	yes	2,61	10	2,98	2,58	2,636	2,623	8,9	7,42	18
	mg/l	B3C	[Bar chart]					-0,320	yes	5,06	20	4,9	5	5,102	5,088	10,1	9,34	13
	mg/l	N2C	[Bar chart]					0,000	yes	6,39	10	6,39	6,39	6,328	6,362	4,9	5,22	17
Laboratory 12																		
a-chlorophyll	µg/l	B3K	[Bar chart]					-0,072	yes	7,78	25	7,71	7,9	7,714	7,866	14,3	12,4	18
	µg/l	B4K	[Bar chart]					0,064	yes	10,4	30	10,5	10,52	10,29	10,449	14,6	10,6	20
	µg/l	N1K	[Bar chart]					0,780	yes	16,6	20	17,9	16,68	16,49	16,575	9,5	8,73	20
	µg/l	N2K	[Bar chart]					1,000	yes	20,1	20	22,2	20,1	19,92	19,545	13,0	13,3	21
O2	mg/l	B3O	[Bar chart]					0,210	yes	11,9	8	12,0	11,8	11,91	11,893	2,8	2,45	19
	mg/l	N2O	[Bar chart]					0,130	yes	9,57	8	9,62	9,57	9,55	9,57	3,2	3,51	25
Salinity	o/oo	A1S	[Bar chart]					-4,100	yes	1,56	5	1,40	1,554	1,504	1,533	6,6	4,34	8
	o/oo	B3P	[Bar chart]					-0,120	yes	4,89	3,5	4,88	4,87	4,822	4,858	1,7	0,78	8
SiO2	mg/l	A1P	[Bar chart]					-0,110	yes	5,5	10	5,47	5,47	5,553	5,504	4,5	5,88	11
	mg/l	B3P	[Bar chart]					0,250	yes	1,58	15	1,61	1,605	1,59	1,579	8,2	6,99	10
	mg/l	N2P	[Bar chart]					0,120	yes	3,31	10	3,33	3,28	3,356	3,31	8,3	5,58	11
TOC	mg/l	A1C	[Bar chart]					-1,400	yes	2,61	10	2,43	2,58	2,636	2,623	8,9	7,42	18
	mg/l	B3C	[Bar chart]					-0,870	yes	5,06	20	4,62	5	5,102	5,088	10,1	9,34	13
	mg/l	N2C	[Bar chart]					-1,200	yes	6,39	10	6,01	6,39	6,328	6,362	4,9	5,22	17
Laboratory 13																		
a-chlorophyll	µg/l	B3K	[Bar chart]					2,100	yes	7,78	25	9,86	7,9	7,714	7,866	14,3	12,4	18
	µg/l	B4K	[Bar chart]					0,380	yes	10,4	30	11,0	10,52	10,29	10,449	14,6	10,6	20
	µg/l	N1K	[Bar chart]					0,180	yes	16,6	20	16,9	16,68	16,49	16,575	9,5	8,73	20
	µg/l	N2K	[Bar chart]					0,650	yes	20,1	20	21,4	20,1	19,92	19,545	13,0	13,3	21
O2	mg/l	B3O	[Bar chart]					-0,250	yes	11,9	8	11,78	11,8	11,91	11,893	2,8	2,45	19
	mg/l	N2O	[Bar chart]					-1,300	yes	9,57	8	9,09	9,57	9,55	9,57	3,2	3,51	25
Salinity	o/oo	A1S	[Bar chart]					0,770	yes	1,56	5	1,59	1,554	1,504	1,533	6,6	4,34	8
	o/oo	B3P	[Bar chart]					-0,230	yes	4,89	3,5	4,87	4,87	4,822	4,858	1,7	0,78	8
SiO2	mg/l	A1P	[Bar chart]					-4,700	H	5,5	10	4,20	5,47	5,553	5,504	4,5	5,88	11
	mg/l	B3P	[Bar chart]					0,340	yes	1,58	15	1,62	1,605	1,59	1,579	8,2	6,99	10
	mg/l	N2P	[Bar chart]					-0,300	yes	3,31	10	3,26	3,28	3,356	3,31	8,3	5,58	11
TOC	mg/l	A1C	[Bar chart]					-0,770	yes	2,61	10	2,51	2,58	2,636	2,623	8,9	7,42	18
	mg/l	B3C	[Bar chart]					0,950	yes	5,06	20	5,54	5	5,102	5,088	10,1	9,34	13
	mg/l	N2C	[Bar chart]					0,063	yes	6,39	10	6,41	6,39	6,328	6,362	4,9	5,22	17

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 14																		
a-chlorophyll	µg/l	B3K																
	µg/l	B4K																
	µg/l	N1K																
	µg/l	N2K																
O2	mg/l	B3O																
	mg/l	N2O																
Laboratory 15																		
a-chlorophyll	µg/l	B3K																
	µg/l	B4K																
	µg/l	N1K																
	µg/l	N2K																
O2	mg/l	B3O																
	mg/l	N2O																
Salinity	o/oo	A1S																
	o/oo	B3P																
SiO2	mg/l	A1P																
	mg/l	B3P																
	mg/l	N2P																
TOC	mg/l	A1C																
	mg/l	B3C																
	mg/l	N2C																
Laboratory 16																		
a-chlorophyll	µg/l	B3K																
	µg/l	B4K																
	µg/l	N1K																
	µg/l	N2K																
O2	mg/l	B3O																
	mg/l	N2O																
SiO2	mg/l	A1P																
	mg/l	B3P																
	mg/l	N2P																
TOC	mg/l	A1C																
	mg/l	B3C																
	mg/l	N2C																
Laboratory 17																		
a-chlorophyll	µg/l	B3K																
	µg/l	B4K																
	µg/l	N1K																
	µg/l	N2K																
O2	mg/l	N2O																
Laboratory 18																		
a-chlorophyll	µg/l	N1K																
	µg/l	N2K																
O2	mg/l	N2O																
Laboratory 19																		
a-chlorophyll	µg/l	B3K																
	µg/l	B4K																
	µg/l	N1K																
	µg/l	N2K																
O2	mg/l	B3O																
	mg/l	N2O																
Salinity	o/oo	A1S																
	o/oo	B3P																
TOC	mg/l	A1C																
	mg/l	B3C																
	mg/l	N2C																
Laboratory 20																		
a-chlorophyll	µg/l	B4K																
	µg/l	N2K																
O2	mg/l	B3O																
	mg/l	N2O																

