

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2009

**a-klorofylli, BOD₇, COD_{Mn}, ravinteet, sameus, TOC ja
väri luonnonvesistä**

**Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli järvinen,
Keijo Tervonen, Sari Lanteri ja Markku Ilmakunnas**

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2009

**a-klorofylli, BOD₇, COD_{Mn}, ravinteet, sameus, TOC ja
väri luonnonvesistä**

**Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli järvinen,
Keijo Tervonen, Sari Lanteri ja Markku Ilmakunnas**



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 14 | 2009
Suomen ympäristökeskus

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

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

ISBN 978-952-11-3496-8 (PDF)
ISSN 1796-1726 (verkkokj.)

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	5
2	TOTEUTUS	5
2.1	Pätevyyskokeen järjestäjä ja vastuhenkilöt	5
2.2	Osallistujat	5
2.3	Näytteet	5
2.3.1	Näytteiden valmistus ja toimitus	5
2.3.2	Näyteastioiden puhtauden tarkistus	6
2.3.3	Näytteiden homogeenisuus	6
2.3.4	Näytteiden säilyvyys	6
2.4	Laboratorioilta saatu palaute	6
2.5	Tulosten käsittely	7
2.5.1	Harha-arvotestit	7
2.5.2	Vertailuarvo ja sen mittausepävarmuus	7
2.5.3	Kokonaishajonnalle asetettu tavoitearvo ja z-arvo	7
3	TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	8
3.1	Tulokset	8
3.2	Analyysimenetelmät	9
3.3	Tulosten mittausepävarmuudet	11
4	PÄTEVYYDEN ARVIOINTI	12
5	YHTEENVETO	13
6	SUMMARY	13
	KIRJALLISUUS	14

LIITTEET

Liite 1	Pätevyyskokeeseen SYKE 1/2009 osallistuneet laboratoriot	15
Liite 2	Näytteiden valmistus	16
Liite 3	Näytteiden homogeenisuuden testaus	18
Liite 4	Näytteiden säilyvyyden testaus	19
Liite 5	Laboratorioilta saatu palaute	20
Liite 6	Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet	21
Liite 7	Tuloksissa esiintyviä käsitteitä	22
Liite 8	Laboratoriokohtaiset tulokset	24
Liite 9	Laboratorioiden tulokset ja mittausepävarmuudet	39
Liite 10.1	Analyysimenetelmät	51
Liite 10.2	Merkitsevät erot eri menetelmillä saaduissa tuloksissa	53
Liite 10.3	Analyysimenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset	54
Liite 11	Esimerkkejä laboratorioiden ilmoittamista mittausepävarmuuksista arviointitavan mukaan ryhmiteltynä	58
Liite 12	Yhteenveto z-arvoista	62
KUVAILULEHTI		64
DOCUMENTATION PAGE		65
PRESENTATIONSBLAD		66

1 JOHDANTO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen luonnonvesiä analysoiville laboratorioille helmikuussa 2009. Määritettävänä olivat a-klorofylli, BOD_7 , COD_{Mn} , N_{NH_4} , $N_{NO_3+NO_2}$, N_{tot} , P_{PO_4} , P_{tot} , sameus, TOC ja väri. Pätevyyskokeen tarkoituksena oli velvoitetarkkailuohjelmiin sekä ympäristöhallinnon seuranta- ja tutkimusohjelmiin osallistuvien laboratorioiden tulosten vertailu. Myös muilla vesi- ja ympäristölaboratorioilla oli mahdollisuus osallistua pätevyyskokeeseen.

Suomen ympäristökeskus on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima vertailumittausten järjestäjä PT01 (www.mikes.fi), 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], IUPACin harmonisointiohjeista [3] sekä tulosten tilastokäsittelyssä standardia ISO 13528 [4].

2 TOTEUTUS

2.1 Pätevyyskokeen järjestäjä ja vastuuhenkilöt

Pätevyyskokeen järjesti:

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

Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt olivat:

Kaija Korhonen	koordinaattori
Keijo Tervonen	tekninen assistentti
Markku Ilmakunnas	pätevyyskoelaborantti, raportin taitto
Sari Lanteri	pätevyyskoelaborantti
Olli Järvinen	analytiikan asiantuntija (sameus, TOC, väri)
Teemu Näykki	analytiikan asiantuntija (a-klorofylli, BOD_7 , COD_{Mn} , N- ja P -yhdisteet)

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 41 laboratoriota (liite 1). Osallistujista 39 laboratoriola oli standardiin SFS-EN ISO/IEC 17025 ja kahdella 9000- standardisarjaan perustuva laatujärjestelmä. Akkreditoituja analyysimenetelmiä käytti ainakin joissakin määrityksissä 78 % osallistujista.

Laboratorioista 71 % tuottaa velvoitetarkkailutuloksia tai muita suomalaisille viranomaisille raportoitavia tuloksia. Järjestäjän (SYKE) laboratoriotunnus tulostaulukoissa on 7.

2.3 Näytteet

2.3.1 Näytteiden valmistus ja toimitus

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

Näytteet lähetettiin 3.2.2009 ja tavoitteena oli, että ainakin klorofyllinäytteitä tilanneet laboratoriot olisivat saaneet näytteet samana päivänä. Pääsääntöisesti näytteet olivat perillä lähetyspäivänä.

Ainoastaan laboratoriot 3 ja 20 saivat näytteet vasta seuraavana päivänä, mikä otettiin huomioon tulosten tarkastelussa.

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

a-klorofylli	4.2.2009
N_{NH_4} , $N_{NO_3+NO_2}$, P_{PO_4}	5.2.2009
BOD_7 , COD_{Mn} , sameus, väri	5.2.2009
N_{tot} , P_{tot} , TOC	13.2.2009 mennessä.

Kokonaisfosforimäärittystä varten näytteet tuli kestävöidä 5.2.2009, mikäli laboratorion käyttämä menetelmä edellytti kestävöintiä.

Tulokset pyydettiin palauttamaan 13.2.2009 mennessä. Alustavat tuloslistat toimitettiin laboratorioille viikolla 9 (2009).

2.3.2 Näyteastioiden puhtauden tarkistus

Näyteastioiden puhtaustestissä ionittomalla vedellä täytettyjä näyteastioita säilytettiin huoneenlämmössä kolme vuorokautta, minkä jälkeen vedestä määritettiin ammoniumtyppi (typpiyhdisteet), fosfaattifosfori (fosforyyhdisteet) tai TOC (TOC , BOD_7 , COD_{Mn}). Määritetyt pitoisuudet olivat pienempiä kuin määrittämissä, joten näyteastiat täyttivät puhtaudelle asetetut kriteerit.

2.3.3 Näytteiden homogeenisuus

Homogeenisuustestaus tehtiin a-klorofylli-, ammoniumtyppi-, COD_{Mn} -, kokonaistyyppi-, kokonaisfosfori-, sameus- ja TOC-määrittysten avulla (liite 3). Klorofyllimäärityksessä analyttinen hajonta oli niin suuri, että näytteiden homogeenisuutta ei voitu todeta. Tämä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa. Muissa määrittämissä osanäytteiden välisen hajonnan perusteella näytteet olivat homogeenisiä, mutta näytteen B2N ammoniumtyppi- ja näytteen B2T sameusmäärityksen homogeenisuustestin analyttiselle hajonnalle asetettu kriteeri ei toteutunut, mikä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa. Lisäksi näistä määrittämissä pyydettiin rinnakkaistulokset.

2.3.4 Näytteiden säilyvyys

Huonosti säilyvien analyttien (a-klorofylli-, ammoniumtyppi ja fosfaattifosfori) säilyvyyttä tarkkailtiin säilyttämällä näytteitä lähetyspäivänä kahdessa eri lämpötilassa (4 °C ja 25 °C). Eri lämpötilassa säilytettyistä näytteistä mitattiin a-klorofylli- sekä fosfaatti- ja ammoniumtyppipitoisuudet analysointipäivänä ja tuloksia verrattiin keskenään (liite 4). Jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana, muutosta saattoi tapahtua seuraavien analyttien pitoisuuksissa: a-klorofylli/A1K ja B2K, $NH_4/A1N$ ja $N3N$, mikä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.

Näytteiden mukana toimitettiin vesinäyte, josta pyydettiin mittaamaan lämpötila heti näytteiden saatua. Suurin osa laboratorioista sai näytteet kylminä. Seitsemän laboratorion (laboratoriot 4, 5, 18, 21, 28, 32, 33) saamien näytteiden lämpötila saapumishetkellä oli yli 10 astetta, mutta korkeintaan 15 astetta. Näytteiden lämpemminen kuljetuksen aikana otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.

2.4 Laboratorioilta saatu palaute

Tuloksiin liittyvä palaute liittyi väärissä yksiköissä ilmoitettuihin tuloksiin. Näytteisiin liittyvää palautetta tuli niukasti. Pätevyyskokeen järjestämiseen liittyvää yleispalautetta tuli lähinnä yhdeltä laboratorioilta (liite 5). Kaikki palaute on hyödyllistä ja sitä hyödynnetään seuraavissa järjestelyissä.

2.5 Tulosten käsittely

2.5.1 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 yli 50 % ensin lasketusta robustista keskiarvosta. Poistolla ei ollut juurikaan vaikutusta robustiin keskiarvoon, mutta se pienensi jonkin verran robustia keskihajontaa.

Sameusmäärityksistä ja rannikkoveden B2N ammoniumtyppimäärytyksestä pyydettiin raportoimaan rinnakkaistulokset. Yksittäisen laboratorion rinnakkaistulosten hajontaa (sisäinen hajonta) verrattiin Cochranin testillä kaikkien laboratoriodien rinnakkaistulosten keksimääräiseen hajontaan. Cochranin testi hylkää tuloksen normaalia suuremman sisäisen hajonnan perusteella, vaikka z-arvo olisikin hyväksyttävä. Cochranin testin hylkäämät tulokset on merkitty tulostaulukoissa C:llä.

Harha-arvotestejä ja tulosten tilastollista käsittelyä esitetään myös vertailulaboratorion kotisivulla olevassa SYKEN pätevyyskokeiden osallistumisohjeessa PK2 (www.ymparisto.fi/syke/proftest).

2.5.2 Vertailuarvo ja sen mittausepävarmuus

Synteettisten näytteiden fosfaattifosfori-, nitriitti+nitraattityppi-, kokonaisfosfori-, kokonaistyppe-, TOC- ja värimäärytyksissä tavoitearvoina käytettiin laskennallisia pitoisuuksia. Muulloin mittaussuureen tavoitearvoina käytettiin osallistujien ilmoittamien tulosten robustia keskiarvoa, paitsi komparaattorilla määritetyssä värisä mediaania (liite 6).

Vertailuarvon mittausepävarmuus laskettiin näytteen valmistukseen liittyvien epävarmuustekijöiden avulla, kun vertailuarvoina käytettiin laskennallista pitoisuutta. Vastaavasti käytettäessä vertailuarvoina osallistujien tulosten robustia keskiarvoa vertailuarvon mittausepävarmuus laskettiin robustin keskihajonnan avulla. Komparaattorin mitta-asteikko ei ole jatkuva, joten komparaattorilla mitattujen tulosten avulla lasketulle vertailuarvolle ei ole ilmoitettu epävarmuutta.

Laskennallisen vertailuarvon mittausepävarmuus oli alle 1 % (95 %:n luottamusväli). Tulosaineistosta lasketun vertailuarvon epävarmuus oli yleensä alle 5 % ja muutamassa tapauksessa alle 10 %. Ainoastaan luonnonvesinäytteen N3S spektrofotometrisen värin vertailuarvon epävarmuus oli 23 %, mikä voi osittain johtua pienestä tulosmäärästä (6 tulosta). Suuresta epävarmuudesta johtuen näytteestä N3S spektrofotometrisesti määritetyn värin vertailuarvo on ainoastaan suuntaa-antava.

2.5.3 Kokonaishajonnalle asetettu tavoitearvo ja z-arvo

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

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 mittausepävarmuuttaan. Esimerkki z-arvon laskemisesta on esitetty menettelyohjeen PK2 liitteessä 3.

Lopullisessa tulostenkäsittelyssä näytteen N3S värimäärytyksen kokonaishajonnan tavoitearvoksi asetettiin 30 % (10 mg/l Pt), kun se alustavissa tuloslistoissa oli 15 % (5 mg/l Pt). Kokonaishajonnan tavoitearvot olivat värimäärytyksessä 5-10 mg/l Pt ja muissa määrytyksissä 10-20 %.

Vertailuarvon mittaasepävarmuuden ja asetetun tavoitehajonnan tulisi täyttää kriteeri $u/s_{\text{target}} \leq 0,3$ [3], missä u on vertailuarvon standardiepävarmuus ja s_{target} on tavoitehajonta. Asetetun kokonaishajonnan luotettavuutta arvioitiin myös vertaamalla sitä tulosaineiston robustiin keskihajontaan, jonka pitäisi olla pienempi kuin $1,2 \cdot$ asetettu tavoitehajonta [3]. Nämä kriteerit eivät täytyneet erityisesti näytteestä N3S spektrofotometrisesti määritetyn värin kohdalla, joten näiden tulosten arviointiin liittyy suuri epävarmuus.

3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI

3.1 Tulokset

Laboratoriokohtaiset tulokset on esitetty liitteessä 8 sekä graafisesti mittaasepävarmuuksineen liitteessä 9. Yhteenveto pätevyyskokeen tuloksista on taulukossa 1.

Taulukko 1. Yhteenveto pätevyyskokeen 1/2009 tuloksista
Table 1. Summary of the proficiency test 1/2009

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Mean rob.	Md	SD rob	SD rob, %	Num. of labs	2*Targ SD%	Accepted z-val%
a-chlorophyll	A1K	abs	0,0545	0.055	0.054	0.055	0.003	6,2	20	10	80
	B2K	µg/l	7,34	7.31	7.34	7.36	0.76	10,3	19	20	95
	N3K	µg/l	9,91	9.76	9.91	10.00	0.71	7,2	16	20	100
BOD7	A1B	mg/l	212	214.72	212.27	209.00	21.59	10,2	19	20	79
	N3B	mg/l	7,05	7.01	7.05	7.08	0.55	7,8	20	20	85
CODMn	A1C	mg/l	2,59	2.61	2.59	2.58	0.16	6,1	30	15	90
	N3C	mg/l	13,1	13.08	13.11	13.20	0.78	6	31	15	94
Colour-1	A1V	mg/l, Pt	20	18.32	20.00	20.00	0.000	0	25	26	92
	B2S	mg/l, Pt	15	17.45	15.00	15.00	0.000	0	22	34	86
	N3S	mg/l, Pt	35	35.31	34.53	35.00	7.97	23,1	26	30	77
Colour-2	A1V	mg/l, Pt	20	19.45	19.45	19.36	1.38	7,1	6	26	100
	B2S	mg/l, Pt	19,4	19.45	19.45	19.20	1.52	7,8	4	26	100
	N3S	mg/l, Pt	43,9	41.28	43.85	43.25	10.04	22,9	6	30	67
N-NH4	A1N	µg/l	24,1	23.95	24.12	23.90	2.45	10,2	31	20	79
	B2N	µg/l	48,5	49.27	48.49	48.10	2.59	5,3	24	15	88
	N3N	µg/l	85,1	86.34	85.07	83.50	8.74	10,3	32	15	78
N-NO2+NO3	A1N	µg/l	387,4	381.37	382.95	384.00	12.81	3,3	32	10	88
	B2N	µg/l	248	247.04	248.05	250.00	9.88	4	23	10	87
	N3N	µg/l	821	817.75	821.01	819.00	33.47	4,1	33	10	88
Ntot	A1N	µg/l	510,4	504.89	503.21	502.50	24.38	4,8	31	10	80
	B2N	µg/l	552	551.64	551.87	550.00	16.18	2,9	23	15	86
	N3N	µg/l	1360	1356.69	1360.90	1360.00	61.49	4,5	33	15	91
P-PO4	A1P	µg/l	37,5	36.38	36.42	36.70	1.69	4,6	29	10	93
	B2P	µg/l	28,5	28.51	28.50	28.75	1.76	6,2	22	10	77
	N3P	µg/l	29,5	29.45	29.45	29.50	2.29	7,8	31	10	65
Ptot	A1P	µg/l	42,5	42.11	42.23	42.30	2.07	4,9	31	10	90
	B2P	µg/l	36,6	36.52	36.59	36.60	2.39	6,5	23	10	83
	N3P	µg/l	57,2	57.30	57.24	56.72	3.20	5,6	32	10	81
TOC	A1T	mg/l	4,75	4.83	4.84	4.83	0.36	7,5	19	10	79
	B2T	mg/l	5,45	5.41	5.45	5.45	0.37	6,8	14	15	93
	N3T	mg/l	11,3	11.27	11.26	11.50	1.01	9	21	15	95
Turbidity	A1S	FTU	3,14	3.11	3.14	3.10	0.32	10,2	29	15	90
	B2S	FTU	1,55	1.54	1.56	1.55	0.14	8,9	24	20	83
	N3S	FTU	8,21	8.17	8.20	8.28	0.59	7,2	30	15	90

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>)
SDrob	robusti keskihajonta (<i>the robust standard deviation</i>)
SDrob %	robusti keskihajonta prosentteina (<i>the robust standard deviation as percents</i>)
2*Targ. SD%	kokonaishajonnan tavoitearvo 95 %:n luottamusvälillä (<i>the total target deviation at the 95 % confidence interval</i>)
Num of Labs	osallistujien lukumäärä (<i>the number of the participants</i>)
Accepted z-val%	niiden tulosten osuus (%), joissa $ z < 2$ (<i>the results (%), where $z < 2$</i>)

Tulosten robusti keskihajonta oli alle 5 % kaikissa nitriitti+nitraatti- ja kokonaistyyppimäärityksissä sekä synteettisen näytteen fosfaatti- ja kokonaisfosforimäärityksissä. Muulloin tulosten hajonta oli alle 11 %, paitsi järiveden värimäärityksessä 23 % (taulukko 1).

Sameusmäärityksistä ja rannikkoveden ammoniumtyypimäärityksestä pyydettiin rinnakkaistulokset. Yhteenveto rinnakkaismääritysten tuloksista on taulukossa 2.

Taulukko 2. Yhteenveto rinnakkaismääritysten tuloksista (ANOVA-tilasto)

Table 2. Summary of the replicate determinations (ANOVA-statistics)

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Md	sw	sb	st	sw %	sb %	st %	2*Targ SD %	Num of labs	Accepted. z-val %
N-NH4	B2N	µg/l	48,5	49,3	48,5	0,606	3,03	3,09	1,2	6,1	6,3	15	24	83
Turbidity	A1S	FTU	3,14	3,12	3,1	0,056	0,298	0,304	1,8	9,6	9,7	15	29	90
	B2S	FTU	1,55	1,54	1,55	0,0493	0,138	0,146	3,2	9	9,5	20	24	79
	N3S	FTU	8,21	8,18	8,26	0,121	0,617	0,629	1,5	7,5	7,7	15	30	83

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

Tulosten hajonta laboratorioden sisällä (sw) kuvaa määrityksen toistettavuutta ja tulosten hajonta laboratorioden välillä (sb) kuvaa määrityksen uusittavuutta. Laboratorioden välinen hajonta (sb) oli 3-5 kertaa suurempi kuin laboratorioden sisäinen hajonta (sw).

3.2 Analyysimenetelmät

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioden käyttämät menetelmät on esitetty liitteessä 10.1. Eri menetelmillä saatujen tulosten keskiarvoja ja hajontoja verrattiin tilastollisesti (liitteet 10.1 ja 10.2). Vertailu tehtiin, mikäli menetelmää käyttäneitä laboratorioita oli vähintään kolme.

a-klorofylli

Klorofyllimäärityksessä kaikki osallistujat käyttivät standardimenetelmää SFS 5772 tai vastaavaa etanoliuuttoon ja spektrofotometriaan perustuvaa menetelmää.

BOD₇

BOD₇-määrityksen yli 10 laboratoriota teki ilman ATU-lisäystä standardien SFS-EN 1899-1 tai ISO 5815-1 mukaisesti (Menetelmäkoodi 1). Vastaavasti 6-7 laboratoriota teki BOD₇-määrityksen ATU-lisäyksellä (Menetelmäkoodi 2). Kumottua standardia SFS-3019 (Menetelmäkoodi 3) käytti 2-3 laboratoriota. Menetelmien välillä ei todettu merkitseviä eroja.

COD_{Mn}

COD_{Mn}-määrityksessä lähes kaikki käyttivät standardimenetelmää SFS 3036. Kaksi laboratoriota käytti menetelmää SFS-EN ISO 8647. Menetelmien välistä tilastollista tarkastelua ei voitu tehdä, mutta graafisen kuvan perusteella merkittävää eroa menetelmien välillä ei ollut (liite 10.3).

Ammoniumtyppi

Suurin osa laboratorioista määrittä ammoniumtyypen manuaalisella indofenolisinenimenetelmällä (SFS 3032). Yhdeksän laboratoriota käytti vastaavaa automaattista menetelmää (SFS-EN 11732). Yksi laboratorio käytti valmisputkimenetelmää. Muissa menetelmissä oli mainittu FIA-indofenolisinenimenetelmä, salisylaattimenetelmän Aquakem-sovellus sekä standardin SFS-EN 11732 FIA/membraani-sovellus. Sekä synteettisestä näytteestä että rannikkovedestä manuaalisella indofenolisinenimenetelmällä saatiin tilastollisesti merkitsevästi suurempia tuloksia kuin vastaavalla automaattisella menetelmällä (liite 10.3). Synteettisen näytteen teoreettinen ammoniumtyppipitoisuus oli 22,2 µg/l. Manuaalisella menetelmällä saatujen tulosten keskiarvo oli 25,7 µg/l ja automaattisella menetelmällä 18,5 µg/l. Vertailuarvona käytettiin tulosten robustia keskiarvoa. Manuaalisella menetelmällä saatuja tuloksia oli huomattavasti enemmän, joten niiden merkitys on suurempi vertailuarvoa laskettaessa.

Kokonaistyyppi

Kokonaistyyppimäärityksessä yli 60 % käytti standardiin SFS-EN ISO 11905 perustuvaa CFA- tai FIA-menetelmää (Menetelmäkoodi 1) ja 16 % standardia SFS 5505 tai vastaavaa modifioitua Kjeldahl-menetelmää (Menetelmäkoodi 2). Muissa menetelmissä oli mainittu standardiin SFS-EN ISO 13395 perustuva Tecator-menetelmä, Ganimede N-analysaattori, persulfaattihapetus + IC-määritys sekä persulfaattihapetus Aquakem-laitteelle sovellettuna ja FIA-menetelmä. Rannikkovedestä menetelmillä 1 ja 2 saatiin tilastollisesti merkitsevästi erilaisia tuloksia, mutta ero johtuu Menetelmällä 2 saadusta yhdestä suuresta tuloksesta (liite 10.3).

Nitraatti- ja nitriittityypen summa

Nitriitti- ja nitraattityypen määrityksessä yleisimmät menetelmät olivat SFS-EN ISO 13395 (Menetelmä 1, FIA tai CFA). Kolme laboratoriota käytti standardimenetelmää SFS 3029 (Menetelmä 2) ja kaksi laboratoriota sulfaniiliamidivärjäykseen perustuvaa Aquakem-laitteelle sovellettua menetelmää. Muissa menetelmissä oli mainittu IC-menetelmä. Järvivesinäytteestä N3N Menetelmällä 1 saatiin merkitsevästi pienempiä tuloksia kuin Menetelmällä 2 (liite 10.3).

Fosfaattifosfori

Fosfaattifosforimäärityksessä käytettiin yleisimmin kumottua standardia SFS 3025. Kolme laboratoriota käytti standardia SFS-EN ISO 6878 ja seitsemän laboratoriota vastaavaa automaattista menetelmää SFS-EN ISO 15681. Kolme laboratoriota käytti Aquakem-laitteelle sovellettua ammoniummolybdaattimenetelmää. Muissa menetelmissä oli mainittu ainoastaan automaattinen ammoniummolybdaattimenetelmä, jonka olisi todennäköisesti voinut koodata Menetelmäksi 2. Tilastollisessa tarkastelussa tuloksissa ei todettu menetelmistä johtuvia eroja.

Kokonaisfosfori

Kokonaisfosforimäärityksessä käytettiin yleisimmin kumottua standardia SFS 3036. Kolme laboratoriota käytti standardia SFS-EN ISO 6878 ja kahdeksan laboratoriota vastaavaa automaattista menetelmää SFS-EN ISO 15681. Kolme laboratoriota käytti Aquakem-laitteelle sovellettua ammoniummolybdaattimenetelmää. Muissa menetelmissä oli mainittu automaattinen ammoniummolybdaattimenetelmä, jonka olisi todennäköisesti voinut koodata Menetelmäksi 2 sekä Ganimede P-analysaattori.

Sameus

Lähes kaikki käyttivät sameusmäärityksessä standardimenetelmää SFS-EN ISO 7027. Ainoastaan kaksi laboratoriota käytti kumottua standardia SFS-EN 27027.

Väri

Värimäärittelyssä menetelmävertailu tehtiin komparaattorilla ja spektrofotometrillä mitattujen tulosten kesken keskiarvoja vertaamalla. Menetelmien välille ei saatu tilastollisesti merkitsevää eroa.

3.3 Tulosten mittausepävarmuudet

Mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan ilmoitti 93 % osallistujista. Raportoidut mittausepävarmuudet vaihtelivat, mutta yleensä ne olivat suhteellisen realistisia. Ainoastaan yksi laboratorio ilmoitti tyypimäärittelyksilleen 100 %:n mittausepävarmuuden (taulukko 3).

Taulukko 3. Osallistujien ilmoittamien laajennettujen mittausepävarmuuksien vaihteluväli eri määrittelyksille.

Table 3. The range of the expanded measurement uncertainties for each analyte reported by the participants for each determination.

