

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA
17 | 2012

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 2/2012

Uima-allasvesivertailu

Kaija Korhonen-Ylönen, Sami Tyrväinen, Mirja Leivuori,
Teemu Näykki, Olli Järvinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri,
Markku Ilmakunnas ja Ritva Väisänen

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA
17 | 2012

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 2/2012

Uima-allasvesivertailu

**Kaija Korhonen-Ylönen, Sami Tyrväinen, Mirja Leivuori, Teemu
Näykki, Olli Järvinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku
Ilmakunnas ja Ritva Väisänen**



Helsinki 2012

Suomen ympäristökeskus



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 17/2012
Suomen ympäristökeskus

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

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

ISBN 978-952-11-4034-1 (PDF)
ISSN 1796-1726 (verkkokj.)

SISÄLLYSLUETTELO

ALKUSANAT / PREFACE	4
1 JOHDANTO	5
2 TOTEUTUS	5
2.1 Vastuutahot	5
2.2 Osallistujat	5
2.3 Näytteiden valmistus ja toimitus	6
2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys	6
2.5 Palaute pätevyyskokeesta	6
2.6 Tulosten käsittely	6
2.6.1 Tulosaineiston esitestaus	6
2.6.2 Vertailuarvot	7
2.6.3 Tulosten arvioinnissa käytetty kokonaishajonnan tavoitearvo ja z-arvo	7
3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	8
3.1 Tulokset	8
3.2 Analyysimenetelmät	8
3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet	9
4 PÄTEVYYDEN ARVIOINTI	10
5 YHTEENVETO	11
6 SUMMARY	12
KIRJALLISUUS	12
LIITTEET	
Liite 1 Pätevyyskokeeseen SYKE 2/2012 osallistuneet laboratoriot	13
Liite 2 Näytteiden valmistus	14
Liite 3 Näytteiden homogeenisuuden testaus	15
Liite 4 Näytteiden säilyvyyden testaus	16
Liite 5 Palaute pätevyyskokeesta	17
Liite 6 Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet	18
Liite 7 Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä	19
Liite 8 Laboratoriokohtaiset tulokset	20
Liite 9 Laboratorioiden tulokset ja niiden mittausepävarmuudet	28
Liite 10 Yhteenveto z-arvoista	34
Liite 11.1 Analyysimenetelmät	35
Liite 11.2 Merkitsevät erot eri menetelmillä saaduissa tuloksissa	36
Liite 11.3 Analyysimenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset	37
KUVAILULEHTI	44
DOCUMENTATION PAGE	45
PRESENTATIONSBLAD	46

ALKUSANAT

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

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

Parhaat kiitokset yhteistyöstä kaikille osallistujille!


PREFACE

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

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

Thank you for your co-operation!

Helsingissä 21 toukokuuta 2012 / Helsinki 21 May 2012



Marja Luotola

Laboratorionjohtaja / Chief of Laboratory

1 JOHDANTO

Profstest SYKE järjesti pätevyyskokeen uima-allasvesiä analysoiville laboratorioille helmikuussa 2012. Määritettävänä oli kokonaiskloori, sitoutunut kloori, vapaa kloori, permanganaattiluku, nitraatti, pH, sameus ja urea. Pätevyyskokeen tarkoituksena oli uima-allasvesiä analysoivien laboratorioiden tulosten vertailu.

Profstest SYKE on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima vertailumittausten järjestäjä PT01 (SFS-EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi). Pätevyyskokeen järjestämisessä noudatettiin standardin SFS-EN ISO/IEC 17043 [1] lisäksi standardia ISO 13528 [2] sekä IUPACin teknistä raporttia [3]. Pätevyyskokeiden järjestäminen uima-allasvesistä ei kuulu vielä akkreditoituun pätevyysalueeseen.

2 TOTEUTUS

2.1 Vastuutahot

Pätevyyskokeen järjestäjä:

Profstest SYKE, Suomen ympäristökeskus, Laboratoriokeskus,
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki, puh. 020 610 123, faksi 09 448 320

Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt:

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

Olli Järvinen	analytiikan asiantuntija (pH, sameus)
Teemu Näykki	analytiikan asiantuntija (KMnO ₄ , nitraatti)

Yhteistyökumppanina pätevyyskokeen järjestämisessä sekä analytiikan asiantuntijana kloori- ja ureamäärittämissä toimi Sami Tyrväinen Ramboll Finland Oy:stä.

Alihankinta:	Ramboll Finland Oy / Ramboll Analytics (T039, www.finas.fi) kloori- ja ureamäärittäykset
--------------	--

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 29 laboratoriota (liite 1), joista yksi toimitti kahdet tulokset. Kaikilla osallistujilla oli standardin SFS-EN ISO/IEC 17025 mukainen laatujärjestelmä. Kahta laboratoriota lukuun ottamatta osallistujat käyttivät akkreditoituja analyysimenetelmiä ainakin joissakin määrittämissä.

Järjestäjän (SYKE Laboratoriokeskus, Helsinki) laboratoriotunnus tulostaulukoissa on 3. Alihankkijana kloori- ja ureamäärittämissä oli Ramboll Analytics ja heidän laboratoriotunnuksensa tulostaulukoissa on 30.

2.3 Näytteiden valmistus ja toimitus

Näyteastioiden puhtaustarkistukseen satunnaisesti eri pesueristä valitut näyteastiat täytettiin ionivapaalla vedellä. Kolmen vuorokauden kuluttua näyteastioiden puhtaus tarkistettiin määrittämällä vedestä ammoniumtyppi, nitraatti tai sähkönjohtavuus. Mittaustulokset osoittivat näyteastioiden täyttävän puhtaudelle asetetut kriteerit.

Laboratorioille toimitettiin kaksi uima-allasvettä. Näytteiden valmistus on esitetty liitteessä 2 ja yksityiskohtaisia tietoja saa tarvittaessa järjestäjältä.

Näytteet lähetettiin 7.2.2012 ja pääsääntöisesti näytteet olivat perillä viimeistään seuraavana päivänä. Neljä laboratoriota sai näytteet vasta 10.2.2012. Näytteiden viivästyminen otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa (luku 4).

Näytteet pyydettiin analysoimaan 9.2.2012. Tulokset pyydettiin palauttamaan viimeistään 20.2.2012. Laboratorio 29 palautti tuloksensa 17.2.2012, mutta tulokset eivät saapuneet perille, joten tulokset olivat mukana vasta lopullisessa tulostenkäsittelyssä. Alustavat tuloslistat toimitettiin osallistujille sähköpostitse 23.2.2012.

2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys

Homogeenisuustestaus tehtiin kokonaiskloori-, KMnO_4 -, pH-, nitraatti-, sameus- ja ureamääritysten avulla (liite 3). Kaikki homogeenisuustestikriteerit täyttyivät.

Huonosti säilyvien analyttien (pH, vapaa kloori, urea) säilyvyyttä kuljetuksen aikana tarkkailtiin säilyttämällä näytteitä vuorokauden ajan kahdessa eri lämpötilassa (4 °C ja 25 °C). Eri lämpötilassa säilytetyistä näytteistä määritettiin analysointipäivänä pH, vapaa kloori sekä urea ja tuloksia verrattiin keskenään (liite 4). Säilyvyystestin mukaan näytteet säilyivät stabiileina kuljetuksen aikana.

Näytteiden mukana toimitettiin vesinäyte, josta pyydettiin mittaamaan lämpötila heti näytteiden saavuttua. Suurin osa laboratorioista sai näytteet kylminä. Laboratorio 20 sai näytteet osittain jäässä. Laboratoriot 14, 17, 18 ja 20 saivat näytteet vasta 10.2.2012. Kuljetusolosuhteet ja näytteiden viivästyminen otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa (luku 4).

2.5 Palaute pätevyyskokeesta

Pätevyyskokeisiin liittyvä palaute on koottu liitteeseen 5. Näytteisiin liittyvä palaute liittyi lähinnä näytteiden myöhästymiseen ja näytteiden osittaiseen jäätymiseen. Kuljetusolosuhteiden vaikutus ja näytteiden viivästyminen otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa (luku 4).

Tuloksiin liittyvän asiakaspalautteen vuoksi myös kokonaisklooritulokset otettiin mukaan loppuarviointiin. Kokonaisklooripitoisuus laskettiin sitoutuneen ja vapaan kloorin summana.

2.6 Tulosten käsittely

2.6.1 Tulosaineiston esitestaus

Aineiston normaalisuus testattiin Kolmogorov-Smirnov-testillä. Tulosaineistosta poistettiin mediaanista merkitävästi 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. Tulostaulukoissa Hampel-testin harha-arvoiksi tulkitsemat tulokset on merkitty H:lla.

Harha-arvotestejä ja tulosten tilastollista käsittelyä esitetään myös SYKEN pätevyyskokeiden osallistumisohjeessa PK2, joka on saatavilla Proftest SYKEN verkkosivulla (www.ymparisto.fi/syke/proftest).

2.6.2 Vertailuarvot

Alustavassa tulosten käsittelyssä ureapitoisuuksien vertailuarvoina käytettiin robustia keskiarvoa, mutta lopullisessa tulosten käsittelyssä vertailuarvoiksi asetettiin laskennalliset pitoisuudet. Laskennallisessa pitoisuudessa otettiin huomioon pohjanäytteen ureapitoisuus, mikä arvioitiin lisäysmenetelmällä. Muulloin mittaussuureen tavoitearvona käytettiin osallistujien ilmoittamien tulosten robustia keskiarvoa ja vertailuarvon epävarmuus laskettiin robustin keskiarvon avulla (liite 6). Näytteen U1S sameuden vertailuarvo on ainoastaan suuntaa-antava. Alustavien tulosten lähettämisen jälkeen pH- ja sameusmäärityksissä vertailuarvot muuttuivat hiukan, kun lopulliseen tulosten käsittelyyn otettiin myös laboratorion 29 tulokset. Vertailuarvot muuttuivat seuraavasti:

- pH/U1H 7,26 (7,25 alustavissa tuloslistoissa)
- pH/U2H 6,54 (6,53 alustavissa tuloslistoissa)
- Sameus/U2S 0,84 FTU (0,8 FTU alustavissa tuloslistoissa)
- Urea/U1U 0,43 mg/l (0,29 mg/l alustavissa tuloslistoissa)
- Urea/U2U 0,76 mg/l (0,54 mg/l alustavissa tuloslistoissa)

2.6.3 Tulosten arvioinnissa käytetyn kokonaishajonnan tavoitearvo ja z-arvo

Kokonaishajonnalle asetettuja tavoitearvoja arvioitaessa huomioitiin määritettävien analyttien pitoisuus, homogeenisuus, säilyvyys ja vertailuarvojen mittaasepävarmuudet.

Tulosten arviointi tehtiin z-arvon avulla (liite 7). Liitteessä 7 on selitetty muitakin tulostaulukoissa esiintyviä lyhenteitä ja käsitteitä. Tarvittaessa jokainen laboratorio voi itse laskea tulokselleen uuden z-arvon käyttäen tavoitehajontana esimerkiksi omaa mittaasepävarmuuttaan. Esimerkki z-arvon laskemisesta on esitetty pätevyyskokeiden osallistumisohjeen PK2 liitteessä 3.

Lopullisessa tulosten käsittelyssä ureatulosten arviointia ei tehty, sillä laskennalliset ureapitoisuudet poikkesivat huomattavasti tulosaineiston robustista keskiarvosta. Suurin osa määrittä urean Koroleffin menetelmällä ja ainoastaan kaksi laboratoriota käytti entsymaattista menetelmää. Entsymaattisella menetelmällä määritetyt ureapitoisuudet olivat tilastollisessa käsittelyssä harha-arvoja, vaikka olivatkin lähellä laskennallisia pitoisuuksia. Myöskään näytteen U1S sameustuloksia ei arvioitu, sillä tulosten hajonta oli lähes 70 % ja luotettavaa vertailuarvoa ei voitu määrittää.

Vertailuarvon mittaasepävarmuuden ja asetetun tavoitehajonnan tulisi täyttää kriteeri $u / s_p \leq 0,3$, missä u on vertailuarvon standardiepävarmuus ja s_p on tavoitehajonta [3]. Tämä kriteeri täyttyi kokonaiskloori- ja nitraattimäärityksissä sekä näytteen U2P KMnO_4 -määrityksissä, joten vertailuarvoja voitiin pitää luotettavina. Muissa määrityksissä vertailuarvon luotettavuus oli heikompi.

Arvioinnissa käytetyn kokonaishajonnan luotettavuutta arvioitiin vertaamalla sitä tulosaineiston robustiin keskihajontaan, jonka pitäisi olla pienempi kuin 1,2 x asetettu tavoitehajonta [3]. Tämä kriteeri täyttyi ainoastaan kokonaiskloori-, nitraatti-, pH- sekä näytteen U2P KMnO_4 -määrityksissä. Muissa määrityksissä arviointikriteerinä käytetyn tavoitehajonnan ja samalla z-arvon luotettavuus oli heikompi.

3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI

3.1 Tulokset

Laboratoriokohtaiset tulokset on esitetty liitteessä 8 sekä graafisesti mittausepävarmuuksineen liitteessä 9. Yhteenvedo pätevyyskokeen tuloksista on taulukossa 1. Yhteenvedo z-arvoista esitetään liitteessä 10.

Taulukko 1. Yhteenvedo pätevyyskokeen 2/2012 tuloksista

Table 1. Summary of the proficiency test 2/2012

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Mean rob.	Md	SD rob	SD rob, %	Num. of labs	2*Targ SD%	Accepted z-val%
Kloori_sit	U1K	mg/l	0,33	0,33	0,33	0,33	0,062	18,5	27	20	77
	U2K	mg/l	0,47	0,47	0,47	0,47	0,11	24	27	20	62
Kloori_tot	U1K	mg/l	0,76	0,76	0,76	0,76	0,035	4,6	27	10	89
	U2K	mg/l	1,32	1,32	1,32	1,32	0,064	4,8	27	10	89
Kloori_vap	U1K	mg/l	0,42	0,42	0,42	0,42	0,054	12,8	27	15	74
	U2K	mg/l	0,84	0,85	0,84	0,83	0,087	10,3	27	15	78
KMnO ₄	U1P	mg/l	2,21	2,21	2,21	2,29	0,73	33	29	50	84
	U2P	mg/l	10,3	10,28	10,27	10,30	0,64	6,3	29	15	93
NO ₃	U1N	mg/l	37,3	37,46	37,34	37,50	1,53	4,1	27	8	89
	U2N	mg/l	55,8	55,94	55,80	55,40	2,04	3,6	27	8	89
pH	U1H		7,26	7,26	7,26	7,25	0,079	1,1	29	2,8	86
	U2H		6,54	6,55	6,54	6,54	0,081	1,2	29	3	97
Turbidity	U1S	FTU	0,13	0,14	0,13	0,10	0,089	66,6	29		
	U2S	FTU	0,84	0,82	0,83	0,85	0,20	24,3	29	30	79
Urea	U1U	mg/l	0,43	0,30	0,29	0,29	0,049	16,6	24		
	U2U	mg/l	0,76	0,54	0,54	0,53	0,085	15,9	24		

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

Tulosten robusti keskihajonta oli alle 5 % kokonaiskloori- nitraatti- ja pH-määrittämissä. Näytteen U2P KMnO₄-määrittämissä hajonta oli 6,3 % ja muissa määrittämissä 16–70 %.

3.2 Analyysimenetelmät

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioiden käyttämät menetelmät on esitetty liitteessä 11.1.

Eri menetelmillä saatujen tulosten keskiarvoja ja hajontoja verrattiin tilastollisesti (liitteet 11.1 ja 11.2). Vertailu tehtiin, mikäli menetelmää käyttäneitä laboratorioita oli vähintään kolme.

Kloorimäärittäykset

Kloorimäärittäyksissä 74 % osallistujista käytti kolorimetriaan perustuvaa standardimenetelmää SFS-EN ISO 7393-2 ja 19 % titrimetriaan perustuvaa menetelmää SFS-EN ISO 7393-1. Kaksi laboratorioita käytti jotain muuta menetelmää. Menetelmävertailussa kolorimetrisellä menetelmällä näytteestä U1K saadut kokonaisklooritulokset olivat tilastollisesti merkitsevästi suurempia kuin titrimetrisellä menetelmällä saadut tulokset (liitteet 11.2 ja 11.3). Tulosten välinen ero oli 0,03 mg/l, mikä on pienempi kuin määrittäysten mittausepävarmuudet.

Permanganaattiluku

KMnO₄-määrittäyksessä lähes kaikki käyttivät suomalaista standardimenetelmää SFS 3036. Yksi laboratorio käytti automaattista sovellusta, joka perustui standardimenetelmään SFS 3036.

Nitraatti

Nitraattimäärityksessä IC-menetelmä ja standardiin SFS-EN ISO 13395 perustuva automaattinen menetelmä olivat lähes yhtä yleisiä. Salisylaattimenetelmää ja valmisputkimenetelmää käytti kaksi laboratoriota. Kolmella laboratoriollla oli käytössä sulfaniliiamidivärjäykseen perustuva Aquakem-sovellus ja kaksi laboratoriota käytti jotain muuta menetelmää. Menetelmävertailussa menetelmien välisiä eroja ei todettu (liite 11.3).

pH

pH-määrityksessä käytettiin lähes yhtä usein yleiselektrodia ja vähäionisille tarkoitettua elektrodia. Menetelmävertailussa menetelmien välisiä eroja ei todettu (liite 11.3).

Sameus

Osallistujista 82 % määrittäi sameuden standardimenetelmällä SFS-EN ISO 7027 ja 5 laboratoriota käytti kumottua standardia SFS-EN 27027. Menetelmävertailussa menetelmien välisiä eroja ei todettu liite (11.3).