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 21																		
a-chlorophyll	µg/l	B3K						0,230	yes	7,78	25	8,0	7,9	7,714	7,866	14,3	12,4	18
	µg/l	B4K						0,450	yes	10,4	30	11,1	10,52	10,29	10,449	14,6	10,6	20
	µg/l	N1K						-0,240	yes	16,6	20	16,2	16,68	16,49	16,575	9,5	8,73	20
	µg/l	N2K						0,600	yes	20,1	20	21,3	20,1	19,92	19,545	13,0	13,3	21
O2	mg/l	B3O						-0,460	yes	11,9	8	11,68	11,8	11,91	11,893	2,8	2,45	19
	mg/l	N2O						-0,760	yes	9,57	8	9,28	9,57	9,55	9,57	3,2	3,51	25
TOC	mg/l	A1C						2,200	yes	2,61	10	2,9	2,58	2,636	2,623	8,9	7,42	18
	mg/l	B3C						-0,120	yes	5,06	20	5,0	5	5,102	5,088	10,1	9,34	13
	mg/l	N2C						0,660	yes	6,39	10	6,6	6,39	6,328	6,362	4,9	5,22	17
Laboratory 22																		
a-chlorophyll	µg/l	B3K						0,400	yes	7,78	25	8,17	7,9	7,714	7,866	14,3	12,4	18
	µg/l	B4K						0,540	yes	10,4	30	11,24	10,52	10,29	10,449	14,6	10,6	20
	µg/l	N1K						-0,078	yes	16,6	20	16,47	16,68	16,49	16,575	9,5	8,73	20
	µg/l	N2K						0,840	yes	20,1	20	21,79	20,1	19,92	19,545	13,0	13,3	21
O2	mg/l	B3O						0,670	yes	11,9	8	12,22	11,8	11,91	11,893	2,8	2,45	19
	mg/l	N2O						0,650	yes	9,57	8	9,82	9,57	9,55	9,57	3,2	3,51	25
SiO2	mg/l	A1P						-0,580	yes	5,5	10	5,34	5,47	5,553	5,504	4,5	5,88	11
	mg/l	B3P						-1,100	yes	1,58	15	1,45	1,605	1,59	1,579	8,2	6,99	10
	mg/l	N2P						-1,300	yes	3,31	10	3,10	3,28	3,356	3,31	8,3	5,58	11
TOC	mg/l	A1C						-1,500	yes	2,61	10	2,42	2,58	2,636	2,623	8,9	7,42	18
	mg/l	B3C						-0,830	yes	5,06	20	4,64	5	5,102	5,088	10,1	9,34	13
	mg/l	N2C						-1,600	yes	6,39	10	5,87	6,39	6,328	6,362	4,9	5,22	17
Laboratory 23																		
SiO2	mg/l	A1P						1,100	yes	5,5	10	5,79	5,47	5,553	5,504	4,5	5,88	11
	mg/l	B3P						0,510	yes	1,58	15	1,64	1,605	1,59	1,579	8,2	6,99	10
	mg/l	N2P						0,850	yes	3,31	10	3,45	3,28	3,356	3,31	8,3	5,58	11
Laboratory 24																		
SiO2	mg/l	A1P						-0,680	yes	5,5	10	5,312	5,47	5,553	5,504	4,5	5,88	11
	mg/l	B3P						-1,100	yes	1,58	15	1,451	1,605	1,59	1,579	8,2	6,99	10
	mg/l	N2P						-1,300	yes	3,31	10	3,092	3,28	3,356	3,31	8,3	5,58	11
TOC	mg/l	A1C						-0,840	yes	2,61	10	2,50	2,58	2,636	2,623	8,9	7,42	18
	mg/l	B3C						0,020	yes	5,06	20	5,07	5	5,102	5,088	10,1	9,34	13
	mg/l	N2C						0,340	yes	6,39	10	6,50	6,39	6,328	6,362	4,9	5,22	17
Laboratory 25																		
a-chlorophyll	µg/l	N1K						0,780	yes	16,6	20	17,89	16,68	16,49	16,575	9,5	8,73	20
O2	mg/l	N2O						0,370	yes	9,57	8	9,71	9,57	9,55	9,57	3,2	3,51	25
Laboratory 26																		
O2	mg/l	N2O						0,240	yes	9,57	8	9,66	9,57	9,55	9,57	3,2	3,51	25
TOC	mg/l	A1C						3,100	yes	2,61	10	3,02	2,58	2,636	2,623	8,9	7,42	18
	mg/l	N2C						-0,500	yes	6,39	10	6,23	6,39	6,328	6,362	4,9	5,22	17
Laboratory 27																		
TOC	mg/l	A1C						-0,920	yes	2,61	10	2,49	2,58	2,636	2,623	8,9	7,42	18
Laboratory 28																		
a-chlorophyll	µg/l	B3K						0,870	yes	7,78	25	8,63	7,9	7,714	7,866	14,3	12,4	18
	µg/l	B4K						1,300	yes	10,4	30	12,50	10,52	10,29	10,449	14,6	10,6	20
	µg/l	N1K						0,250	yes	16,6	20	17,02	16,68	16,49	16,575	9,5	8,73	20
	µg/l	N2K						0,780	yes	20,1	20	21,66	20,1	19,92	19,545	13,0	13,3	21
O2	mg/l	B3O						-0,690	yes	11,9	8	11,57	11,8	11,91	11,893	2,8	2,45	19
	mg/l	N2O						-0,390	yes	9,57	8	9,42	9,57	9,55	9,57	3,2	3,51	25
Laboratory 29																		
a-chlorophyll	µg/l	B3K						0,670	yes	7,78	25	8,43	7,9	7,714	7,866	14,3	12,4	18
	µg/l	B4K						0,380	yes	10,4	30	11,0	10,52	10,29	10,449	14,6	10,6	20
	µg/l	N1K						-0,480	yes	16,6	20	15,8	16,68	16,49	16,575	9,5	8,73	20
	µg/l	N2K						0,700	yes	20,1	20	21,5	20,1	19,92	19,545	13,0	13,3	21
O2	mg/l	B3O						1,100	yes	11,9	8	12,4	11,8	11,91	11,893	2,8	2,45	19
	mg/l	N2O						0,940	yes	9,57	8	9,93	9,57	9,55	9,57	3,2	3,51	25
Laboratory 30																		
O2	mg/l	N2O						0,630	yes	9,57	8	9,81	9,57	9,55	9,57	3,2	3,51	25

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assig- ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	Robust mean	SD%	SD%	Num rob of labs
			-3	-2	-1	0	+1											
Laboratory 31																		
O2	mg/l	B3O						0,000	yes	11,9	8	11,9	11,8	11,91	11,893	2,8	2,45	19
	mg/l	N2O				█		-0,710	yes	9,57	8	9,3	9,57	9,55	9,57	3,2	3,51	25
Salinity	o/oo	A1S					█	1,000	yes	1,56	5	1,6	1,554	1,504	1,533	6,6	4,34	8
	o/oo	B3P	█	█	█	█	█	-2,200	yes	4,89	3,5	4,7	4,87	4,822	4,858	1,7	0,78	8
SiO2	mg/l	A1P			█	█		-1,200	yes	5,5	10	5,16	5,47	5,553	5,504	4,5	5,88	11
	mg/l	B3P					█	0,680	yes	1,58	15	1,66	1,605	1,59	1,579	8,2	6,99	10
	mg/l	N2P					█	0,850	yes	3,31	10	3,45	3,28	3,356	3,31	8,3	5,58	11
Laboratory 32																		
TOC	mg/l	A1C			█	█		-1,200	yes	2,61	10	2,45	2,58	2,636	2,623	8,9	7,42	18
	mg/l	B3C						0,020	yes	5,06	20	5,07	5	5,102	5,088	10,1	9,34	13
	mg/l	N2C	█	█	█	█	█	-1,900	yes	6,39	10	5,79	6,39	6,328	6,362	4,9	5,22	17

LIITE 10. YHTEENVETO z - ARVOISTA

Appendix 10. Summary of the z scores

Analyte	Sample\Lab	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
a-chlorophyll	B3K	P	.	.	A	A	A	.	n	A	.	A	A	p	A	A	A	A	.	A	.	A	A	.	
	B4K	A	.	A	p	A	A	.	A	A	.	A	A	A	A	A	A	P	.	A	A	A	A	.	
	N1K	.	.	.	A	A	A	.	n	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	.	A	A	.
	N2K	.	.	N	N	A	A	.	n	A	A	n	A	A	A	A	A	p	A	A	A	A	A	.	
O2	B3O	.	.	A	A	P	A	.	A	A	.	A	A	A	A	A	A	.	.	A	A	A	A	.	
	N2O	.	.	A	A	P	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	.	
Salinity	A1S	.	.	.	A	.	A	.	N	.	.	.	N	A	.	N	.	.	.	A	
	B3P	.	.	.	A	.	A	.	A	.	.	.	A	A	.	A	.	.	.	A	
SiO2	A1P	A	.	.	A	.	A	A	N	.	A	A	A	A	
	B3P	.	.	.	A	.	A	A	A	.	p	A	A	A	
	N2P	A	.	.	A	.	A	A	A	.	P	A	A	A	
TOC	A1C	.	A	P	A	A	A	P	.	.	.	p	A	A	.	A	A	.	.	P	.	p	A	.	
	B3C	.	.	P	A	.	A	A	A	A	.	p	A	.	.	A	.	A	A	.	
	N2C	.	A	A	A	A	A	P	.	.	.	A	A	A	.	A	A	.	.	A	.	A	A	.	
% Accredited		75	100	57	86	75	100	0	50	100	100	78	93	86	100	71	100	60	100	91	100	89	100	100	
			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	%														
a-chlorophyll	B3K	A	A	.	.	.	83														
	B4K	A	A	.	.	.	90														
	N1K	.	A	.	.	A	A	.	.	.	95														
	N2K	A	A	.	.	.	76														
O2	B3O	A	A	.	A	.	95														
	N2O	.	A	A	.	A	A	A	A	.	96														
Salinity	A1S	A	.	62														
	B3P	n	.	88														
SiO2	A1P	A	A	.	91														
	B3P	A	A	.	90														
	N2P	A	A	.	91														
TOC	A1C	A	.	P	A	A	67														
	B3C	A	A	85														
	N2C	A	.	A	A	94														
% Accredited		100	100	67	100	100	100	100	86	100															
									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 ($Z < -3$),