Analyytti <i>Analyte</i>	Rannikkovesinäytteen laajennettun epävarmuuden vaihteluväli, %	Järvivesinäytteen laajennettun epävarmuuden vaihteluväli, %
a-klorofylli <i>a chlorophyll</i>	10-30	10-30
BOD ₇	-	4,5-27
COD _{Mn}	-	2,5-20
Väri-1 <i>Colour-1</i>	5-50	3-33
Väri-2 <i>Colour-2</i>	12	12-35
N _{NH4}	5-22	5-22 ¹⁾
N _{NO2+NO3}	5-25 ¹⁾	2-25 ¹⁾
N _{tot}	6-15 ¹⁾	5-30 ¹⁾
P _{PO4}	5-25	3,8-25
P _{tot}	5-22	5-22
TOC	7-20	4-22
Sameus <i>Turbidity</i>	5-20	5-20

¹⁾ Yksi laboratorio ilmoitti epävarmuudeksi 100 %.

¹⁾ One laboratory reported the uncertainty of 100 %.

Yleisimmin (yli 40 %) mittausepävarmuuden arviointi tehtiin laadunohjauksessa käytettävän X-kortin ja luonnonnäytteiden rinnakkaismäärittysten tulosten (R- tai r %-kortin) hajonnan avulla. Seuraavaksi yleisin menettely (20 %) oli validointitulosten ja sisäisestä laadunohjauksesta saadun tulosaineiston perusteella tehty arvio. Epävarmuuden määrittystapa ei vaikuttanut epävarmuuden suuruuteen (liite 11), sillä samaa arviointitapaa käytettäessä epävarmuus vaihteli yhtä paljon kuin eri arviointitapoja käytettäessä.

4 PÄTEVYYDEN ARVIOINTI

Pätevyyden arviointi tehtiin z-arvon avulla. Numeeriset ja graafiset z-arvot on esitetty määritys- ja näytekohtaisesti liitteen 8 laboratorikohtaisissa tulostaulukoissa. Liitteessä 12 on esitetty yhteenve-to laboratorioden tulosten z-arvoista.

Klorofyllimäärityksessä hyväksyttäviä tuloksia oli 92 %, kun tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta synteettisessä näytteessä 10 % ja luonnonvesissä 20 %. Edellisessä vertailussa hyväksyttäviä klorofyllituloksia oli 84 % [5].

BOD₇-tuloksista hyväksyttäviä oli 82 %, kun tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 20 %. Edellisessä vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 90 % [6].

COD_{Mn}-määrityksessä tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 15 %, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 92 %, mikä on samaa tasoa kuin talousvesivertailun COD_{Mn}-määrityksessä [7].

Ammoniumtyypituloksista hyväksyttäviä oli 82 %, kun tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta synteettisessä näytteessä 20 % ja luonnonvesinäytteissä 15 %. Nitraatti+nitriittityypimäärityksessä tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 10 %, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 88 %. Vastaavasti kokonaistyyppitulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta synteettisessä näytteessä 10 % ja luonnonvesissä 15 %, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 86 %. Edellisessä luonnonvesivertailussa hyväksyttäviä ammoniumtyypituloksia oli 77 %, hyväksyttäviä nitraatti+nitriittityypituloksia 82 % ja hyväksyttäviä kokonaistyyppituloksia 92 % [8].

Sekä fosfaattifosfori- että kokonaisfosforimäärityksissä tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 10 %, jolloin hyväksyttäviä fosfaattifosforituloksia oli 78 % ja hyväksyttäviä kokonaisfosforituloksia 85 %. Edellisessä luonnonvesivertailussa hyväksyttäviä fosfaattifosforituloksia oli 84 % ja hyväksyttäviä kokonaisfosforituloksia 83 % [8].

TOC-tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 10 % (synteettinen näyte) ja 15 % (luonnonvesi), jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 89 %. Edellisessä luonnonvesivertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 82 % [5].

Sameustulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 15 % (synteettinen näyte ja järvivesi) ja 20 % (rannikkovesi), jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 87 %. Edellisessä vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 91 %.

Värituloksen sallittiin poiketa vertailuarvosta 5 mg/l Pt (synteettinen näyte ja rannikkovesi) ja 10 mg/l Pt (järvivesi), jolloin komparaattorilla mitatuista tuloksista oli hyväksyttäviä 85 % ja spektrofotometrillä mitatuista tuloksista 89 %. Järviveden N3S värituloksen vertailuarvo on ainoastaan suuntaa-antava, sillä vertailuarvon laajennettu epävarmuus oli yli 20 %. Jos järviveden väritulokset jätetään arvioimatta, kaikki spektrofotometrisesti mitatut väritulokset olivat hyväksyttäviä.

Pätevyyskokeen koko tulosaineistossa hyväksyttäviä tuloksia oli 86 %. Määritysmenetelmiään akkreditoineiden laboratorioden tuloksista hyväksyttäviä oli 87 % [liite 12].

Laboratoriot 3 ja 20 eivät saaneet näytteitä lähetyspäivänä. Laboratoriot 4, 5, 18, 21, 28, 32 ja 33 saivat näytteet hiukan lämmenneinä eli kontrollinäytteen lämpötila oli 10-15 °C. Laboratoriot 5, 18 ja 20 määrittivät a-klorofyllin, jonka oletettiin hajoavan herkimmin. Laboratorion 20 kaikki klorofyllitulokset olivat hyväksyttäviä, vaikkakin z-arvot olivat negatiivisia. Laboratorioden 5 ja 18 synteettisen näytteen klorofyllitulokset eivät olleet hyväksyttäviä, mutta muiden klorofyllitulosten z-arvot olivat pieniä. Synteettisen näytteen lämpeneminen kuljetuksen aikana on saattanut nopeuttaa klorofyllin hajoamista, mutta laboratorioden kannattaa itse arvioida, oliko tämä todennäköisin syy

poikkeavaan tulokseen. Säilyvyystestin mukaanmyös synteettisen näytteen ja järviveden ammoniumtyypipitoisuudet saattoivat muuttua jonkin verran kuljetuksen aikana. Yllämainituista laboratorioista laboratoriot 3, 4, 5, 18, 20, 21, 28, 32 ja 33 määrittivät ammoniumtyypen. Ainoastaan yhdellä laboratoriolle synteettisen näytteen ammoniumtyypitulokset ei ollut hyväksyttävä. Tämä tulos poikkesi vertailuarvosta huomattavasti ja syy poikkeavaan tulokseen on todennäköisesti muu kuin näytteen hetkellinen lämpeneminen kuljetuksen aikana.

5 YHTEENVETO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti luonnonvesiä analysoiville laboratorioille pätevyyskokeen helmikuussa 2009. Pätevyyskokeessa määritettiin ravinteet *a*-klorofylli, BOD₇, COD_{Mn}, N_{NH4}, N_{NO3+NO2}, N_{tot}, P_{PO4}, P_{tot}, sameus, TOC ja väri luonnonvesistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 41 laboratoriota.

Mittausuureen vertailuarvona käytettiin analyysin laskennallista pitoisuutta tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Komparaattorilla mitatussa värissä vertailuarvona käytettiin osallistujien tulosten mediaania. Vertailuarvolle laskettiin mittaasepävarmuus ja 95 % luottamusvälillä epävarmuus oli yleensä alle 5 %. Ainoastaan järviveden värin vertailuarvon laajennettu epävarmuus oli yli 20 %, joten tässä määrittämisessä tulosten arviointiin liittyy suuri epävarmuus.

Tulosten robusti keskihajonta oli yleensä alle 11 %. Poikkeuksena oli järviveden värimääritys, jossa tulosten hajonta oli yli 20 %.

Pätevyyden arviointi tehtiin z-arvon avulla ja värimääritystä lukuun ottamatta tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 10-20 %. Synteettisen näytteen ja rannikkoveden väritulokset sallittiin poiketa vertailuarvosta 5 mg/l Pt ja järviveden värituloksen 10 mg/l Pt. Hyväksyttäviä tuloksia tulosaineistosta oli yhteensä 86 %. Eniten hyväksyttäviä (yli 90 %) oli *a*-klorofylli- ja COD_{Mn}-tuloksissa.

6 SUMMARY

The Finnish Environment Institute carried out the proficiency test for analysis of *a*-chlorophyll, BOD₇, COD_{Mn}, N_{NH4}, N_{NO3+NO2}, N_{tot}, P_{PO4}, P_{tot}, turbidity, TOC and colour in February 2009. One artificial sample, one lake water sample and one coastal water sample were distributed. In total, 41 laboratories participated in the proficiency test.

The results of each participant are presented in Appendix 8 and the summary of the results is presented in Table 1.

The mean value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated after rejection of the outliers according to the Hampel test. Also a few results which deviated over 50 % from assigned value were rejected before robust statistic calculation. The robust standard deviation of the results was generally below 11 % except in the determination of colour in the sample N3S it was higher than 20 %.

Either the theoretical concentration or the robust mean or the median (colour) 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 it generally was lower than 5 % and in some cases lower than 10 %. Exception was colour determination of the lake water sample N3S. In this case the uncertainty for the assigned value was ca. 20 % and the reliability of performance evaluation was decreased.

The analytical methods are presented in Appendix 10.1. The differences of the results obtained by different analytical methods were rather small, although in some cases the differences were significant (Appendices 10.2 and 10.3).

In this proficiency test 86 % of the data was regarded to be satisfactory when in colour determination the deviation of 5-10 mg/l Pt and otherwise the deviation of 10–20 % from the assigned value was accepted.

KIRJALLISUUS

- 1 Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison - Part1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes, 1996, ISO/IEC Guide 43-1.
- 2 ILAC Guidelines for Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes, 2000,. ILAC Committee on Technical Accreditation Issues. ILAC-G13:2000.
- 3 Thompson, M., Ellison, S.L. R., Wood, R., 2006. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry laboratories (IUPAC Technical report). Pure Appl. Chem. 78: 145-196 (<http://www.iupac.org/publications/pac/2006/pdf/7801x0145.pdf>).
- 4 ISO/DIS 13528, 2002. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- 5 Korhonen, K., Näykki, T., Järvinen, O., Tervonen, K. ja Ilmakunnas, M. 2008. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 5/2008 Klorofylli-a, happi, saliniteetti, SiO₂ ja TOC luonnonvesistä. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 26/2008. ISBN 978-952-11-3193-6 (PDF). www.ymparisto.fi/syke/proftest > Raportoidut pätevyyskokeet.
- 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 luonnonvesistä. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 19/2007. ISBN 978-952-11-2751-9 (PDF). www.ymparisto.fi/syke/proftest > Raportoidut pätevyyskokeet.
- 7 Korhonen, K., Näykki, T., Järvinen, O., Sara-Aho, T., Tervonen, K., Ilmakunnas, M. ja Lanteri, S. 2009. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 7/2008 Talousvesimäärytykset. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 1/2009. ISBN 978-952-11-3341-1 (PDF). www.ymparisto.fi/syke/proftest > Raportoidut pätevyyskokeet.
- 8 Korhonen, K., Näykki, T., Järvinen, O., Eklin, T., Tervonen, K. ja Ilmakunnas, M. 2008. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2008 Ravinteet, pH ja sähkönjohtavuus luonnonvesistä. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 20/2008. ISBN 978-952-11-3147-9 (PDF). www.ymparisto.fi/syke/proftest > Raportoidut pätevyyskokeet.

LIITE 1 PÄTEVYYSKOKEESEEN SYKE 1/2009 OSALLISTUNEET LABORATORIOT

Appendix 1 Participants in the proficiency test SYKE 1/2009

ALS Finland Oy, Kotka
Ekokem Oy Ab, Riihimäki
Espoon vesi, Vesilaboratorio, Espoo
FCG Planeko Oy, ympäristölaboratorio, Helsinki
Haapaveden kaupungin ympäristölaboratorio, Haapavesi
Helsingin vesi, Helsinki
Hyvinkään kaupunki, Elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Hyvinkää
Joensuun yliopisto, Ekologian tutkimusinstituutti, Joensuu
Jyväskylän yliopisto, Ympäristöntutkimuskeskus, Jyväskylä
Kainuun elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Kajaani
KCL Kymen laboratorio Oy, Kuusankoski
Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Hämeenlinna
Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere
Labtium Oy, Raahe
Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie, Gustrow, Saksa
Lapin vesitutkimus Oy, Rovaniemi
Lapin ympäristökeskus, Rovaniemi
Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku
Länsi-Suomen ympäristökeskus, Vaasa
Länsi-Uudenmaan vesi ja ympäristö ry, Lohja
Metropolilab, Helsinki
Metla, Keskuslaboratorio, Vantaa
Metla, Muhoksen toimintayksikkö, Muhos
Metla, Rovaniemen toimintayksikkö, Rovaniemi
Nab Labs Oy, Oulu
Pirkanmaan ympäristökeskus, Tampere
Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskus, Oulu
Rauman kaupunki, Rauman Vesi, Rauma
Saimaan Vesi- ja Ympäristötutkimus Oy, Lappeenranta
Savo-Karjalan ympäristötutkimus Oy, vesiyksikkö, Kuopio
SGS Inspection Services Oy, Hamina
Stora Enso Oyj, Tutkimuskeskus, vesi- ja hivenaineanalyysit, Imatra
SYKE, Helsinki
Tallinn University of Technology, Tallinna, Viro
Tampereen vesi Oy, Viemärlaitoksen laboratorio, Tampere
THL, ympäristöterveyden osasto (YMTÖ), Kuopio
UPM-Kymmene Oyj, Support Center, Pietarsaari
Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio, Vaasa
Water laboratory, Department Soil and Environment, SLU, Uppsala, Ruotsi
Yara Suomi Oy, Uusikaupunki
ÅMHM, Jomala, Ahvenanmaa

LIITE 2 NÄYTTEIDEN VALMISTUS

Appendix 2 Preparation of samples

Näyte		Colour mg/l Pt	Turbidity FTU	TOC (NPOC) mg/l	P _{PO4} µg/l	P _{tot} µg/l	N _{NH4} µg/l	N _{NO2+NO3} µg/l	N _{tot} µg/l
A1V	Lisäys	Platina- koboltti- Kloridi							
	mg/l Pt Vertailuarvo	20 20/20							
A1S	Lisäys		HACH Formazin Turbidity Standard						
	FTU Vertailuarvo		3,43 3,14						
B2S	Pohjapitoisuus	15	0,50						
	Lisäys	-	1,14						
	Vertailuarvo	15/19,4	1,55						
N3S	Pohjapitoisuus	100	24						
	Laimennos	1:4	1:4						
	Vertailuarvo	35/43,9	8,21						
A1T	Lisäys			C ₈ H ₅ KO ₄ (kaliumdivety- ftalaatti)					
	mg/l Vertailuarvo			4,75 4,75					
B2T	Pohjapitoisuus			11					
	Vertailuarvo			5,45					
N3T	Pohjapitoisuus			12					
	Vertailuarvo			11,3					
A1P	Lisäys				KH ₂ PO ₄	Na- glysero- fosfaatti			
	µg/l Vertailuarvo				37,5 37,5	42,5 42,5			
B2P	Pohjapitoisuus				16	29			
	Vertailuarvo				28,5	36,6			
N3P	Pohjapitoisuus				28	60			
	Vertailuarvo				29,5	57,2			
A1N	Lisäys µg/l						NH ₄ Cl 22,2	KNO ₃ 387,4	Na ₂ EDTA 100,8
	Vertailuarvo						24,1	387,4	510,4
B2N	Pohjapitoisuus						4	258	328
	Lisäys µg/l						NH ₄ Cl 22	-	-
	Vertailuarvo						48,5	248	552
N3N	Pohjapitoisuus						2	819	479
	Lisäys µg/l						NH ₄ Cl 51,8	-	-
	Vertailuarvo						85,1	821	1360

LIITE 2 NÄYTTEIDEN VALMISTUS (jatkuu)*Appendix 2 Preparation of samples (continues)*

Näyte		BOD ₇ mg/l	COD _{Mn} mg/l	a-klorofylli abs	a-klorofylli µg/l
A1B	Lisäys	Glukoosi+ glutamiini- happo 225			
	Vertailuarvo	212			
N3B*)	Pohjapitoisuus	0			
	Lisäys	Glukoosi+ glutamiini- happo 6,75			
	Vertailuarvo	7,05			
A1C	Lisäys mg/l		C ₇ H ₅ O ₃ (salisyylihappo) 2,6		
	Vertailuarvo		2,59		
N3C	Pohjapitoisuus		14		
	Vertailuarvo		13,1		
A1K	Lisäys			a- chlorophyll 1 mg ampulli	
	Vertailuarvo			0,0545	
B2K	Pohjapitoisuus				0,3
	Lisäys µg/l				Rannikkovesi, johon lisätty laboratoriossa kasvatettua leväsuspensiota.
	Vertailuarvo				7,34
N3K	Pohjapitoisuus				0,2
	Lisäys µg/l				Järvivesi, johon lisätty laboratoriossa kasvatettua leväsuspensiota.
	Vertailuarvo				9,91

TOC-näytteet A1T, B2T ja N3T oli kestävyöity SYKEssä: 1 ml 2 mol/HCl tai 2 mol/l H₃PO₄/100 ml näytettä.

Typpinäytteet A1N, B2N ja N3N oli autoklavoitu SYKEssä.

COD_{Mn}-näytteet A1C ja N3C oli kestävyöity SYKEssä: 1 ml 4 mol/l H₂SO₄/100 ml näytettä

BOD₇-näyte A1B ja lisäysliuos A0B oli autoklavoitu SYKEssä. Laboratoriot valmistivat itse BOD₇-näytteen N3B seuraavasti: 30 ml lisäysliuosta A0B/1000 ml näytettä N3B.

TOC-samples A1T, B2T and N3T were persevered at SYKE: 1 ml 2 mol/HCl or 2 mol/l H₃PO₄/100 ml sample.

Nitrogen samples A1N, B2N and N3N were autoclaved at SYKE.

COD_{Mn}-samples A1C and N3C were persevered at SYKEssä: 1 ml 4 mol/l H₂SO₄/100 ml sample.

BOD₇-sample A1B and the addition solution A0B were autoclaved at SYKE. The participants prepared the BOD₇ sample N3B as follows: 30 ml the addition solution A0B/1000 ml sample N3B.

LIITE 3 NÄYTTEIDEN HOMOGEENISUUDEN TESTAUS

Appendix 3 Testing of homogeneity

Analyytti/näyte Analyte/sample	Pitoisuus Concentration	S _{target} %	S _{target}	S _a	S _a /S _{target}	S _{bb}	S _{bb} ²	c
N _{NH4} /B2N	43,08	7,5	3,23	2,24	0,69	1,12	1,3	6,8
N _{NH4} /N3N	79,26	7,5	5,94	0,82	0,14	2,34	5,5	6,7
N _{tot} /B2N	501,4	7,5	37,61	13,5	0,36	3,54	12,5	423
N _{tot} /N3N	1236,5	7,5	92,7	27,6	0,30	26,7	713	2222
P _{tot} /B2P	37,76	5	1,89	0,31	0,16	0,75	0,56	0,65
P _{tot} /N3P	58,87	5	2,94	0,27	0,09	0,90	0,80	1,5
Turbidity/B2S	2,02	10	0,20	0,14	0,72	0,07	0,005	0,028
Turbidity/N3S	9,97	7,5	0,75	0,21	0,29	0,13	0,02	0,14
COD _{Mn} /N3C	13,55	7,5	1,02	0,12	0,12	0,17	0,03	0,18
TOC/B2T	5,40	7,5	0,40	0,03	0,07	0,04	0,001	0,03
TOC/N3T	12,23	7,5	0,92	0,11	0,12	0,06	0,004	0,17

S_{target}% = 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_{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:

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

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

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

Analyttiselle vaihtelulle asetettu kriteeri $s_a/s_{target} < 0,5$ täyttyi muissa tapauksissa paitsi näytteen B2N ammoniumtyppi- ja näytteen B2T sameusmäärittäyksessä. Osanäytteiden väliselle hajonnalle asetettu kriteeri $s_{bb}^2 < c$ täyttyi kaikkien mittaussuureiden osalta.

Johtopäätös: Osanäytteiden välisen hajonnan perusteella näytteet olivat homogeenisia, mutta näytteen B2N ammoniumtyppi- ja näytteen B2T sameusmäärittäyksen suurehko analyttinen hajonta heikentää johtopäätöksen luotettavuutta. Tämä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.

Conclusion: Based on the between-sample deviations all samples could be regarded as homogenous. However, the moderate great analytical deviations in the determinations of NH₄/B2N and turbidity/B2T decreased the reliability of the conclusion, which was taken into account in performance evaluation.

Analyytti/näyte Analyte/sample	Pitoisuus Concentration	S _{target} %	0,5 * S _{target}	Keskihajonta (s _{bb}) Standard deviation	Onko/Was s _{bb} < 0,5 * S _{target}
a-klorofylli/B2K	6,82 µg/l	10	0,341	0,412	Ei/No
a-klorofylli/N3K	9,04 µg/l	10	0,452	1,046	Ei/No

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

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

Johtopäätös: Analyttinen hajonta oli niin suuri, ettei näytteiden homogeenisuutta voitu todeta, mikä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.

Conclusion: Because of the great analytical deviation the homogeneity of the samples could not be obtained which was taken account in performance evaluation.

LIITE 4 NÄYTTEIDEN SÄILYVYYDEN TESTAUS

Appendix 4 Testing of stability

Näytteet lähetettiin 3.2.2009 ja ne olivat perillä 4.2.2009 klo 9 mennessä.

Näytteiden analysointiajankohdat olivat seuraavat:

a- klorofylli	4.2.2009
N _{NH4} , N _{NO2+NO3} , P _{PO4}	5.2.2009
BOD ₇ , COD _{Mn}	5.2.2009
sameus, väri	5.2.2009
N _{tot} , P _{tot} , TOC	13.2.2009 mennessä

Säilyvyys testattiin a-klorofylli-, ammoniumtyppi- ja fosfaattifosforimääritysten avulla. Testattavat analytyit määritettiin lähetys- ja määritysajankohtana. Määritysajankohtana analysointi tehtiin kahdessa eri lämpötilassa säilytetyistä näytteistä. Säilyvyystestissä verrattiin kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia.

a-klorofylli µg/l:

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
	Lähetys 3.2.	Testi 25° 4.2.	Testi 4° 4.2.		Lähetys 3.2.	Testi 25° 4.2.	Testi 4° 4.2.		Lähetys 3.2.	Testi 25° 4.2.	Testi 4° 4.2.
A1K	10,300	9,505	9,933	B2K	7,095	5,755	6,295	N3K	9,875	8,170	8,145
D	0,428			0,540			0,025				
0,3· S _{target}	0,149			0,18885			0,24435				
	D < 0,3· S _{target} NO			D < 0,3· S _{target} NO			D < 0,3· S _{target} YES				

N_{NH4} µg/l:

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
	Lähetys 3.2.	Testi 25° 5.2.	Testi 4° 5.2.		Lähetys 3.2.	Testi 25° 5.2.	Testi 4° 5.2.		Lähetys 3.2.	Testi 25° 5.2.	Testi 4° 5.2.
A1N	23,875	22,978	22,283	B2N	48,863	47,775	47,588	N3N	83,828	81,278	78,378
D	0,695			0,188			2,900				
0,3· S _{target}	0,66848			1,07072			1,76349				
	D < 0,3· S _{target} NO			D < 0,3· S _{target} YES			D < 0,3· S _{target} NO				

P_{PO4}, µg/l:

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
	Lähetys 3.2.	Testi 25° 5.2.	Testi 4° 5.2.		Lähetys 3.2.	Testi 25° 5.2.	Testi 4° 5.2.		Lähetys 3.2.	Testi 25° 5.2.	Testi 4° 5.2.
A1P	37,100	36,875	36,650	B2P	28,935	29,385	29,685	N3P	30,523	30,350	30,205
D	0,225			0,300			0,145				
0,3· S _{target}	0,54975			0,44528			0,45308				
	D < 0,3· S _{target} YES			D < 0,3· S _{target} YES			D < 0,3· S _{target} YES				

$$D = |\text{tulos säilytyslämpötilassa } 25^{\circ}\text{C} - \text{tulos säilytyslämpötilassa } 4^{\circ}\text{C}|$$

Johtopäätös: Jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana, muutosta saattoi tapahtua seuraavien analytytien pitoisuuksissa: a-klorofylli/A1K ja B2K, NH₄/A1N ja N3N, mikä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.

Conclusion: According to the test the stability criterion did not fulfilled in all cases: a chlorophyll/A1K and B2K, NH₄/A1N and N3N which was taken into account in performance evaluation.

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

Laboratorio	Kommentit näytteistä	SYKE:n toimenpide
Kaikki	Näytekirjeestä puuttui synteettisen näytteen klorofyllituloksen laskentaohje.	Ohje lähetettiin jälkikäteen. Jatkossa ohje annetaan näytekirjeessä
12, 20	Jatkossa olisi hyvä saada hiukan pitempi aika tulosten raportointiin.	Kommentti otetaan huomioon seuraavaa pätevyyskoetta suunniteltaessa
12, 16, 25	Sähköisessä tuloslomakkeessa TOC-menetelmän laitesolu oli suojattu eikä siihen voinut kirjoittaa.	Kommentti otetaan huomioon seuraavaa pätevyyskoetta suunniteltaessa.
16	Pyydetty rinnakkaismääritykset jäivät epähuomiossa tekemättä.	
18	Laboratoriolla oli ongelmia BOD ₇ -määrityksessä ja normaalisti uusintamääritykset olisi tehty pakastetuista näytteistä.	
26	<p>Kirjeessä olisi hyvä mainita, että kylmälaukku palautetaan SYKEN laskuun.</p> <p>Ohjeissa oli annettu kokonaisfosforinäytteille kestäväintipäivämäärä, mutta ei fosfaattifosforinäytteille. Laboratorio kestäväi normaalisti myös fosfaattifosforinäytteet.</p> <p>Olisi parempi, että typpinäytteiden autoklavointia ei mainittaisi, jos se on näytteiden stabilointikeino. Autoklavointia käytetään myös hapetuksessa.</p> <p>Termin "ei kestäväointiä" voisi korvata termillä "ei kestäväoity".</p> <p>Laboratorio ottaa klorofyllinäytteet yleensä tummaan pulloon ja nyt näytepullot suojattiin hyvin valolta ennen analysointia.</p>	Kommentit huomioidaan soveltuvin osin seuraavissa pätevyyskokeissa.