Urea

Suurin osa määrittäi urean käyttäen Koroleffin menetelmää. Yksi laboratorio käytti entsyymattista fotometristä menetelmää ja yksi laboratorio entsyymattista Merckin Microquant-menetelmää. Tulosten vähyyden vuoksi tilastollista menetelmävertailua ei tehty, mutta graafisen kuvaajan perusteella Koroleffin menetelmällä saadut tulokset olivat pienempiä kuin entsyymattisilla menetelmillä saadut tulokset (liite 11.3).

3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet

Kaikki osallistajat ilmoittivat mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan. Raportoidut mittausepävarmuudet vaihtelivat, mutta yksittäistapauksia lukuunottamatta ne olivat suhteellisen realistisia (taulukko 2).

Taulukko 2. Osallistujien ilmoittamien laajennettujen mittausepävarmuuksien vaihteluväli.

Table 2. The range of the expanded measurement uncertainties for each analyte reported by the participants.

Analyytti / näyte <i>Analyte / sample</i>	Laajennetun mittausepävarmuuden vaihteluväli, % <i>The range of the expanded measurement uncertainties, %</i>
Kloori, sit U1K/U2K	10–30 / 10–30
Kloori, vap U1K/U2K	10–40 / 10–40
KMnO ₄ U1P/U2K	10–70 / 3,9–36
NO ₃ U1K/U2K	5–30 / 5–30
pH U1K/U2K	1–5 / 1–5
Sameus U1K/U2K	9–58 / 9–38
Urea U1K/U2K	8–40 / 8–40

Yleisimmin (40 %) mittausepävarmuuden arviointi tehtiin validointitulosten ja sisäisestä laadunohjauksesta saadun tulosaineiston perusteella. Lähes yhtä usein (32 %) arviointi tehtiin laadunohjauksessa käytettävän X-kortin ja luonnonnäytteiden rinnakkaismääritysten tulosten (R- tai r %-kortin) tulosten hajonnan avulla. Kuusi laboratoriota teki epävarmuusarvion sisäisen laadunohjaustulosten ja pätevyyskoetulosten avulla.

4 PÄTEVYYDEN ARVIOINTI

Tuloksia arvioitiin z-arvojen perusteella käyttäen seuraavia kriteereitä:

- $|z\text{-arvo}| \leq 2,0$ tulos hyväksyttävä
- $2,0 < |z\text{-arvo}| < 3,0$ tulos kyseenalainen
- $|z\text{-arvo}| \geq 3,0$ tulos ei-hyväksyttävä

Koko tulosaineistossa hyväksyttäviä tuloksia oli 84 %, kun tuloksen sallittiin poiketa vertailuarvosta pH-määrittämisessä 0,2 pH-yksikköä ja muissa määrittämisissä 8–50 %. Akkreditoituna ilmoitetuista tuloksista hyväksyttäviä oli 83 % ja ei-akkreditoituista 88 % [liite 10].

Numeeriset ja graafiset z-arvot on esitetty määrittämis- ja näytekohtaisesti liitteen 8 laboratoriokohtaisissa tulostaulukoissa. Liitteessä 10 on esitetty yhteenveto laboratorioden tulosten z-arvoista.

Kloorimäärittämiset

Kokonaiskloorituloksista 89 % oli hyväksyttäviä, kun tulos sai poiketa vertailuarvosta korkeintaan 10 %. Vapaan kloorin tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 15 %, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 76 %. Sitoutuneen kloorin tulosten saivat poiketa vertailuarvosta 20 %, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 70 %. Kloorimäärittämisissä menetelmien välillä tulosten keskiarvoissa ei todettu merkittäviä eroja, mutta kaikki titrimetrisellä menetelmällä saadut klooritulokset olivat hyväksyttäviä (liite 10.3). Useimmilla laboratorioilla kokonaisklooritulokset olivat hyväksyttäviä, mutta ongelmia oli vapaan kloorin ja sidotun kloorin määrittämisessä. Tulosten perusteella vapaan kloorin kolorimetrinen määrittäminen on herkempi häiriötekijöille kuin kokonaiskloorin kolorimetrinen määrittäminen. Vapaan kloorin mittaukset on tehtävä nopeasti reagenssilisäyksen jälkeen etenkin, jos näyte sisältää sidottua klooria. Tarvittaessa on syytä varmistaa pH-määrittämisellä (pH 6,2–6,5), että puskuria on lisätty näytteeseen riittävästi.

Permanganaattiluku

Näytteessä U1P KMnO_4 -luku oli lähellä määrittämisrajaa, joten tuloksen sallittiin tuloksen poiketa vertailuarvosta 50 %. Näytteessä U2P tulos sai poiketa vertailuarvosta korkeintaan 15 %. Koko aineistossa hyväksyttäviä KMnO_4 -tuloksia oli 87 %. Monet laboratoriot olivat huomioineet epävarmuusarvioissaan tulosten suuren hajonnan lähellä määrittämisrajaa olevissa pitoisuuksissa ja ilmoittivat näytteen U1P KMnO_4 -tulokselle huomattavasti suuremman epävarmuuden kuin näytteelle U2P, mutta osalla laboratorioista molempien näytteiden epävarmuusprosentti oli yhtä suuri.

Nitraatti

Nitraattitulosten sallittiin poiketa korkeintaan 8 % vertailuarvosta, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 89 %. Nitraattipitoisuuden raja-arvo uima-allasvesille on 50 mg/l ja näytteen U2N nitraattipitoisuus ylitti huomattavasti raja-arvon [4]. Kuitenkin kahden laboratorion raportoima tulos oli raja-arvoa pienempi.

pH-arvo

pH-arvon sallittiin poiketa vertailuarvosta 0,2 pH-yksikköä, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 92 %. pH-määrittämisessä käytettiin lähes yhtä usein yleiselektrodia tai vähäionisille vesille tarkoitettua elektrodia. Menetelmävertailussa eri elektrodeilla mitatuissa pH-arvojen keskiarvoissa ei todettu eroa, mutta kaikki yleiselektrodilla mitatut pH-tulokset olivat hyväksyttäviä (liite 10.3).

Sameus

Näytteen U1S sameus oli lähellä määrittämisrajaa ja tulosten hajonta oli lähes 70 %, joten luotettavaa vertailuarvoa ei voitu määrittää ja tulostaulukoissa ilmoitettu vertailuarvo on ainoastaan suuntaa antava. Tästä syystä näytteen U1S sameustuloksia ei arvioitu. Näytteessä U2S sameustulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 30 %, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 79 %. Monet laboratoriot olivat huomioineet epävarmuusarvioissaan tulosten suuren hajonnan lähellä määrittämisrajaa olevissa

pitoisuuksissa ja ilmoittivat näytteen U1S sameustulokselle suuremman epävarmuuden kuin näytteelle U2P, mutta osa laboratorioista ilmoitti molemmille sameustuloksille saman epävarmuuden. STM:n asetuksessa uima-allasvesien sameuden ylärajaksi on asetettu 0,4 FTU [4]. Näytteen U1S sameus oli raja-arvon alapuolella. Yhden laboratorion raportoima tulos oli 0,38 FTU, mutta muut raportoidut tulokset olivat selvästi alle raja-arvon.

Urea

Ureatuloksia ei arvioitu, sillä tulosaineiston keskiarvo poikkesi paljon laskennallisesta vertailuarvosta. Kaksi laboratoriota käytti entsyymaattista menetelmää ja heidän tuloksensa olivat lähellä laskennallisia pitoisuuksia. Suurin osa määritti ureapitoisuuden käyttäen Koroleffin menetelmää ja kaikki Koroleffin menetelmällä määritetyt ureatulokset olivat laskennallisia tuloksia pienempiä. Ainoastaan parin laboratorion tulokset poikkeavat vertailuarvoista alle 20 %. Tässä pätevyyskokeessa Koroleffin menetelmällä saatiin molemmista näytteistä systemaattisesti pienempiä tuloksia entsyymaattiseen menetelmään verrattuna. Koroleffin menetelmää ei ole alun perin kehitetty uima-allasvesien urean määrittämiseen vaan merivesianalytiikkaan [5]. Menetelmää on myöhemmin modifioitu myös mm. uima-allasvesille [6]. Todennäköisesti menetelmästä on käytössä sovelluksia, joissa käytetään erilaisia reaktiolämpötiloja ja -aikoja. Koroleffin menetelmää käyttävien laboratorioiden olisi syytä validoida menetelmänsä uima-allasvesille selektiivisyyden osalta ja analysoida laadunvalvonnassa uima-allasveteen valmistettuja kontrollinäytteitä. Entsyymaattiset ureatestit on kehitetty uima-allasvesien ureapitoisuuksien analysointiin eikä kloori häiritse mittauksia (esim. Urea Test for swimming pools, Microquant 114843). Joissakin analyysipaketeissa on mukana värikiekkko värimittauksia varten, mutta mittaukset voi tehdä myös spektrofotometrisesti, jolloin saadaan tarkempia mittaustuloksia. Entsyymaattinen menetelmä ei ole täysin spesifinen urealle. Esimerkiksi ammonium häiritsee määrittystä, joten menetelmää käytettäessä tulee tarkistaa, ettei näytteessä ole häiritsevästi ammoniumia.

Kuljetusolosuhteiden ja näytteiden myöhästymisen vaikutus tuloksiin

Laboratoriot 14, 17, 18, ja 20 saivat näytteet vasta 10.2.2012. Säilyvyystestin mukaan näytteet säilyivät stabiileina, vaikka ne olisivat lämmenneetkin kuljetuksen aikana. Säilyvyystestissä ei testattu näytteiden mahdollisen jäätyneen vaikutusta ja laboratorio 20 sai näytteet osittain jäässä.

Laboratoriot 17 ja 18 kaikki arvioidut tulokset olivat hyväksyttäviä. Laboratorion 14 nitraattitulokset olivat kyseenalaisia ja kokonaisklooritulokset olivat hyväksyttäviä, mutta vapaan kloorin tulokset olivat ei-hyväksyttäviä. Järjestäjän arvio on, että näytteiden nitraatti- ja klooripitoisuudet ei ole muuttuneet oleellisesti viivästymisen aikana. Laboratorion 20 kloorimäärityksissä oli ongelmia ja kaikki muut arvioidut tulokset olivat hyväksyttäviä. Tulosten perusteella ei voi päätellä, onko lisäysliuosten jäätyneillä ollut vaikutusta kloorituloksiin.

5 YHTEENVETO

Profest SYKE järjesti luonnonvesiä analysoiville laboratorioille pätevyyskokeen helmikuussa 2012. Pätevyyskokeessa määritettiin sitoutunut ja vapaa kloori, permanganaattiluku, nitraatti, pH, sameus ja urea uima-allasvesistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 29 laboratoriota.

Mittaussuureen vertailuarvona käytettiin pääsääntöisesti osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Vertailuarvolle laskettiin mittauserävarmuus ja 95 % luottamusvälillä ja epävarmuus oli määrittämisestä sekä näytteestä riippuen 0,5–16 % (liite 6).

Pätevyyden arviointi tehtiin z-arvon avulla ja tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta pH-määrityksessä 0,2 pH-yksikköä sekä muissa määrityksissä 8–50 %. Koko aineistossa hyväksyttäviä tuloksia oli 84 %. Näytteen U1P sameus oli lähellä määritysrajaa. Tulosten suuresta hajonnasta johtuen sameudelle ei voitu määrittää luotettavaa vertailuarvoa, joten näytteen U1P sameustuloksia ei arvioitu. Myöskään ureatuloksia ei arvioitu, sillä kummassakin näytteessä tulosaineiston keski-

arvo poikkesi huomattavasti laskennallisista pitoisuuksista johtuen Koroleffin menetelmän systemaattisesta negatiivisesta virheestä.

6 SUMMARY

The ProfTest SYKE carried out the proficiency test (PT) for the analysis of swimming pool water in February 2012. Totaly 29 laboratories participated in this 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 robust statistic calculation.

The robust mean of the results reported by the participants was chosen to be the assigned value for the measurand (Appendix 6). The uncertainty for the assigned value was estimated at the 95 % confidence interval and depending on the analyte and the sample it was between 0.5–16 percent (Appendix 6).

The performance evaluation was carried out by using the z scores. The total standard deviation for the proficiency assessment used for calculation of the z scores was estimated on basis of the type of the sample, the concentration of the analyte, the results of homogeneity testing and the uncertainties of the assigned values. The calculated z scores with the results are presented in Appendix 8 and the summary of z scores in Appendix 10. The summary of the results is presented in Table 1.

In this proficiency test 84 % of the data was regarded to be satisfactory when the result was accepted to deviate from assigned value 0.2 pH unit in the pH determination and from 8 to 50 % in the other determinations. Due to the large deviation of the results the performance evaluation was not carried out in the determination of turbidity from the sample U1P. The performance evaluation for the urea results was not carried out either because in both samples the robust mean of the data largely differed from the calculated concentrations.

KIRJALLISUUS

- 1 SFS-EN ISO 17043, 2010. Conformity assessment – General requirements for Proficiency Testing.
- 2 ISO 13528, 2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- 3 Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R., 2006. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry laboratories (IUPAC Technical report). Pure Appl. Chem. 78: 145-196.
- 4 STM asetus 315/2002 Uimahallien ja kylpylöiden allasvesien laatuvaatimuksia ja valvontatutkimuksia.
- 5 Koroleff, F. 1983. Determination of urea. In Methods of Seawater Analysis (Grasshoff, K., Erhardt, M. & Kremling K., eds.). Verlag Chemie, Weinheim, pp. 158-162.
- 6 Kalliokoski P., Rahkonen T., Mäkinen M., Rantio T., Säämänen A., Rautiala S., Jauhiainen T., Vilve M., Hyttinen M., Kokotti H., Kettunen R., Keskitalo P. ja Korpi A, 2009, Uimahallien veden laatuun kohdistettujen toimenpiteiden vaikutus henkilökunnan työolosuhteisiin, Kuopion yliopiston ympäristötieteen laitoksen monistesarja 3/2009.

PÄTEVYYSKOKEESEEN SYKE 2/2012 OSALLISTUNEET LABORATORIOT

Participants in the proficiency test SYKE 2/2012

Etelä-Pohjanmaan Vesitutkijat Oy, Ilmajoki
Haapaveden kaupungin ympäristölaboratorio, Haapavesi
Hyvinkään elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Hyvinkää
Jyväskylän ympäristötoimen laboratorio, Jyväskylä
Kainuun elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Kajaani
Kauhajoen elintarvikelaboratorio, Kauhajoki
KCL Kymen Laboratorio Oy, Kuusankoski
Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere
Lapin Vesitutkimus Oy, Rovaniemi
Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku
Länsi-Uudenmaan vesi ja ympäristö ry, Lohja
Maintpartner Oy, Laboratorio- ja ympäristöpalvelut, Kokkola
MetropoliLab, Helsinki
Nab Labs Oy, Oulu
Oulun seudun elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Oulu
Porilab, Pori
Porvoon elintarvikelaboratorio, Porvoo
Ramboll Analytics, Lahti
Rauman kaupunki Ympäristölaboratorio, Rauma
Saimaan Vesi- ja Ympäristötutkimus Oy, Lappeenranta
Sastamalan kaupunki, Elintarvikelaboratorio, Sastamala
Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Joensuu
Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Kuopio
SeiLab, Seinäjoki
SGS Inspection Services Oy, Kotka
SYKE Laboratoriot, Helsinki
Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio, Vaasa
Viljavuuspalvelu Oy, Mikkeli
Ålands Miljö- och hälsoskyddsmyndighet Laboratoriet, Jomala

NÄYTTEIDEN VALMISTUS*Preparation of samples*

Näyte		Sitoutunut kloori	Vapaa kloori	pH	Urea	Sameus	NO ₃	KMnO ₄
UIK	Pohjapitoisuus mg/l	0,07	0					
	Lisäys mg/l	C ₇ H ₇ ClNaNO ₂ S * 3H ₂ O	Na- hypokloriitti					
	Vertailuarvo mg/l	0,241	0,501					
U2K	Pohjapitoisuus mg/l	0,07	0					
	Lisäys mg/l	0,402	0,93					
	Vertailuarvo mg/l	0,47	0,84					
UIH	Pohjapitoisuus			7,2				
	Vertailuarvo			7,25				
U2H	Pohjapitoisuus			6,4				
	Vertailuarvo			6,53				
UIU	Pohjapitoisuus mg/l				< 0,1 ¹⁾ (0,044)			
	Lisäys mg/l				CO(NH ₂) ₂ 0,39			
	Vertailuarvo mg/l				0,43			
U2U	Pohjapitoisuus mg/l				< 0,1 ¹⁾ (0,044)			
	Lisäys mg/l				0,72			
	Vertailuarvo mg/l				0,76			
UIS	Pohjapitoisuus FTU					0,18		
	Vertailuarvo FTU					0,13		
U2S	Pohjapitoisuus FTU					0,18		
	Lisäys FTU					1,04		
	Vertailuarvo FTU					0,83		
U1N	Pohjapitoisuus mg/l						55,13	
	Laimennos						2 osaa näytettä + 1 osa vettä	
	Vertailuarvo mg/l						37,3	
U2N	Pohjapitoisuus mg/l						55,13	
	Vertailuarvo mg/l						55,8	
UIP	Pohjapitoisuus mg/l							2,33
	Vertailuarvo mg/l							2,21
U2P	Pohjapitoisuus mg/l							2,33
	Lisäys mg/l							C ₇ H ₆ O ₃ 8,52
	Vertailuarvo mg/l							10,3

¹⁾ Ureanäytteiden pohjapitoisuus arvioitiin lisäysmenetelmällä. Pohjanäytteen ureapitoisuus otettiin huomioon laskennallisessa tavoitearvossa.