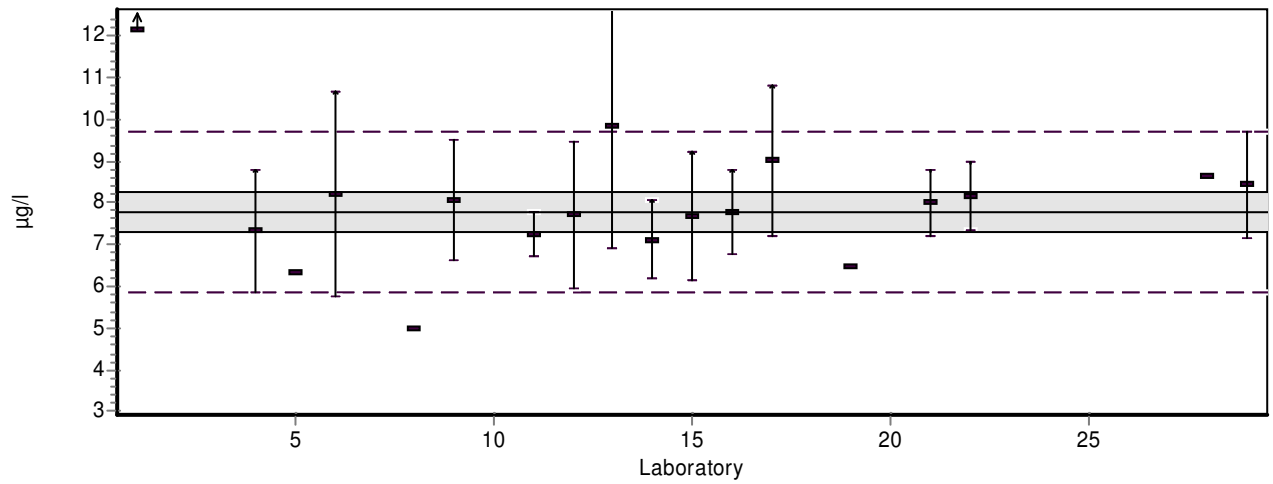
%* - percentage of accepted results

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

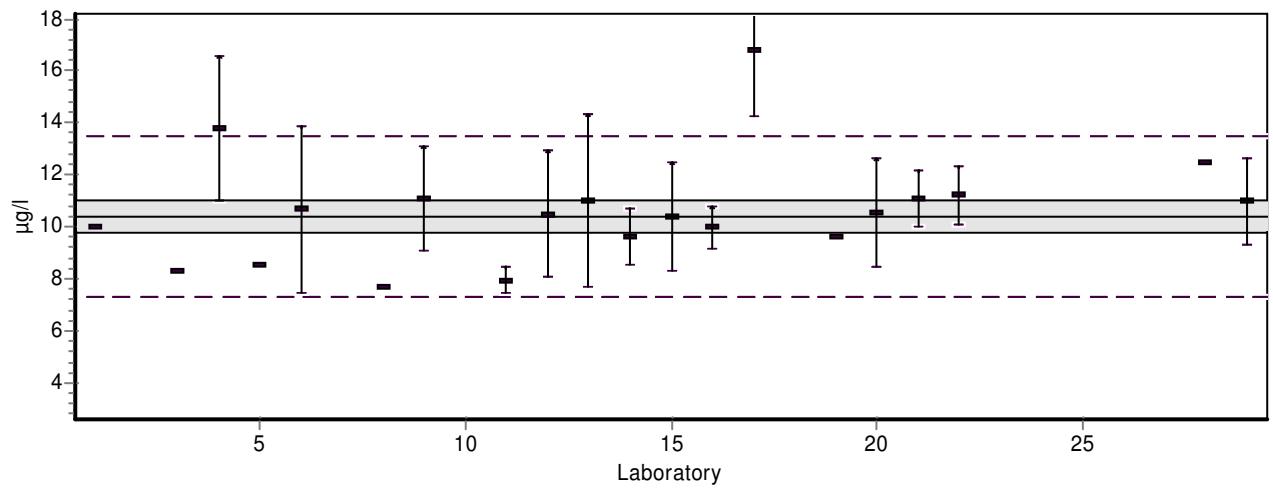
LIITE 11. LABORATORIOIDEN TULOKSET JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUUDET

Appendix 11. Results and their uncertainty estimates reported by the laboratories

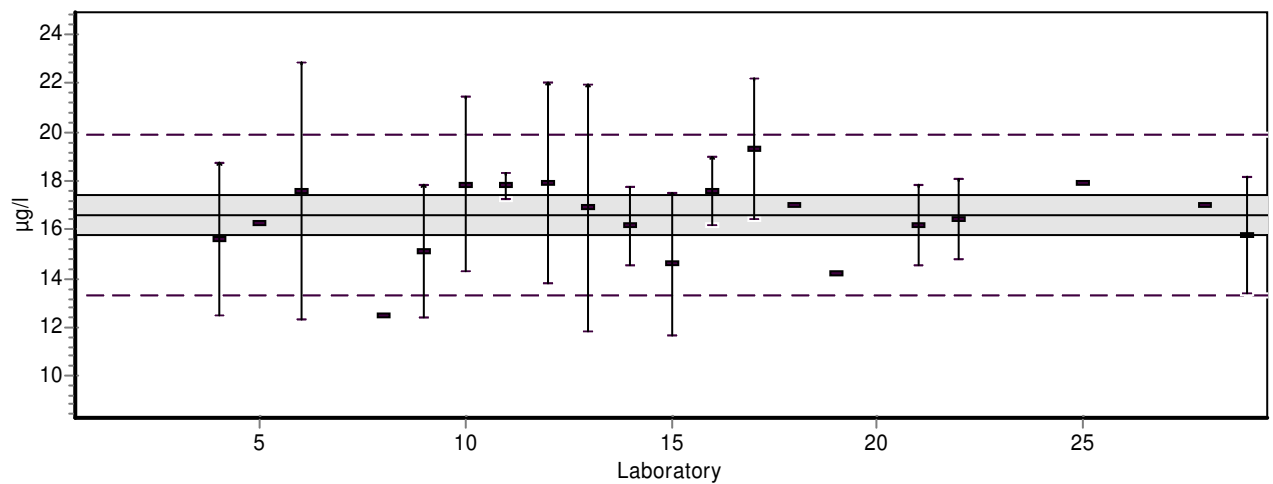
Analyytti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) B3K