Laboratorio	Kommentit tuloksista	SYKE:n toimenpide
9, 16, 3, 36	N- ja/tai P-tulokset oli ilmoitettu yksikössä mg/l	Tulokset muutettiin pyydettyyn yksikköön SYKEssä.

LIITE 6 VERTAILUARVOT JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUUKSET

Appendix 6 The assigned values and their uncertainties

Analyytti Analyte	Näyte Sample	Vertailuarvo Assigned value	Vertailuarvon määrittäminen Estimation of the assigned values	U %
a-klorofylli chlorophyll a µg/l	A1K	0,0545	robusti keskiarvo/robust mean	3,0
	B2K	7,34	robusti keskiarvo/robust mean	5,9
	N3K	9,91	robusti keskiarvo/robust mean	4,5
BOD ₇ mg/l	A1B	212	robusti keskiarvo/robust mean	5,8
	N3B	7,05	robusti keskiarvo/robust mean	4,4
COD _{Mn} mg/l	A1C	2,59	robusti keskiarvo/robust mean	2,8
	N3C	13,1	robusti keskiarvo/robust mean	2,7
Väri-1 Colour-1 mg/l Pt	A1V	20	laskettu arvo/calculated value	1,2
	B2S	15	mediaani/median	-
	N3S	35	mediaani/median	-
Väri-2 Colour-2 mg/l Pt	A1V	20	laskettu arvo/calculated value	1,2
	B2S	19,4	robusti keskiarvo/robust mean	9,8
	N3S	43,9	robusti keskiarvo/robust mean	23
N _{NH4} µg/l	A1N	24,1	robusti keskiarvo/robust mean	4,6
	B2N	48,5	robusti keskiarvo/robust mean	2,7
	N3N	85,1	robusti keskiarvo/robust mean	4,5
N _{NO2+NO3} µg/l	A1N	387,4	laskettu arvo/calculated value	0,6
	B2N	248	robusti keskiarvo/robust mean	2,1
	N3N	821	robusti keskiarvo/robust mean	1,8
N _{tot} µg/l	A1N	510,4	laskettu arvo/calculated value	0,4
	B2N	552	robusti keskiarvo/robust mean	1,5
	N3N	1360	robusti keskiarvo/robust mean	2,0
P _{PO4} µg/l	A1P	37,5	laskettu arvo/calculated value	0,6
	B2P	28,5	robusti keskiarvo/robust mean	3,5
	N3P	29,5	robusti keskiarvo/robust mean	3,5
P _{tot} µg/l	A1P	42,5	laskettu arvo/calculated value	0,6
	B2P	36,6	robusti keskiarvo/robust mean	3,4
	N3P	57,2	robusti keskiarvo/robust mean	2,5
Sameus Turbidity FTU	A1S	4,75	robusti keskiarvo/robust mean	4,7
	B2S	5,45	robusti keskiarvo/robust mean	4,6
	N3S	11,3	robusti keskiarvo/robust mean	3,3
TOC mg/l	A1T	3,14	laskettu arvo/calculated value	0,6
	B2T	1,55	robusti keskiarvo/robust mean	4,5
	N3T	8,21	robusti keskiarvo/robust mean	4,9

Vertailuarvon mittausepävarmuus U (U = uncertainty of the assigned value)

$$U = 2 * 1,25 * S_{rob} / \sqrt{n}$$

n = tulosten lukumäärä (n = number of results)

S_{rob} = robusti keskihajonta (S_{rob} = robust standard deviation)

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

The uncertainty for the calculated assigned value was estimated on the basis of the sample preparation.

LIITE 7 TULOKSISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ*Appendix 7 Explanations for the result sheets***Laboratoriokohtaiset tulokset (liite 8)**

Analyte	Analyyytti (määritettävä alkuaine tai yhdiste)
Unit	Yksikkö
Sample	Näytekoodi
z-Graphics	z-arvo – graafinen tulostus
z-value	z-arvo $z = (x - X)/s$, missä x = yksittäisen laboratorion tulos X = vertailuarvo s = kokonaishajonnan tavoitearvo (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 poikkeavat merkitsevästi
Assigned value	Vertailuarvo
2* Targ SD %	Kokonaishajonnan tavoitearvo 95 %:n luottamusvälillä
Lab's result	Osallistujan raportoima tulos (tai rinnakkaistulosten keskiarvo)
Md.	Mediaani
Mean	Keskiarvo
SD	Keskihajonta
SD%	Keskihajonta, %
Passed	Tilastokäsittelyssä olleiden tulosten lukumäärä
Missing	Puuttuvien tulosten määrä, esim. tulos pienempi kuin määrittäysraja
Num of labs	Osallistujien kokonaismäärä

Yhteenveto z-arvoista (liite 12)

A – hyväksyttävä ($-2 \leq z \leq 2$)

p – arveluttava ($2 < z \leq 3$), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin 2*Targ SD

n – arveluttava ($-3 \leq z < -2$), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin 2*Targ SD

P – hylättävä ($z > 3$), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta huomattavasti enemmän kuin 2*Targ SD

N – hylättävä ($z < -3$), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta huomattavasti enemmän kuin 2*Targ SD

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 ja –keskihajonta x^* ja s^*

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

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

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

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

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

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

LIITE 7 TULOSSISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ (jatkuu)*Appendix 7 Explanations for the result sheets (continues)***Results of each participant (Appendix 8)****Analyte****Unit****Sample** the code of the sample**z-Graphics** z score – the graphical presentation**z-value** $z = (x - X)/s$, where

x = the result of the individual participant

X = the reference value, the assigned value

s = the target value for the total deviation (s_{target}).**Outl test OK** the result of the outlier test

yes – the result passed the outlier test

H – the results is an outlier according to the Hampel test

C – the deviation if the replicates is significant according to the Cochran test

Assigned value the reference value**2* Targ SD %** the target value for the total deviation at 95 % confidence interval**Lab's result** the result reported by the participant (the mean value of the replicates)**Md.** Median**Mean** Mean**SD** Standard deviation**SD%** Standard deviation, %**Passed** The number of the results passed the outlier tests**Missing** The number of the missing results i.e. the result below the determination limit**Num of labs** The total number of the participants**Summary on the z scores (Appendix 12)**A - satisfactory result (accepted) ($-2 \leq z \leq 2$)p - questionable result ($2 < z \leq 3$), positive error, the deviation from the assigned value is greater than 2*Targ SDn - questionable result ($-3 \leq z < -2$), negative error, the deviation from the assigned value is greater than 2*Targ SDP - unsatisfactory result ($z > 3$), positive error, the deviation from the assigned value is significantly greater than 2*Targ SDN - unsatisfactory result (non-accepted) ($z < -3$), negative error, the deviation from the assigned value is significantly greater than 2*Targ SD**Robust analysis/Calculation of the assigned values:**The items of data is sorted into increasing order, $x_1, x_2, \dots, x_p, \dots, x_p$.Initial values for x^* and s^* are calculated as: $X^* = \text{median of } x_i \quad (i = 1 \dots p)$ $S^* = 1.483 * \text{median of } |x_i - x^*| \quad (i = 1 \dots p)$ For each x_i is calculated:

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

The new values of x^* and s^* are calculated from:

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

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

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

LIITE 8. LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET

Appendix 8. Results of each participant

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fai-led	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 1																					
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	20	26	20	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25	
	mg/l, Pt	B2S						0,000	yes	15	34	15	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	N3S						0,000	yes	35	30	35	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26	
TOC	mg/l	A1T						3,750	yes	4,75	10	5,64	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19	
	mg/l	B2T						1,000	yes	5,45	15	5,86	5,43	5,41	0,296	5,5	13	1	0	14	
	mg/l	N3T						-0,826	yes	11,3	15	10,6	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21	
Turbidity	FTU	A1S						1,800	yes	3,14	15	3,56	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29	
	FTU	B2S						0,903	yes	1,55	20	1,69	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24	
	FTU	N3S						2,070	yes	8,21	15	9,48	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30	
Laboratory 2																					
N-NH4	µg/l	A1N						-9,170	H	24,1	20	2	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31	
	µg/l	B2N						-7,100	H	48,5	15	22,7	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24	
	µg/l	N3N						-6,600	H	85,1	15	43	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-2,290	yes	387	10	343	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32	
	µg/l	B2N						-2,660	yes	248	10	215	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23	
	µg/l	N3N						-2,270	yes	821	10	728	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33	
Ntot	µg/l	A1N						-3,930	H	510	10	410	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31	
	µg/l	B2N						-2,370	yes	552	15	454	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23	
	µg/l	N3N						-2,050	yes	1360	15	1151	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33	
P-PO4	µg/l	A1P						-1,870	yes	37,5	10	34	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29	
	µg/l	B2P						-1,050	yes	28,5	10	27	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22	
	µg/l	N3P						-0,339	yes	29,5	10	29	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31	
Ptot	µg/l	A1P						-1,180	yes	42,5	10	40	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31	
	µg/l	B2P						-4,620	H	57,2	10	44	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32	
	µg/l	N3P						0,519	yes	11,3	15	11,74	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21	
TOC	mg/l	A1T						6,480	H	4,75	10	6,29	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19	
	mg/l	B2T						4,110	H	5,45	15	7,13	5,43	5,41	0,296	5,5	13	1	0	14	
	mg/l	N3T						0,519	yes	11,3	15	11,74	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21	
Laboratory 3																					
BOD7	mg/l	N3B						-0,355	yes	7,05	20	6,80	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20	
CODMn	mg/l	N3C						1,830	yes	13,1	15	14,9	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31	
Colour-1	mg/l, Pt	N3S						-1,520	yes	35	30	27,0	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26	
N-NH4	µg/l	N3N						-0,313	yes	85,1	15	83,1	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32	
N-NO2+NO3	µg/l	N3N						-1,290	yes	821	10	768	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33	
Ntot	µg/l	N3N						3,010	H	1360	15	1667	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33	
P-PO4	µg/l	N3P						0,000	yes	29,5	10	29,5	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31	
Ptot	µg/l	N3P						1,360	yes	57,2	10	61,1	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32	
TOC	mg/l	N3T						1,180	yes	11,3	15	12,30	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21	
Laboratory 4																					
N-NH4	µg/l	A1N							H	24,1	20	<30	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31	
	µg/l	N3N						-1,270	yes	85,1	15	77	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,176	yes	387	10	384	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32	
	µg/l	N3N						0,365	yes	821	10	836	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33	
Ntot	µg/l	A1N						0,024	yes	510	10	511	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31	
	µg/l	N3N						0,588	yes	1360	15	1420	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33	
P-PO4	µg/l	A1P						0,107	yes	37,5	10	37,7	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29	
	µg/l	N3P						-0,136	yes	29,5	10	29,3	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31	
Ptot	µg/l	A1P						-0,424	yes	42,5	10	41,6	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31	
	µg/l	N3P						-0,350	yes	57,2	10	56,2	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32	
TOC	mg/l	A1T						-1,050	yes	4,75	10	4,5	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19	
	mg/l	N3T						-0,590	yes	11,3	15	10,8	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21	

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. fail-ed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
Laboratory 5																				
a-chlorophyll	abs	A1K						-5,170	H	0,0545	10	0,0404	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20
	µg/l	B2K						-0,322	yes	7,34	20	7,104	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19
	µg/l	N3K						0,172	yes	9,91	20	10,08	10	9,76	0,886	9,1	16	0	0	16
BOD7	mg/l	A1B						0,189	yes	212	20	216	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19
	mg/l	N3B						1,060	yes	7,05	20	7,8	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20
CODMn	mg/l	A1C						0,772	yes	2,59	15	2,74	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
	mg/l	N3C						0,682	yes	13,1	15	13,77	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
Colour-2	mg/l, Pt	A1V						-0,496	yes	20	26	18,71	19,4	19,5	1,22	6,3	6	0	0	6
	mg/l, Pt	B2S						0,674	yes	19,4	26	21,10	19,2	19,5	1,35	6,9	4	0	0	4
	mg/l, Pt	N3S						-2,140	yes	43,9	30	29,81	40	41,3	7,91	19,1	5	1	0	6
N-NH4	µg/l	A1N						0,120	yes	24,1	20	24,39	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
	µg/l	B2N						-1,150	yes	48,5	15	44,3	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24
	µg/l	N3N						1,610	yes	85,1	15	95,40	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,026	yes	387	10	386,9	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
	µg/l	B2N						0,290	yes	248	10	251,6	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23
	µg/l	N3N						0,592	yes	821	10	845,3	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l	A1N						-0,682	yes	510	10	493	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
	µg/l	B2N						0,169	yes	552	15	559	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23
	µg/l	N3N						0,275	yes	1360	15	1388	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
P-PO4	µg/l	A1P						-0,107	yes	37,5	10	37,3	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29
	µg/l	B2P						0,912	yes	28,5	10	29,8	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22
	µg/l	N3P						3,660	yes	29,5	10	34,9	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31
Ptot	µg/l	A1P						0,282	yes	42,5	10	43,1	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
	µg/l	B2P						0,000	yes	36,6	10	36,6	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23
	µg/l	N3P						0,455	yes	57,2	10	58,5	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32
Turbidity	FTU	A1S						2,360	yes	3,14	15	3,69	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29
	FTU	B2S						0,532	yes	1,55	20	1,63	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24
	FTU	N3S						-0,122	yes	8,21	15	8,13	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30
Laboratory 6																				
N-NH4	µg/l	A1N							H	24,1	20	<30	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
	µg/l	N3N						-0,486	yes	85,1	15	82	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,176	yes	387	10	384	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
	µg/l	N3N						-0,049	yes	821	10	819	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l	A1N						0,415	yes	510	10	521	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
	µg/l	N3N						-0,402	yes	1360	15	1319	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
TOC	mg/l	A1T						2,550	yes	4,75	10	5,356	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19
	mg/l	N3T						-0,614	yes	11,3	15	10,78	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21
Laboratory 7																				
a-chlorophyll	abs	A1K						0,367	yes	0,0545	10	0,0555	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20
	µg/l	B2K						-1,120	yes	7,34	20	6,52	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19
	µg/l	N3K						-1,550	yes	9,91	20	8,37	10	9,76	0,886	9,1	16	0	0	16
BOD7	mg/l	A1B						-0,189	yes	212	20	208	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19
	mg/l	N3B						-0,340	yes	7,05	20	6,81	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20
CODMn	mg/l	A1C						-1,490	yes	2,59	15	2,30	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
	mg/l	N3C						0,611	yes	13,1	15	13,7	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	20	26	20	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25
	mg/l, Pt	B2S						0,000	yes	15	34	15	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22
	mg/l, Pt	N3S						0,952	yes	35	30	40	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26
N-NH4	µg/l	A1N						-0,788	yes	24,1	20	22,2	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
	µg/l	B2N						-0,257	yes	48,5	15	47,6	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24
	µg/l	N3N						-1,080	yes	85,1	15	78,2	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-1,410	yes	387	10	360	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
	µg/l	B2N						-1,610	yes	248	10	228	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23
	µg/l	N3N						-1,070	yes	821	10	777	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l	A1N						-0,682	yes	510	10	493	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
	µg/l	B2N						0,628	yes	552	15	578	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23
	µg/l	N3N						0,098	yes	1360	15	1370	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
P-PO4	µg/l	A1P						-0,427	yes	37,5	10	36,7	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29
	µg/l	B2P						0,491	yes	28,5	10	29,2	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22
	µg/l	N3P						0,814	yes	29,5	10	30,7	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31
Ptot	µg/l	A1P						1,320	yes	42,5	10	45,3	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
	µg/l	B2P						0,820	yes	36,6	10	38,1	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23
	µg/l	N3P						0,629	yes	57,2	10	59,0	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32
TOC	mg/l	A1T						-0,042	yes	4,75	10	4,74	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19
	mg/l	B2T						-0,391	yes	5,45	15	5,29	5,43	5,41	0,296	5,5	13	1	0	14
	mg/l	N3T						1,060	yes	11,3	15	12,2	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21

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	+3													
Turbidity	FTU	A1S						9,660	H	3,14	15	5,42	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29	
Laboratory 7																					
Turbidity	FTU	B2S						4,970	H	1,55	20	2,32	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24	
	FTU	N3S						6,800	H	8,21	15	12,4	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30	
Laboratory 8																					
a-chlorophyll	abs	A1K						-1,650	yes	0,0545	10	0,05	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20	
	µg/l	B2K						1,400	yes	7,34	20	8,37	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19	
	µg/l	N3K						0,898	yes	9,91	20	10,8	10	9,76	0,886	9,1	16	0	0	16	
BOD7	mg/l	A1B						-0,142	yes	212	20	209	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19	
	mg/l	N3B						-0,085	yes	7,05	20	6,99	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20	
CODMn	mg/l	A1C						-0,618	yes	2,59	15	2,47	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30	
	mg/l	N3C						-1,420	yes	13,1	15	11,7	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	20	26	20	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25	
	mg/l, Pt	B2S						0,000	yes	15	34	15	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	N3S						-0,952	yes	35	30	30	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26	
N-NH4	µg/l	A1N						0,158	yes	24,1	20	24,48	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31	
	µg/l	B2N						0,137	yes	48,5	15	49	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24	
	µg/l	N3N						-0,548	yes	85,1	15	81,6	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						2,300	yes	387	10	432	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32	
	µg/l	B2N						2,180	yes	248	10	275	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23	
	µg/l	N3N						2,390	yes	821	10	919	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33	
Ntot	µg/l	A1N						1,590	yes	510	10	551	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31	
	µg/l	B2N						1,810	yes	552	15	627	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23	
	µg/l	N3N						0,588	yes	1360	15	1420	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33	
P-PO4	µg/l	A1P						-1,440	yes	37,5	10	34,8	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29	
	µg/l	B2P						0,281	yes	28,5	10	28,9	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22	
	µg/l	N3P						-1,970	yes	29,5	10	26,6	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31	
Ptot	µg/l	A1P						-1,360	yes	42,5	10	39,6	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31	
	µg/l	B2P						-1,310	yes	36,6	10	34,2	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23	
	µg/l	N3P						-1,080	yes	57,2	10	54,1	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32	
TOC	mg/l	A1T						1,940	yes	4,75	10	5,21	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19	
	mg/l	B2T						0,367	yes	5,45	15	5,60	5,43	5,41	0,296	5,5	13	1	0	14	
	mg/l	N3T						-0,661	yes	11,3	15	10,74	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21	
Turbidity	FTU	A1S						-1,970	yes	3,14	15	2,67	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29	
	FTU	B2S						-3,060	H	1,55	20	1,07	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24	
	FTU	N3S						-1,500	yes	8,21	15	7,29	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30	
Laboratory 9																					
BOD7	mg/l	N3B						-7,300	H	7,05	20	1,9	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20	
N-NH4	µg/l	N3N						2,960	yes	85,1	15	104	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32	
N-NO2+NO3	µg/l	N3N						0,950	yes	821	10	860	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33	
Ntot	µg/l	N3N						0,588	yes	1360	15	1420	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33	
P-PO4	µg/l	N3P						4,410	yes	29,5	10	36	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31	
Ptot	µg/l	N3P						-0,769	yes	57,2	10	55	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32	
TOC	mg/l	N3T						-0,472	yes	11,3	15	10,9	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21	
Laboratory 10																					
TOC	mg/l	A1T						1,260	yes	4,75	10	5,05	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19	
	mg/l	B2T						0,147	yes	5,45	15	5,51	5,43	5,41	0,296	5,5	13	1	0	14	
	mg/l	N3T						-1,900	yes	11,3	15	9,69	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21	
Laboratory 11																					
CODMn	mg/l	A1C						1,650	yes	2,59	15	2,91	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30	
	mg/l	N3C						1,830	yes	13,1	15	14,9	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						1,120	yes	387	10	409	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32	
	µg/l	N3N						3,390	H	821	10	960	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33	
Ntot	µg/l	A1N						-0,525	yes	510	10	497	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31	
	µg/l	N3N						0,000	yes	1360	15	1360	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33	
P-PO4	µg/l	A1P						0,693	yes	37,5	10	38,8	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29	
	µg/l	N3P						20,200	H	29,5	10	59,3	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31	
Ptot	µg/l	A1P						1,080	yes	42,5	10	44,8	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31	
	µg/l	N3P						3,810	H	57,2	10	68,1	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32	

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fai-led	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
Laboratory 12																				
a-chlorophyll	abs	A1K						1,250	yes	0,0545	10	0,0579	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20
	µg/l	B2K						-1,430	yes	7,34	20	6,29	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19
	µg/l	N3K						-0,060	yes	9,91	20	9,85	10	9,76	0,886	9,1	16	0	0	16
BOD7	mg/l	A1B						-0,425	yes	212	20	203	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19
		N3B						-1,150	yes	7,05	20	6,24	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20
CODMn	mg/l	A1C						-0,051	yes	2,59	15	2,58	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
		N3C						0,102	yes	13,1	15	13,2	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	20	26	20	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25
	mg/l, Pt	B2S						5,880	yes	15	34	30	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22
	mg/l, Pt	N3S						-2,860	yes	35	30	20	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26
N-NH4	µg/l	A1N						-0,124	yes	24,1	20	23,8	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
		B2N						0,348	yes	48,5	15	49,8	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24
		N3N						1,520	yes	85,1	15	94,8	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						0,650	yes	387	10	400	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
		B2N						0,645	yes	248	10	256	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23
		N3N						0,560	yes	821	10	844	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l	A1N						-0,956	yes	510	10	486	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
		B2N						-0,169	yes	552	15	545	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23
		N3N						0,098	yes	1360	15	1370	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
P-PO4	µg/l	A1P						-1,010	yes	37,5	10	35,6	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29
		B2P						-0,982	yes	28,5	10	27,1	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22
		N3P						-1,080	yes	29,5	10	27,9	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31
Ptot	µg/l	A1P						0,518	yes	42,5	10	43,6	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
		B2P						-1,040	yes	36,6	10	34,7	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23
		N3P						0,000	yes	57,2	10	57,2	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32
TOC	mg/l	A1T						0,337	yes	4,75	10	4,83	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19
		B2T						0,049	yes	5,45	15	5,47	5,43	5,41	0,296	5,5	13	1	0	14
		N3T						1,420	yes	11,3	15	12,5	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21
Turbidity	FTU	A1S						0,679	yes	3,14	15	3,3	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29
		B2S						0,097	yes	1,55	20	1,56	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24
		N3S						0,930	yes	8,21	15	8,78	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30
Laboratory 13																				
a-chlorophyll	abs	A1K						-1,650	yes	0,0545	10	0,050	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20
CODMn	mg/l	A1C						-3,550	H	2,59	15	1,90	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
		N3C						-1,420	yes	13,1	15	11,7	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						-1,920	yes	20	26	15	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25
		B2S						1,960	yes	15	34	20	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22
		N3S						0,000	yes	35	30	35	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26
N-NH4	µg/l	A1N						-0,498	yes	24,1	20	22,9	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
		B2N						1,100	yes	48,5	15	52,5	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24
		N3N						0,956	yes	85,1	15	91,2	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,382	yes	387	10	380	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
		B2N						-1,370	yes	248	10	231	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23
		N3N						-0,195	yes	821	10	813	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l	A1N						-0,408	yes	510	10	500	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
		B2N						-0,169	yes	552	15	545	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23
		N3N						-0,549	yes	1360	15	1304	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
P-PO4	µg/l	A1P						-0,427	yes	37,5	10	36,7	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29
		B2P						0,000	yes	28,5	10	28,5	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22
		N3P						-0,814	yes	29,5	10	28,3	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31
Ptot	µg/l	A1P						-0,565	yes	42,5	10	41,3	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
		B2P						-1,090	yes	36,6	10	34,6	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23
		N3P						-0,909	yes	57,2	10	54,6	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32
Turbidity	FTU	A1S						-0,849	yes	3,14	15	2,94	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29
		B2S						-2,440	yes	1,55	20	1,17	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24
		N3S						-0,999	yes	8,21	15	7,6	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	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 14																					
a-chlorophyll	abs	A1K						0,587	yes	0,0545	10	0,0561	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20	
	µg/l	B2K						0,763	yes	7,34	20	7,90	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19	
	µg/l	N3K						0,696	yes	9,91	20	10,6	10	9,76	0,886	9,1	16	0	0	16	
BOD7	mg/l	A1B						-0,849	yes	212	20	194	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19	
	mg/l	N3B						0,156	yes	7,05	20	7,16	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20	
CODMn	mg/l	A1C						-0,978	yes	2,59	15	2,40	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30	
	mg/l	N3C						-0,611	yes	13,1	15	12,5	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						-1,920	yes	20	26	15	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25	
	mg/l, Pt	B2S						0,000	yes	15	34	15	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	N3S						0,952	yes	35	30	40	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26	
N-NH4	µg/l	A1N						1,780	yes	24,1	20	28,4	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31	
	µg/l	B2N						0,083	yes	48,5	15	48,8	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24	
	µg/l	N3N						-0,674	yes	85,1	15	80,8	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,330	yes	387	10	381	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32	
	µg/l	B2N						0,161	yes	248	10	250	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23	
	µg/l	N3N						-0,024	yes	821	10	820	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33	
Ntot	µg/l	A1N						-0,799	yes	510	10	490	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31	
	µg/l	B2N						-0,097	yes	552	15	548	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23	
	µg/l	N3N						-0,294	yes	1360	15	1330	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33	
P-PO4	µg/l	A1P						0,053	yes	37,5	10	37,6	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29	
	µg/l	B2P						0,982	yes	28,5	10	29,9	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22	
	µg/l	N3P						-0,136	yes	29,5	10	29,3	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31	
Ptot	µg/l	A1P						1,180	yes	42,5	10	45,0	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31	
	µg/l	B2P						1,150	yes	36,6	10	38,7	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23	
	µg/l	N3P						0,140	yes	57,2	10	57,6	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32	
TOC	mg/l	A1T						-1,010	yes	4,75	10	4,51	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19	
	mg/l	B2T						-0,979	yes	5,45	15	5,05	5,43	5,41	0,296	5,5	13	1	0	14	
	mg/l	N3T						-1,660	yes	11,3	15	9,89	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21	
Turbidity	FTU	A1S						-3,140	yes	3,14	15	2,4	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29	
	FTU	B2S						-1,980	yes	1,55	20	1,24	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24	
	FTU	N3S						-2,740	yes	8,21	15	6,53	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30	
Laboratory 15																					
a-chlorophyll	abs	A1K						100,000	H	0,0545	10	0,3275	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20	
	µg/l	B2K						-0,109	yes	7,34	20	7,26	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19	
	µg/l	N3K						0,060	yes	9,91	20	9,97	10	9,76	0,886	9,1	16	0	0	16	
BOD7	mg/l	A1B						0,236	yes	212	20	217	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19	
	mg/l	N3B						-0,610	yes	7,05	20	6,62	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20	
CODMn	mg/l	A1C						-0,463	yes	2,59	15	2,50	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30	
	mg/l	N3C						1,320	yes	13,1	15	14,4	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	20	26	20	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25	
	mg/l, Pt	B2S						1,960	yes	15	34	20	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	N3S						1,900	yes	35	30	45	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26	
Colour-2	mg/l, Pt	A1V						-0,615	yes	20	26	18,4	19,4	19,5	1,22	6,3	6	0	0	6	
	mg/l, Pt	B2S						-0,436	yes	19,4	26	18,3	19,2	19,5	1,35	6,9	4	0	0	4	
	mg/l, Pt	N3S						0,395	yes	43,9	30	46,5	40	41,3	7,91	19,1	5	1	0	6	
N-NH4	µg/l	A1N						-0,996	yes	24,1	20	21,7	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31	
	µg/l	B2N						-3,340	H	48,5	15	36,4	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24	
	µg/l	N3N						0,360	yes	85,1	15	87,4	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						0,392	yes	387	10	395	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32	
	µg/l	B2N						0,645	yes	248	10	256	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23	
	µg/l	N3N						0,414	yes	821	10	838	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33	
Ntot	µg/l	A1N						-0,251	yes	510	10	504	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31	
	µg/l	B2N						-0,121	yes	552	15	547	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23	
	µg/l	N3N						0,000	yes	1360	15	1360	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33	
P-PO4	µg/l	A1P						-0,640	yes	37,5	10	36,3	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29	
	µg/l	B2P						-2,740	yes	28,5	10	24,6	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22	
	µg/l	N3P						-0,881	yes	29,5	10	28,2	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31	
Ptot	µg/l	A1P						-0,941	yes	42,5	10	40,5	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31	
	µg/l	B2P						-2,460	yes	36,6	10	32,1	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23	
	µg/l	N3P						-1,120	yes	57,2	10	54,0	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32	
TOC	mg/l	A1T						-1,520	yes	4,75	10	4,39	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19	
	mg/l	B2T						0,685	yes	5,45	15	5,73	5,43	5,41	0,296	5,5	13	1	0	14	
	mg/l	N3T						0,236	yes	11,3	15	11,5	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21	
Turbidity	FTU	A1S						0,828	yes	3,14	15	3,33	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29	
	FTU	B2S						0,419	yes	1,55	20	1,62	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24	
	FTU	N3S						0,357	yes	8,21	15	8,43	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30	