NÄYTTEIDEN HOMOGEENISUUDEN TESTAUS

Testing of homogeneity

Analyytti/näyte Analyte/Sample	Pitoisuus Concentration mg/l or FTU	s_p %	s_p	s_a	s_a/s_p	$s_a/s_p < 0,5?$	s_{bb}	s_{bb}^2	c	$s_{bb}^2 < c?$
KMnO ₄ /UIP	1,05	25	0,262	0,462	1,77	Ei	0,2311	0,05	0,37	On
KMnO ₄ /U2P	8,76	7,5	0,657	0,267	0,41	On	0,1410	0,02	0,20	On
Kokonaiskloori U1K	0,81	5	0,040	0,007	0,18	On	0,0128	0,0002	0,0004	On
Kokonaiskloori U2K	1,38	5	0,069	0,020	0,28	On	0,0118	0,0001	0,0016	On
Sameus/U1S	0,083	25	0,021	0,005	0,24	On	0,0039	0,00002	0,00013	On
Sameus/U2S	0,897	15	0,135	0,017	0,12	On	0,0083	0,0001	0,0041	On
NO ₃ /U1K	37,5	4	1,499	0,183	0,12	On	0,1227	0,02	0,50	On
NO ₃ /U2K	56,6	4	2,265	0,383	0,17	On	0,5972	0,4	1,3	On
Urea/U1U	0,43	5	0,022	0,004	0,19	On	0,0013	0,000002	0,00040	On
Urea/U2U	0,75	5	0,037	0,009	0,25	On	0,0060	0,00004	0,00125	On

Analyytti/näyte Analyte/sample	Pitoisuus Concentration	s_p	$0,5 \cdot s_p$	Keskihajonta (s_{bb}) Standard deviation	$s_{bb} < 0,05?$
pH/ U1H	7,325	0,1	0,05	0,0137	On
pH/ U2H	6,582	0,15	0,075	0,0641	On

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

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

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

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

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

missä:

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

F1 = 2,01 kun osanäytteiden lukumäärä on 8 (2.01 when the number of sub samples is 8)

F2 = 1,25 kun osanäytteiden lukumäärä on 8 (1.25 when the number of sub samples is 8)

Johtopäätös: Näytteen UIP permanganaattiluku on lähellä määritysrajaa, missä näytteen mahdollinen heterogeenisuus ei erotu näytteen suuresta analyttisestä hajonnasta. Testituloksista näytteen homogeenisuutta ei voi päätellä. Testitulosten perusteella muita näytteitä voitiin pitää homogeenisina.

Conclusion: Permanganate index in the sample UIP was close to the determination limit. Due to the large analytical deviation all homogeneity criteria were not passed. According to the test results the other samples could be regarded as homogenous.

NÄYTTEIDEN SÄILYVYYDEN TESTAUS

Testing of stability

Näytteet toimitettiin 7.2.2012 ja ne olivat perillä seuraavana päivänä.
Näytteiden analysointiajankohdat olivat seuraavat:

Kloori, vapaa ja sitoutunut	9.2.2012
pH, sameus, KMnO ₄	9.2.2012
NO ₃ , urea	9.2.2012

Säilyvyys testattiin pH-, kloori- ja urea-näytteistä, jotka analysoitiin lähetyssajankohtana ja määritysajankohtana (säilytys kahdessa eri lämpötilassa). Tarkastelu tehtiin vertaamalla kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia.

pH

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
Pvm.	7.2.	9.2. (25 °C)	9.2. (4 °C)	Pvm.	7.2.	9.2. (25 °C)	9.2. (4 °C)
UIH	7,317	7,313	7,317	U2H	6,586	6,588	6,601
D	0,004			0,014			
0,3·s _p	0,03			0,03			
	D < 0,3 · s_p? ON			D < 0,3 · s_p? ON			

Kloori, vapaa

Näyte	Tulos, µg/l			Näyte	Tulos, µg/l		
Pvm.	7.2.	9.2. (25 °C)	9.2. (4 °C)	Pvm.	7.2.	9.2. (25 °C)	9.2. (4 °C)
UIK	0,437	0,429	0,438	U2K	0,841	0,863	0,873
D	0,009			0,010			
0,3·s _p	0,010			0,020			
	D < 0,3 · s_p? ON			D < 0,3 · s_p? ON			

Urea

Näyte	Tulos, µg/l			Näyte	Tulos, µg/l		
Pvm.	7.2.	9.2. (25 °C)	9.2. (4 °C)	Pvm.	7.2.	9.2. (25 °C)	9.2. (4 °C)
UIU	0,424	0,424	0,422	U2U	0,745	0,741	0,736
D	0,002			0,005			
0,3·s _p	0,006			0,011			
	D < 0,3 · s_p? ON			D < 0,3 · s_p? ON			

$D = |Tulos\ säilytyslämpötilassa\ 25\ °C - tulos\ säilytyslämpötilassa\ 4\ °C|$, (*the result at 25 °C – the result at 4 °C*)
s_p = arvioinnissa käytetty hajonta (tavoitehajonta), (*standard deviation for proficiency assessment*)

Johtopäätös: Testitulosten perusteella näytteet olivat stabiileja kuljetuksen aikana.

Conclusion: According to the test results the samples could be regarded as stable during the transport.

PALAUTE PÄTEVYYSKOKEESTA

Feedback from the proficiency test

OSALLISTUJILTA SAATU PALAUTE

Feedback from the participants

Laboratorio	Kommentit teknisestä toteutuksesta	SYKE:n vastine
18	Asiakkaan ilmoittautuminen ei tullut perille sähköpostiosoitteessa olleen kirjoitusvirheen vuoksi.	Asiakas sai näytteet 10.2.2012.
18	Osa näytteistä oli osittain tai kokonaan jäässä.	Näytteiden jäätyminen otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.
20	Asiakkaan lähettämä ilmoittautumislomaketta ei ollut vastaanotettu SYKEssä.	Näytteet lähetettiin asiakkaalle myöhästyneenä ja ne olivat perillä vasta 15.2.2012. Näytteiden viivästyminen otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa. Ilmoittautumisten vastaanotto käytäntöä parannetaan SYKEssä.
29	UIP-näyte puuttui lähetyksestä.	Asiakkaalle toimitettiin puuttuva näyte.
29	Laboratorio oli lähettänyt tuloslomakkeen sähköpostilla 17.2.2012, mutta tuloslomake ei saapunut Profitest-sähköpostista.	Asiaa selvitettiin SYKEN ICT-yksikön kanssa, mutta varmaa selitystä sähköpostin häviämiseksi ei löytynyt. Tulokset eivät olleet mukana alustavassa tulostenkäsittelyssä, mutta ne otettiin mukaan loppuraportointiin.

Laboratorio	Kommentit tuloksista	SYKE:n vastine
6	Asiakas toivoi, että jatkossa raportoitaisiin myös kokonaisklooritulokset, koska sitoutunut kloori lasketaan kokonaiskloorin avulla.	Kokonaisklooritulosten arviointi sisällytettiin lopulliseen tulostenarviointiin. Kokonaisklooritulos laskettiin SYKEssä sitoutuneen ja vapaan kloorin summana.

JÄRJESTÄJÄN PALAUTE OSALLISTUJILLE

Feedback to the participants

Laboratorio	Järjestäjän palaute
2	Todennäköisesti laboratorio raportoi nitraattitulokset tyypenä. Tuloksia käsiteltiin harharvoina.

VERTAILUARVOT JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUUKSET

Evaluation of the assigned values and their uncertainties

Määrittys <i>Measurement</i>	Näyte <i>Sample</i>	Vertailuarvo <i>Assigned value</i>	Vertailuarvon määrittäminen <i>Evaluation of the assigned value</i>	U %
Sitoutunut kloori <i>mg/l</i>	U1K	0,33	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	9,0
	U2K	0,47	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	4,4
Kokonaiskloori <i>mg/l</i>	U1K	0,76	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	3,0
	U2K	1,32	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	2,4
Vapaa kloori <i>mg/l</i>	U1K	0,42	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	13
	U2K	0,84	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	5,0
KMnO ₄ -luku	U1P	2,21	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	16
	U2P	10,3	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	3,1
NO ₃ <i>mg/l</i>	U1N	37,3	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	2,0
	U2N	55,8	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	1,8
pH	U1H	7,25	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	0,5
	U2H	6,53	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	0,6
Sameus <i>FTU</i>	U1S	0,13	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	-
	U2S	0,8	Robusti keskiarvo/ <i>Robust mean</i>	11
Urea <i>mg/l</i>	U1U	0,43	Laskennallinen arvo/ <i>Calculated value</i>	-
	U2U	0,76	Laskennallinen arvo/ <i>Calculated value</i>	-

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

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

VA = Vertailuarvo / *Assigned value*

n = Tulosten lukumäärä / *Number of the results*

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

TULOSTAULUKOISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

Explanations for the result sheets

Laboratoriokohtaiset tulokset

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

Yhteenveto z-arvoista

S – hyväksyttävä ($-2 \leq z \leq 2$)

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

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

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

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

Robusti laskenta vertailuarvon määrittämisessä

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fai-led	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 21																					
Kloori_sit	mg/l	U1K							-0,455	yes	0,33	20	0,315	0,3295	0,3272	0,07661	23,4	25	1	1	27
	mg/l	U2K							-1,298	yes	0,47	20	0,409	0,491	0,4715	0,109	23,1	22	4	1	27
Kloori_tot	mg/l	U1K							1,026	yes	0,76	10	0,799	0,759	0,7593	0,03751	4,9	27	0	0	27
	mg/l	U2K							-0,121	yes	1,32	10	1,312	1,323	1,317	0,06796	5,2	26	1	0	27
Kloori_vap	mg/l	U1K							2,032	yes	0,42	15	0,484	0,42	0,4227	0,0549	12,9	25	2	0	27
	mg/l	U2K							1,000	yes	0,84	15	0,903	0,835	0,8462	0,08782	10,3	23	4	0	27
KMnO4	mg/l	U1P							1,249	yes	2,21	50	2,9	2,29	2,213	0,8022	36,2	19	0	10	29
	mg/l	U2P							-0,647	yes	10,3	15	9,8	10,3	10,28	0,7387	7,2	28	1	0	29
NO3	mg/l	U1N							1,139	yes	37,3	8	39,0	37,6	37,46	1,458	3,9	25	2	0	27
	mg/l	U2N							0,941	yes	55,8	8	57,9	56,2	55,94	1,962	3,5	25	2	0	27
pH		U1H							0,787	yes	7,26	2,8	7,34	7,255	7,258	0,07777	1,1	26	3	0	29
		U2H							0,408	yes	6,54	3	6,58	6,54	6,548	0,07773	1,2	28	1	0	29
Turbidity	FTU	U1S								yes	0,13		0,072	0,1025	0,1402	0,0931	66,4	22	0	7	29
	FTU	U2S							-3,270	yes	0,84	30	0,428	0,846	0,8221	0,2176	26,4	27	1	1	29
Urea	mg/l	U1U								yes	0,43		0,292	0,295	0,2983	0,05671	19,0	24	0	0	24
	mg/l	U2U								yes	0,76		0,500	0,533	0,5427	0,09052	16,6	24	0	0	24
Laboratory 22																					
Kloori_sit	mg/l	U1K							1,000	yes	0,33	20	0,363	0,3295	0,3272	0,07661	23,4	25	1	1	27
	mg/l	U2K							0,468	yes	0,47	20	0,492	0,491	0,4715	0,109	23,1	22	4	1	27
Kloori_tot	mg/l	U1K							0,737	yes	0,76	10	0,788	0,759	0,7593	0,03751	4,9	27	0	0	27
	mg/l	U2K							0,333	yes	1,32	10	1,342	1,323	1,317	0,06796	5,2	26	1	0	27
Kloori_vap	mg/l	U1K							0,159	yes	0,42	15	0,425	0,42	0,4227	0,0549	12,9	25	2	0	27
	mg/l	U2K							0,159	yes	0,84	15	0,850	0,835	0,8462	0,08782	10,3	23	4	0	27
KMnO4	mg/l	U1P								yes	2,21	50	<4	2,29	2,213	0,8022	36,2	19	0	10	29
	mg/l	U2P							0,000	yes	10,3	15	10,3	10,3	10,28	0,7387	7,2	28	1	0	29
NO3	mg/l	U1N							-0,938	yes	37,3	8	35,9	37,6	37,46	1,458	3,9	25	2	0	27
	mg/l	U2N							-0,314	yes	55,8	8	55,1	56,2	55,94	1,962	3,5	25	2	0	27
pH		U1H							0,689	yes	7,26	2,8	7,33	7,255	7,258	0,07777	1,1	26	3	0	29
		U2H							0,408	yes	6,54	3	6,58	6,54	6,548	0,07773	1,2	28	1	0	29
Turbidity	FTU	U1S								yes	0,13		<0,3	0,1025	0,1402	0,0931	66,4	22	0	7	29
	FTU	U2S							-3,095	yes	0,84	30	0,45	0,846	0,8221	0,2176	26,4	27	1	1	29
Urea	mg/l	U1U								yes	0,43		0,27	0,295	0,2983	0,05671	19,0	24	0	0	24
	mg/l	U2U								yes	0,76		0,45	0,533	0,5427	0,09052	16,6	24	0	0	24
Laboratory 23																					
Kloori_sit	mg/l	U1K							-0,121	yes	0,33	20	0,326	0,3295	0,3272	0,07661	23,4	25	1	1	27
	mg/l	U2K							-0,723	yes	0,47	20	0,436	0,491	0,4715	0,109	23,1	22	4	1	27
Kloori_tot	mg/l	U1K							-0,105	yes	0,76	10	0,756	0,759	0,7593	0,03751	4,9	27	0	0	27
	mg/l	U2K							-0,455	yes	1,32	10	1,29	1,323	1,317	0,06796	5,2	26	1	0	27
Kloori_vap	mg/l	U1K							0,318	yes	0,42	15	0,430	0,42	0,4227	0,0549	12,9	25	2	0	27
	mg/l	U2K							0,222	yes	0,84	15	0,854	0,835	0,8462	0,08782	10,3	23	4	0	27
KMnO4	mg/l	U1P							0,507	yes	2,21	50	2,49	2,29	2,213	0,8022	36,2	19	0	10	29
	mg/l	U2P							0,906	yes	10,3	15	11,0	10,3	10,28	0,7387	7,2	28	1	0	29
NO3	mg/l	U1N							0,201	yes	37,3	8	37,6	37,6	37,46	1,458	3,9	25	2	0	27
	mg/l	U2N							0,717	yes	55,8	8	57,4	56,2	55,94	1,962	3,5	25	2	0	27
pH		U1H							-0,590	yes	7,26	2,8	7,20	7,255	7,258	0,07777	1,1	26	3	0	29
		U2H							-0,816	yes	6,54	3	6,46	6,54	6,548	0,07773	1,2	28	1	0	29
Turbidity	FTU	U1S								yes	0,13		0,18	0,1025	0,1402	0,0931	66,4	22	0	7	29
	FTU	U2S							-0,476	yes	0,84	30	0,78	0,846	0,8221	0,2176	26,4	27	1	1	29
Urea	mg/l	U1U								yes	0,43		0,312	0,295	0,2983	0,05671	19,0	24	0	0	24
	mg/l	U2U								yes	0,76		0,556	0,533	0,5427	0,09052	16,6	24	0	0	24