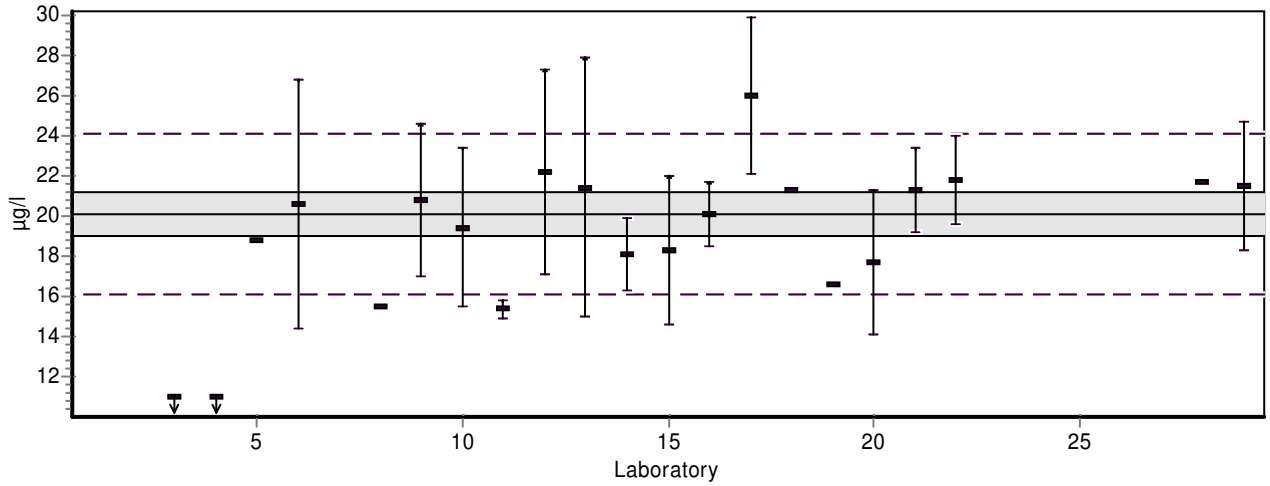
Analyytti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) B4K



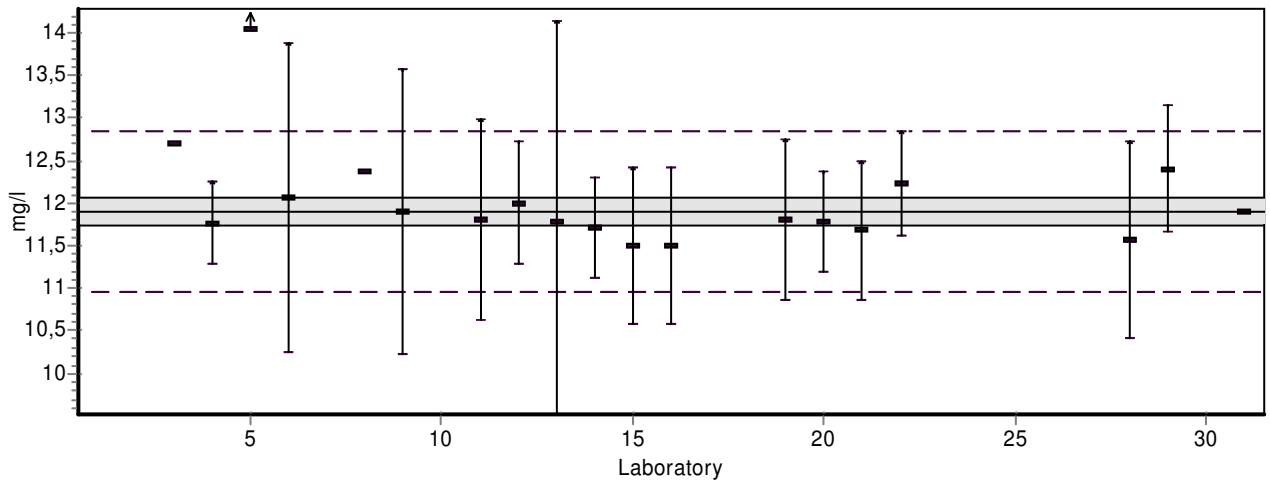
Analyytti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) N1K



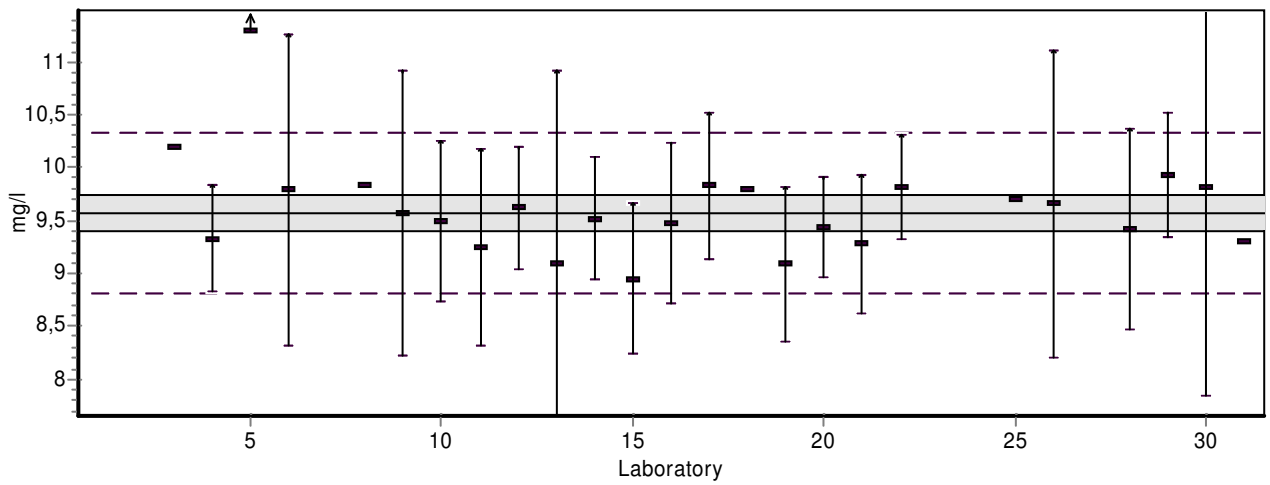
Analyytti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) N2K



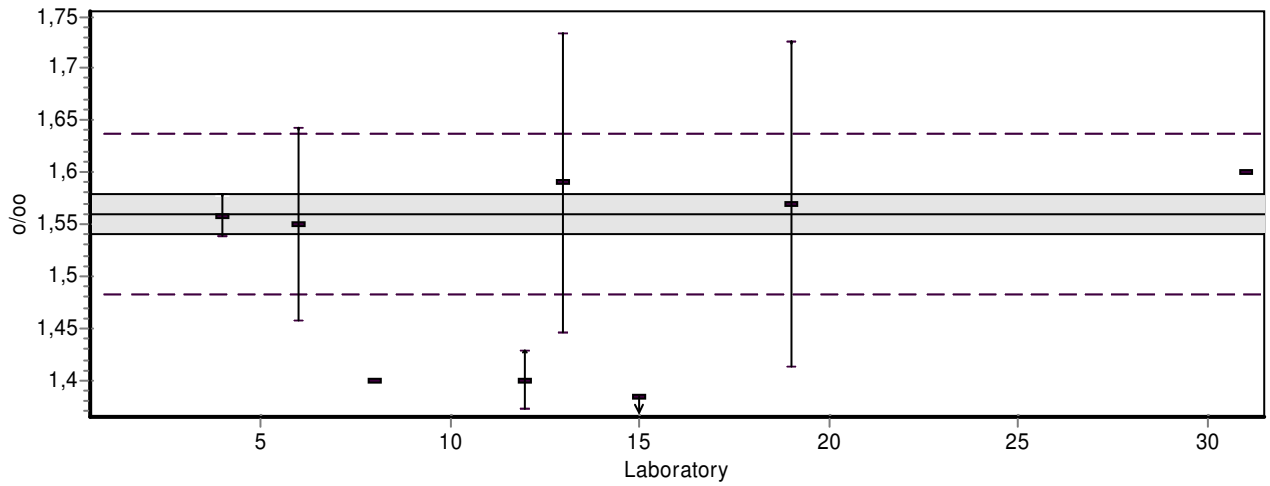
Analyytti (Analyte) **O2** Näyte (Sample) B3O