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	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 16																					
a-chlorophyll	abs	A1K						0,550	yes	0,0545	10	0,056	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20	
	µg/l	B2K						-0,668	yes	7,34	20	6,85	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19	
BOD7	mg/l	A1B						0,651	yes	212	20	225,8	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19	
	mg/l	N3B						-0,525	yes	7,05	20	6,68	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20	
CODMn	mg/l	A1C						-0,618	yes	2,59	15	2,47	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30	
	mg/l	N3C						0,305	yes	13,1	15	13,4	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	20	26	20	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25	
	mg/l, Pt	B2S						7,840	yes	15	34	35	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	N3S						-2,860	yes	35	30	20	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26	
N-NH4	µg/l	A1N						-10,000	H	24,1	20	0	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31	
	µg/l	B2N						-0,412	yes	48,5	15	47	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24	
	µg/l	N3N						-11,600	H	85,1	15	11	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,227	yes	387	10	383	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32	
	µg/l	B2N						-0,161	yes	248	10	246	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23	
	µg/l	N3N						0,000	yes	821	10	821	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33	
Ntot	µg/l	A1N						-0,368	yes	510	10	501	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31	
	µg/l	B2N						0,169	yes	552	15	559	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23	
	µg/l	N3N						0,647	yes	1360	15	1426	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33	
P-PO4	µg/l	A1P						0,267	yes	37,5	10	38	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29	
	µg/l	B2P						1,050	yes	28,5	10	30	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22	
	µg/l	N3P						3,730	yes	29,5	10	35	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31	
Ptot	µg/l	A1P						0,235	yes	42,5	10	43	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31	
	µg/l	B2P						0,765	yes	36,6	10	38	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23	
	µg/l	N3P						-0,420	yes	57,2	10	56	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32	
TOC	mg/l	A1T						0,926	yes	4,75	10	4,97	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19	
	mg/l	B2T						-0,049	yes	5,45	15	5,43	5,43	5,41	0,296	5,5	13	1	0	14	
	mg/l	N3T						0,236	yes	11,3	15	11,5	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21	
Turbidity	FTU	A1S						-0,807	yes	3,14	15	2,95	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29	
	FTU	B2S						0,000	yes	1,55	20	1,55	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24	
	FTU	N3S						0,568	yes	8,21	15	8,56	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30	
Laboratory 17																					
a-chlorophyll	abs	A1K						0,550	yes	0,0545	10	0,056	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20	
	µg/l	B2K						-2,220	yes	7,34	20	5,71	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19	
	µg/l	N3K						-1,730	yes	9,91	20	8,20	10	9,76	0,886	9,1	16	0	0	16	
BOD7	mg/l	A1B						-1,180	yes	212	20	187	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19	
	mg/l	N3B						-2,270	yes	7,05	20	5,45	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20	
CODMn	mg/l	A1C						-0,463	yes	2,59	15	2,50	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30	
	mg/l	N3C						0,509	yes	13,1	15	13,6	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						1,150	yes	20	26	23	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25	
	mg/l, Pt	B2S						2,350	yes	15	34	21	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	N3S						3,430	yes	35	30	53	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26	
N-NH4	µg/l	A1N						0,290	yes	24,1	20	24,8	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31	
	µg/l	B2N						-0,623	yes	48,5	15	46,2	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24	
	µg/l	N3N						-0,047	yes	85,1	15	84,8	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,176	yes	387	10	384	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32	
	µg/l	B2N						0,484	yes	248	10	254	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23	
	µg/l	N3N						-0,828	yes	821	10	787	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33	
Ntot	µg/l	A1N						-1,070	yes	510	10	483	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31	
	µg/l	B2N						-0,531	yes	552	15	530	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23	
	µg/l	N3N						-0,539	yes	1360	15	1305	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33	
P-PO4	µg/l	A1P						-1,550	yes	37,5	10	34,6	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29	
	µg/l	B2P						-2,530	yes	28,5	10	24,9	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22	
	µg/l	N3P						-1,560	yes	29,5	10	27,2	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31	
Ptot	µg/l	A1P						-0,329	yes	42,5	10	41,8	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31	
	µg/l	B2P						-1,040	yes	36,6	10	34,7	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23	
	µg/l	N3P						1,290	yes	57,2	10	60,9	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32	
Turbidity	FTU	A1S						0,977	yes	3,14	15	3,37	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29	
	FTU	B2S						1,030	yes	1,55	20	1,71	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24	
	FTU	N3S						-0,093	yes	8,21	15	8,15	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30	

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fail-ed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
Laboratory 18																				
a-chlorophyll	abs	A1K						-18,900	H	0,0545	10	0,0029	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20
	µg/l	B2K						-0,123	yes	7,34	20	7,25	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19
	µg/l	N3K						0,394	yes	9,91	20	10,3	10	9,76	0,886	9,1	16	0	0	16
BOD7	mg/l	A1B						-3,770	H	212	20	132	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19
	mg/l	N3B						-0,284	yes	7,05	20	6,85	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20
CODMn	mg/l	A1C						0,875	yes	2,59	15	2,76	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
	mg/l	N3C						0,204	yes	13,1	15	13,3	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						-3,850	yes	20	26	10	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25
	mg/l, Pt	B2S						-1,960	yes	15	34	10	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22
	mg/l, Pt	N3S						-3,810	yes	35	30	15	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26
N-NH4	µg/l	A1N						-0,581	yes	24,1	20	22,7	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
	µg/l	B2N						0,064	yes	48,5	15	48,7	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24
	µg/l	N3N						-0,658	yes	85,1	15	80,9	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,485	yes	387	10	378	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
	µg/l	B2N						0,081	yes	248	10	249	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23
	µg/l	N3N						-0,146	yes	821	10	815	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l	A1N						-0,486	yes	510	10	498	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
	µg/l	B2N						-0,217	yes	552	15	543	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23
	µg/l	N3N						0,294	yes	1360	15	1390	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
P-PO4	µg/l	A1P						-1,120	yes	37,5	10	35,4	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29
	µg/l	B2P						0,140	yes	28,5	10	28,7	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22
	µg/l	N3P						0,949	yes	29,5	10	30,9	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31
Ptot	µg/l	A1P						0,094	yes	42,5	10	42,7	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
	µg/l	B2P						0,492	yes	36,6	10	37,5	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23
	µg/l	N3P						1,120	yes	57,2	10	60,4	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32
Turbidity	FTU	A1S						-0,403	yes	3,14	15	3,04	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29
	FTU	B2S						-0,661	yes	1,55	20	1,45	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24
	FTU	N3S						0,727	yes	8,21	15	8,66	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30
Laboratory 19																				
CODMn	mg/l	A1C						-0,206	yes	2,59	15	2,55	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
	mg/l	N3C						0,000	yes	13,1	15	13,1	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,346	yes	387	10	380,7	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
	µg/l	N3N						-0,054	yes	821	10	818,8	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l	A1N						0,282	yes	510	10	517,6	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
	µg/l	N3N						0,311	yes	1360	15	1391,7	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
P-PO4	µg/l	A1P						-3,360	yes	37,5	10	31,2	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29
	µg/l	N3P						-0,407	yes	29,5	10	28,9	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31
Ptot	µg/l	A1P						10,200	H	42,5	10	64,1	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
	µg/l	N3P						-0,734	yes	57,2	10	55,1	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32
Laboratory 20																				
a-chlorophyll	abs	A1K						-1,470	yes	0,0545	10	0,0505	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20
	µg/l	B2K						-1,440	yes	7,34	20	6,28	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19
	µg/l	N3K						-1,860	yes	9,91	20	8,07	10	9,76	0,886	9,1	16	0	0	16
BOD7	mg/l	A1B						1,370	yes	212	20	241	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19
	mg/l	N3B						0,638	yes	7,05	20	7,5	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20
CODMn	mg/l	A1C						2,060	yes	2,59	15	2,99	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
	mg/l	N3C						0,509	yes	13,1	15	13,6	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						-1,920	yes	20	26	15	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25
	mg/l, Pt	B2S						0,000	yes	15	34	15	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22
	mg/l, Pt	N3S						0,000	yes	35	30	35	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26
N-NH4	µg/l	A1N						1,910	yes	24,1	20	28,7	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
	µg/l	B2N						1,420	yes	48,5	15	53,7	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24
	µg/l	N3N						-1,390	yes	85,1	15	76,2	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,021	yes	387	10	387	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
	µg/l	B2N						0,000	yes	248	10	248	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23
	µg/l	N3N						0,390	yes	821	10	837	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l	A1N						0,298	yes	510	10	518	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
	µg/l	B2N						0,966	yes	552	15	592	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23
	µg/l	N3N						-0,098	yes	1360	15	1350	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
P-PO4	µg/l	A1P						0,053	yes	37,5	10	37,6	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29
	µg/l	B2P						0,070	yes	28,5	10	28,6	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22
	µg/l	N3P						2,030	yes	29,5	10	32,5	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31
Ptot	µg/l	A1P						0,424	yes	42,5	10	43,4	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
	µg/l	B2P						0,219	yes	36,6	10	37,0	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23
	µg/l	N3P						2,410	yes	57,2	10	64,1	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32
Turbidity	FTU	A1S						-0,913	yes	3,14	15	2,92	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29

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													
	FTU	B2S							-0,194	yes	1,55	20	1,52	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24
Laboratory 20																					
Turbidity	FTU	N3S							-0,467	yes	8,21	15	7,92	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30
Laboratory 21																					
BOD7	mg/l	A1B							3,210	yes	212	20	280	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19
	mg/l	N3B							-0,681	yes	7,05	20	6,57	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20
CODMn	mg/l	A1C							-0,515	yes	2,59	15	2,49	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
	mg/l	N3C							-0,407	yes	13,1	15	12,7	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
Colour-1	mg/l, Pt	A1V							0,000	yes	20	26	20	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25
	mg/l, Pt	N3S							-2,860	yes	35	30	20	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26
N-NH4	µg/l	A1N							-1,410	yes	24,1	20	20,7	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
	µg/l	N3N							-1,710	yes	85,1	15	74,2	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l	A1N							0,392	yes	387	10	395	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
	µg/l	N3N							0,706	yes	821	10	850	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l	A1N							-0,995	yes	510	10	485	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
	µg/l	N3N							-0,392	yes	1360	15	1320	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
P-PO4	µg/l	A1P							-0,213	yes	37,5	10	37,1	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29
	µg/l	N3P							0,271	yes	29,5	10	29,9	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31
Ptot	µg/l	A1P							-0,282	yes	42,5	10	41,9	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
	µg/l	N3P							1,470	yes	57,2	10	61,4	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32
Turbidity	FTU	A1S							-0,043	yes	3,14	15	3,13	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29
	FTU	N3S							-0,426	yes	8,21	15	7,95	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30
Laboratory 22																					
a-chlorophyll	abs	A1K							1,210	yes	0,0545	10	0,0578	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20
	µg/l	B2K							1,650	yes	7,34	20	8,55	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19
	µg/l	N3K							0,928	yes	9,91	20	10,83	10	9,76	0,886	9,1	16	0	0	16
BOD7	mg/l	A1B							1,320	yes	212	20	240	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19
	mg/l	N3B							0,780	yes	7,05	20	7,6	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20
CODMn	mg/l	A1C							-0,103	yes	2,59	15	2,57	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
	mg/l	N3C							-1,630	yes	13,1	15	11,5	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
Colour-1	mg/l, Pt	A1V							-1,920	yes	20	26	15	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25
	mg/l, Pt	B2S							0,000	yes	15	34	15	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22
	mg/l, Pt	N3S							-0,952	yes	35	30	30	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26
N-NH4	µg/l	A1N							0,498	yes	24,1	20	25,3	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
	µg/l	B2N							0,779	yes	48,5	15	51,3	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24
	µg/l	N3N							0,501	yes	85,1	15	88,3	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l	A1N							0,186	yes	387	10	391	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
	µg/l	B2N							0,000	yes	248	10	248	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23
	µg/l	N3N							-0,049	yes	821	10	819	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l	A1N							-0,251	yes	510	10	504	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
	µg/l	B2N							-0,048	yes	552	15	550	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23
	µg/l	N3N							0,176	yes	1360	15	1378	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
P-PO4	µg/l	A1P							-0,107	yes	37,5	10	37,3	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29
	µg/l	B2P							0,561	yes	28,5	10	29,3	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22
	µg/l	N3P							0,271	yes	29,5	10	29,9	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31
Ptot	µg/l	A1P							0,235	yes	42,5	10	43	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
	µg/l	B2P							1,040	yes	36,6	10	38,5	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23
	µg/l	N3P							-0,734	yes	57,2	10	55,1	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32
TOC	mg/l	A1T							0,505	yes	4,75	10	4,87	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19
	mg/l	B2T							-0,856	yes	5,45	15	5,10	5,43	5,41	0,296	5,5	13	1	0	14
	mg/l	N3T							-1,690	yes	11,3	15	9,87	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21
Turbidity	FTU	A1S							1,080	yes	3,14	15	3,4	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29
	FTU	B2S							-0,065	yes	1,55	20	1,54	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24
	FTU	N3S							-0,881	yes	8,21	15	7,67	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fai-led	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
Laboratory 23																				
a-chlorophyll	abs µg/l	A1K						0,183	yes	0,0545	10	0,055	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20
		B2K						0,995	yes	7,34	20	8,07	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19
BOD7	mg/l	A1B						0,660	yes	212	20	226	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19
		N3B						0,752	yes	7,05	20	7,58	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20
CODMn	mg/l	A1C						-0,772	yes	2,59	15	2,44	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
		N3C						-7,160	H	13,1	15	6,07	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
Colour-1	mg/l, Pt mg/l, Pt mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	20	26	20	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25
		B2S						1,960	yes	15	34	20	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22
		N3S						0,000	yes	35	30	35	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26
Colour-2	mg/l, Pt mg/l, Pt mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	20	26	20	19,4	19,5	1,22	6,3	6	0	0	6
		B2S						0,238	yes	19,4	26	20	19,2	19,5	1,35	6,9	4	0	0	4
		N3S						-0,592	yes	43,9	30	40	40	41,3	7,91	19,1	5	1	0	6
N-NH4	µg/l µg/l µg/l	A1N						-0,581	yes	24,1	20	22,7	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
		B2N						-0,357	yes	48,5	15	47,2	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24
		N3N						3,120	yes	85,1	15	105	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l µg/l µg/l	A1N						0,237	yes	387	10	392	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
		B2N						0,645	yes	248	10	256	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23
		N3N						0,487	yes	821	10	841	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l µg/l µg/l	A1N						-0,055	yes	510	10	509	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
		B2N						0,000	yes	552	15	552	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23
		N3N						-0,402	yes	1360	15	1319	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
P-PO4	µg/l µg/l µg/l	A1P						-1,650	yes	37,5	10	34,4	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29
		B2P						-1,050	yes	28,5	10	27,0	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22
		N3P						0,000	yes	29,5	10	29,5	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31
Ptot	µg/l µg/l µg/l	A1P						-0,753	yes	42,5	10	40,9	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
		B2P						-0,929	yes	36,6	10	34,9	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23
		N3P						0,245	yes	57,2	10	57,9	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32
Turbidity	FTU FTU FTU	A1S						-0,743	yes	3,14	15	2,96	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29
		B2S						3,100	H	1,55	20	2,03	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24
		N3S						0,357	yes	8,21	15	8,43	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30
Laboratory 24																				
a-chlorophyll	abs µg/l µg/l	A1K						174,000	H	0,0545	10	0,53	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20
		B2K						0,027	yes	7,34	20	7,36	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19
		N3K						-0,727	yes	9,91	20	9,19	10	9,76	0,886	9,1	16	0	0	16
BOD7	mg/l	A1B						-2,590	yes	212	20	157,1	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19
		N3B						0,567	yes	7,05	20	7,45	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20
CODMn	mg/l	A1C						0,000	yes	2,59	15	2,59	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
		N3C						-1,120	yes	13,1	15	12,0	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
Colour-1	mg/l, Pt mg/l, Pt mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	20	26	20	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25
		B2S						0,000	yes	15	34	15	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22
		N3S						-0,952	yes	35	30	30	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26
N-NH4	µg/l µg/l µg/l	A1N						0,954	yes	24,1	20	26,40	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
		B2N						0,130	yes	48,5	15	49	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24
		N3N						-1,880	yes	85,1	15	73,07	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l µg/l µg/l	A1N						-0,041	yes	387	10	386,6	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
		B2N						0,258	yes	248	10	251,2	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23
		N3N						-0,375	yes	821	10	805,6	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l µg/l µg/l	A1N						0,596	yes	510	10	525,6	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
		B2N						1,520	yes	552	15	614,9	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23
		N3N						1,050	yes	1360	15	1467,5	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
P-PO4	µg/l	A1P						-0,181	yes	37,5	10	37,16	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29
		N3P						-2,510	yes	29,5	10	25,80	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31
Ptot	µg/l	A1P						-1,360	yes	42,5	10	39,60	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
		N3P						-0,126	yes	57,2	10	56,84	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32
Turbidity	FTU FTU FTU	A1S						0,255	yes	3,14	15	3,2	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29
		B2S						-0,161	yes	1,55	20	1,53	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24
		N3S						0,187	yes	8,21	15	8,33	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fai-led	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
Laboratory 25																				
a-chlorophyll	abs	A1K						0,000	yes	0,0545	10	0,0545	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20
	µg/l	B2K						0,300	yes	7,34	20	7,56	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19
	µg/l	N3K						0,293	yes	9,91	20	10,2	10	9,76	0,886	9,1	16	0	0	16
BOD7	mg/l	A1B						0,377	yes	212	20	220	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19
	mg/l	N3B						0,213	yes	7,05	20	7,20	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20
CODMn	mg/l	A1C						0,824	yes	2,59	15	2,75	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
	mg/l	N3C						-0,509	yes	13,1	15	12,6	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	20	26	20	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25
	mg/l, Pt	B2S						0,000	yes	15	34	15	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22
	mg/l, Pt	N3S						0,952	yes	35	30	40	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26
N-NH4	µg/l	A1N						-0,042	yes	24,1	20	24,0	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
	µg/l	B2N						-0,147	yes	48,5	15	48	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24
	µg/l	N3N						0,721	yes	85,1	15	89,7	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,640	yes	387	10	375	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
	µg/l	B2N						0,161	yes	248	10	250	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23
	µg/l	N3N						-0,219	yes	821	10	812	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l	A1N						-0,956	yes	510	10	486	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
	µg/l	B2N						-0,048	yes	552	15	550	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23
	µg/l	N3N						-0,294	yes	1360	15	1330	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
P-PO4	µg/l	A1P						-0,320	yes	37,5	10	36,9	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29
	µg/l	B2P						-0,491	yes	28,5	10	27,8	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22
	µg/l	N3P						1,290	yes	29,5	10	31,4	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31
Ptot	µg/l	A1P						-0,047	yes	42,5	10	42,4	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
	µg/l	B2P						0,000	yes	36,6	10	36,6	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23
	µg/l	N3P						-0,769	yes	57,2	10	55,0	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32
TOC	mg/l	A1T						-0,632	yes	4,75	10	4,6	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19
	mg/l	B2T						-0,612	yes	5,45	15	5,2	5,43	5,41	0,296	5,5	13	1	0	14
	mg/l	N3T						0,236	yes	11,3	15	11,5	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21
Turbidity	FTU	A1S						1,040	yes	3,14	15	3,38	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29
	FTU	B2S						0,516	yes	1,55	20	1,63	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24
	FTU	N3S						1,040	yes	8,21	15	8,85	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30
Laboratory 26																				
a-chlorophyll	abs	A1K						1,280	yes	0,0545	10	0,058	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20
	µg/l	B2K						0,259	yes	7,34	20	7,53	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19
	µg/l	N3K						-0,313	yes	9,91	20	9,60	10	9,76	0,886	9,1	16	0	0	16
CODMn	mg/l	A1C						0,566	yes	2,59	15	2,70	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
	mg/l	N3C						0,305	yes	13,1	15	13,4	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	20	26	20	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25
	mg/l, Pt	B2S						0,000	yes	15	34	15	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22
	mg/l, Pt	N3S						0,952	yes	35	30	40	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26
N-NH4	µg/l	A1N						-0,083	yes	24,1	20	23,9	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
	µg/l	B2N						-0,293	yes	48,5	15	47,4	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24
	µg/l	N3N						0,627	yes	85,1	15	89,1	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,176	yes	387	10	384	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
	µg/l	B2N						0,403	yes	248	10	253	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23
	µg/l	N3N						-0,146	yes	821	10	815	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l	A1N						-0,251	yes	510	10	504	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
	µg/l	B2N						-0,145	yes	552	15	546	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23
	µg/l	N3N						0,000	yes	1360	15	1360	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
P-PO4	µg/l	A1P						0,373	yes	37,5	10	38,2	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29
	µg/l	B2P						0,912	yes	28,5	10	29,8	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22
	µg/l	N3P						0,949	yes	29,5	10	30,9	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31
Ptot	µg/l	A1P						-0,235	yes	42,5	10	42,0	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
	µg/l	B2P						-0,273	yes	36,6	10	36,1	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23
	µg/l	N3P						-0,210	yes	57,2	10	56,6	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32
Turbidity	FTU	A1S						0,276	yes	3,14	15	3,21	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29
	FTU	B2S						0,290	yes	1,55	20	1,59	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24
	FTU	N3S						1,230	C	8,21	15	8,96	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fai-led	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
Laboratory 27																				
a-chlorophyll	abs	A1K						-0,734	yes	0,0545	10	0,0525	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20
	µg/l	B2K						0,559	yes	7,34	20	7,75	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19
	µg/l	N3K						0,595	yes	9,91	20	10,5	10	9,76	0,886	9,1	16	0	0	16
CODMn	mg/l	A1C						0,875	yes	2,59	15	2,76	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
	mg/l	N3C						-0,102	yes	13,1	15	13,0	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						-3,850	yes	20	26	10	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25
	mg/l, Pt	B2S						0,000	yes	15	34	15	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22
	mg/l, Pt	N3S						0,000	yes	35	30	35	35	35,3	12,5	35,4	22	0	0	26
N-NH4	µg/l	A1N						3,940	H	24,1	20	33,6	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
	µg/l	B2N						1,040	yes	48,5	15	52,3	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24
	µg/l	N3N						0,298	yes	85,1	15	87,0	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-1,100	yes	387	10	366	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
	µg/l	B2N						-1,050	yes	248	10	235	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23
	µg/l	N3N						-0,950	yes	821	10	782	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l	A1N						-1,310	yes	510	10	477	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
	µg/l	B2N						-1,090	yes	552	15	507	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23
	µg/l	N3N						-0,392	yes	1360	15	1320	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
P-PO4	µg/l	A1P						-0,800	yes	37,5	10	36,0	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29
	µg/l	B2P						-0,772	yes	28,5	10	27,4	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22
	µg/l	N3P						-2,510	yes	29,5	10	25,8	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31
Ptot	µg/l	A1P						-0,894	yes	42,5	10	40,6	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
	µg/l	B2P						-1,690	yes	36,6	10	33,5	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23
	µg/l	N3P						-0,804	yes	57,2	10	54,9	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32
TOC	mg/l	A1T						-2,320	yes	4,75	10	4,20	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19
	mg/l	B2T						-1,350	yes	5,45	15	4,90	5,43	5,41	0,296	5,5	13	1	0	14
	mg/l	N3T						0,472	yes	11,3	15	11,7	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21
Turbidity	FTU	A1S						-1,660	yes	3,14	15	2,75	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29
	FTU	B2S						-0,694	yes	1,55	20	1,44	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24
	FTU	N3S						-0,503	yes	8,21	15	7,9	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30
Laboratory 28																				
N-NH4	µg/l	A1N						-0,656	yes	24,1	20	22,52	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
	µg/l	B2N						1,480	yes	48,5	15	53,9	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,207	yes	387	10	383,4	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
	µg/l	B2N						-1,370	yes	248	10	231,0	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23
Ptot	µg/l	A1P						0,706	yes	42,5	10	44,0	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
	µg/l	B2P						0,109	yes	36,6	10	36,8	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23
Laboratory 29																				
TOC	mg/l	A1T						1,260	yes	4,75	10	5,05	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19
	mg/l	B2T						0,856	yes	5,45	15	5,80	5,43	5,41	0,296	5,5	13	1	0	14
	mg/l	N3T						2,220	yes	11,3	15	13,18	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21
Laboratory 30																				
BOD7	mg/l	A1B						-0,330	yes	212	20	205	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19
	mg/l	N3B						0,199	yes	7,05	20	7,19	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20
CODMn	mg/l	A1C						0,412	yes	2,59	15	2,67	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
	mg/l	N3C						0,814	yes	13,1	15	13,9	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
Ntot	µg/l	A1N						2,650	yes	510	10	578	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
	µg/l	B2N						0,121	yes	552	15	557	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23
	µg/l	N3N						0,196	yes	1360	15	1380	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
Ptot	µg/l	A1P						-1,790	yes	42,5	10	38,7	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
	µg/l	B2P						6,120	H	36,6	10	47,8	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23
	µg/l	N3P						3,880	H	57,2	10	68,3	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32