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

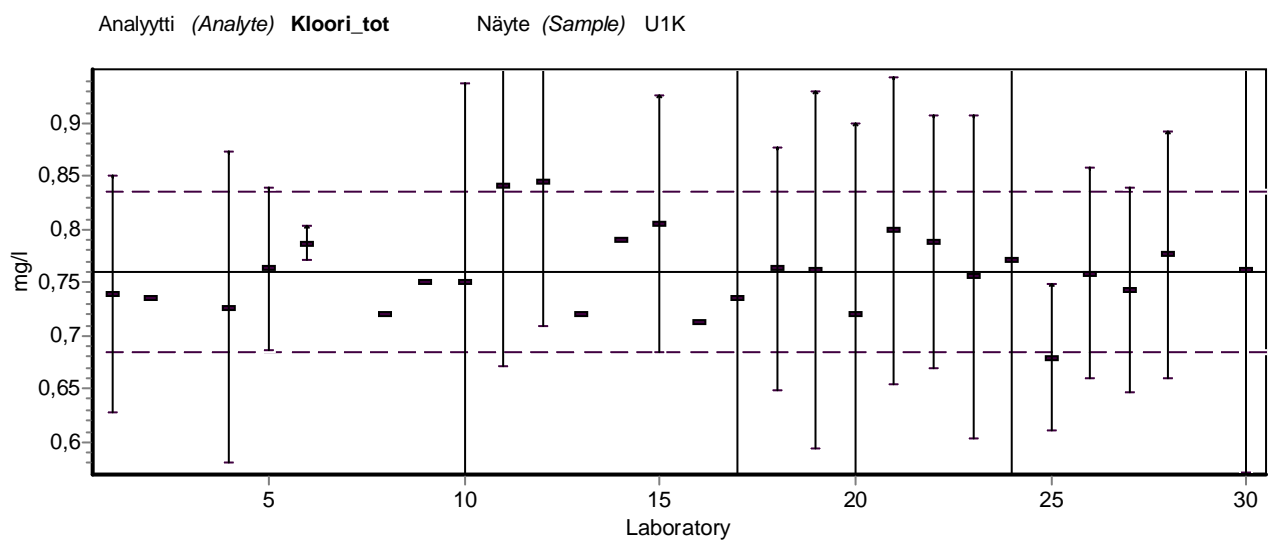
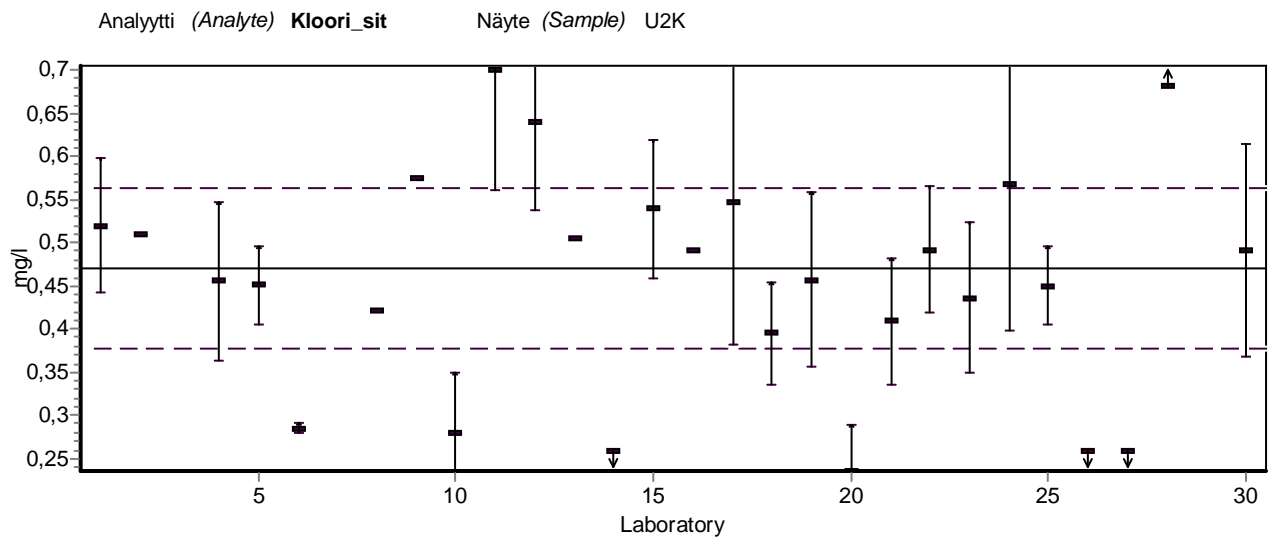
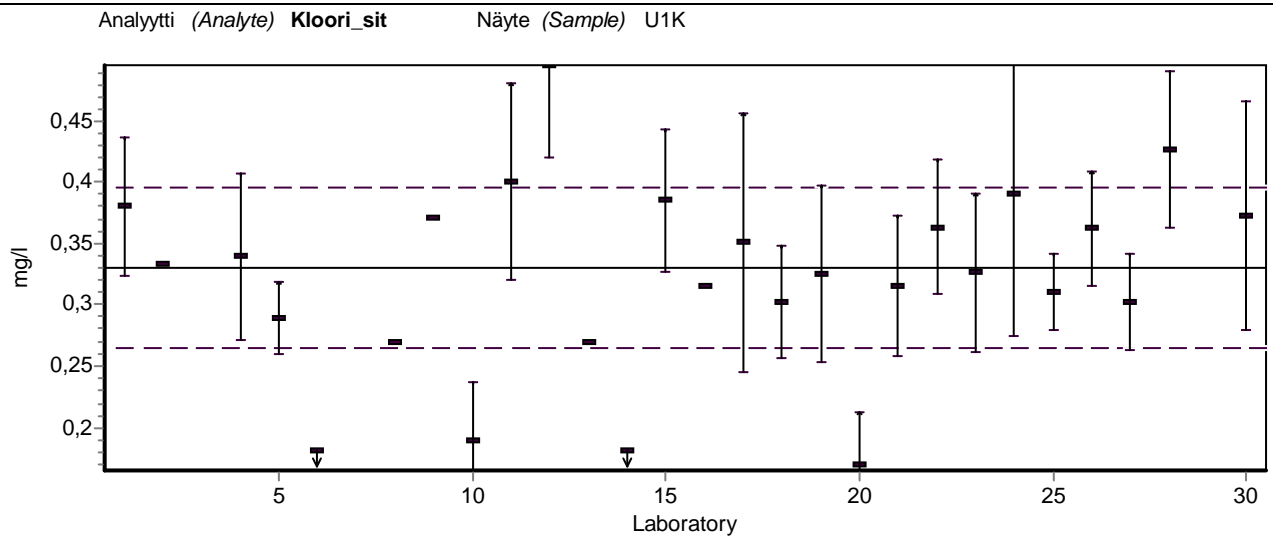
Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fai-led	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 24																					
Kloori_sit	mg/l	U1K						1,848	yes	0,33	20	0,391	0,3295	0,3272	0,07661	23,4	25	1	1	27	
	mg/l	U2K						2,085	yes	0,47	20	0,568	0,491	0,4715	0,109	23,1	22	4	1	27	
Kloori_tot	mg/l	U1K						0,289	yes	0,76	10	0,771	0,759	0,7593	0,03751	4,9	27	0	0	27	
	mg/l	U2K						0,758	yes	1,32	10	1,37	1,323	1,317	0,06796	5,2	26	1	0	27	
Kloori_vap	mg/l	U1K						-1,270	yes	0,42	15	0,380	0,42	0,4227	0,0549	12,9	25	2	0	27	
	mg/l	U2K						-0,603	yes	0,84	15	0,802	0,835	0,8462	0,08782	10,3	23	4	0	27	
KMnO4	mg/l	U1P						-0,851	yes	2,21	50	1,74	2,29	2,213	0,8022	36,2	19	0	10	29	
	mg/l	U2P						-0,259	yes	10,3	15	10,1	10,3	10,28	0,7387	7,2	28	1	0	29	
NO3	mg/l	U1N						0,067	yes	37,3	8	37,4	37,6	37,46	1,458	3,9	25	2	0	27	
	mg/l	U2N						-0,358	yes	55,8	8	55,0	56,2	55,94	1,962	3,5	25	2	0	27	
pH		U1H						-0,394	yes	7,26	2,8	7,22	7,255	7,258	0,07777	1,1	26	3	0	29	
		U2H						-0,306	yes	6,54	3	6,51	6,54	6,548	0,07773	1,2	28	1	0	29	
Turbidity	FTU	U1S							yes	0,13		0,07	0,1025	0,1402	0,0931	66,4	22	0	7	29	
	FTU	U2S						-1,190	yes	0,84	30	0,69	0,846	0,8221	0,2176	26,4	27	1	1	29	
Urea	mg/l	U1U							yes	0,43		0,271	0,295	0,2983	0,05671	19,0	24	0	0	24	
	mg/l	U2U							yes	0,76		0,489	0,533	0,5427	0,09052	16,6	24	0	0	24	
Laboratory 25																					
Kloori_sit	mg/l	U1K						-0,606	yes	0,33	20	0,31	0,3295	0,3272	0,07661	23,4	25	1	1	27	
	mg/l	U2K						-0,425	yes	0,47	20	0,45	0,491	0,4715	0,109	23,1	22	4	1	27	
Kloori_tot	mg/l	U1K						-2,105	yes	0,76	10	0,68	0,759	0,7593	0,03751	4,9	27	0	0	27	
	mg/l	U2K						-1,515	yes	1,32	10	1,22	1,323	1,317	0,06796	5,2	26	1	0	27	
Kloori_vap	mg/l	U1K						-1,587	yes	0,42	15	0,37	0,42	0,4227	0,0549	12,9	25	2	0	27	
	mg/l	U2K						-1,111	yes	0,84	15	0,77	0,835	0,8462	0,08782	10,3	23	4	0	27	
KMnO4	mg/l	U1P							yes	2,21	50	<5	2,29	2,213	0,8022	36,2	19	0	10	29	
	mg/l	U2P						-0,129	yes	10,3	15	10,2	10,3	10,28	0,7387	7,2	28	1	0	29	
NO3	mg/l	U1N						-6,233	H	37,3	8	28,0	37,6	37,46	1,458	3,9	25	2	0	27	
	mg/l	U2N						-6,496	H	55,8	8	41,3	56,2	55,94	1,962	3,5	25	2	0	27	
pH		U1H						4,034	H	7,26	2,8	7,67	7,255	7,258	0,07777	1,1	26	3	0	29	
		U2H						1,733	yes	6,54	3	6,71	6,54	6,548	0,07773	1,2	28	1	0	29	
Turbidity	FTU	U1S							yes	0,13		<0,1	0,1025	0,1402	0,0931	66,4	22	0	7	29	
	FTU	U2S						1,429	yes	0,84	30	1,02	0,846	0,8221	0,2176	26,4	27	1	1	29	
Urea	mg/l	U1U							yes	0,43		0,35	0,295	0,2983	0,05671	19,0	24	0	0	24	
	mg/l	U2U							yes	0,76		0,60	0,533	0,5427	0,09052	16,6	24	0	0	24	
Laboratory 26																					
Kloori_sit	mg/l	U1K						0,970	yes	0,33	20	0,362	0,3295	0,3272	0,07661	23,4	25	1	1	27	
	mg/l	U2K						-9,426	H	0,47	20	0,027	0,491	0,4715	0,109	23,1	22	4	1	27	
Kloori_tot	mg/l	U1K						-0,026	yes	0,76	10	0,759	0,759	0,7593	0,03751	4,9	27	0	0	27	
	mg/l	U2K						-1,394	yes	1,32	10	1,228	1,323	1,317	0,06796	5,2	26	1	0	27	
Kloori_vap	mg/l	U1K						-0,730	yes	0,42	15	0,397	0,42	0,4227	0,0549	12,9	25	2	0	27	
	mg/l	U2K						5,730	H	0,84	15	1,201	0,835	0,8462	0,08782	10,3	23	4	0	27	
KMnO4	mg/l	U1P						-2,556	yes	2,21	50	0,798	2,29	2,213	0,8022	36,2	19	0	10	29	
	mg/l	U2P						-1,799	yes	10,3	15	8,91	10,3	10,28	0,7387	7,2	28	1	0	29	
NO3	mg/l	U1N						-1,542	yes	37,3	8	35,00	37,6	37,46	1,458	3,9	25	2	0	27	
	mg/l	U2N						-1,828	yes	55,8	8	51,72	56,2	55,94	1,962	3,5	25	2	0	27	
pH		U1H						-3,837	H	7,26	2,8	6,87	7,255	7,258	0,07777	1,1	26	3	0	29	
		U2H						0,510	yes	6,54	3	6,59	6,54	6,548	0,07773	1,2	28	1	0	29	
Turbidity	FTU	U1S							yes	0,13		0,13	0,1025	0,1402	0,0931	66,4	22	0	7	29	
	FTU	U2S						1,984	yes	0,84	30	1,09	0,846	0,8221	0,2176	26,4	27	1	1	29	
Urea	mg/l	U1U							yes	0,43		0,292	0,295	0,2983	0,05671	19,0	24	0	0	24	
	mg/l	U2U							yes	0,76		0,547	0,533	0,5427	0,09052	16,6	24	0	0	24	

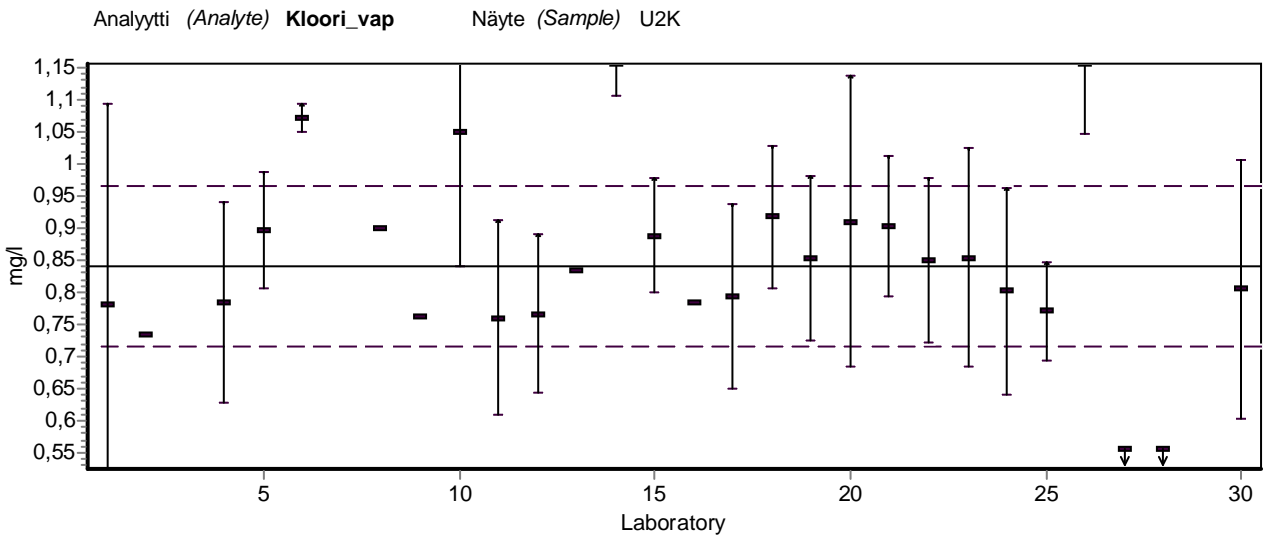
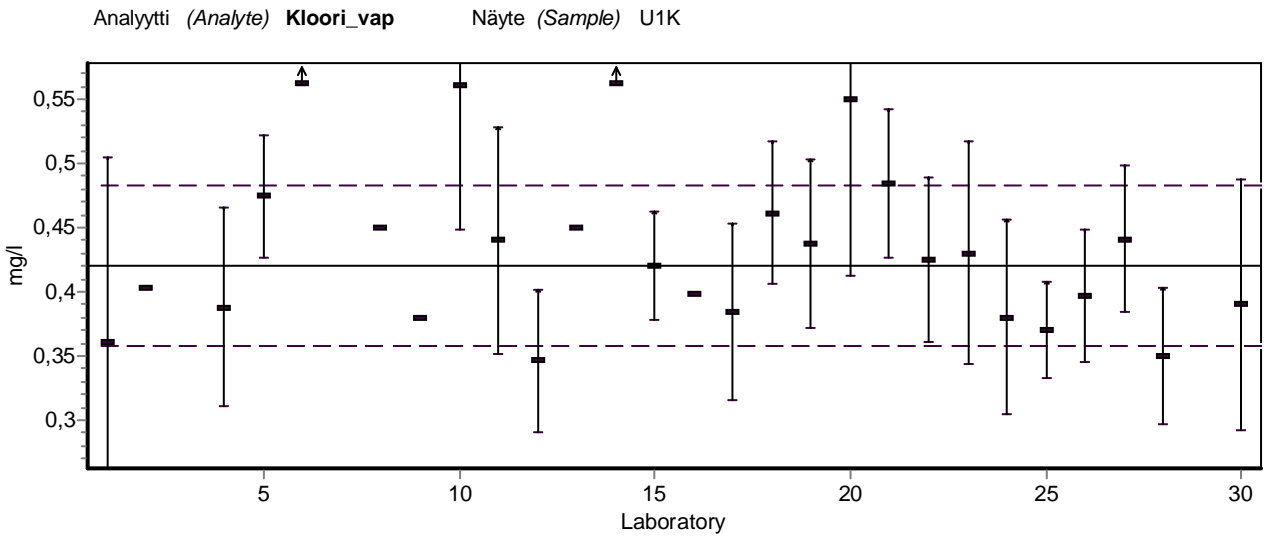
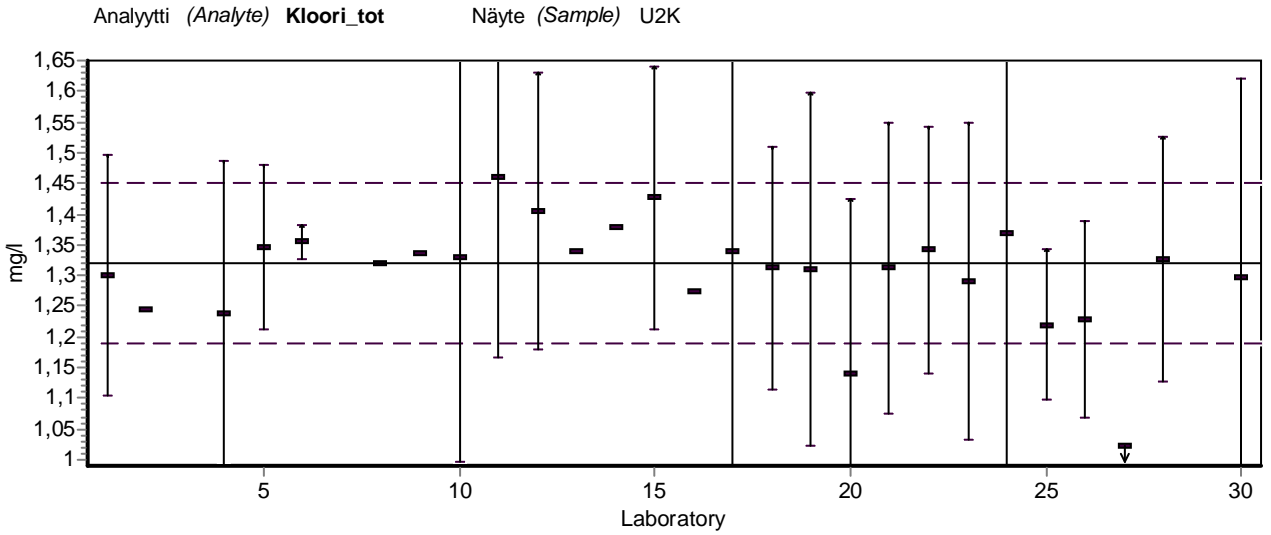
Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fai-led	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 27																					
Kloori_sit	mg/l	U1K							-0,849	yes	0,33	20	0,302	0,3295	0,3272	0,07661	23,4	25	1	1	27
	mg/l	U2K							-7,340	H	0,47	20	0,125	0,491	0,4715	0,109	23,1	22	4	1	27
Kloori_tot	mg/l	U1K							-0,447	yes	0,76	10	0,743	0,759	0,7593	0,03751	4,9	27	0	0	27
	mg/l	U2K							-16,290	H	1,32	10	0,245	1,323	1,317	0,06796	5,2	26	1	0	27
Kloori_vap	mg/l	U1K							0,667	yes	0,42	15	0,441	0,42	0,4227	0,0549	12,9	25	2	0	27
	mg/l	U2K							-11,430	H	0,84	15	0,120	0,835	0,8462	0,08782	10,3	23	4	0	27
KMnO4	mg/l	U1P							0,000	yes	2,21	50	2,21	2,29	2,213	0,8022	36,2	19	0	10	29
	mg/l	U2P							0,129	yes	10,3	15	10,4	10,3	10,28	0,7387	7,2	28	1	0	29
NO3	mg/l	U1N							0,000	yes	37,3	8	37,3	37,6	37,46	1,458	3,9	25	2	0	27
	mg/l	U2N							-0,269	yes	55,8	8	55,2	56,2	55,94	1,962	3,5	25	2	0	27
pH		U1H							-0,197	yes	7,26	2,8	7,24	7,255	7,258	0,07777	1,1	26	3	0	29
		U2H							-0,816	yes	6,54	3	6,46	6,54	6,548	0,07773	1,2	28	1	0	29
Turbidity	FTU	U1S								yes	0,13		0,10	0,1025	0,1402	0,0931	66,4	22	0	7	29
	FTU	U2S							1,508	yes	0,84	30	1,03	0,846	0,8221	0,2176	26,4	27	1	1	29
Urea	mg/l	U1U								yes	0,43		0,319	0,295	0,2983	0,05671	19,0	24	0	0	24
	mg/l	U2U								yes	0,76		0,588	0,533	0,5427	0,09052	16,6	24	0	0	24
Laboratory 28																					
Kloori_sit	mg/l	U1K							2,909	yes	0,33	20	0,426	0,3295	0,3272	0,07661	23,4	25	1	1	27
	mg/l	U2K							8,745	H	0,47	20	0,881	0,491	0,4715	0,109	23,1	22	4	1	27
Kloori_tot	mg/l	U1K							0,421	yes	0,76	10	0,776	0,759	0,7593	0,03751	4,9	27	0	0	27
	mg/l	U2K							0,091	yes	1,32	10	1,326	1,323	1,317	0,06796	5,2	26	1	0	27
Kloori_vap	mg/l	U1K							-2,222	yes	0,42	15	0,350	0,42	0,4227	0,0549	12,9	25	2	0	27
	mg/l	U2K							-6,270	H	0,84	15	0,445	0,835	0,8462	0,08782	10,3	23	4	0	27
KMnO4	mg/l	U1P							1,249	yes	2,21	50	2,9	2,29	2,213	0,8022	36,2	19	0	10	29
	mg/l	U2P							1,294	yes	10,3	15	11,3	10,3	10,28	0,7387	7,2	28	1	0	29
NO3	mg/l	U1N							-0,268	yes	37,3	8	36,9	37,6	37,46	1,458	3,9	25	2	0	27
	mg/l	U2N							0,672	yes	55,8	8	57,3	56,2	55,94	1,962	3,5	25	2	0	27
pH		U1H							-0,197	yes	7,26	2,8	7,24	7,255	7,258	0,07777	1,1	26	3	0	29
		U2H							-0,102	yes	6,54	3	6,53	6,54	6,548	0,07773	1,2	28	1	0	29
Turbidity	FTU	U1S								yes	0,13		0,105	0,1025	0,1402	0,0931	66,4	22	0	7	29
	FTU	U2S							1,746	yes	0,84	30	1,06	0,846	0,8221	0,2176	26,4	27	1	1	29
Urea	mg/l	U1U								yes	0,43		0,315	0,295	0,2983	0,05671	19,0	24	0	0	24
	mg/l	U2U								yes	0,76		0,561	0,533	0,5427	0,09052	16,6	24	0	0	24
Laboratory 29																					
KMnO4	mg/l	U1P									2,21	50	<3.95	2,29	2,213	0,8022	36,2	19	0	10	29
	mg/l	U2P							-0,129	yes	10,3	15	10,2	10,3	10,28	0,7387	7,2	28	1	0	29
pH		U1H							1,476	yes	7,26	2,8	7,41	7,255	7,258	0,07777	1,1	26	3	0	29
		U2H							1,937	yes	6,54	3	6,73	6,54	6,548	0,07773	1,2	28	1	0	29
Turbidity	FTU	U1S									0,13		<0.2	0,1025	0,1402	0,0931	66,4	22	0	7	29
	FTU	U2S							0,635	yes	0,84	30	0,92	0,846	0,8221	0,2176	26,4	27	1	1	29
Laboratory 30																					
Kloori_sit	mg/l	U1K							1,273	yes	0,33	20	0,372	0,3295	0,3272	0,07661	23,4	25	1	1	27
	mg/l	U2K							0,447	yes	0,47	20	0,491	0,491	0,4715	0,109	23,1	22	4	1	27
Kloori_tot	mg/l	U1K							0,053	yes	0,76	10	0,762	0,759	0,7593	0,03751	4,9	27	0	0	27
	mg/l	U2K							-0,364	yes	1,32	10	1,296	1,323	1,317	0,06796	5,2	26	1	0	27
Kloori_vap	mg/l	U1K							-0,952	yes	0,42	15	0,390	0,42	0,4227	0,0549	12,9	25	2	0	27
	mg/l	U2K							-0,556	yes	0,84	15	0,805	0,835	0,8462	0,08782	10,3	23	4	0	27
Urea	mg/l	U1U								yes	0,43		0,420	0,295	0,2983	0,05671	19,0	24	0	0	24
	mg/l	U2U								yes	0,76		0,736	0,533	0,5427	0,09052	16,6	24	0	0	24