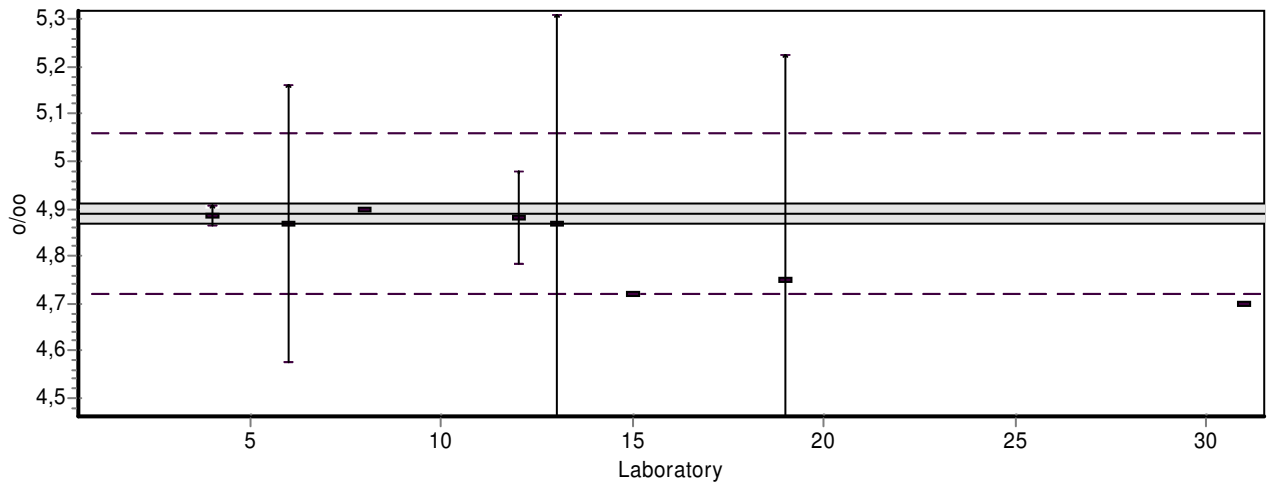
Analyytti (Analyte) **O2** Näyte (Sample) N2O



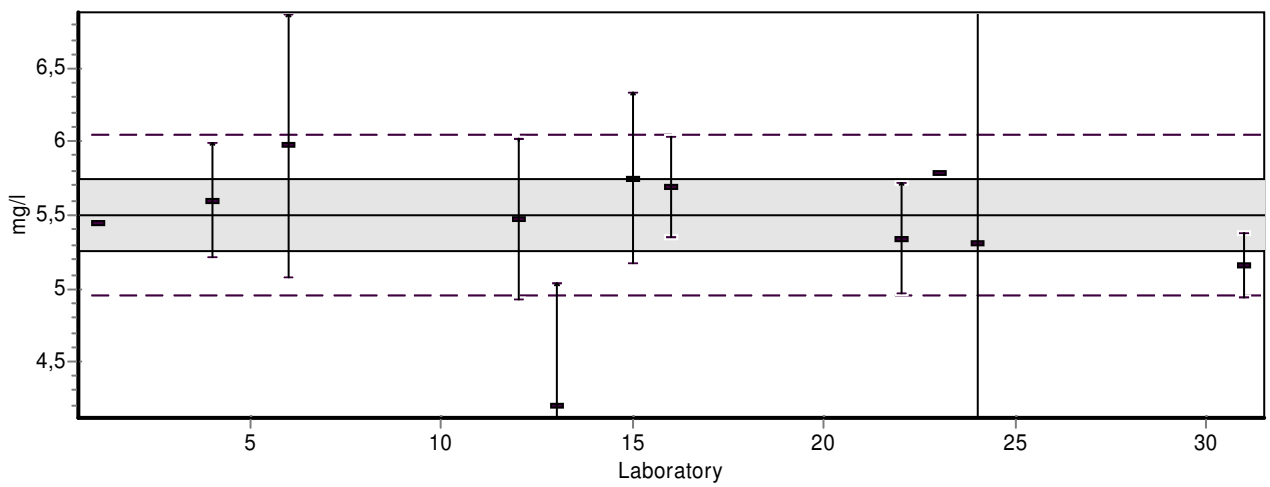
Analyytti (Analyte) **Salinity** Näyte (Sample) A1S