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. fail-ed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
Laboratory 31																				
BOD7	mg/l	A1B						-0,646	yes	212	20	198,3	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19
CODMn	mg/l	A1C						39,700	H	2,59	15	10,3	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
	mg/l	N3C						39,500	H	13,1	15	51,9	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
Colour-2	mg/l, Pt	A1V						0,423	yes	20	26	21,1	19,4	19,5	1,22	6,3	6	0	0	6
	mg/l, Pt	N3S						4,980	H	43,9	30	76,7	40	41,3	7,91	19,1	5	1	0	6
N-NH4	µg/l	A1N						6,600	H	24,1	20	40	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
	µg/l	N3N						12,900	H	85,1	15	167,5	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,811	yes	387	10	371,7	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
	µg/l	N3N						-0,156	yes	821	10	814,6	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l	A1N						0,768	yes	510	10	530	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
	µg/l	N3N						-1,180	yes	1360	15	1240	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
P-PO4	µg/l	A1P						-10,300	H	37,5	10	18,15	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29
	µg/l	N3P						-10,500	H	29,5	10	14,05	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31
Ptot	µg/l	A1P						-2,680	yes	42,5	10	36,81	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
	µg/l	N3P						-4,520	H	57,2	10	44,28	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32
TOC	mg/l	A1T						0,674	yes	4,75	10	4,91	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19
	mg/l	N3T						-1,420	yes	11,3	15	10,10	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21
Turbidity	FTU	A1S						-1,230	yes	3,14	15	2,85	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29
	FTU	N3S						-1,030	yes	8,21	15	7,57	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30
Laboratory 32																				
CODMn	mg/l	A1C						-0,051	yes	2,59	15	2,58	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
	mg/l	N3C						-0,631	yes	13,1	15	12,48	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
N-NH4	µg/l	A1N						4,940	H	24,1	20	36	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
	µg/l	N3N						2,020	yes	85,1	15	98	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						1,420	yes	387	10	415	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
	µg/l	N3N						1,290	yes	821	10	874	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l	A1N						3,000	H	510	10	587	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
	µg/l	N3N						2,110	yes	1360	15	1575	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
TOC	mg/l	A1T						-0,632	yes	4,75	10	4,60	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19
	mg/l	N3T						0,319	yes	11,3	15	11,57	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21
Turbidity	FTU	A1S						0,998	yes	3,14	15	3,38	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29
	FTU	N3S						0,788	yes	8,21	15	8,7	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30
Laboratory 33																				
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	20	26	20	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25
	mg/l, Pt	N3S						8,570	yes	35	30	80	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26
N-NH4	µg/l	A1N						0,042	yes	24,1	20	24,2	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
	µg/l	N3N						-0,282	yes	85,1	15	83,3	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,769	yes	387	10	372,5	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
	µg/l	N3N						-2,540	yes	821	10	716,8	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Turbidity	FTU	A1S						-0,382	yes	3,14	15	3,05	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29
	FTU	N3S						-0,353	yes	8,21	15	7,99	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30
Laboratory 34																				
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	20	26	20	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25
	mg/l, Pt	N3S						-1,900	yes	35	30	25	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26
TOC	mg/l	A1T						-0,042	yes	4,75	10	4,74	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19
	mg/l	N3T						1,300	yes	11,3	15	12,4	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21
Turbidity	FTU	A1S						-0,722	yes	3,14	15	2,97	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29
	FTU	N3S						-1,590	yes	8,21	15	7,23	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30
Laboratory 35																				
CODMn	mg/l	A1C						-0,206	yes	2,59	15	2,55	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
	mg/l	N3C						-1,730	yes	13,1	15	11,4	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
Colour-2	mg/l, Pt	A1V						0,154	yes	20	26	20,4	19,4	19,5	1,22	6,3	6	0	0	6
	mg/l, Pt	N3S						1,020	yes	43,9	30	50,6	40	41,3	7,91	19,1	5	1	0	6
N-NH4	µg/l	A1N						-3,570	H	24,1	20	15,5	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
	µg/l	N3N						-0,642	yes	85,1	15	81,0	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-1,410	yes	387	10	360	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
	µg/l	N3N						0,024	yes	821	10	822	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l	A1N						-6,290	H	510	10	350	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
	µg/l	N3N						-1,960	yes	1360	15	1160	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
P-PO4	µg/l	A1P						-0,907	yes	37,5	10	35,8	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29
	µg/l	N3P						1,080	yes	29,5	10	31,1	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31
Ptot	µg/l	A1P						0,000	yes	42,5	10	42,5	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
	µg/l	N3P						-1,010	yes	57,2	10	54,3	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32
Turbidity	FTU	A1S						-0,510	yes	3,14	15	3,02	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29
	FTU	N3S						0,378	yes	8,21	15	8,44	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	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 36																					
CODMn	mg/l	A1C						1,540	yes	2,59	15	2,89	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30	
	mg/l	N3C						0,102	yes	13,1	15	13,2	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	20	26	20	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25	
	mg/l, Pt	B2S						0,000	yes	15	34	15	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	N3S						0,000	yes	35	30	35	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26	
N-NH4	µg/l	A1N						-0,456	yes	24,1	20	23	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31	
	µg/l	B2N						-0,229	yes	48,5	15	47,7	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24	
	µg/l	N3N						-1,270	yes	85,1	15	77	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32	
Ntot	µg/l	A1N							H	510	10	<500	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31	
	µg/l	B2N							H	552	15	<500	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23	
	µg/l	N3N						-0,588	yes	1360	15	1300	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33	
P-PO4	µg/l	A1P						0,800	yes	37,5	10	39	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29	
	µg/l	B2P						3,160	yes	28,5	10	33	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22	
	µg/l	N3P						0,339	yes	29,5	10	30	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31	
Ptot	µg/l	A1P						2,590	yes	42,5	10	48	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31	
	µg/l	B2P						2,950	yes	36,6	10	42	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23	
	µg/l	N3P						3,430	H	57,2	10	67	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32	
Turbidity	FTU	A1S						1,210	yes	3,14	15	3,42	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29	
	FTU	B2S						0,097	yes	1,55	20	1,56	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24	
	FTU	N3S						0,422	yes	8,21	15	8,47	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30	
Laboratory 37																					
a-chlorophyll	abs	A1K						1,280	yes	0,0545	10	0,058	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20	
	µg/l	B2K						0,218	yes	7,34	20	7,50	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19	
CODMn	mg/l	A1C						0,360	yes	2,59	15	2,66	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30	
	mg/l	N3C						0,509	yes	13,1	15	13,6	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	20	26	20	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25	
	mg/l, Pt	B2S						0,000	yes	15	34	15	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	N3S						0,952	yes	35	30	40	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26	
N-NH4	µg/l	A1N						-1,490	yes	24,1	20	20,5	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31	
	µg/l	B2N						-0,605	C	48,5	15	46,3	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24	
	µg/l	N3N						1,460	yes	85,1	15	94,4	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,124	yes	387	10	385	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32	
	µg/l	B2N						0,484	yes	248	10	254	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23	
	µg/l	N3N						-0,049	yes	821	10	819	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33	
Ntot	µg/l	A1N						-0,016	yes	510	10	510	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31	
	µg/l	B2N						-0,556	yes	552	15	529	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23	
	µg/l	N3N						-0,098	yes	1360	15	1350	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33	
P-PO4	µg/l	A1P						0,587	yes	37,5	10	38,6	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29	
	µg/l	B2P						-1,540	yes	28,5	10	26,3	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22	
	µg/l	N3P						0,542	yes	29,5	10	30,3	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31	
Ptot	µg/l	A1P						-0,235	yes	42,5	10	42,0	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31	
	µg/l	B2P						-0,765	yes	36,6	10	35,2	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23	
	µg/l	N3P						0,315	yes	57,2	10	58,1	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32	
Turbidity	FTU	A1S						1,190	yes	3,14	15	3,42	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29	
	FTU	B2S						0,532	yes	1,55	20	1,63	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24	
	FTU	N3S						0,317	yes	8,21	15	8,4	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30	

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fai-led	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
Laboratory 38																				
a-chlorophyll	abs	A1K						0,183	yes	0,0545	10	0,055	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20
	µg/l	B2K						0,695	yes	7,34	20	7,85	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19
	µg/l	N3K						-0,272	yes	9,91	20	9,64	10	9,76	0,886	9,1	16	0	0	16
CODMn	mg/l	A1C						0,206	yes	2,59	15	2,63	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
	mg/l	N3C						-0,204	yes	13,1	15	12,9	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
Colour-2	mg/l, Pt	A1V						-0,731	yes	20	26	18,1	19,4	19,5	1,22	6,3	6	0	0	6
	mg/l, Pt	B2S						-0,397	yes	19,4	26	18,4	19,2	19,5	1,35	6,9	4	0	0	4
	mg/l, Pt	N3S						-0,668	yes	43,9	30	39,5	40	41,3	7,91	19,1	5	1	0	6
N-NH4	µg/l	A1N						-0,705	yes	24,1	20	22,4	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
	µg/l	B2N						-0,678	yes	48,5	15	46	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24
	µg/l	N3N						-0,893	yes	85,1	15	79,4	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-2,600	yes	387	10	337	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
	µg/l	B2N						-5,560	H	248	10	179	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23
	µg/l	N3N						0,633	yes	821	10	847	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l	A1N						-2,170	yes	510	10	455	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
	µg/l	B2N						2,490	H	552	15	655	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23
	µg/l	N3N						-0,392	yes	1360	15	1320	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
P-PO4	µg/l	A1P						-0,640	yes	37,5	10	36,3	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29
	µg/l	B2P						0,211	yes	28,5	10	28,8	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22
	µg/l	N3P						-3,860	yes	29,5	10	23,8	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31
Ptot	µg/l	A1P						-0,094	yes	42,5	10	42,3	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
	µg/l	B2P						-0,656	yes	36,6	10	35,4	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23
	µg/l	N3P						1,430	yes	57,2	10	61,3	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32
TOC	mg/l	A1T						-0,211	yes	4,75	10	4,7	4,79	4,83	0,355	7,4	18	1	0	19
	mg/l	B2T						-0,122	yes	5,45	15	5,4	5,43	5,41	0,296	5,5	13	1	0	14
	mg/l	N3T						-0,118	yes	11,3	15	11,2	11,5	11,3	0,951	8,4	21	0	0	21
Turbidity	FTU	A1S						-2,000	yes	3,14	15	2,67	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29
	FTU	B2S						-0,661	C	1,55	20	1,45	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24
	FTU	N3S						-1,120	C	8,21	15	7,52	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30
Laboratory 39																				
a-chlorophyll	abs	A1K						-0,110	yes	0,0545	10	0,0542	0,0553	0,0548	0,00276	5	16	4	0	20
	µg/l	B2K						-0,109	yes	7,34	20	7,26	7,36	7,31	0,737	10,0	19	0	0	19
	µg/l	N3K						0,111	yes	9,91	20	10,02	10	9,76	0,886	9,1	16	0	0	16
BOD7	mg/l	A1B						0,519	yes	212	20	223	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19
	mg/l	N3B						0,908	yes	7,05	20	7,69	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20
CODMn	mg/l	A1C						0,103	yes	2,59	15	2,61	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30
	mg/l	N3C						-0,102	yes	13,1	15	13,0	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						-1,920	yes	20	26	15	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25
	mg/l, Pt	B2S						-1,960	yes	15	34	10	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22
	mg/l, Pt	N3S						0,000	yes	35	30	35	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26
N-NH4	µg/l	A1N						1,080	yes	24,1	20	26,7	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31
	µg/l	B2N						-0,202	yes	48,5	15	47,8	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24
	µg/l	N3N						-0,219	yes	85,1	15	83,7	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						0,237	yes	387	10	392	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32
	µg/l	B2N						1,370	yes	248	10	265	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23
	µg/l	N3N						0,658	yes	821	10	848	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33
Ntot	µg/l	A1N						3,200	H	510	10	592	503	505	24,3	4,8	25	5	1	31
	µg/l	B2N						6,980	H	552	15	841	549	552	36,2	6,6	19	3	1	23
	µg/l	N3N						1,570	yes	1360	15	1520	1360	1360	84,2	6,2	32	1	0	33
P-PO4	µg/l	A1P						-1,280	yes	37,5	10	35,1	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29
	µg/l	B2P						2,600	yes	28,5	10	32,2	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22
	µg/l	N3P						-5,150	yes	29,5	10	21,9	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31
Ptot	µg/l	A1P						0,329	yes	42,5	10	43,2	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31
	µg/l	B2P						2,620	yes	36,6	10	41,4	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23
	µg/l	N3P						-0,455	yes	57,2	10	55,9	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32
Turbidity	FTU	A1S						-0,531	yes	3,14	15	3,02	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29
	FTU	B2S						-0,016	yes	1,55	20	1,55	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24
	FTU	N3S						0,629	yes	8,21	15	8,6	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30

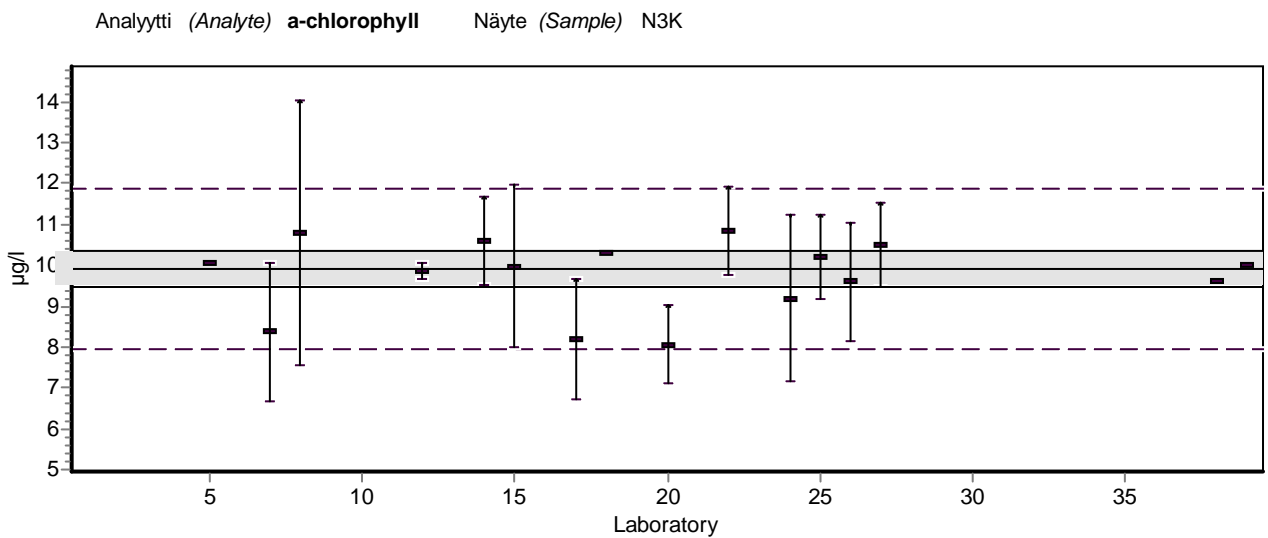
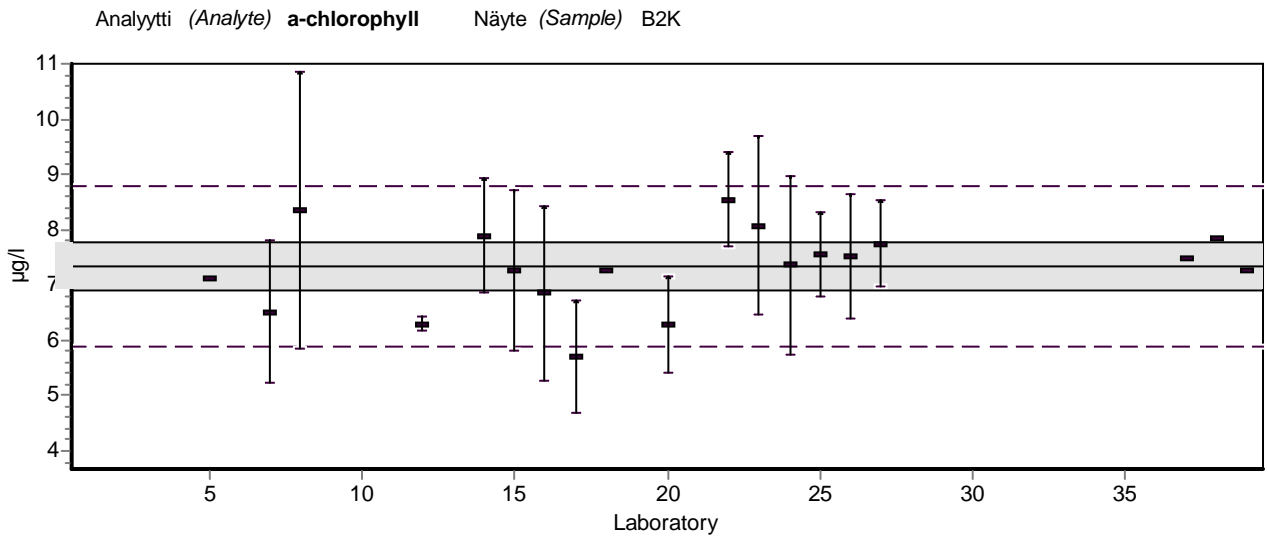
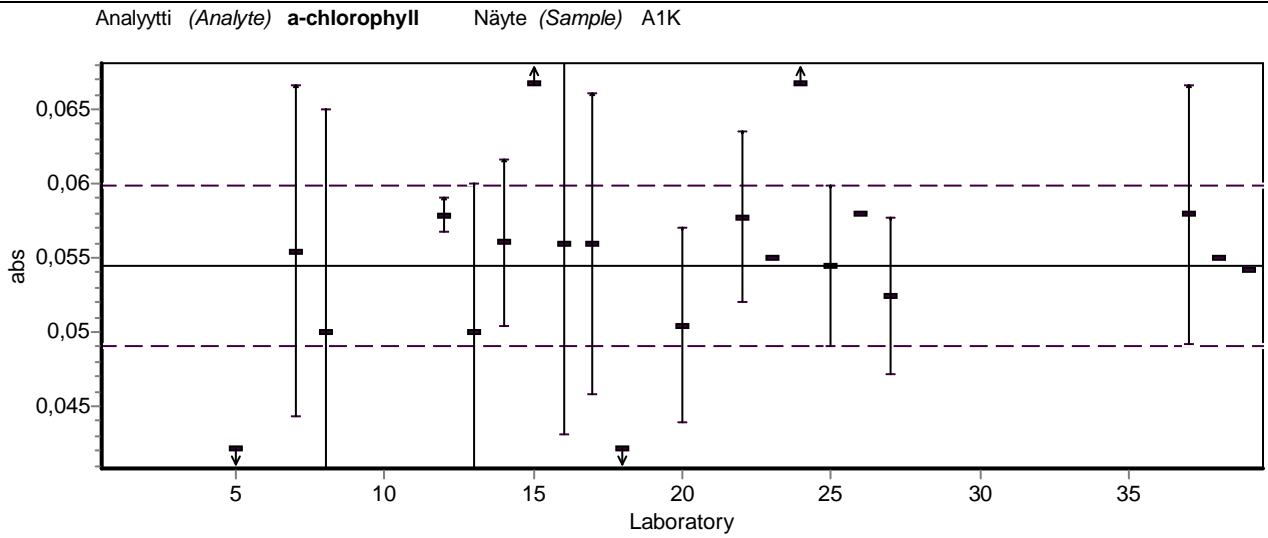
Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	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 40																					
CODMn	mg/l	A1C						-0,154	yes	2,59	15	2,56	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30	
	mg/l	N3C						0,316	yes	13,1	15	13,41	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	20	26	20	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25	
	mg/l, Pt	B2S						1,960	yes	15	34	20	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	N3S						0,952	yes	35	30	40	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26	
Turbidity	FTU	B2S						0,887	yes	1,55	20	1,69	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24	
	FTU	N3S						1,110	yes	8,21	15	8,89	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30	
Laboratory 41																					
BOD7	mg/l	A1B						-9,650	H	212	20	7,4	216	215	26,3	12,2	17	2	0	19	
	mg/l	N3B						252,000	H	7,05	20	185	7,08	7,01	0,588	8,4	18	2	0	20	
CODMn	mg/l	A1C						-0,721	yes	2,59	15	2,45	2,58	2,61	0,16	6,1	28	2	0	30	
	mg/l	N3C						-0,550	yes	13,1	15	12,56	13,2	13,1	0,902	6,9	29	2	0	31	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	20	26	20	20	18,3	3,31	18,0	25	0	0	25	
	mg/l, Pt	B2S						1,180	yes	15	34	18	15	17,5	5,72	32,7	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	N3S						0,571	yes	35	30	38	35	35,3	12,5	35,4	26	0	0	26	
N-NH4	µg/l	A1N						0,166	yes	24,1	20	24,5	23,9	24	2,13	8,9	21	8	2	31	
	µg/l	B2N						2,200	yes	48,5	15	56,5	48,5	49,3	3,04	6,2	21	3	0	24	
	µg/l	N3N						2,870	yes	85,1	15	103,4	83,7	86,3	8,92	10,3	29	3	0	32	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-2,960	yes	387	10	330	384	381	20,5	5,4	32	0	0	32	
	µg/l	B2N						-1,290	yes	248	10	232	250	247	13,5	5,5	22	1	0	23	
	µg/l	N3N						-1,580	yes	821	10	756	819	818	40,1	4,9	32	1	0	33	
P-PO4	µg/l	A1P						-1,650	yes	37,5	10	34,4	36,7	36,4	1,74	4,8	28	1	0	29	
	µg/l	B2P						26,900	H	28,5	10	66,8	28,7	28,5	2,05	7,2	21	1	0	22	
	µg/l	N3P						17,600	H	29,5	10	55,4	29,5	29,4	3,11	10,5	28	3	0	31	
Ptot	µg/l	A1P						-1,270	yes	42,5	10	39,8	42,1	42,1	2,21	5,3	30	1	0	31	
	µg/l	B2P						0,164	yes	36,6	10	36,9	36,6	36,5	2,38	6,5	22	1	0	23	
	µg/l	N3P						-0,455	yes	57,2	10	55,9	56,6	57,3	2,72	4,7	27	5	0	32	
Turbidity	FTU	A1S						-0,170	yes	3,14	15	3,1	3,1	3,12	0,301	9,7	28	1	0	29	
	FTU	B2S						-0,661	yes	1,55	20	1,45	1,55	1,54	0,144	9,4	20	4	0	24	
	FTU	N3S						-1,070	yes	8,21	15	7,55	8,26	8,18	0,62	7,6	27	3	0	30	

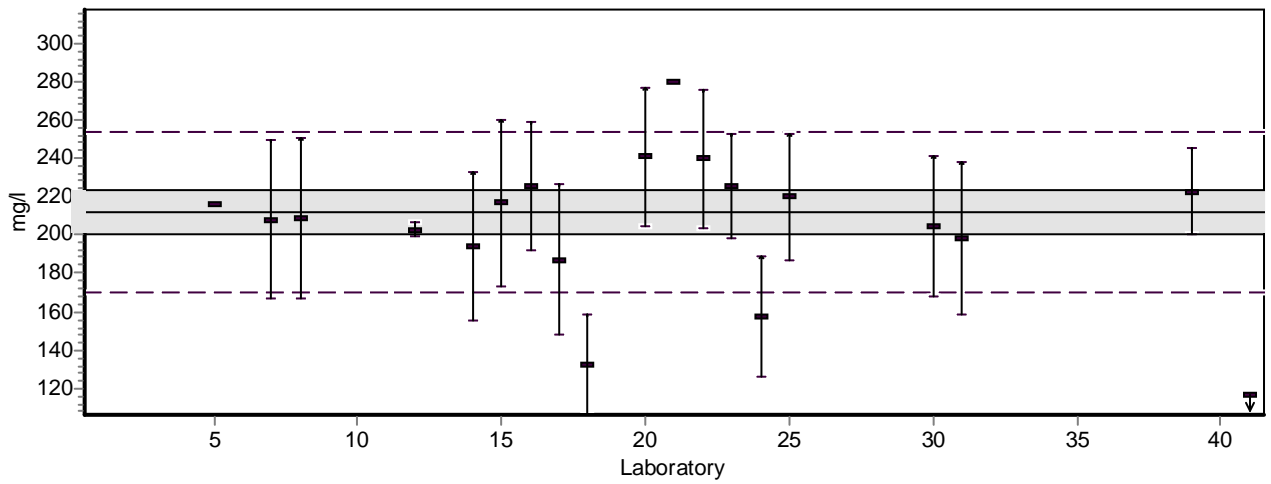
Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