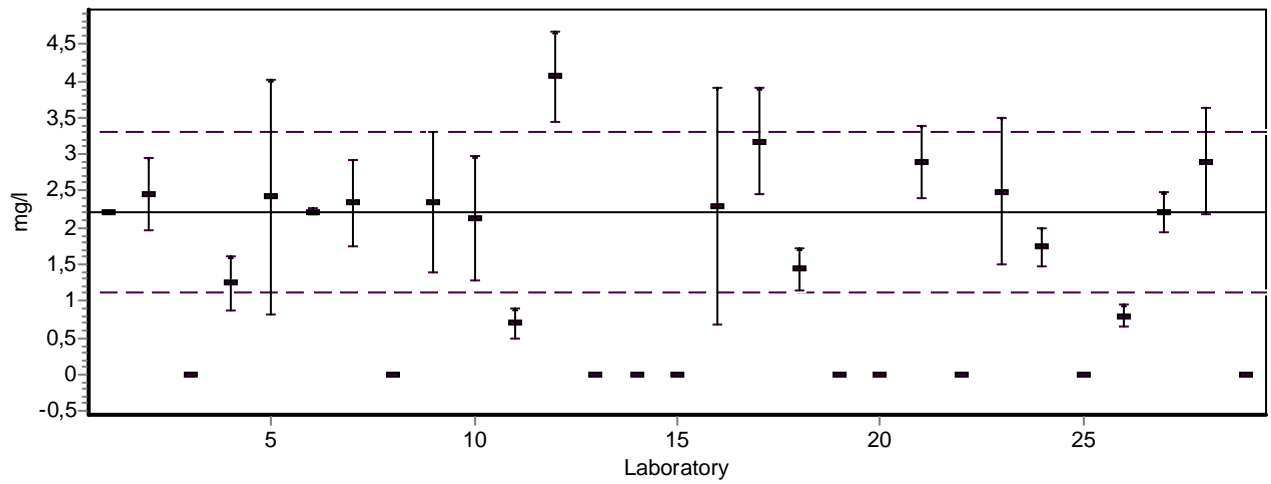
Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

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

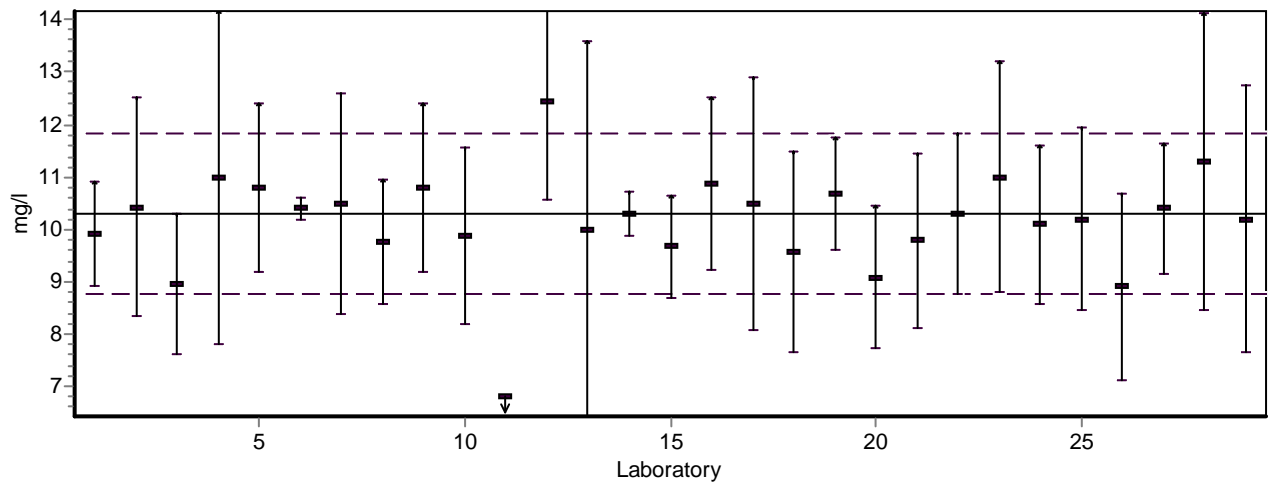




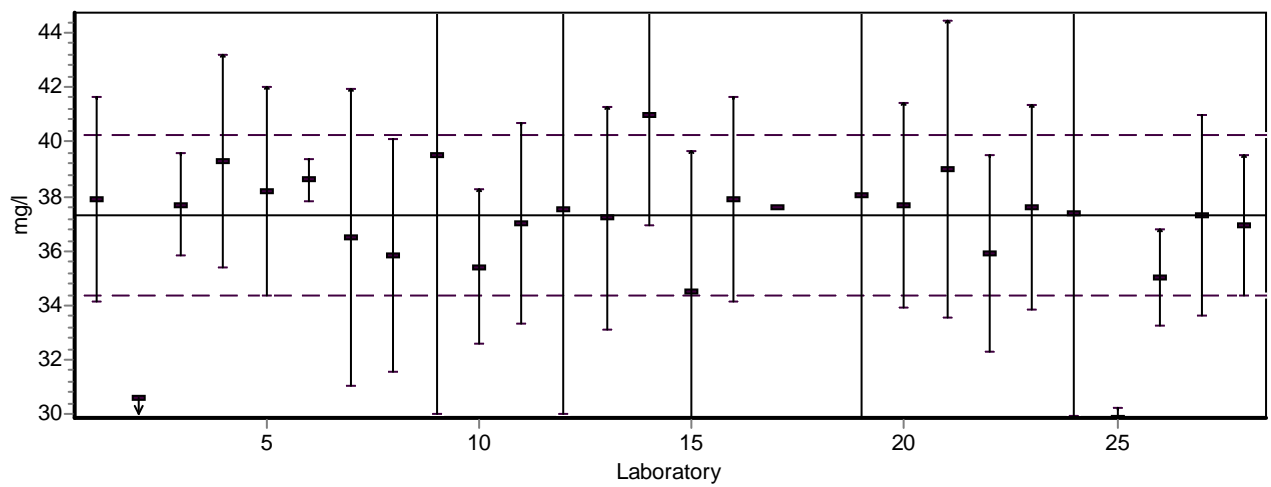
Analyytti (Analyte) **KMnO4** Näyte (Sample) U1P



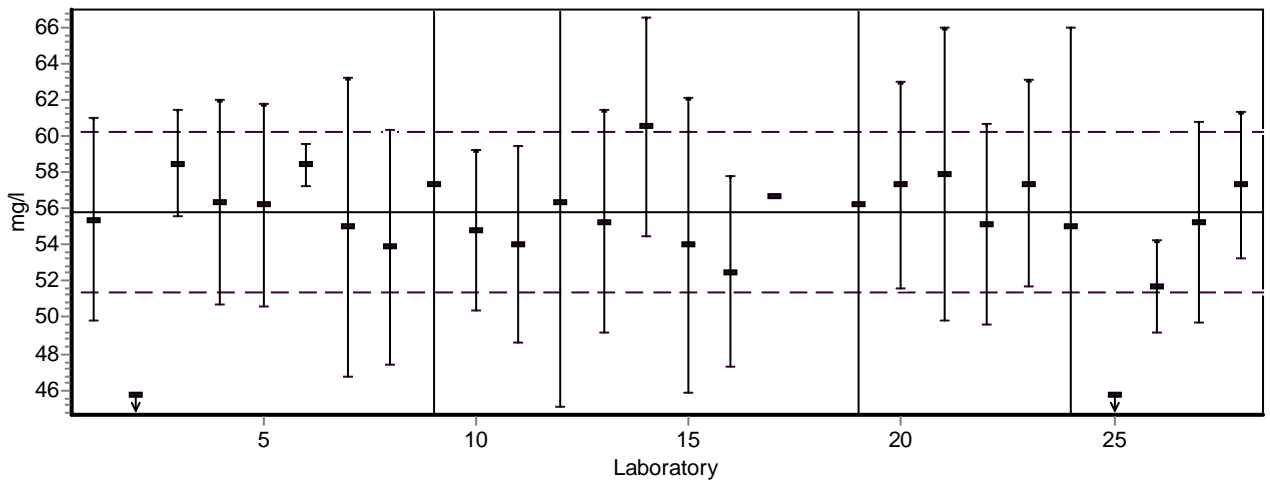
Analyytti (Analyte) **KMnO4** Näyte (Sample) U2P



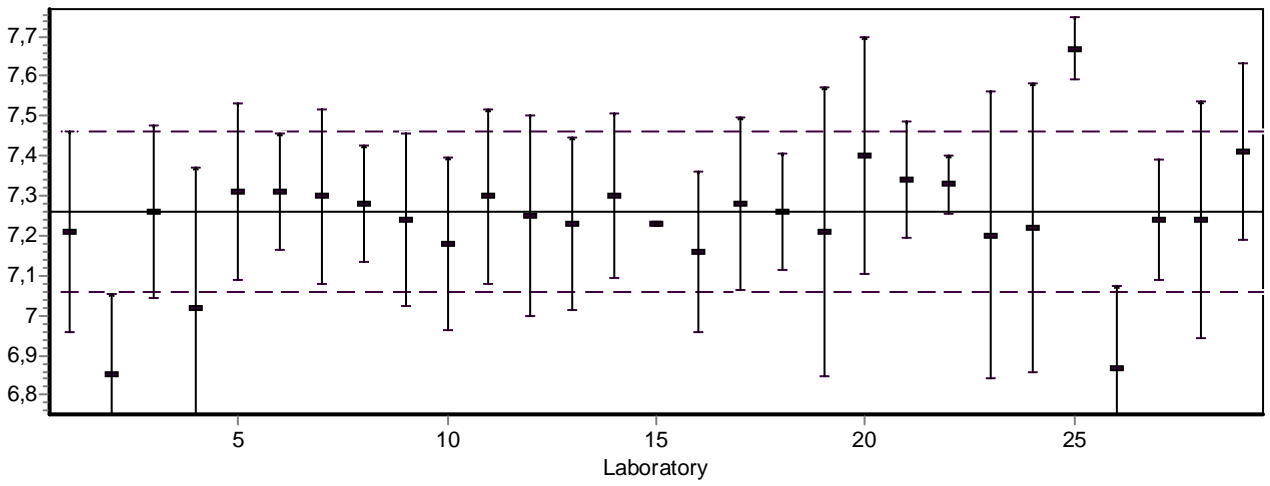
Analyytti (Analyte) **NO3** Näyte (Sample) U1N



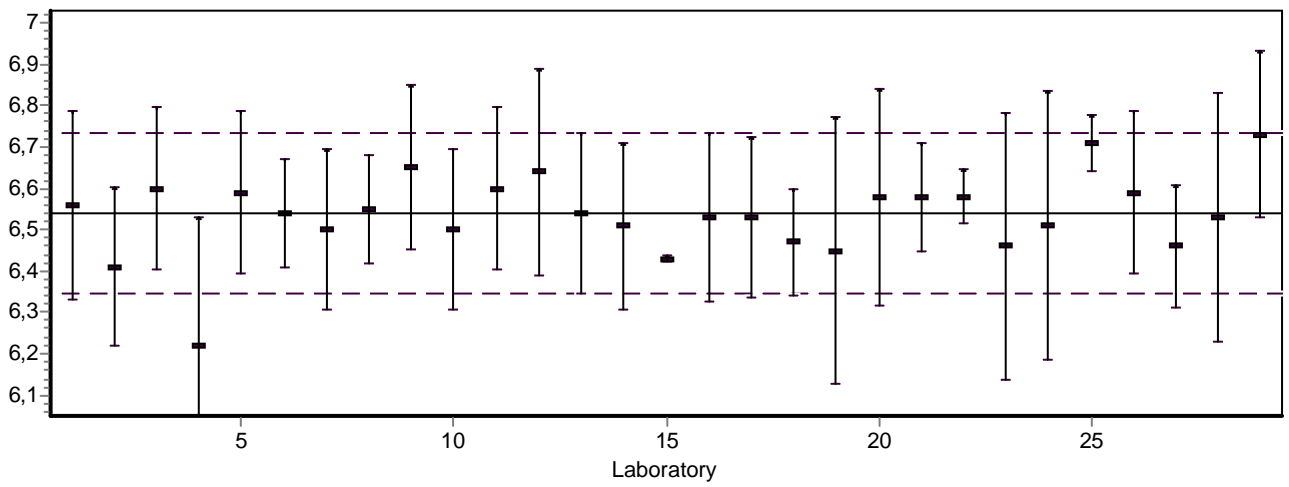
Analyytti (Analyte) **NO3** Näyte (Sample) U2N