Analyytti (Analyte) **Salinity** Näyte (Sample) B3P

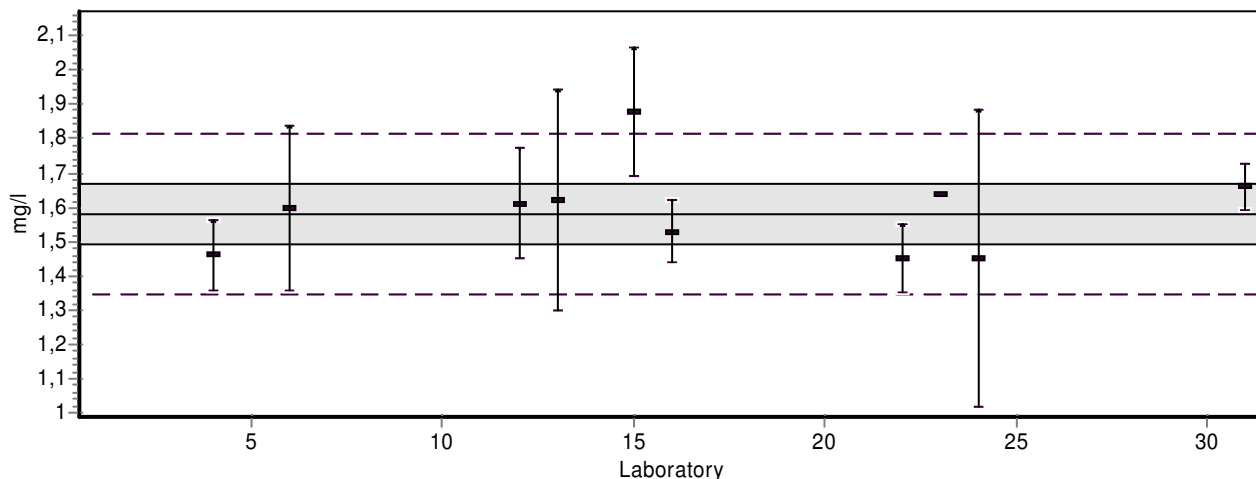


Analyytti (Analyte) **SiO2** Näyte (Sample) A1P



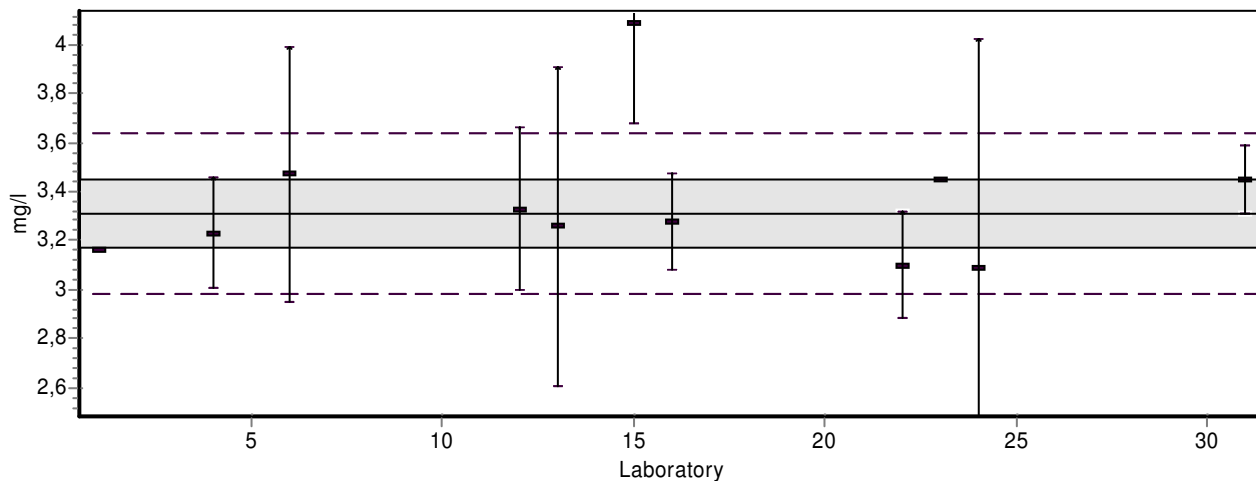
Analyytti (Analyte) **SiO₂**

Näyte (Sample) B3P



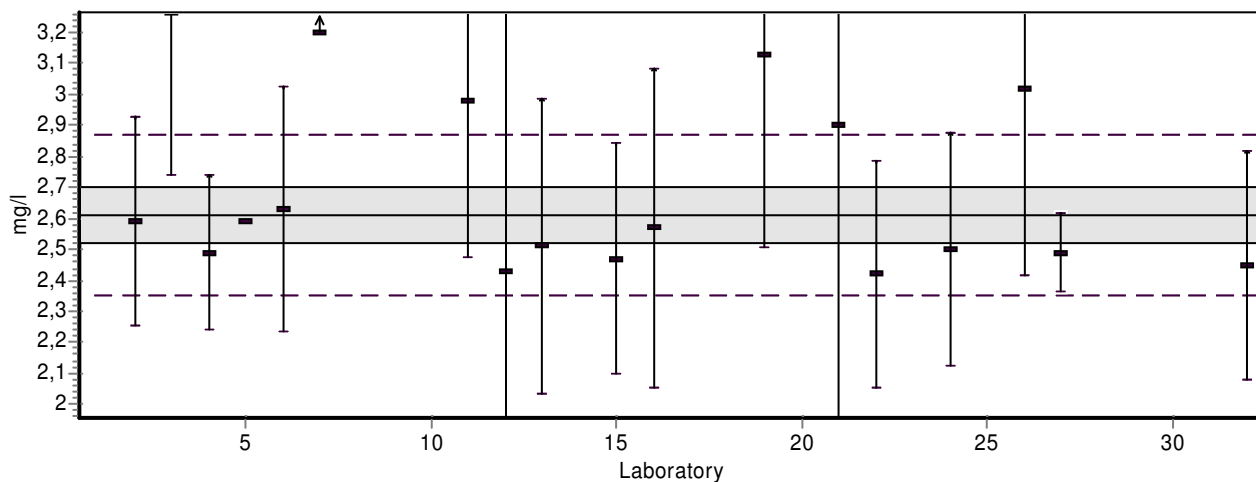
Analyytti (Analyte) **SiO₂**

Näyte (Sample) N2P

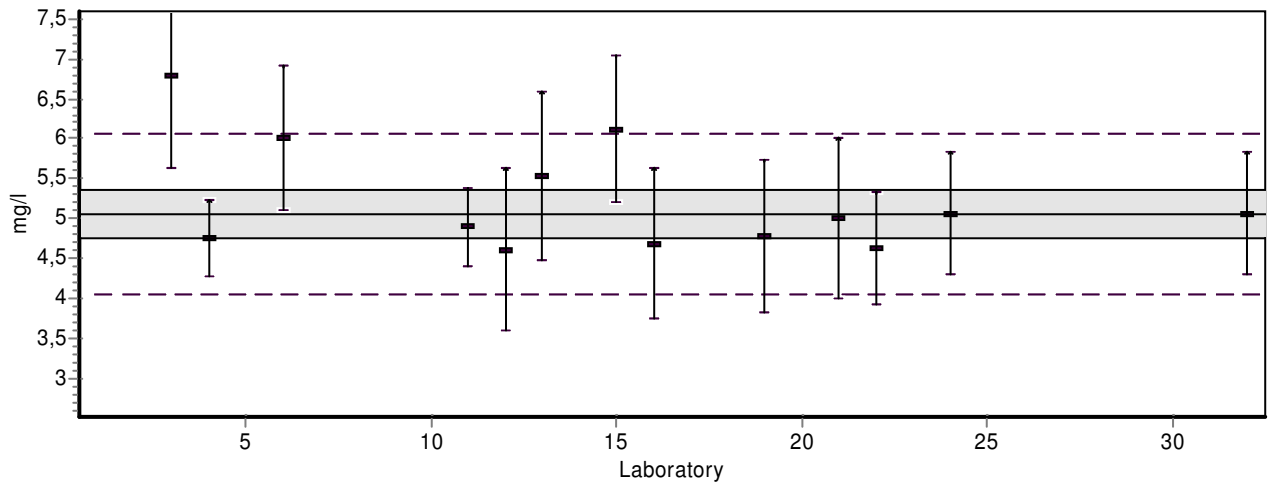


Analyytti (Analyte) **TOC**

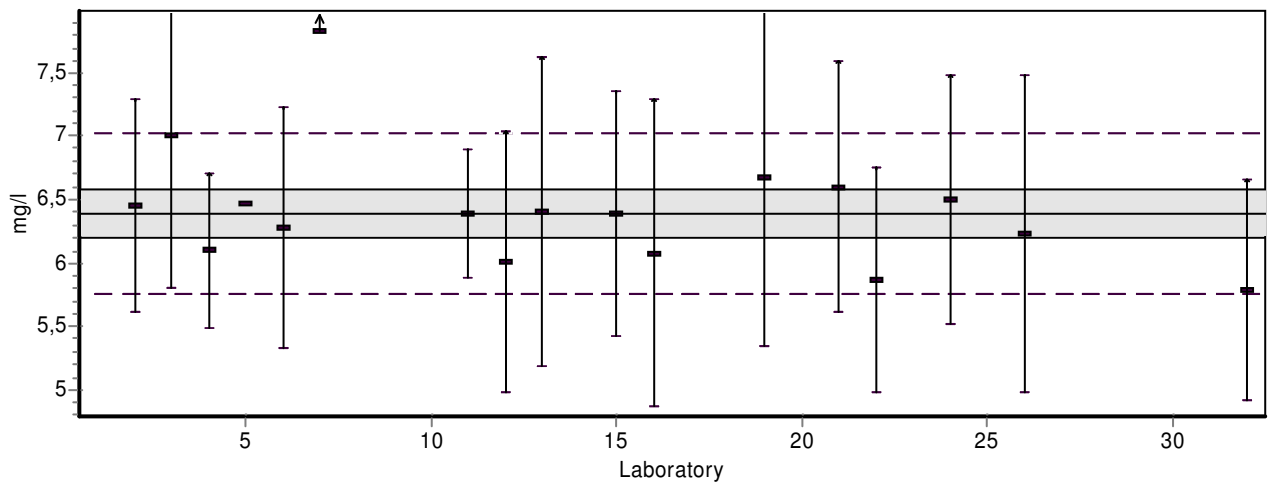
Näyte (Sample) A1C



Analyytti (Analyte) **TOC** Näyte (Sample) B3C



Analyytti (Analyte) **TOC** Näyte (Sample) N2C



**LIITE 12. OSALLISTUJIEN ILMOITTAMAT MITTAUSEPÄVARMUUDET
ARVIOINTITAVAN MUKAAN RYHMITELTYNÄ**

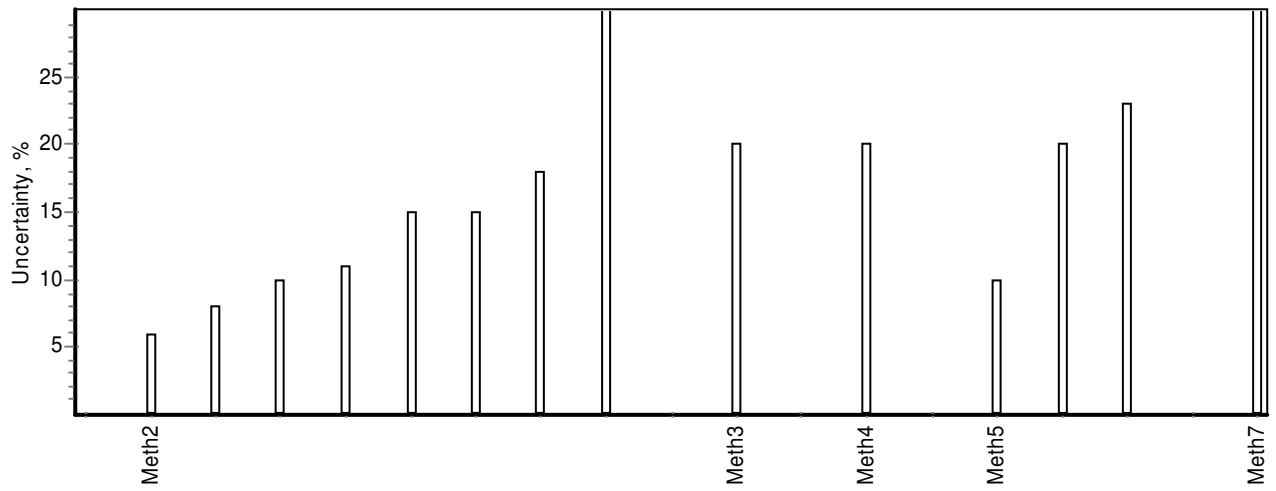
Appendix 12. Uncertainties reported by the laboratories grouped according to the evaluation procedure