LIITE 9. LABORATORIOIDEN TULOKSET JA MITTAUSEPÄVARMUUDET

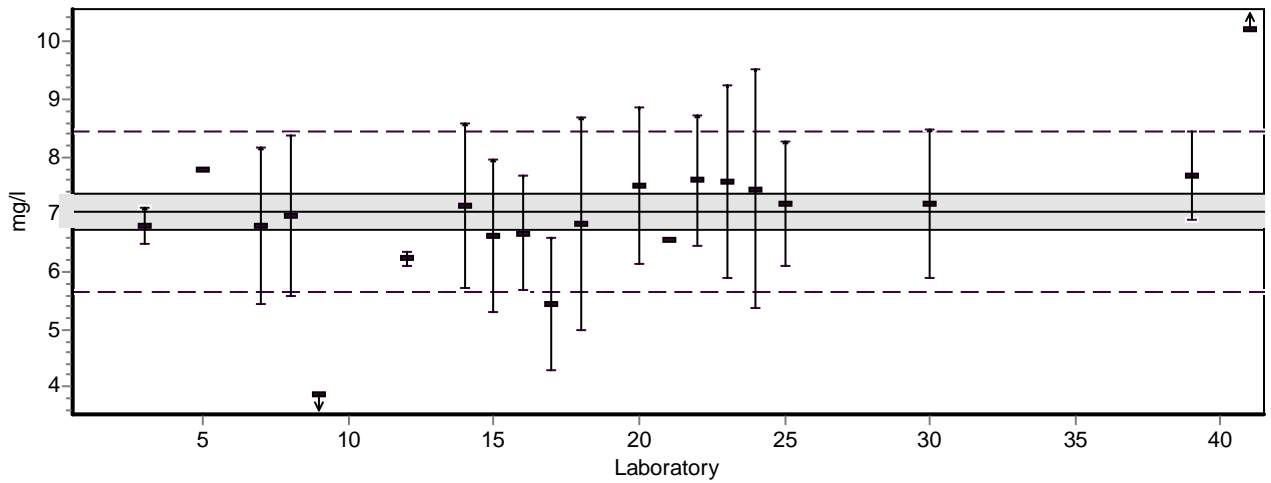
Appendix 9. Results and uncertainty estimates reported by the laboratories



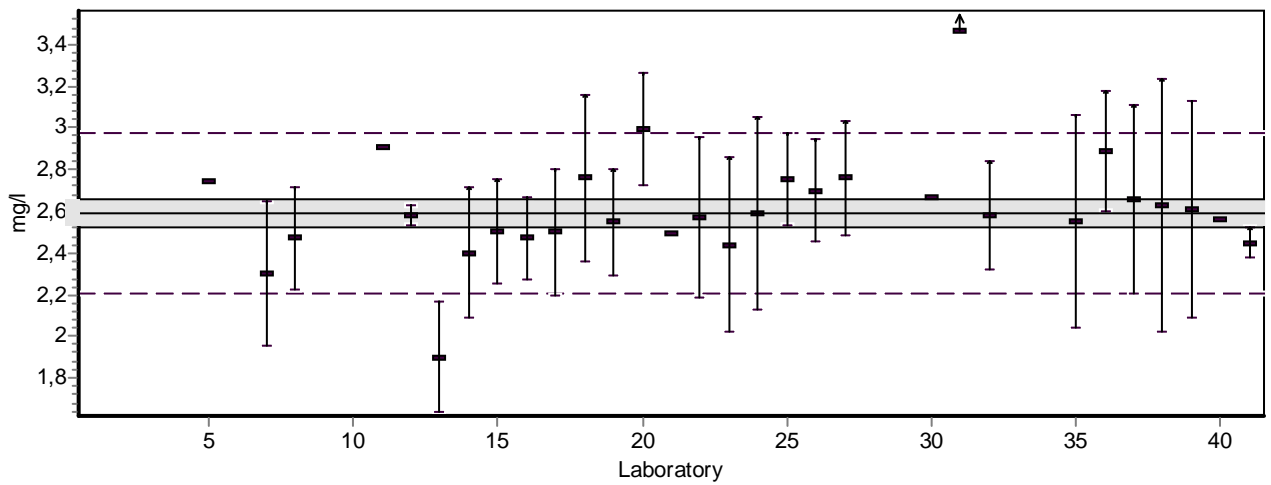
Analyytti (Analyte) **BOD7** Näyte (Sample) A1B

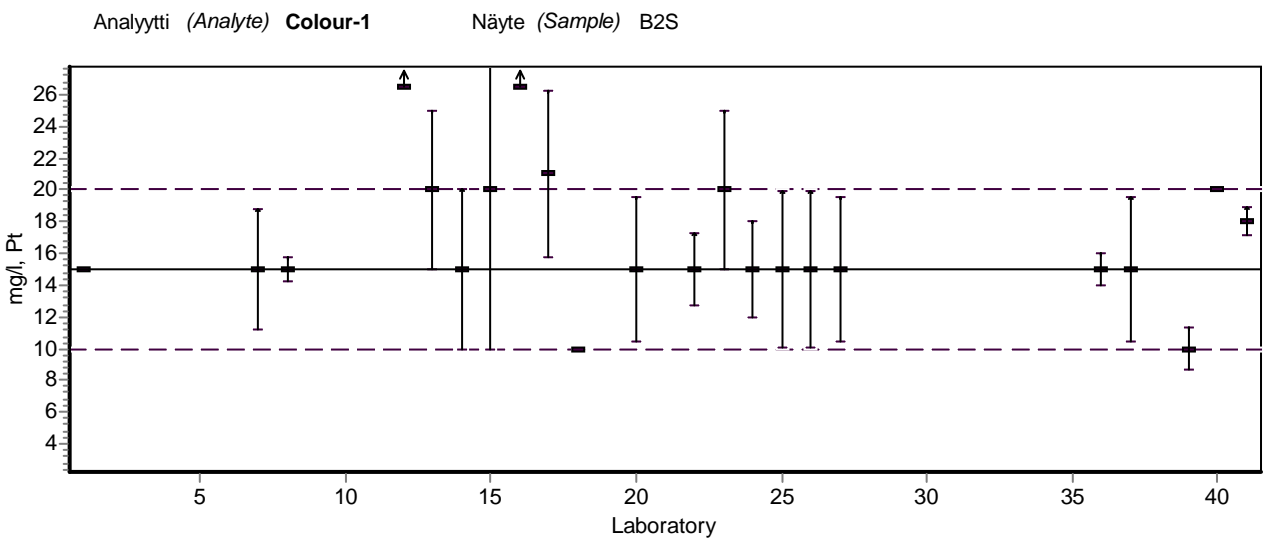
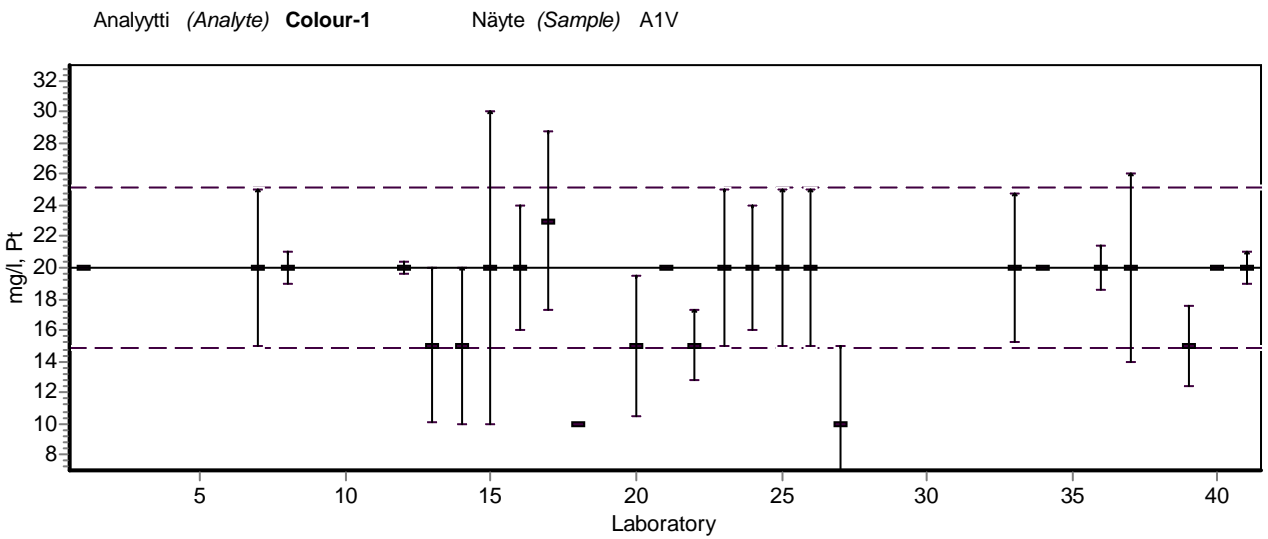
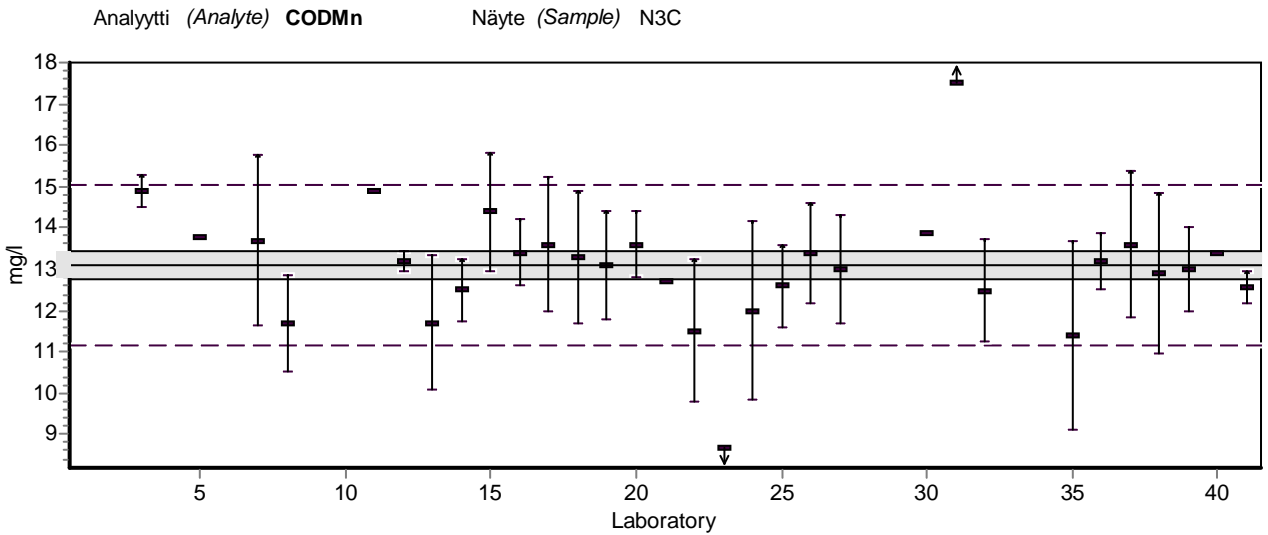


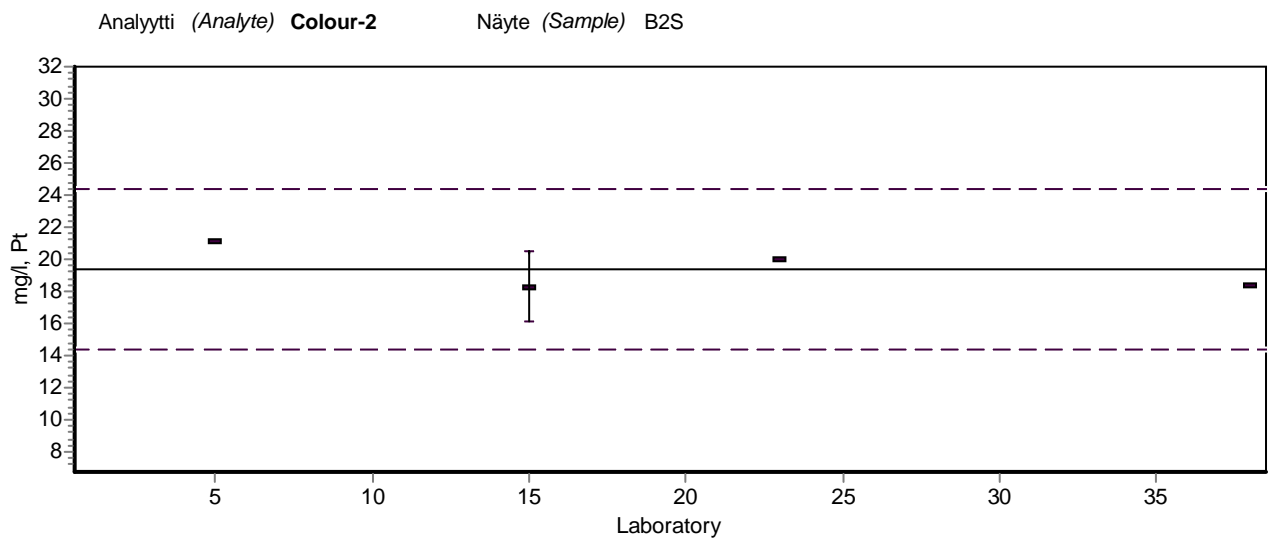
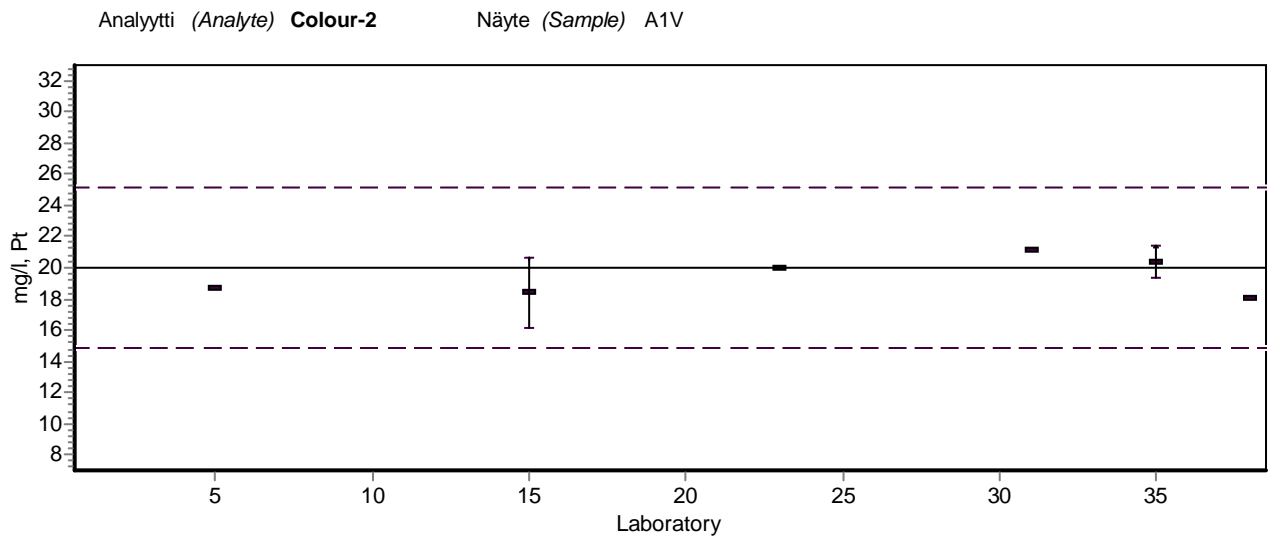
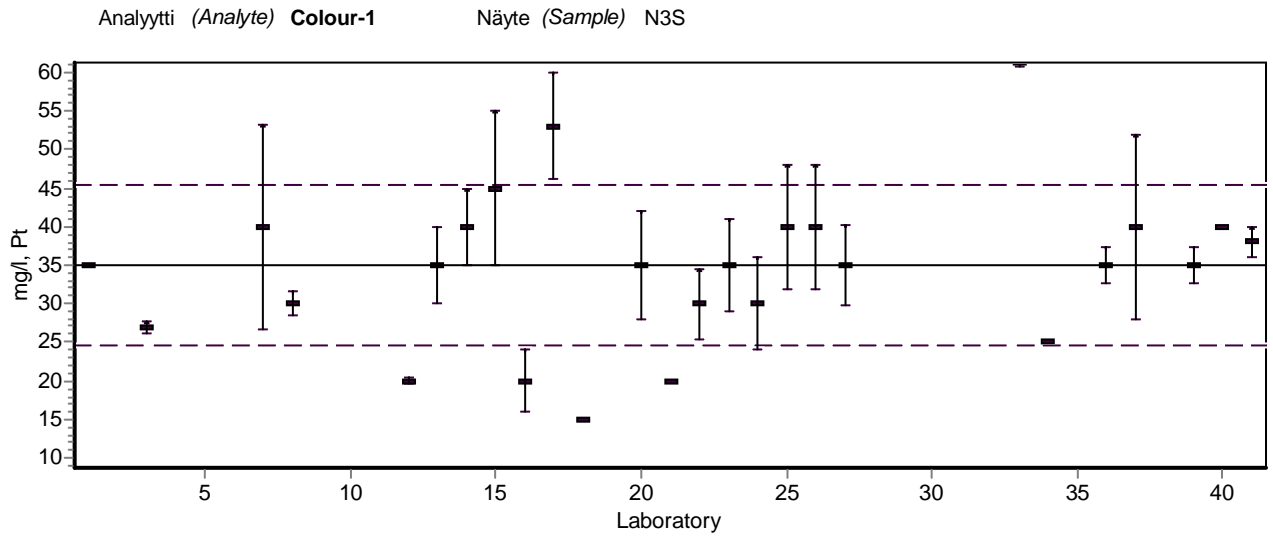
Analyytti (Analyte) **BOD7** Näyte (Sample) N3B



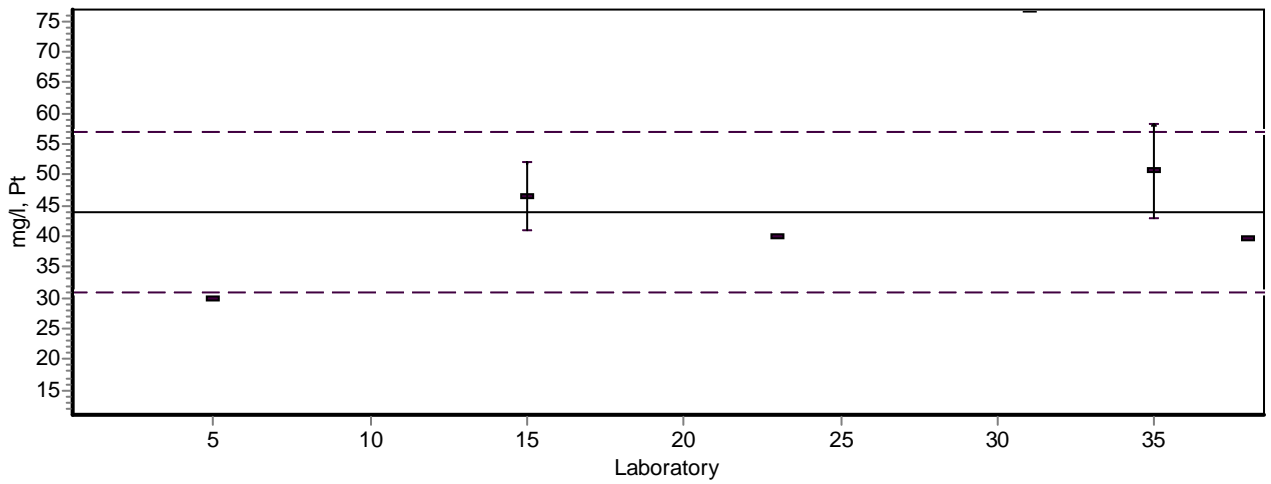
Analyytti (Analyte) **CODMn** Näyte (Sample) A1C



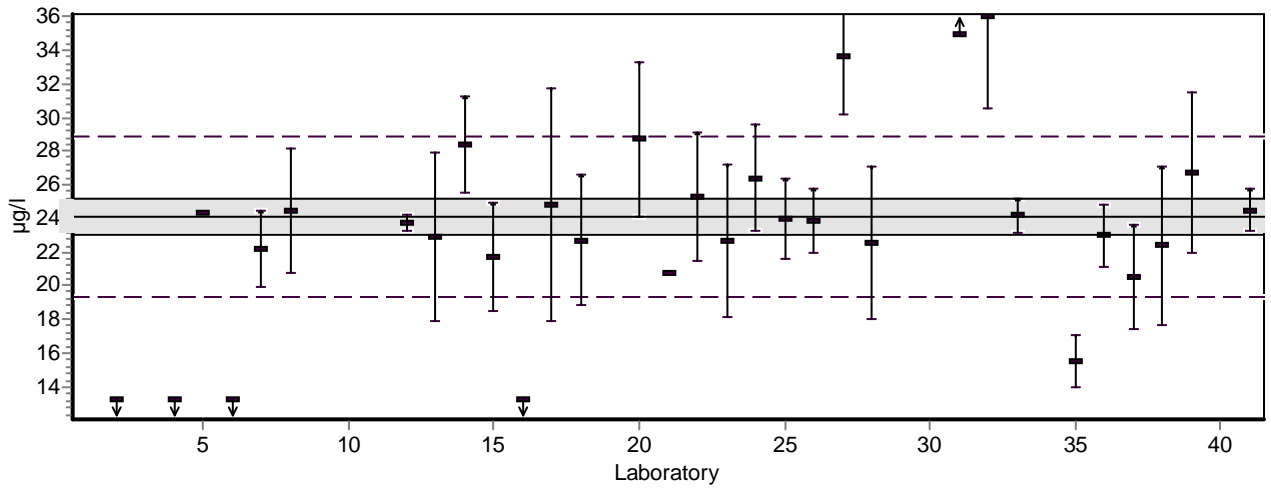




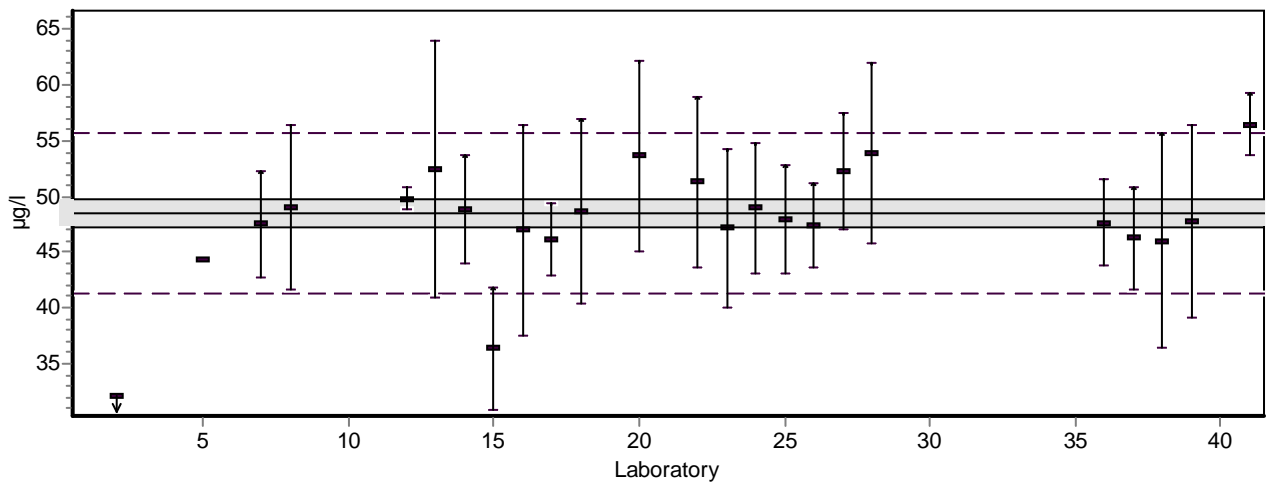
Analyytti (Analyte) **Colour-2** Näyte (Sample) N3S