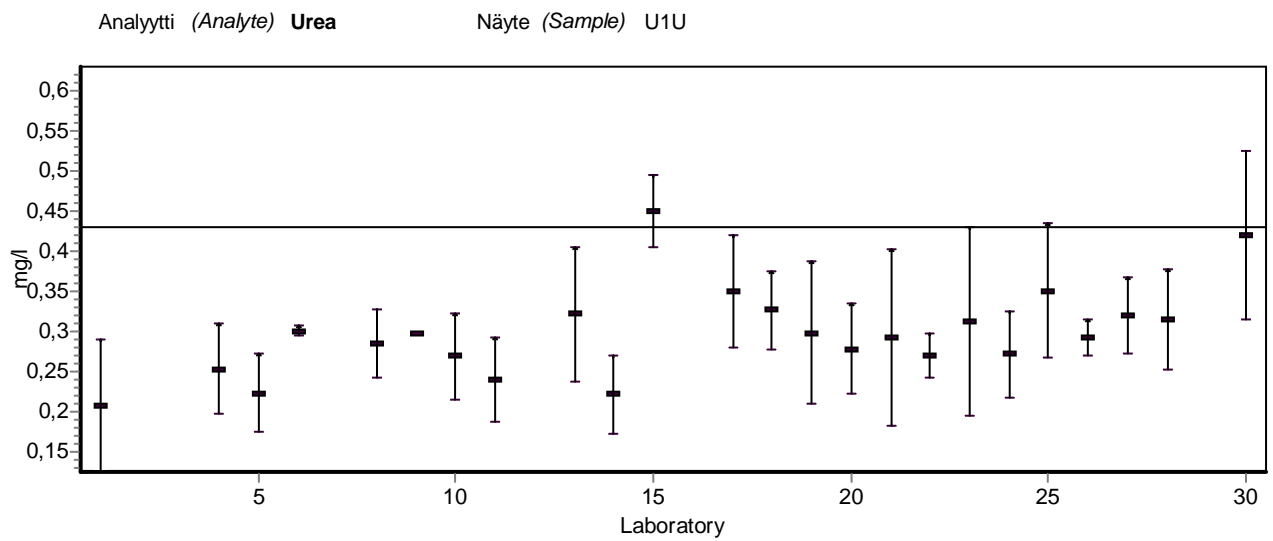
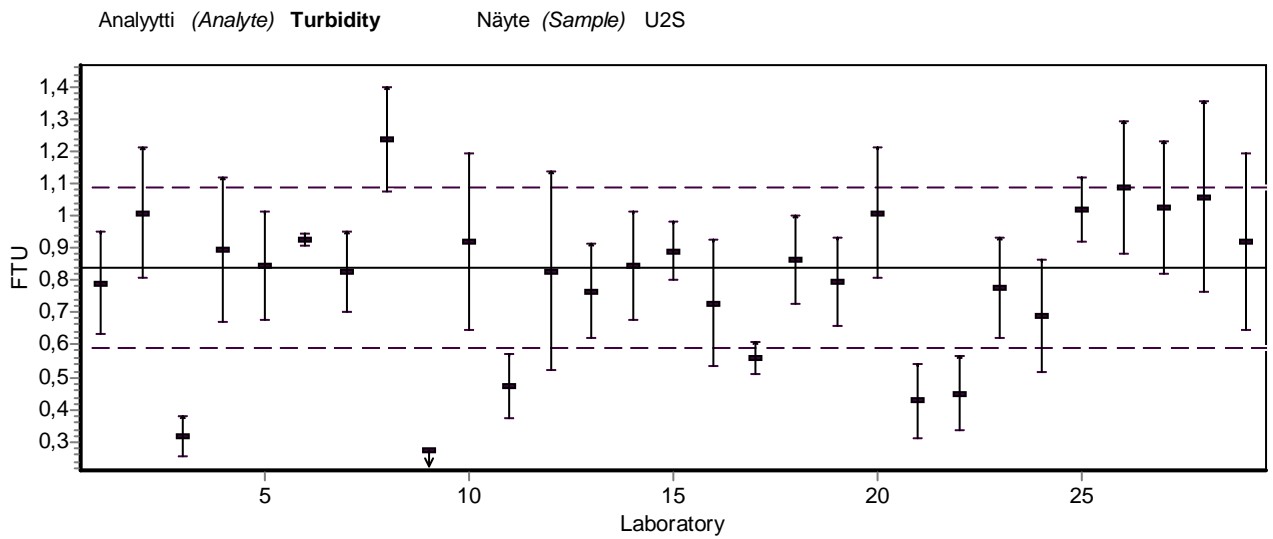
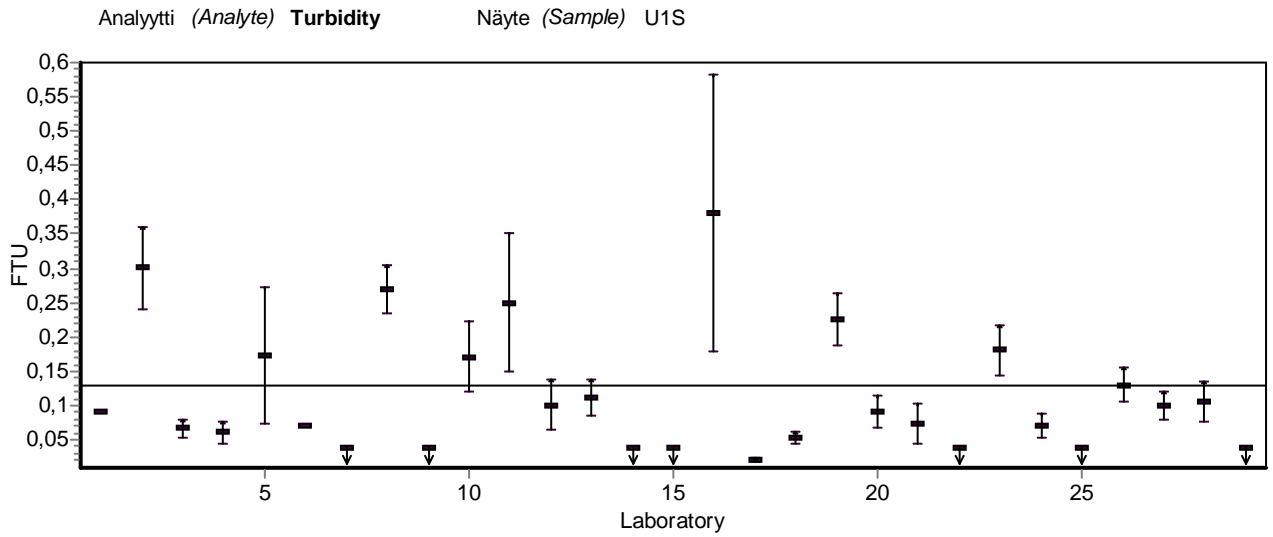


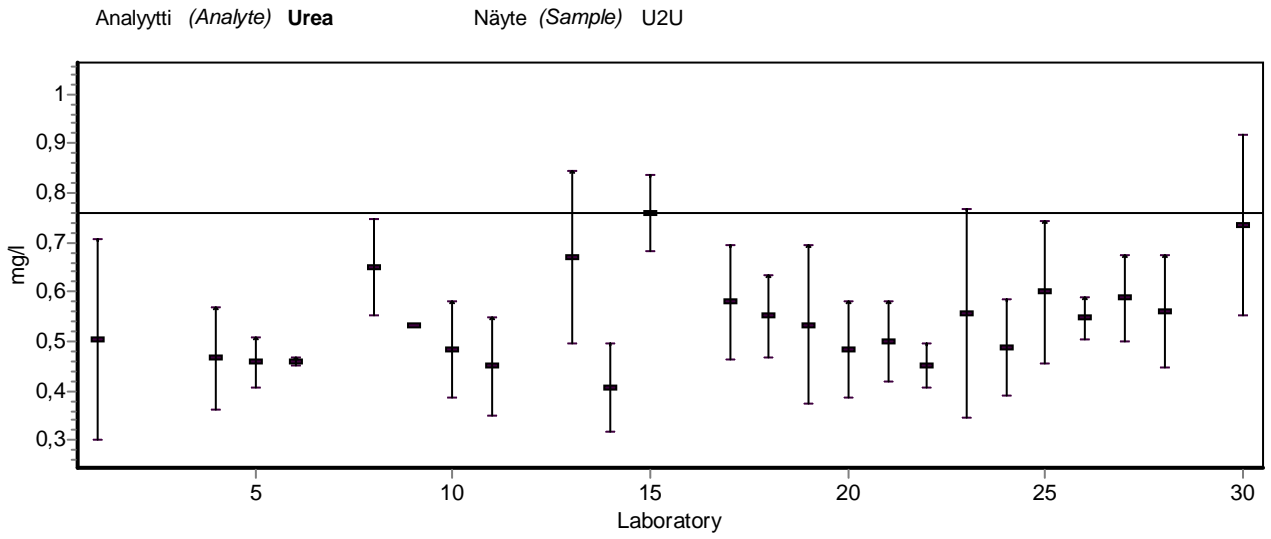
Analyytti (Analyte) **pH** Näyte (Sample) U1H



Analyytti (Analyte) **pH** Näyte (Sample) U2H







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
Kloori_sit	U1K	S	S	.	S	S	u	.	S	S	u	Q	U	S	.	S	S	S	S	S	u	S	S	S
	U2K	S	S	.	S	S	u	.	S	Q	u	U	U	S	.	S	S	S	S	S	u	S	S	S
Kloori_tot	U1K	S	S	.	S	S	S	.	S	S	Q	Q	Q	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	U2K	S	S	.	S	S	S	.	S	S	S	Q	S	S	S	S	S	S	S	S	q	S	S	S
Kloori_vap	U1K	S	S	.	S	S	U	.	S	S	U	S	q	S	U	S	S	S	S	S	U	Q	S	S
	U2K	S	S	.	S	S	U	.	S	S	U	S	S	S	U	S	S	S	S	S	S	S	S	S
KMnO4	U1P	S	S	.	S	S	S	S	.	S	S	q	U	.	.	S	S	S	S	.	.	S	.	S
	U2P	S	S	S	S	S	S	S	.	S	S	u	Q	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
NO3	U1N	S	u	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	Q	S	S	S	.	S	S	S	S	S
	U2N	S	u	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	Q	S	S	S	.	S	S	S	S	S
pH	U1H	S	u	S	q	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	U2H	S	S	S	u	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
Turbidity	U1S
	U2S	S	S	u	S	S	S	S	U	.	S	q	S	S	S	S	S	q	S	S	S	u	u	S
Urea	U1U
	U2U
% Accredited		100	77	83	85	100	69	100	92	92	69	46	54	100	60	100	100	92	100	100	67	85	92	100
		yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	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	%															
Kloori_sit	U1K	S	S	S	S	Q	.	S	77															
	U2K	Q	S	u	u	U	.	S	62															
Kloori_tot	U1K	S	q	S	S	S	.	S	89															
	U2K	S	S	S	u	S	.	S	89															
Kloori_vap	U1K	S	S	S	S	q	.	S	74															
	U2K	S	S	U	u	u	.	S	78															
KMnO4	U1P	S	.	q	S	S	.	.	84															
	U2P	S	S	S	S	S	S	.	93															
NO3	U1N	S	u	S	S	S	.	.	89															
	U2N	S	u	S	S	S	.	.	89															
pH	U1H	S	U	u	S	S	S	.	86															
	U2H	S	S	S	S	S	S	.	97															
Turbidity	U1S															
	U2S	S	S	S	S	S	S	.	79															
Urea	U1U															
	U2U															
% Accredited		92	67	69	77	69	100	100																
		yes	yes	yes		yes	yes	yes																

S - satisfactory (-2 ≤ z ≤ 2), Q - questionable (2 < z < 3), q - questionable (-3 < z < -2),

U - unsatisfactory (z ≥ 3), u - unsatisfactory (z ≤ -3)

%* - percentage of satisfactory results

Totally satisfactory, % In all: 84 In accredited: 83 In non-accredited: 88

ANALYYSIMENETELMÄT

Analytical methods

Määrittäminen	Koodi	Menetelmä
Kloori, sitoutunut	1	SFS-EN ISO 7393-1 tai vastaava titrimetrinen menetelmä
	2	SFS-EN ISO 7393-2 tai vastaava kolorimetrinen menetelmä
	3	Muu menetelmä
Kokonaiskloori	1	SFS-EN ISO 7393-1 tai vastaava titrimetrinen menetelmä
	2	SFS-EN ISO 7393-2 tai vastaava kolorimetrinen menetelmä
	3	Muu menetelmä
Kloori, vapaa	1	SFS-EN ISO 7393-1 tai vastaava titrimetrinen menetelmä
	2	SFS-EN ISO 7393-2 tai vastaava kolorimetrinen menetelmä
	3	Muu menetelmä
KMnO₄	1	SFS 3036
	2	SFS-EN ISO 8467
	3	Muu menetelmä
NO₃	1	IC
	2	SFS-EN ISO 13395 tai vastaava Cd/Cu-pelkistys-automaattinen
	3	Salisylaattimenetelmä
	4	Valmisputkimenetelmä (esim. Hach, Lange)
	5	Sulfaniiliamidi-värjäykseen perustuva Aquakem-menetelmä
	6	Muu menetelmä
pH	1	Vähäionisille vesille tarkoitettu elektrodi
	2	Yleiselektrodi
	3	Muu elektrodi
Sameus Turbidity	1	SFS-EN ISO 7027
	2	SFS-EN 27027 (kumottu)
	3	SFS 3024 (kumottu)
	4	Muu menetelmä
Urea	1	Koroleffin menetelmä
	2	Entsyaattinen komparaattorimenetelmä
	3	Entsyaattinen fotometrinen menetelmä
	4	Muu menetelmä.

MERKITSEVÄT EROT ERI MENETELMILLÄ SAADUISSA TULOKSISSA

Significant differences between the results obtained by different methods

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

Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Menetelmä <i>Method</i>	X μg/l	s μg/l	n	Merkitsevä ero <i>Significant difference</i>
Kokonaiskloori	U1K	1. Titrimetrinen menetelmä	0,74	0,03	5	X: Meth. 1–2
		2. Kolorimetrinen menetelmä	0,77	0,03	20	

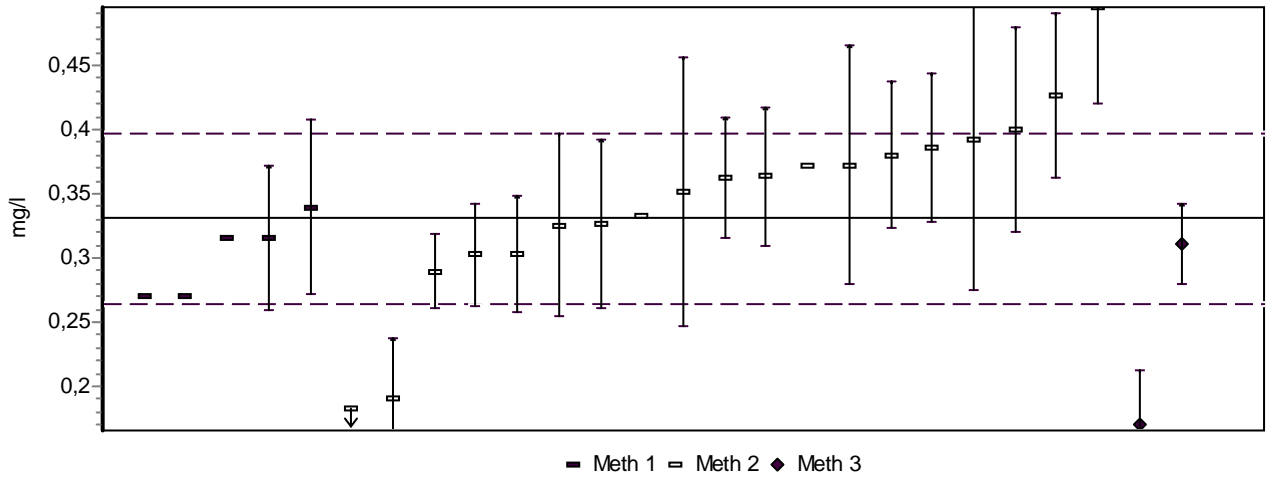
ANALYYSIMENETELMIEN MUKAAN RYHMITELLYT TULOKSET*Results grouped according to the analytical methods*

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

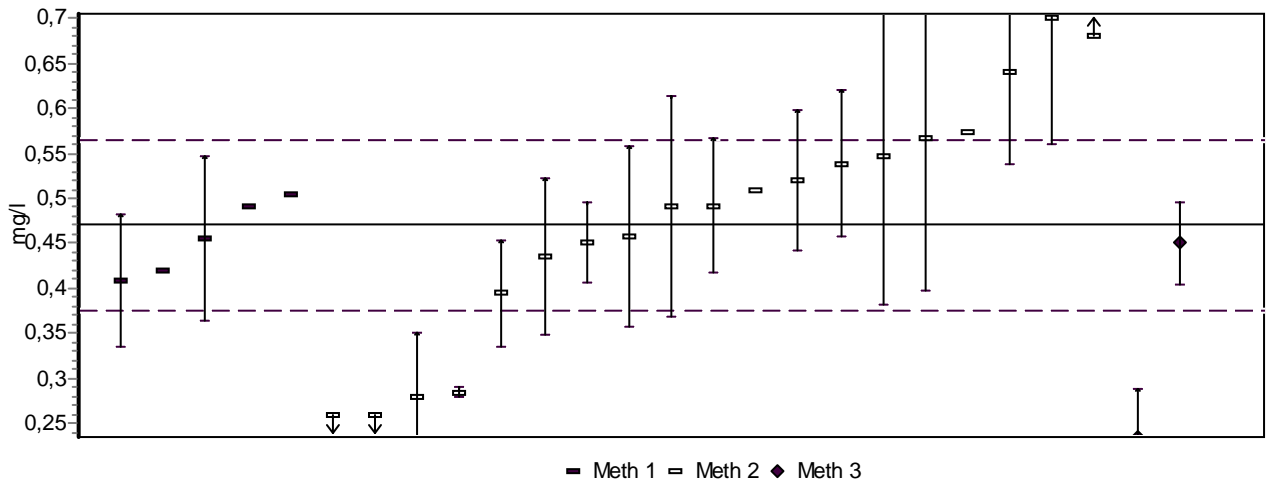
Method code – see Appendix 11.1

LIITE 11.3.
 APPENDIX 11.3.