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

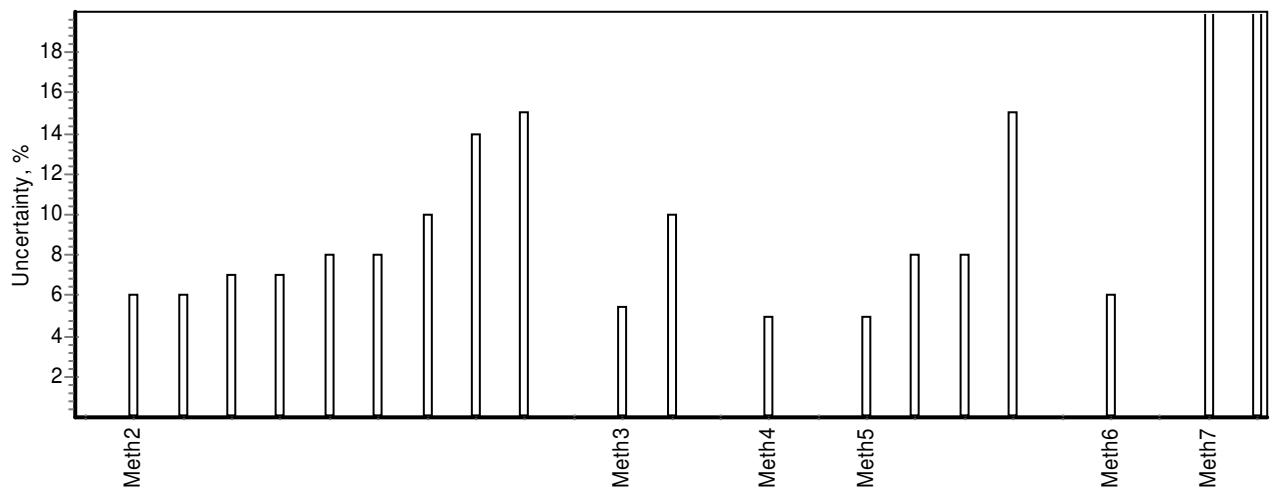
1. IQC: pelkästään X-kortin tulosten hajonnan avulla (synteettisten näytteiden tulosten hajonta)
2. IQC: X-kortin tulosten ja luonnonnäytteiden rinnakkaisten (R-kortin tai r%-kortin) tulosten avulla
3. validointitulosten ja IQC-tulosten avulla, ks. mm. NORDTEST TR 537¹⁾
4. vertailumateriaalin tulosten ja IQC tulosten avulla, ks. mm. NORDTEST TR 537¹⁾
5. IQC-tulosten ja pätevyyskoetulosten avulla, ks. mm. NORDTEST TR 537¹⁾
6. mallintamalla (GUM-ohje tai EURACHEM/CITAC -ohje “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements”)²⁾
7. muu menettely
8. laboratorio ei arvioi mittausepävarmuutta

LIITE 12.
Appendix 12.

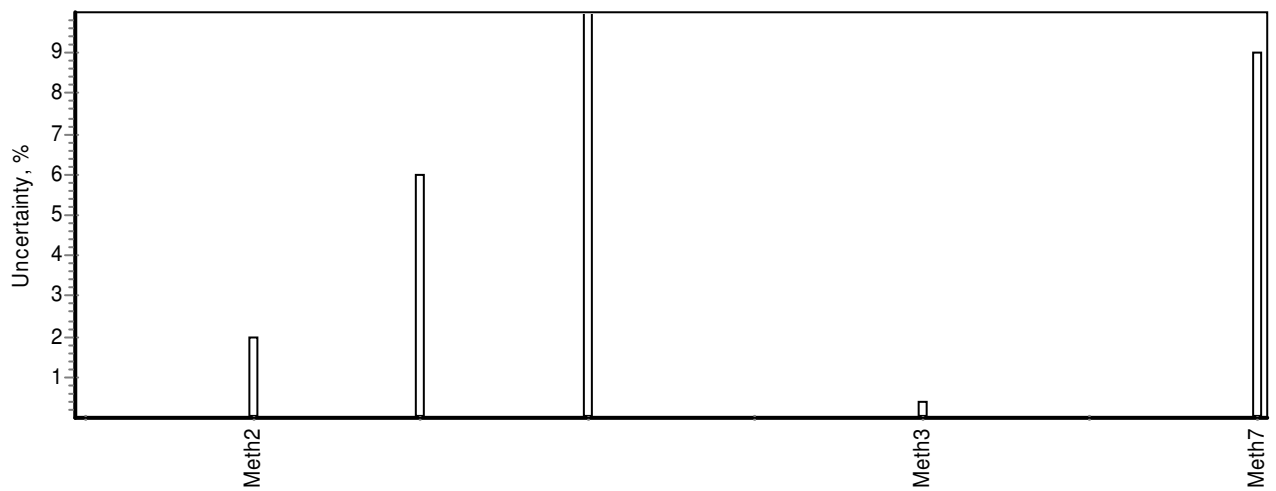
Analyytti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) B4K