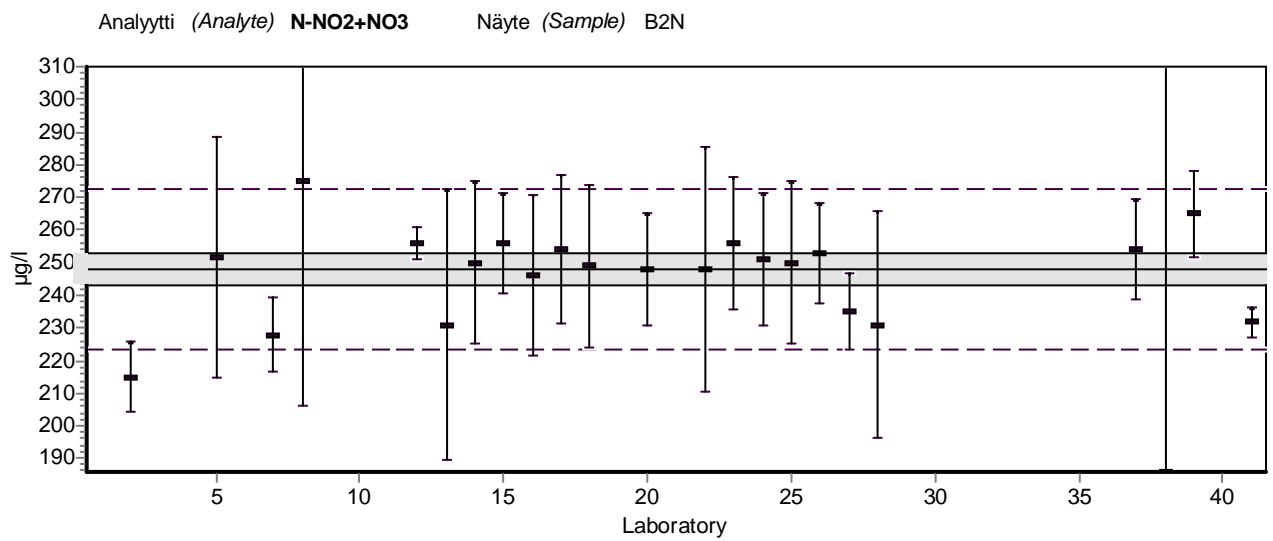
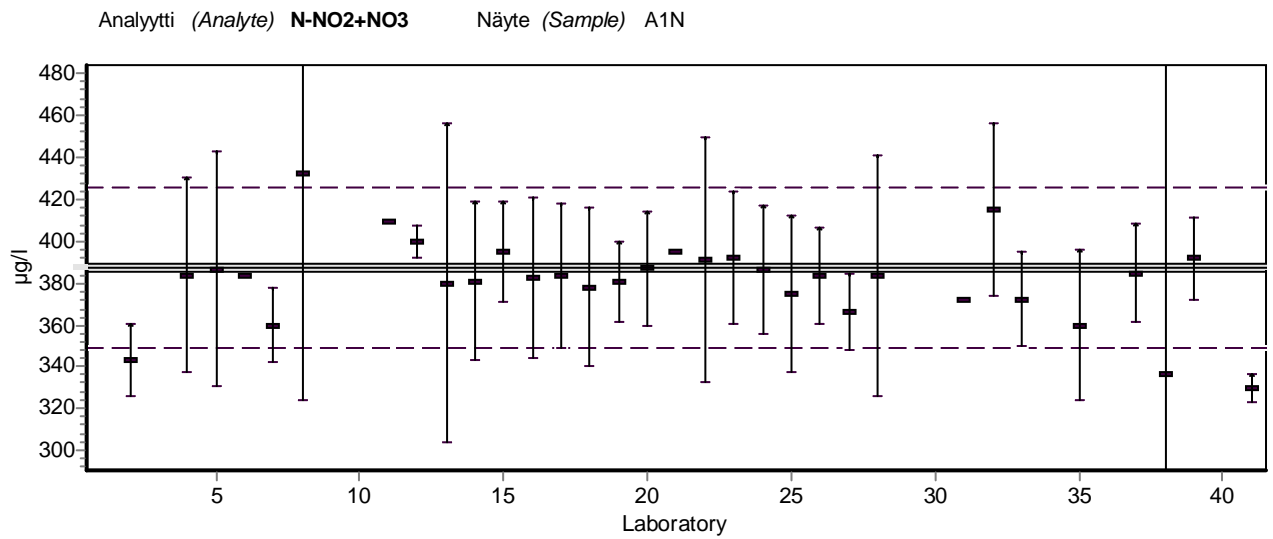
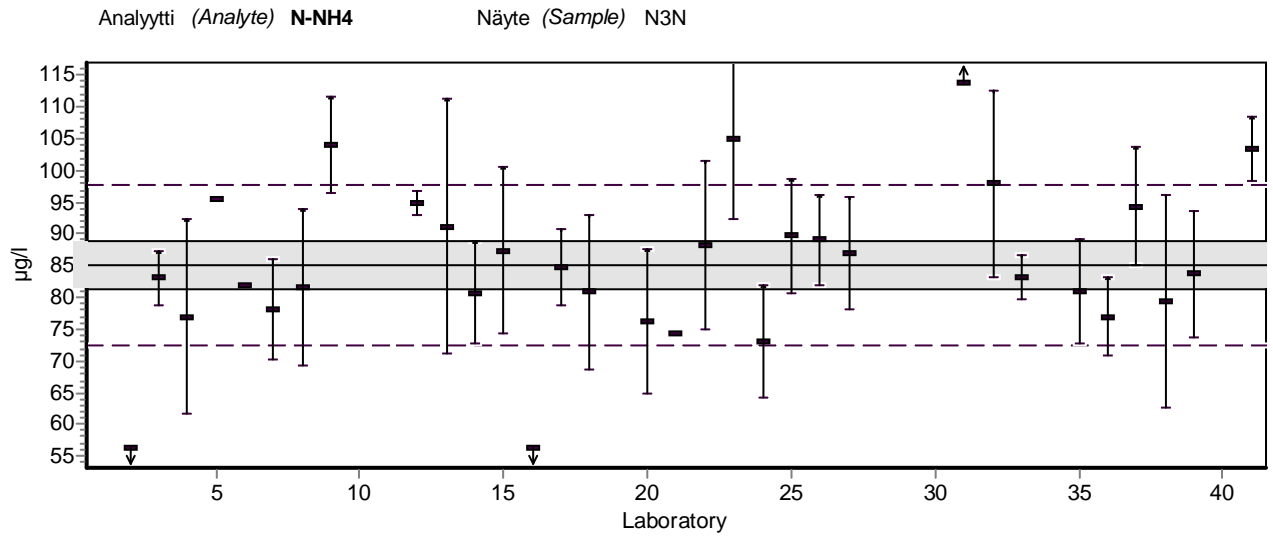


Analyytti (Analyte) **N-NH4** Näyte (Sample) A1N

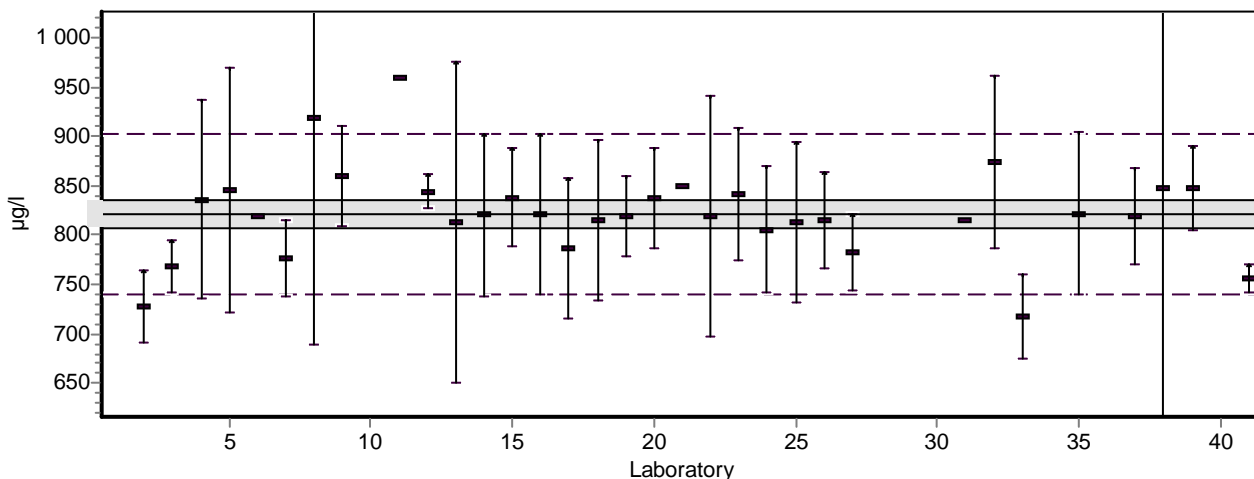


Analyytti (Analyte) **N-NH4** Näyte (Sample) B2N

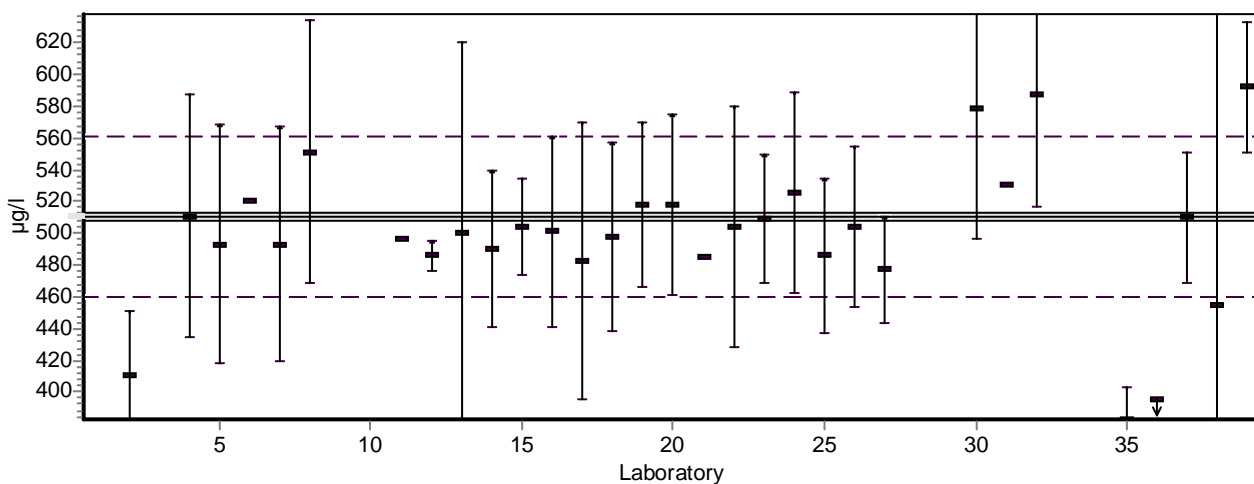




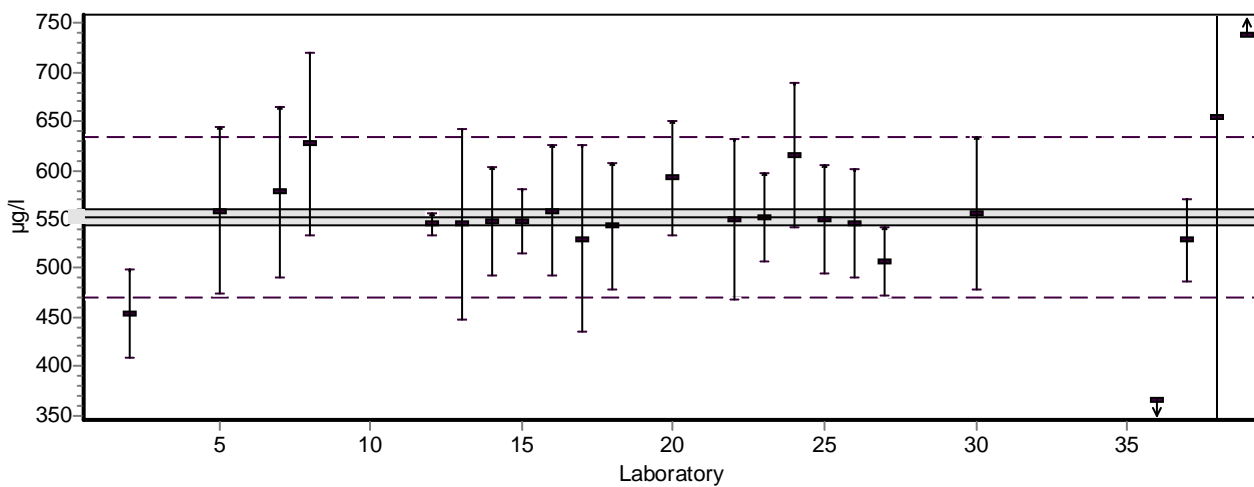
Analyytti (Analyte) **N-NO₂+NO₃** Näyte (Sample) N3N



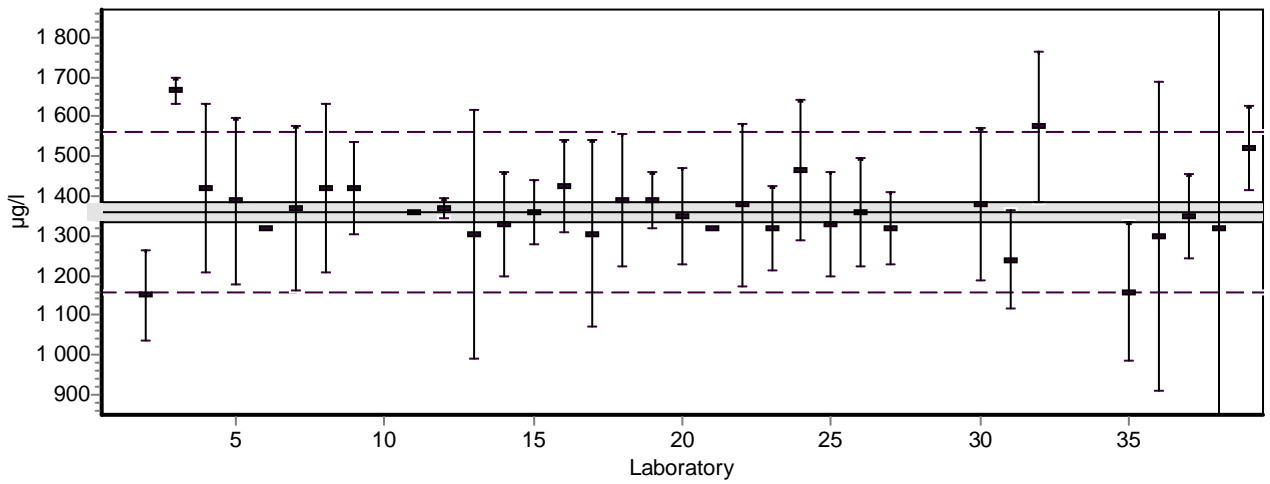
Analyytti (Analyte) **Ntot** Näyte (Sample) A1N



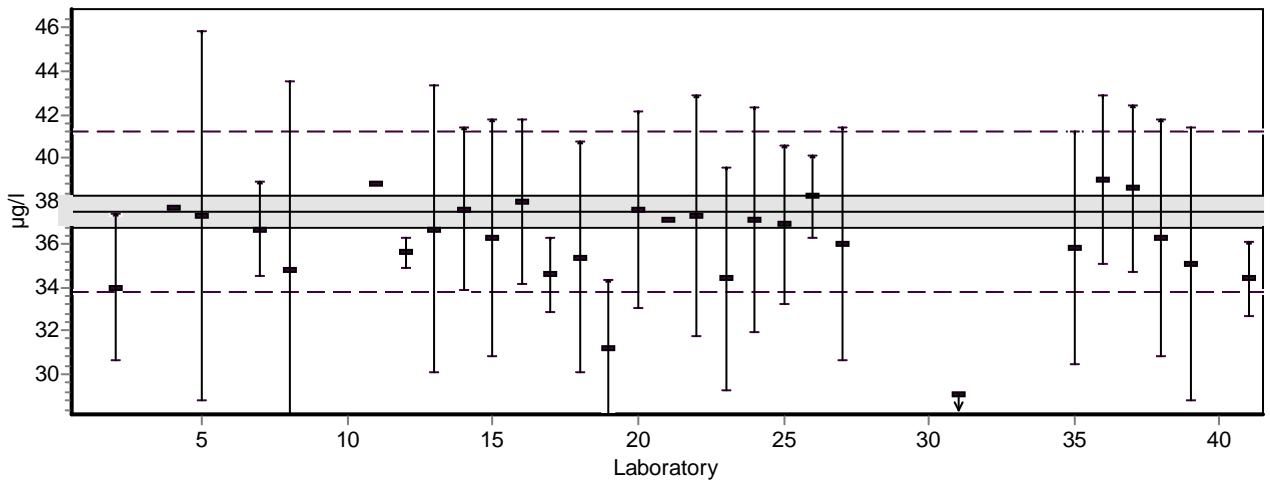
Analyytti (Analyte) **Ntot** Näyte (Sample) B2N



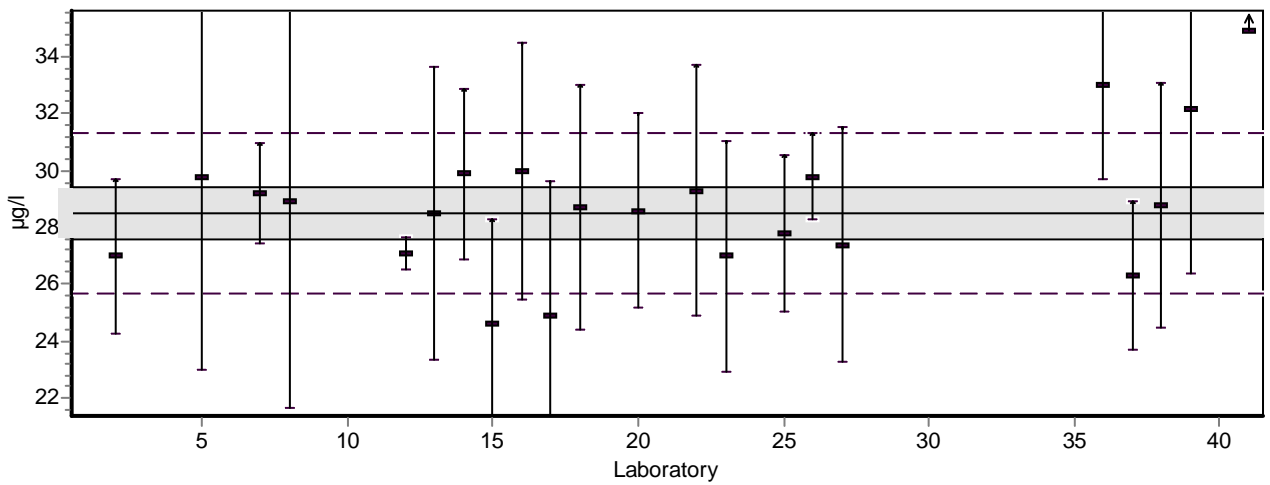
Analyytti (Analyte) **Ntot** Näyte (Sample) **N3N**



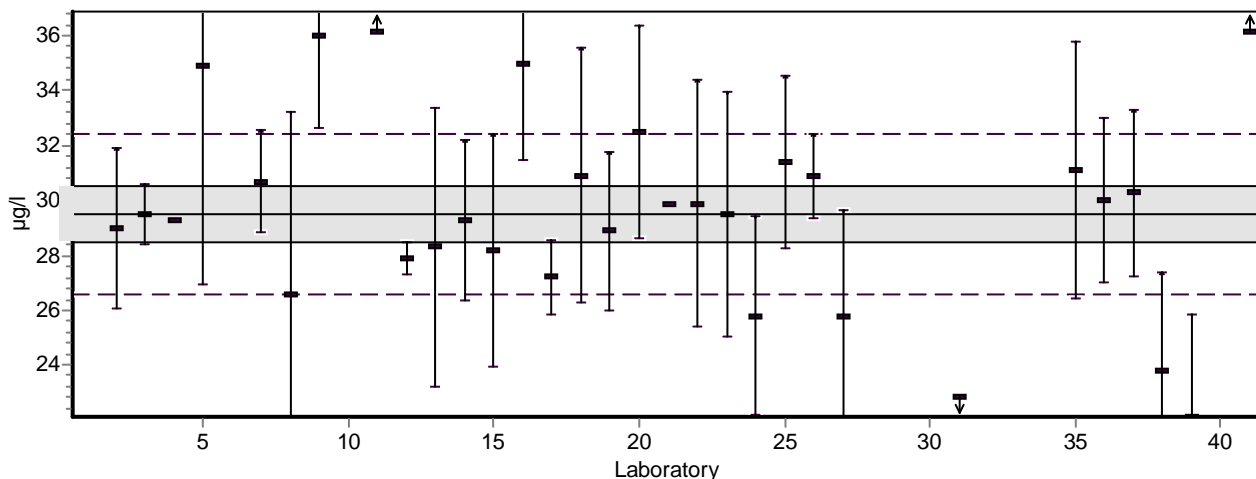
Analyytti (Analyte) **P-PO4** Näyte (Sample) **A1P**



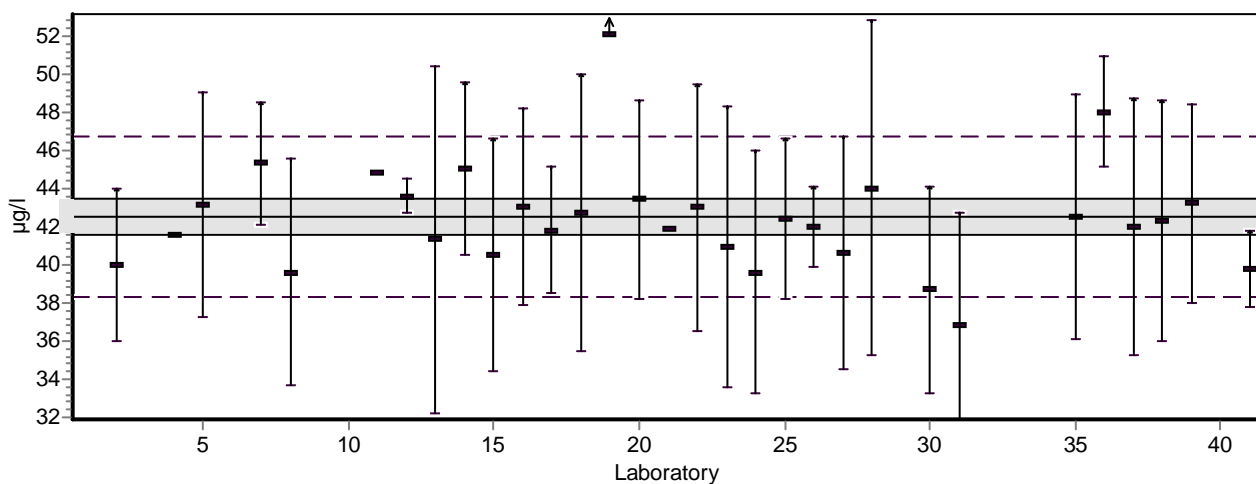
Analyytti (Analyte) **P-PO4** Näyte (Sample) **B2P**



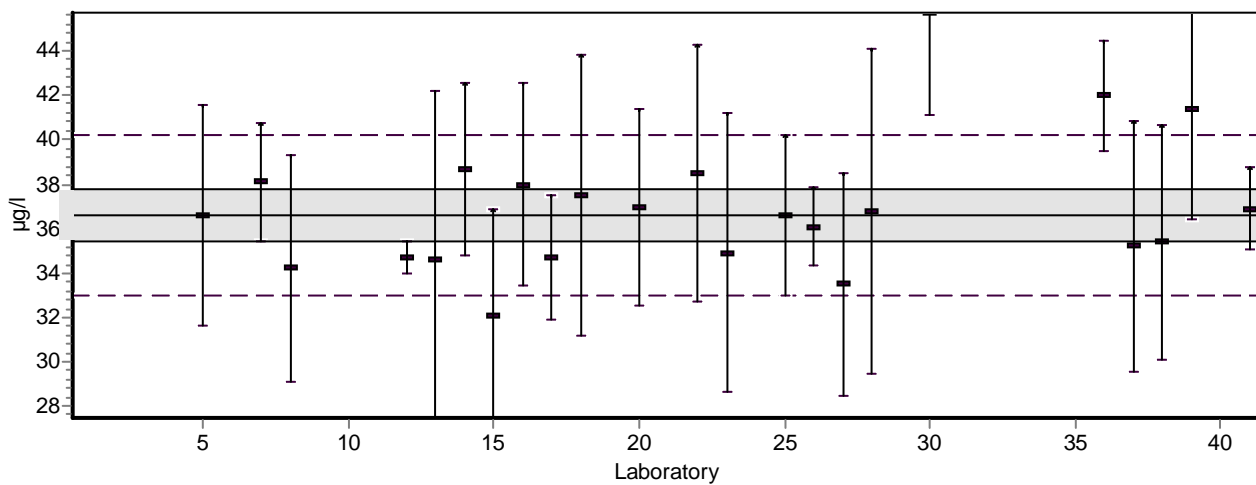
Analyytti (Analyte) **P-PO4** Näyte (Sample) N3P