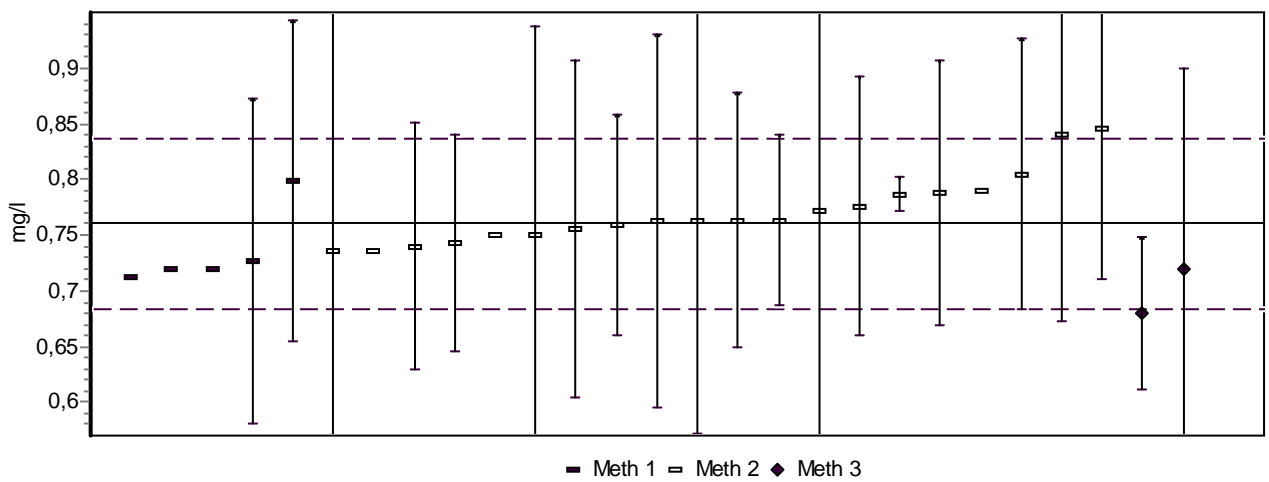
Analytti (Analyte) **Kloori_sit** Näyte (Sample) U1K

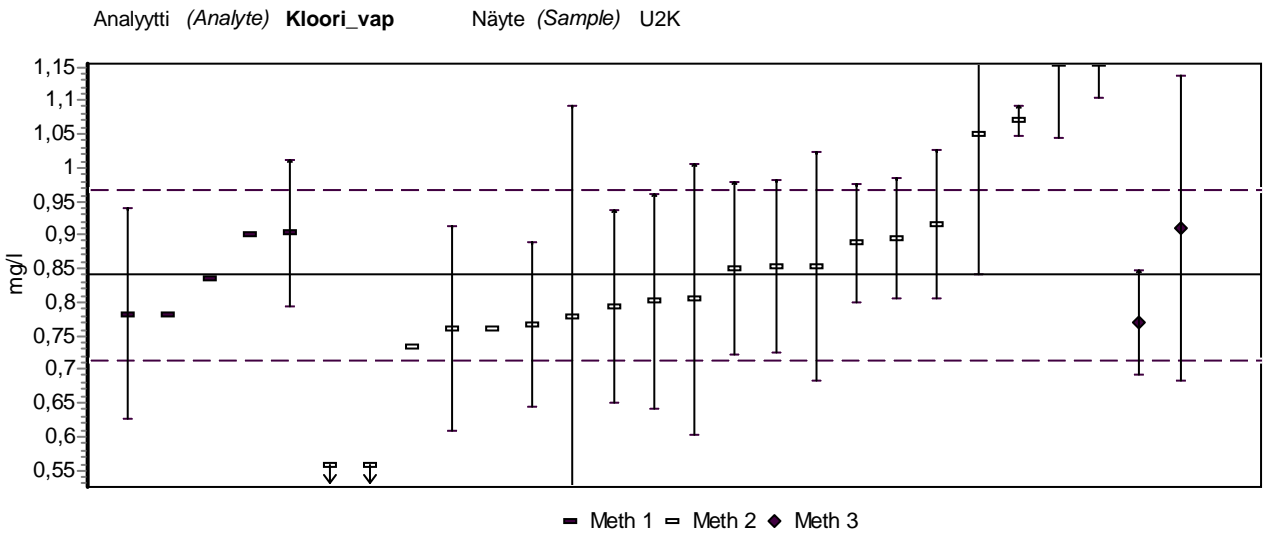
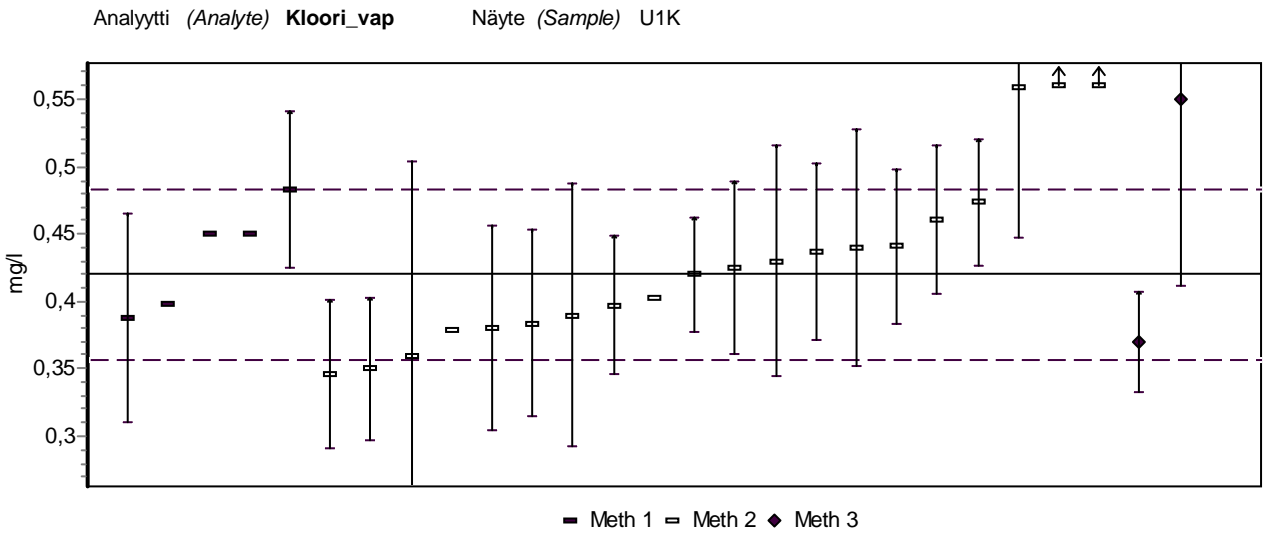
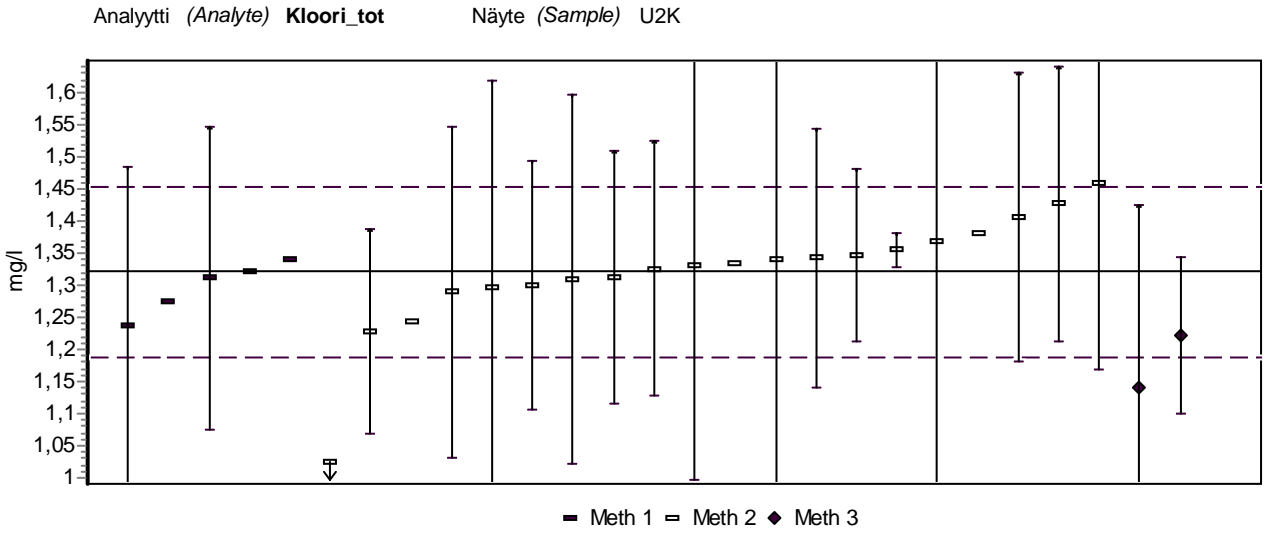


Analytti (Analyte) **Kloori_sit** Näyte (Sample) U2K

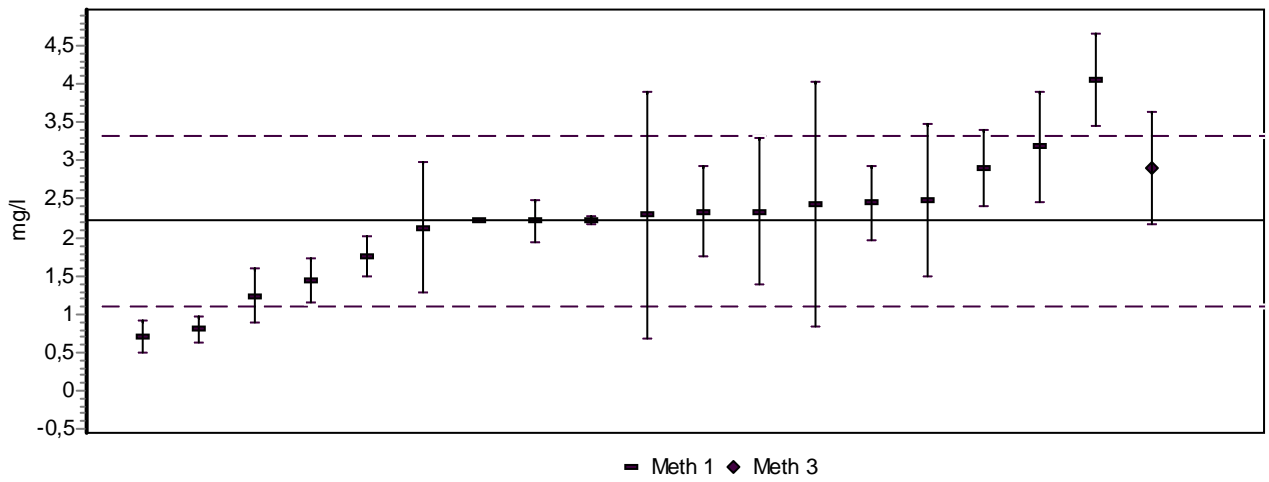


Analytti (Analyte) **Kloori_tot** Näyte (Sample) U1K

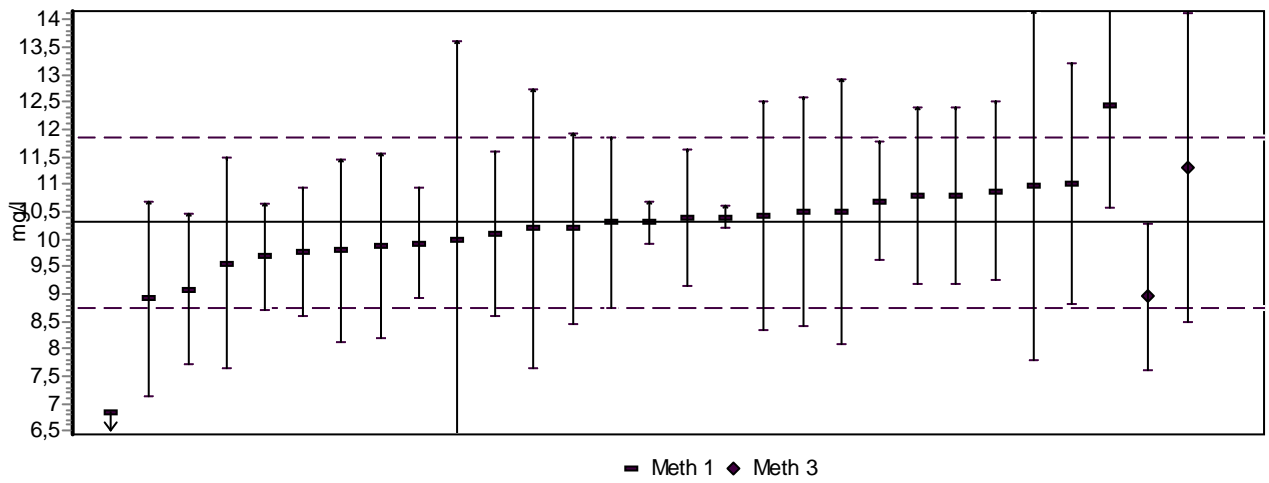




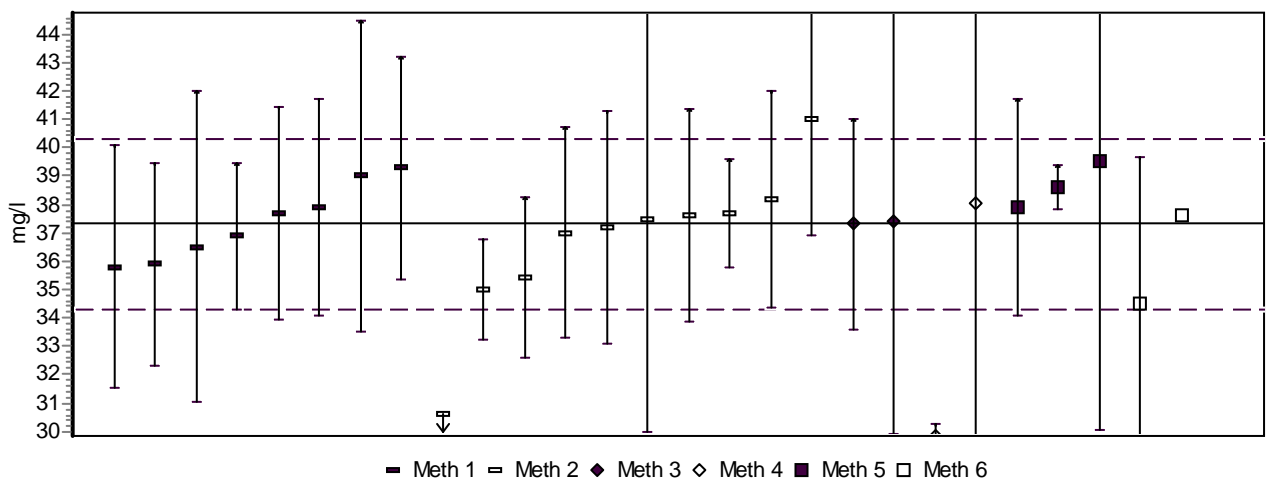
Analyytti (Analyte) **KMnO4** Näyte (Sample) U1P