Analyytti (Analyte) **O2** Näyte (Sample) N2O

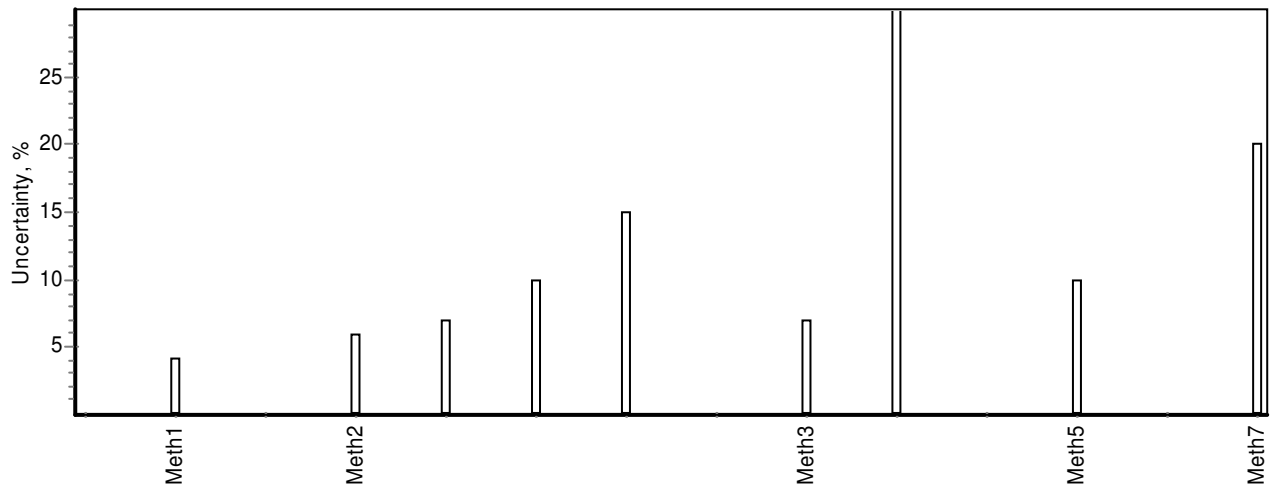


Analyytti (Analyte) **Salinity** Näyte (Sample) B3P

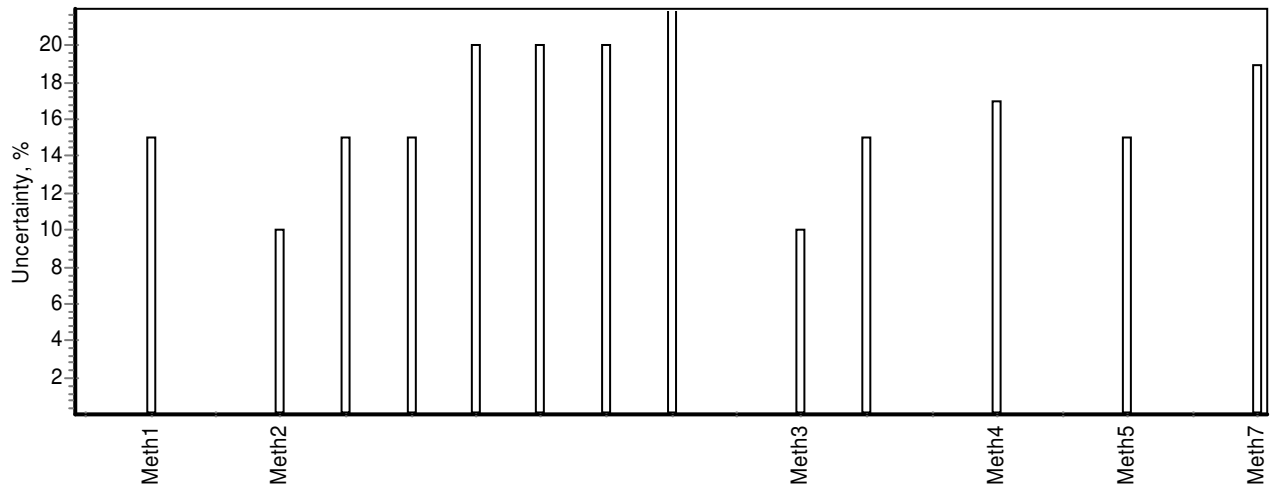


Analyytti (Analyte) **SiO2**

Näyte (Sample) N2P

Analyytti (Analyte) **TOC**

Näyte (Sample) B3C



Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus (SYKE)	Julkaisuaika Syyskuu 2008
Tekijä(t)	Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Keijo Tervonen ja Markku Ilmakunnas	
Julkaisun nimi	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 5/2008 a-klorofylli, happi, saliniteetti, SiO ₂ ja TOC luonnonvesistä	
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on saatavana vain internetissä: www.ymparisto.fi/julkaisut	
Tiivistelmä	<p>Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti toukokuussa 2008 pätevyyskokeen, jossa määritettiin a-klorofylli-, happi-, saliniteetti-, silikaatti (SiO₂) ja TOC synteettisestä näytteestä, järvivedestä ja rannikkovedestä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 32 laboratoriota.</p> <p>Mittausuureen vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Tulosten arviointi tehtiin z-arvon avulla ja sen laskemisessa tarvittavan kokonaishajonnan tavoitearvoksi asetettiin analyytistä ja analyytin pitoisuudesta riippuen 3,5–30 prosentin poikkeama vertailuarvosta (95 % merkitsevyytaso).</p> <p>Pätevyyskokeen tuloksista 87 % oli hyväksyttäviä. Laboratorioiden menestyminen pätevyyskokeessa oli samaa tasoa kuin edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa.</p>	
Asiasanat	vesianalyysi, a-klorofylli, happi, saliniteetti, vesi- ja ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailukoe	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 26/2008	
Julkaisun tema		
Projektihankkeen nimi ja projektinumero		
Rahoittaja/ toimeksiantaja		
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot		
	ISSN 1796-1726 (verkkokj.)	ISBN 978-952-11-3193-6 (PDF)
	Sivuja 38	Kieli suomi
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta
Julkaisun myynti/ jakaja	Suomen ympäristökeskus, asiakaspalvelu Sähköpostiosoite: neuvonta.syke@ymparisto.fi puh. 020 610 123 faksi 09 495 913	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki	
Painopaikka ja -aika	Helsinki 2008	
Muut tiedot		

Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute (SYKE)	Date	September 2008
Author(s)	Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Keijo Tervonen and Markku Ilmakunnas		
Title of publication	Proficiency test SYKE 5/2008 Chlorophyll <i>a</i> , oxygen, salinity, silicate (SiO ₂) and TOC in natural waters		
Parts of publication/ other project publications	The publication is available only in the internet www.ymparisto.fi/julkaisut		
Abstract	<p>Finnish Environment Institute carried out the proficiency test for analysis of chlorophyll <i>a</i>, oxygen, salinity, silicate and TOC May 2008. One artificial sample, one lake water sample and one coastal water samples were distributed. In total, 32 laboratories participated in the proficiency test.</p> <p>Either the calculated concentration or the robust mean of the results analysed by the participants was chosen to be the assigned value. The performance of the participants was evaluated by using z-scores. In this proficiency test 87 % of the results were satisfactory when the deviation of 3,5–30 % from the assigned value was accepted at he 95 % confidence level.</p>		
Keywords	water analysis, chlorophyll <i>a</i> , oxygen, salinity, silicate, TOC, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons		
Publication series and number	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 26/2008		
Theme of publication			
Project name and number, if any			
Financier/ commissioner			
Project organization			
	ISSN	ISBN	
	1796-1726 (online)	978-952-11-3193-6 (PDF)	
	No. of pages	Language	
	38	Finnish	
	Restrictions	Price	
	Public		
For sale at/ distributor	Finnish Environment Institute, Customer service E-mail: neuvonta.syke@ymparisto.fi Phone +358 20 610 123 Fax +358 9 495 913		
Financier of publication	Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FIN-00251 Helsinki, Finland		
Printing place and year	Helsinki 2008		
Other information			

Presentationsblad

Utgivare	Finlands Miljöcentral (SYKE)	Datum	September 2008
Författare	Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Keijo Tervonen och Markku Ilmakunnas		
Publikationens titel	Provningsjämförelse SYKE 5/2008 Klorofyll <i>a</i> , oxygen, salinitet, silikat (SiO ₂) och TOC i naturvatten		
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt	Publikationen finns tillgänglig på internet www.ymparisto.fi/julkaisut		
Sammandrag	<p>Under oktober 2008 genomförde Finlands Miljöcentral en provningsjämförelse, som omfattade bestämningen av klorofyll <i>a</i>, oxygen, salinitet, silikat (SiO₂) och TOC i naturvatten. Sammanlagt 32 laboratorier deltog i jämförelsen.</p> <p>Som referensvärde (<i>the assigned value</i>) användes det teoretiska värdet eller det robust medelvärde av deltagarnas resultat. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. Beräkningen av z-värdena baserade sig på totalavvikelser. I jämförelsen var 87 % av alla resultaten tillfredsställande, när 10–30 % totalavvikelsen från referensvärdet accepterades.</p>		
Nyckelord	vattenanalyser, klorofyll <i>a</i> , oxygen, salinitet, silicat, TOC, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier		
Publikationsserie och nummer	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 26/2008		
Publikationens tema			
Projektets namn och nummer			
Finansiär/ uppdragsgivare			
Organisationer i projektgruppen			
	ISSN	ISBN	
	1796-1726 (online)	978-952-11-3193-6 (PDF)	
	Sidantal	Språk	
	38	Finska	
	Offentlighet	Pris	
	Offentlig		
Beställningar/ distribution	Finlands miljöcentral, informationstjänsten neuvonta.syke@ymparisto.fi Tfn 020 610 123 Fax 09 495 913		
Förläggare	Finlands Miljöcentral, PB 140, 00251 Helsingfors		
Tryckeri/ tryckningsort och -år	Helsingfors 2008		
Övriga uppgifter			



ISBN 978-952-11-3193-6 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkokj.)