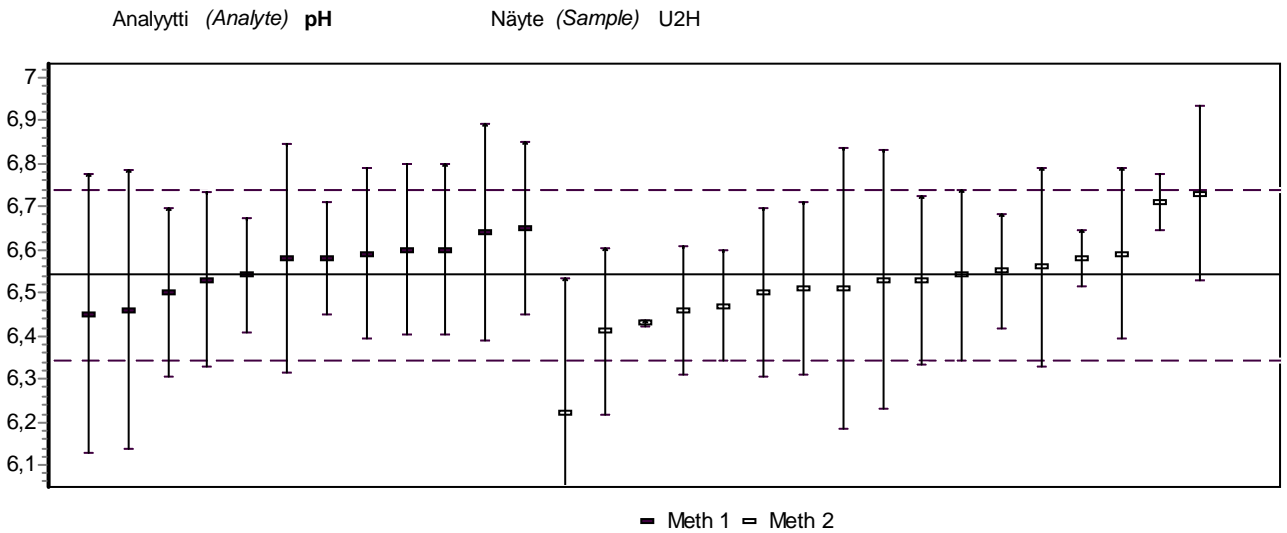
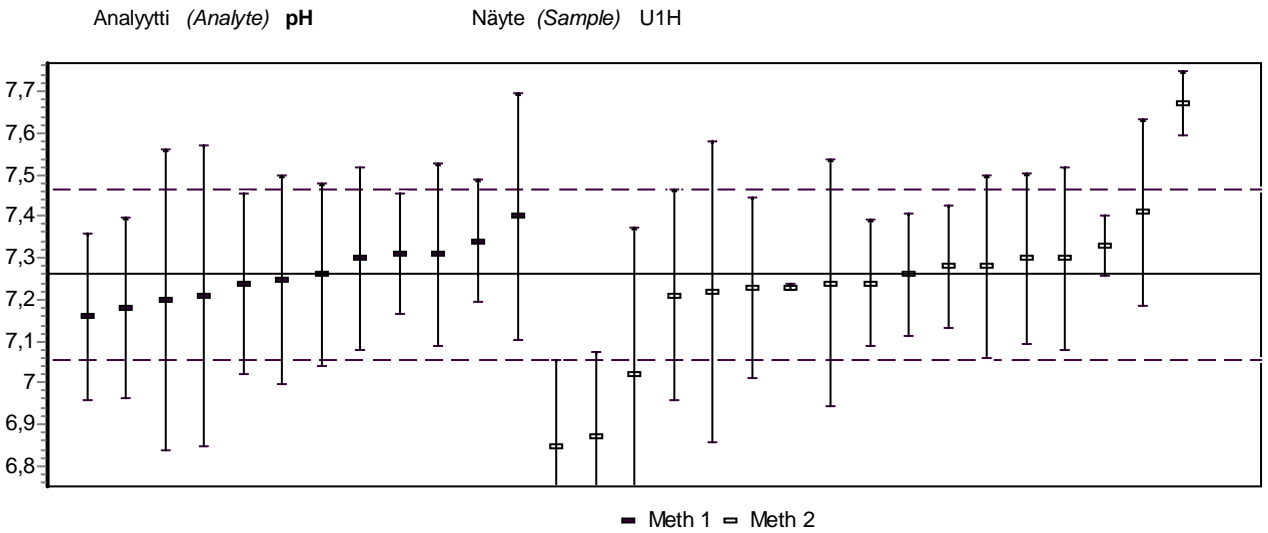
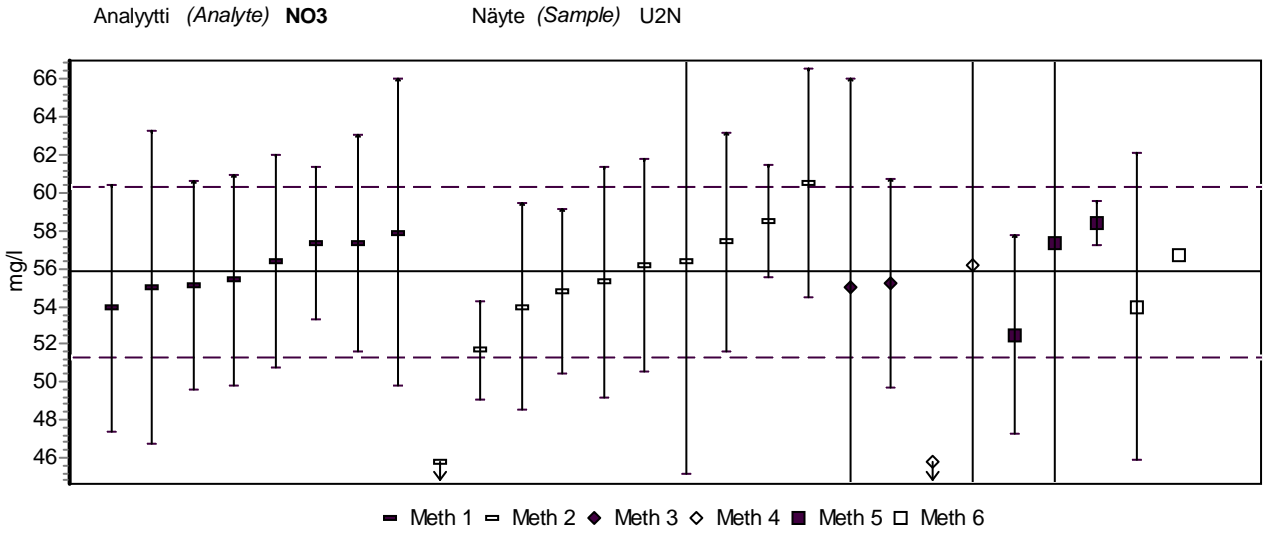


Analyytti (Analyte) **KMnO4** Näyte (Sample) U2P

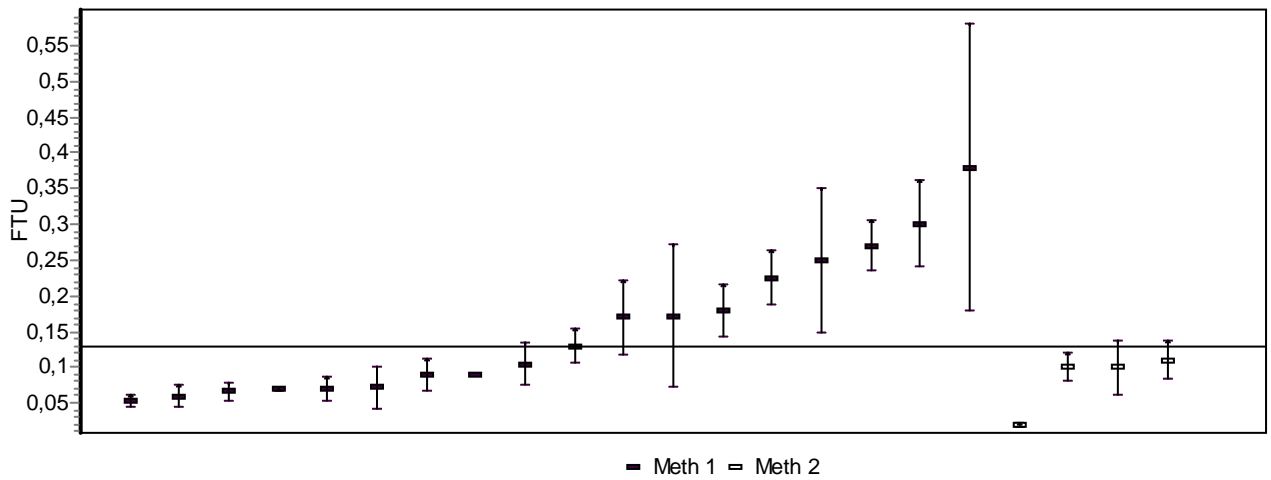


Analyytti (Analyte) **NO3** Näyte (Sample) U1N

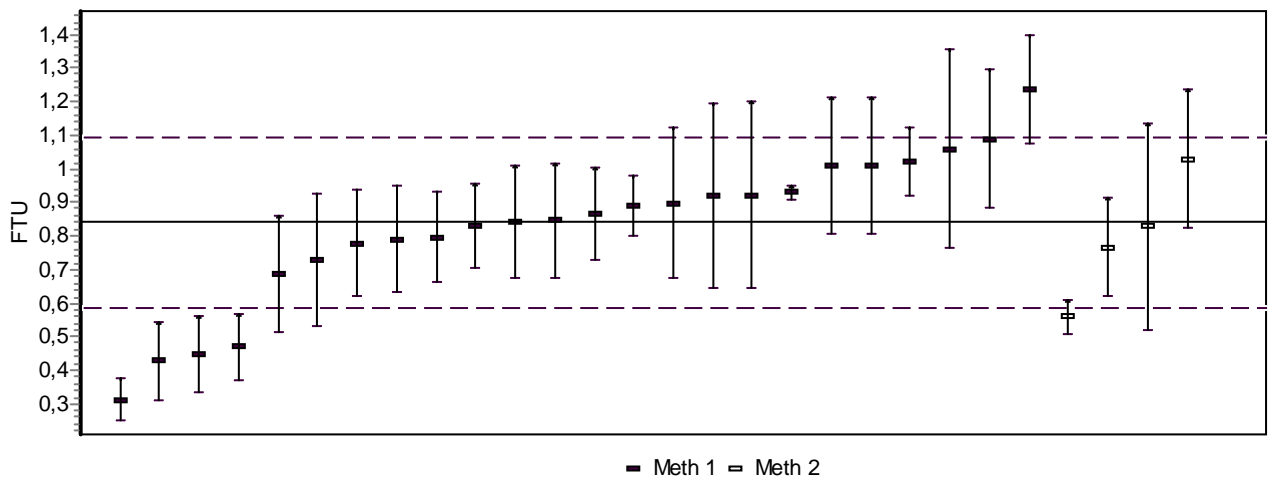




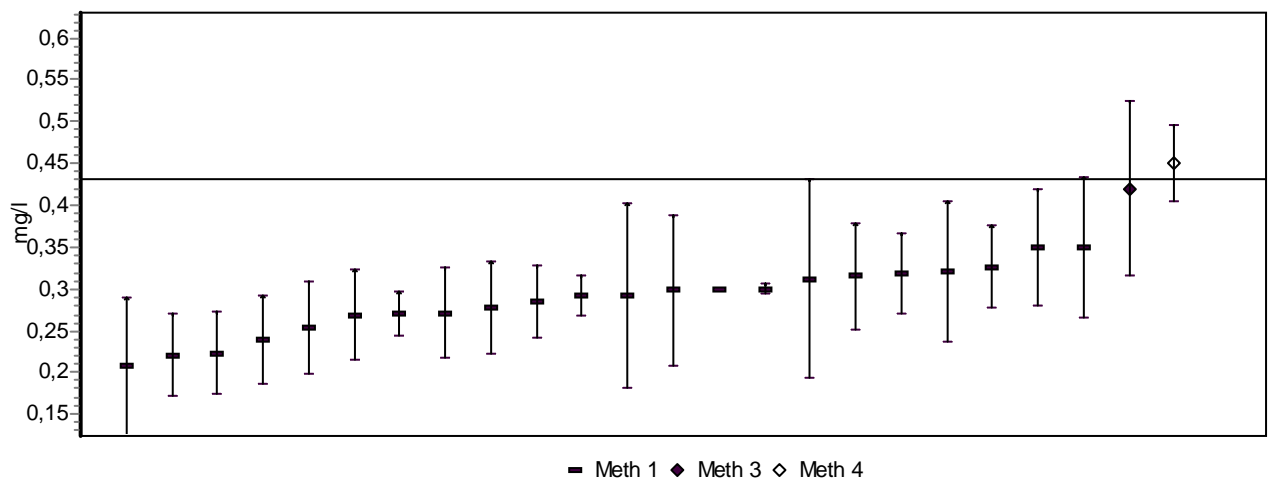
Analyytti (Analyte) **Turbidity** Näyte (Sample) U1S

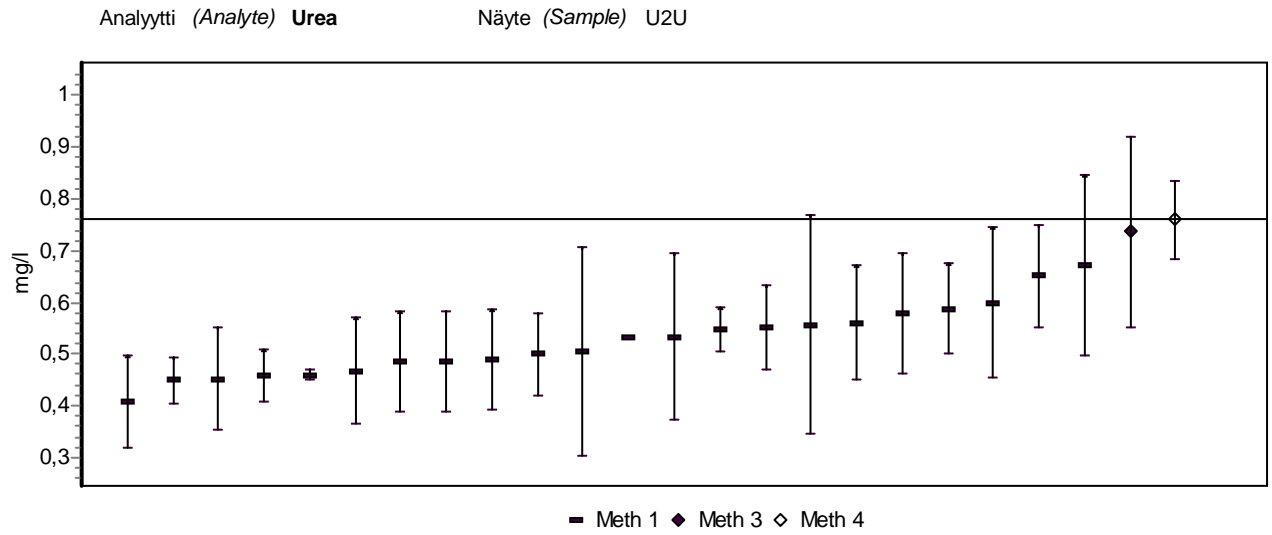


Analyytti (Analyte) **Turbidity** Näyte (Sample) U2S



Analyytti (Analyte) **Urea** Näyte (Sample) U1U





Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus (SYKE)	Julkaisu-aika Toukokuu 2012
Tekijä(t)	Kaija Korhonen-Ylönen, Sami Tyrväinen, Mirja Leivuori, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas ja Ritva Väisänen	
Julkaisun nimi	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 2/2012 Uima-allasvesivertailu	
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on saatavana vain internetistä. www.ymparisto.fi/julkaisut	
Tiivistelmä	<p>Profest SYKE järjesti pätevyyskokeen helmikuussa 2012 uima-allasvesien määrittämisestä: kokonaiskloori, sitoutunut kloori, vapaa kloori, KMnO₄, NO₃, pH, sameus ja urea. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 29 laboratoriota.</p> <p>Mittausuureen vertailuarvona käytettiin osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Tulosten arviointi tehtiin z-arvon perusteella, jolloin pH-määrittämisessä sallittiin 0,2 pH-yksikön ja muissa määrittämisissä 8–50 %:n poikkeama vertailuarvosta. Koko aineistossa hyväksyttävää tuloksia oli 84 %.</p>	
Asiasanat	vesianalyysi, vesi- ja ympäristölaboratoriot, uima-allasvedet, kloori, permanganaattiluku, nitraatti, pH, sameus, urea, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailumittaus	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 17/2012	
Julkaisun teema		
Projektihankkeen nimi ja projektinnumero		
Rahoittaja/ toimeksiantaja		
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot		
	ISSN 1796-1726 (verkkoj.)	ISBN 978-952-11-4034-1 (PDF)
	Sivuja 46	Kieli suomi
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta
Julkaisun myynti/ jakaja	Suomen ympäristökeskus, asiakaspalvelu Sähköpostiosoite: neuvonta.syke@ymparisto.fi puh. 020 610 183 faksi 09 5490 2190	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki	
Painopaikka ja -aika	Helsinki 2012	
Muut tiedot		

Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute (SYKE)	Date May 2012
Author(s)	Kaija Korhonen-Ylönen, Sami Tyrväinen, Mirja Leivuori, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas and Ritva Väisänen	
Title of publication	Proficiency Test 2/2012 Swimming pool water analysis	
Parts of publication/ other project publications	The publication is available only on the internet www.ymparisto.fi/julkaisut .	
Abstract	<p>Profest SYKE carried out the proficiency test for the determination of chlorine, KMnO_4, NO_3, pH, turbidity and urea in swimming pool waters in February 2012. In total, 29 laboratories participated in the proficiency test.</p> <p>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 in the pH determination 0.2 pH unit and in other determinations the deviation between 8–50 % from the assigned value was accepted.</p>	
Keywords	water analysis, chlorine, nitrate, pH, KMnO_4 , turbidity, urea, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons	
Publication series and number	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 17/2012	
Theme of publication		
Project name and number, if any		
Financier/ commissioner		
Project organization		
	ISSN 1796-1726 (online)	ISBN 978-952-11-4034-1 (PDF)
	No. of pages 46	Language Finnish
	Restrictions Public	Price
For sale at/ distributor	Finnish Environment Institute, Customer service E-mail: neuvonta.syke@ymparisto.fi Phone +358 20 610 183 Fax +358 9 5490 2190	
Financier of publication	Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland	
Printing place and year	Helsinki 2012	
Other information		

Presentationsblad

Utgivare	Finlands Miljöcentral (SYKE)	Datum Maj 2012
Författare	Kaija Korhonen-Ylönen, Sami Tyrväinen, Mirja Leivuori, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas och Ritva Väisänen	
Publikationens titel	Provningsjämförelse 2/2012 Swimmingpoolanalyser	
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt	Publikationen finns tillgänglig på internet www.ymparisto.fi/julkaisut	
Sammandrag	<p>Under februari 2012 genomförde Proftest SYKE en provningsjämförelse, som omfattade bestämningen av klor, KMnO_4, nitrat, pH, grumlighet och urea i swimmingpoolvatten. Proven sändes ut till 29 laboratorier.</p> <p>Som referensvärde av analytens koncentration användes det robust medelvärdet av deltagarnas resultat. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. I jämförelsen var 84 % av alla resultaten tillfredsställande, när 2,8–50 % totalavvikelsen från referensvärdet accepterades.</p>	
Nyckelord	vattenanalyser, klor, nitrate, pH, KMnO_4 , grumlighet, urea, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier	
Publikationsserie och nummer	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 17/2012	
Publikationens tema		
Projektets namn och nummer		
Finansiär/ uppgångsgivare		
Organisationer i projektgruppen		
	ISSN 1796-1726 (online)	ISBN 978-952-11-4034-1 (PDF)
	Sidantal 46	Språk Finska
	Offentlighet Offentlig	Pris
Beställningar/ distribution	Finlands miljöcentral, informationstjänsten neuvonta.syke@ymparisto.fi Tfn 020 610 183 Fax 09 5490 2190	
Förläggare	Finlands Miljöcentral, PB 140, 00251 Helsingfors	
Tryckeri/ tryckningsort och -år	Helsingfors 2012	
Övriga uppgifter		



ISBN 978-952-11-4+034-1 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkokj.)