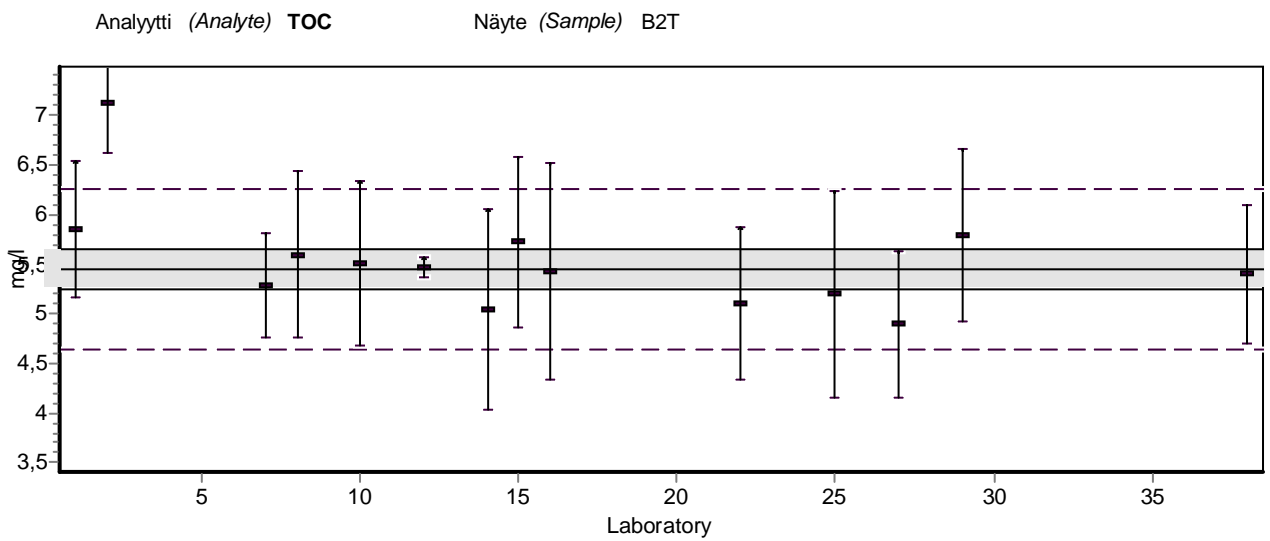
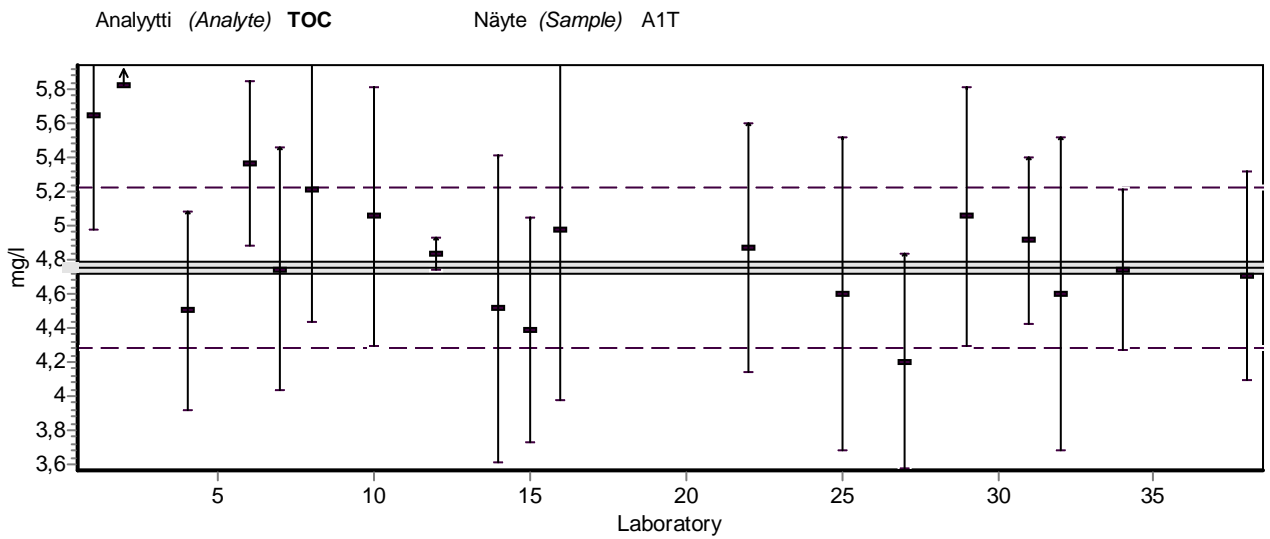
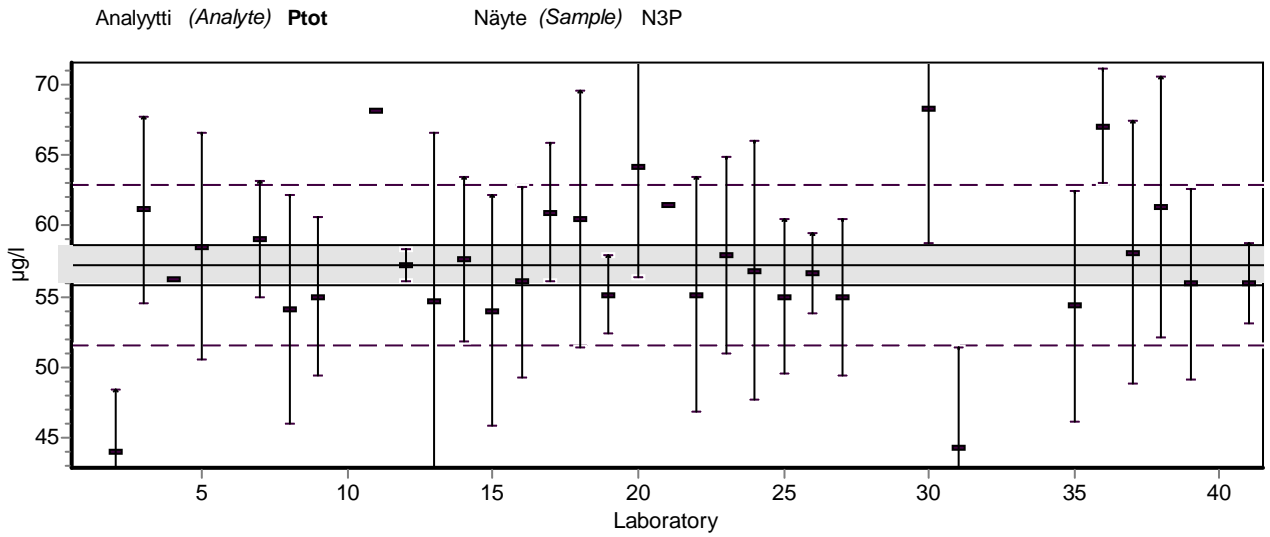


Analyytti (Analyte) **Ptot** Näyte (Sample) A1P

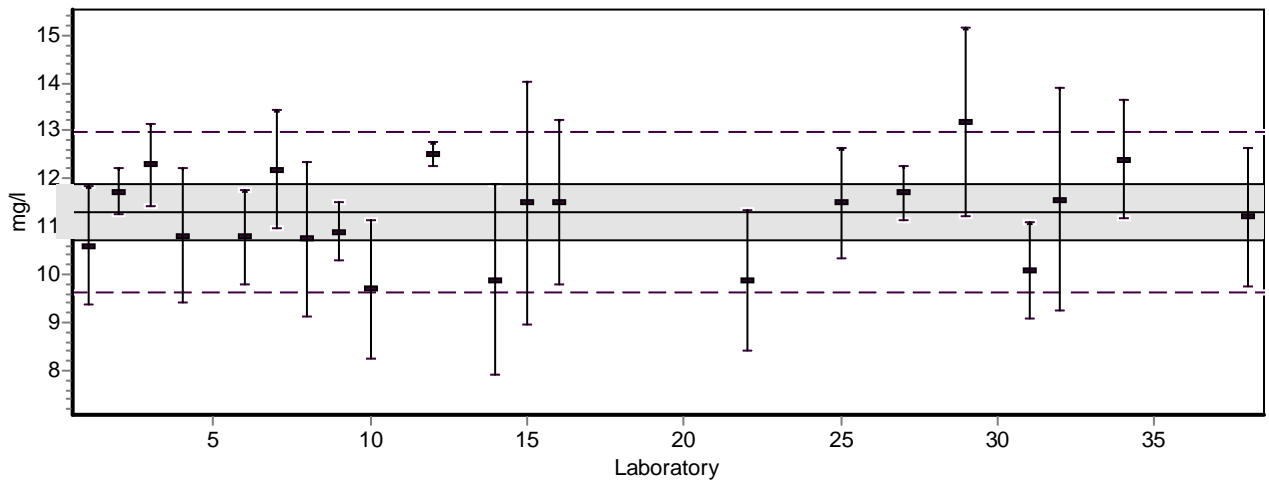


Analyytti (Analyte) **Ptot** Näyte (Sample) B2P

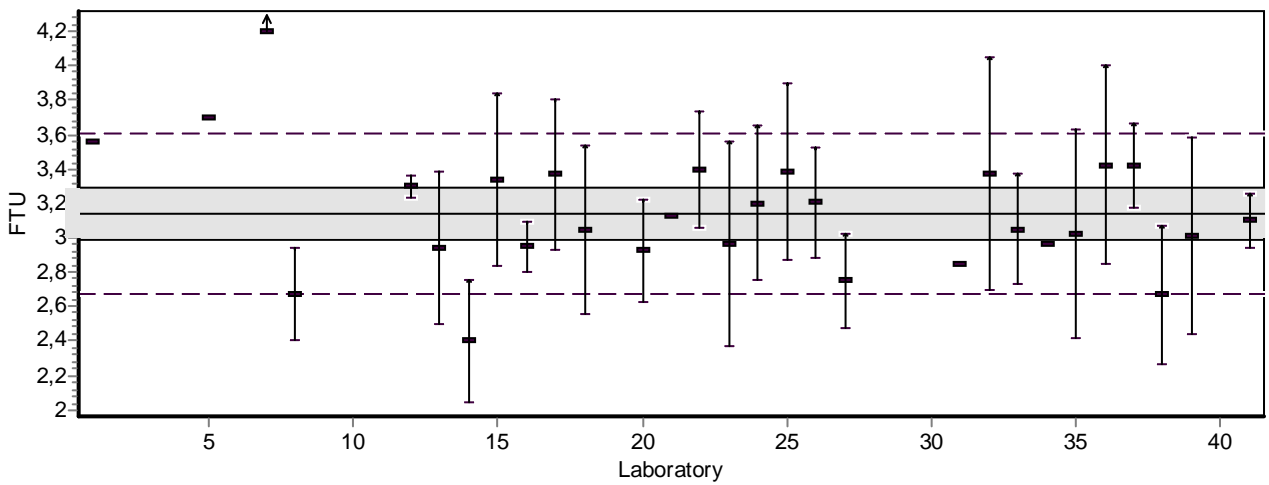




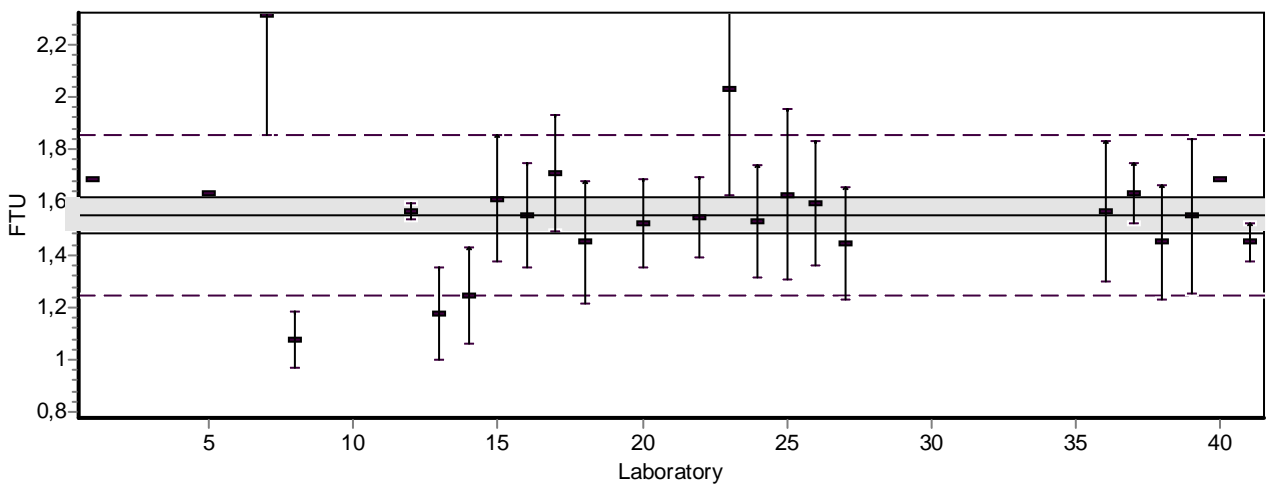
Analyytti (Analyte) **TOC** Näyte (Sample) N3T

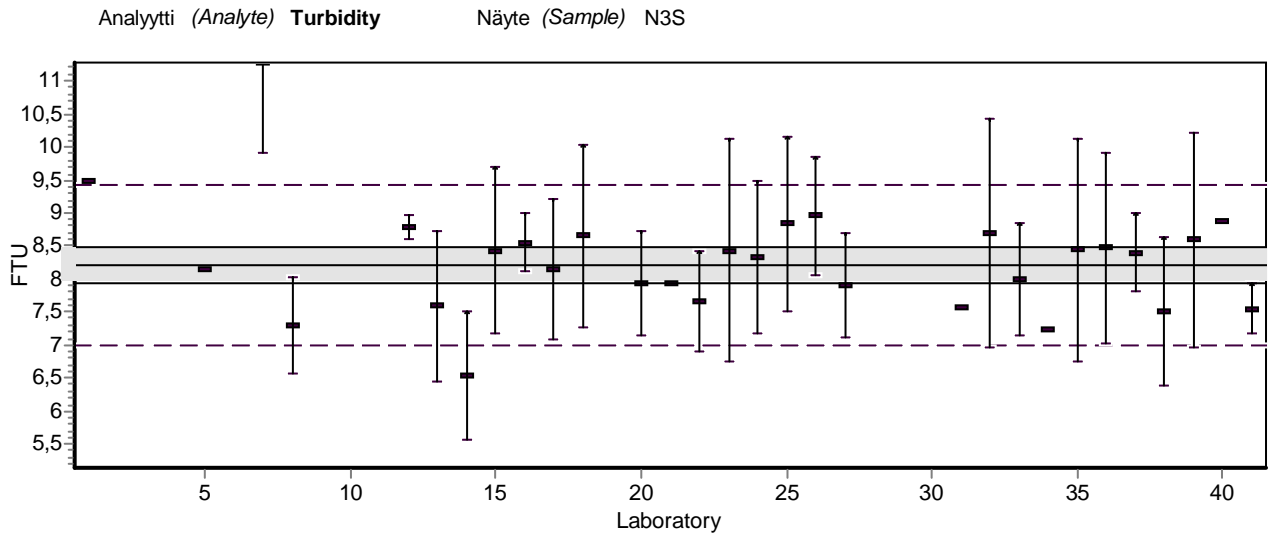


Analyytti (Analyte) **Turbidity** Näyte (Sample) A1S



Analyytti (Analyte) **Turbidity** Näyte (Sample) B2S





LIITE 10.1 ANALYYSIMENETELMÄT*Appendix 10.1 Analytical methods*

Määrittäminen <i>Analyte</i>	Koodi <i>Code</i>	Menetelmä/Method
a- klorofylli <i>a chlorophyll</i>	1	SFS 5772 tai vastaava (etanoliuutto+spektrofotometrinen määrittäminen)
	2	Kumottu standardi SFS 3013 tai vastaava (asetoniuutto +spektrofotometrinen määrittäminen)
	3	Muu menetelmä
BOD₇	1	SFS-EN 1899-1 (ATU-lisäys) tai ISO 5815-1
	2	SFS-EN 1899-2 (ei ATU-lisäystä) tai ISO 5815-2
	3	SFS 3019, ei ATU-lisäystä (kumottu)
	4	Muu menetelmä
COD_{Mn}	1	SFS 3036
	2	SFS –EN ISO 8647
	3	Muu menetelmä
N_{NH4}	1	SFS 3032 tai vastaava manuaalinen indofenolisimenetelmä
	2	SFS-EN ISO 11732 tai vastaava automaattinen indofenolisimenetelmä
	3	Valmisputkimenetelmä (esim. Hach, Lange)
	4	Kjeldahl- tislauk
	5	Muu menetelmä
N_{NO3+NO2}	1	SFS 3029 tai vastaava spektrofotometrinen määrittäminen
	2	SFS- EN ISO 13395 tai vastaava FIA tai CFA- menetelmä
	3	Sulfaniiliamidi- värjäykseen perustuva Aquachem- menetelmä
	4	Muu menetelmä
N_{tot}	1	SFS-EN ISO 11905-1
	2	SFS 5505
	3	Modifioitu Kjeldahl
	4	Valmisputkimenetelmä (esim. Hach, Lange)
	5	Muu menetelmä

LIITE 10.1 ANALYYSIMENETELMÄT (jatkuu)*Appendix 10.1 Analytical methods (continues)*

Määrittäminen <i>Analyte</i>	Koodi <i>Code</i>	Menetelmä/Method
P_{PO4}	1	SFS-EN ISO 6878 (korvannut SFS-EN 1189) tai vastaava
	2	SFS 3025 (kumottu) tai vastaava
	3	SFS-EN ISO 15681 tai vastaava automaattinen ammoniummolybdaattimenetelmä (FIA, CFA)
	4	Ammoniummolybdaattimenetelmä, Aquachem
	5	Muu menetelmä
P_{tot}	1	SFS-EN ISO 6878 (korvannut SFS-EN 1189) tai vastaava
	2	SFS 3026 (kumottu)
	3	SFS-EN ISO 15681 tai vastaava automaattinen ammoniummolybdaattimenetelmä (FIA, CFA)
	4	Ammoniummolybdaattimenetelmä, Aquachem
	5	Muu menetelmä
Sameus <i>Turbidity</i>	1	SFS-EN ISO 7027
	2	SFS-EN 27027 (kumottu)
	3	SFS 3024 (kumottu)
	4	Muu menetelmä
Väri-1 <i>Colour-1</i>	1	Kloroplatinaattimenetelmä SFS-EN ISO 7887
	2	Komparaattorimenetelmä standardi SFS 3023 (kumottu)
	3	Muu menetelmä
Väri-2 <i>Colour-2</i>	1	Spektrofotometrinen menetelmä SFS-EN ISO 7887
TOC (NPOC)	1	Poltto 600-800°C laite :
	2	Poltto 900-1000°C laite :
	3	UV-hapetus, persulfaattihapetus 70-100°C
	4	Muu menetelmä

LIITE 10.2 MERKITSEVÄT EROT ERI MENETELMILLÄ SAADUISSA TULOKSISSA

Appendix 10.2 Significant differences in the results reported by the different analytical methods

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

Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Menetelmä <i>Method</i>	X	s	n	Merkitsevä ero
N _{NH4}	A1N	1. SFS 3032	25,7	4,55	19	X: men. 1-2
		2. SFS-EN 11732	18,5	8,76	4	
	B2N	1. SFS 3032	49,2	3,22	16	X: men. 1-2
		2. SFS-EN 11732	41,8	10,9	6	
N _{NO2+NO3}	N3N	1. SFS 3029	774	68,5	3	X: men. 1-2
		2. SFS-EN ISO 13395	819	30,4	23	
N _{tot}	B2N	1. SFS-EN ISO 11905-1	544	33,2	16	X: men. 1-2
		2. SFS 5505	611	53,3	3	
P _{tot}	B2P	1. SFS-EN ISO 6878	41,7	6,2	3	X: men. 1-2
		2. SFS 3036 (kumottu)	36,3	1,25	10	
	N3P	1. SFS-EN ISO 6878	64,4	3,76	4	X: men. 1-2 X: men. 1-3 X: men. 1-4
		2. SFS 3036 (kumottu)	56,9	6,4	15	
		3. SFS-EN ISO 15681	55,9	1,4	8	
		4. Ammoniummolybdaattimenetelmä, Aquakem	55,8	1,61	3	

X: tulosaineiston keskiarvo

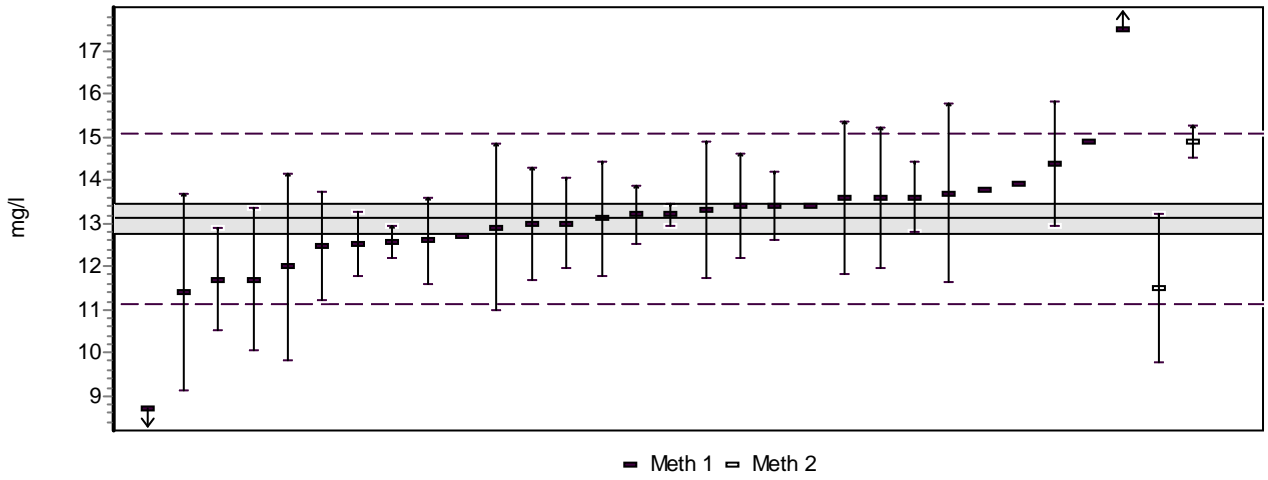
s: tulosaineiston keskihajonta

n: tilastollisessa tarkastelussa mukana olevien tulosten lukumäärä

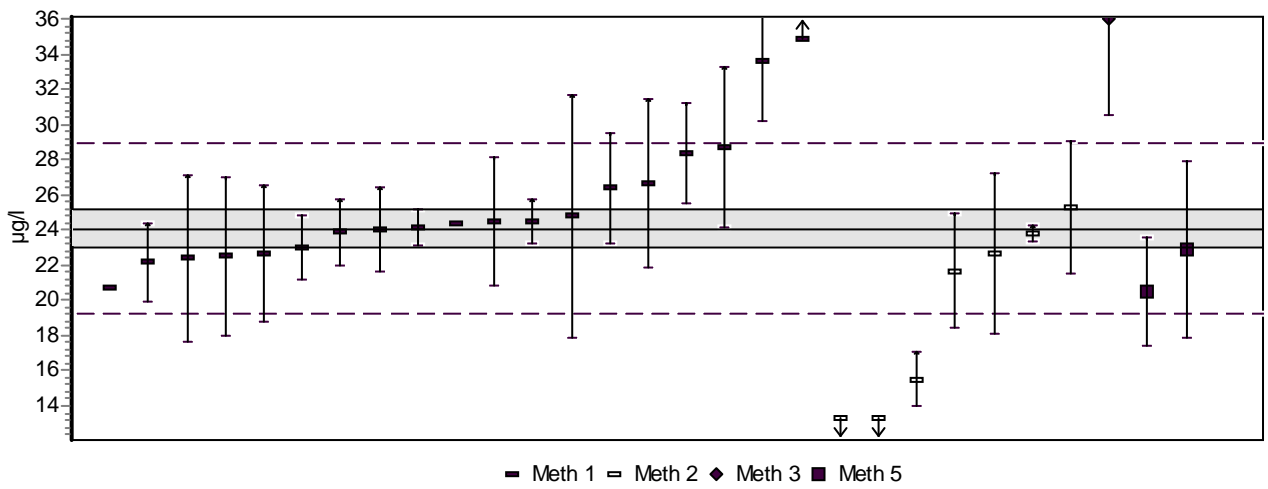
Menetelmien koodit on selitetty liitteessä 10.1.

LIITE 10.3.
Appendix 10.3.

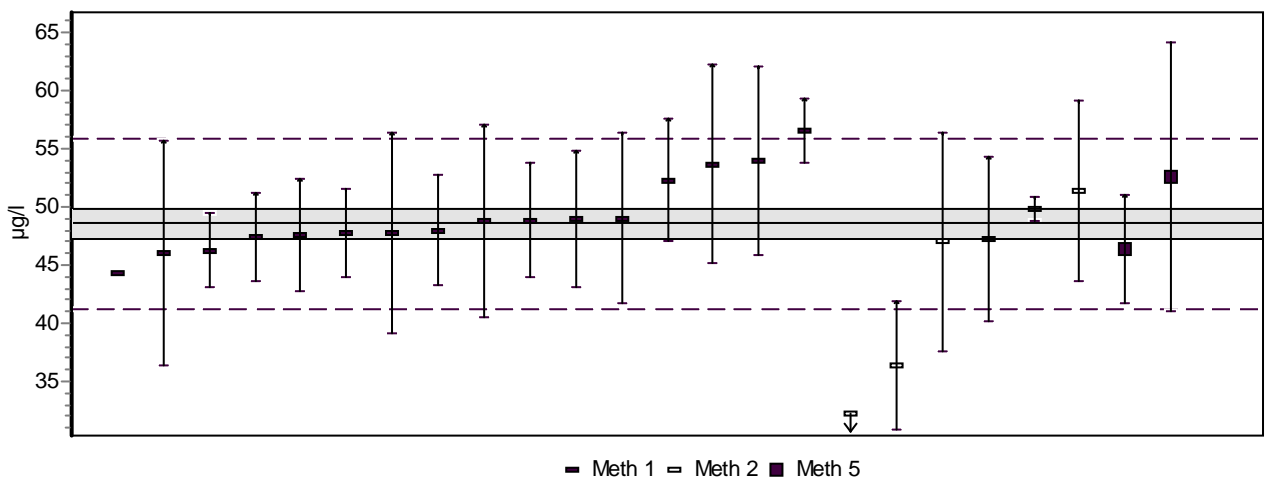
Analytiti (Analyte) **CODMn** Näyte (Sample) N3C

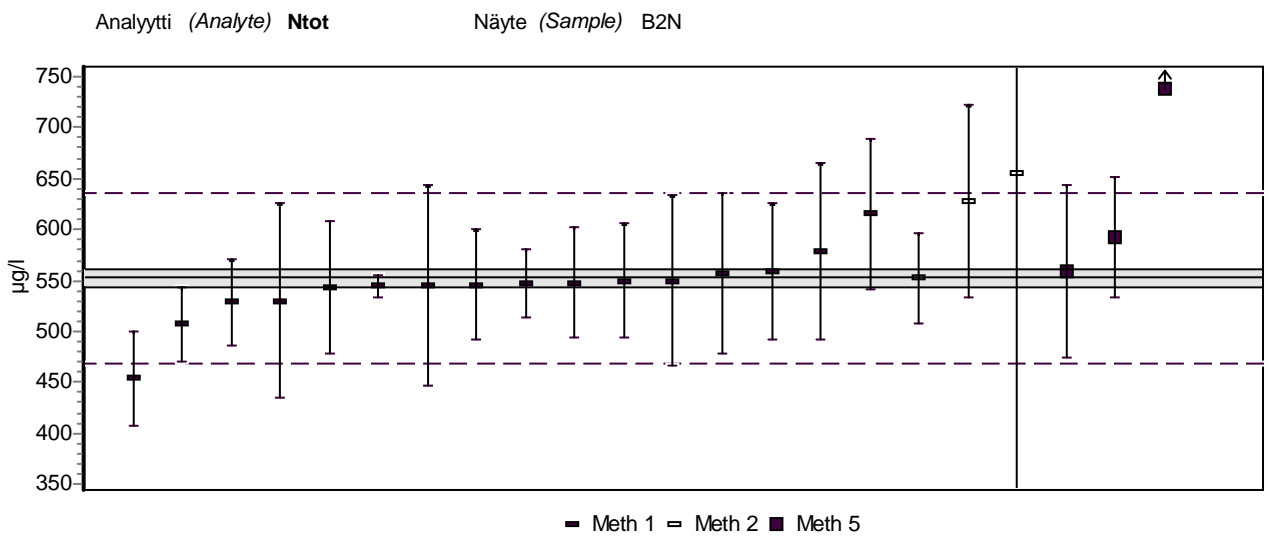
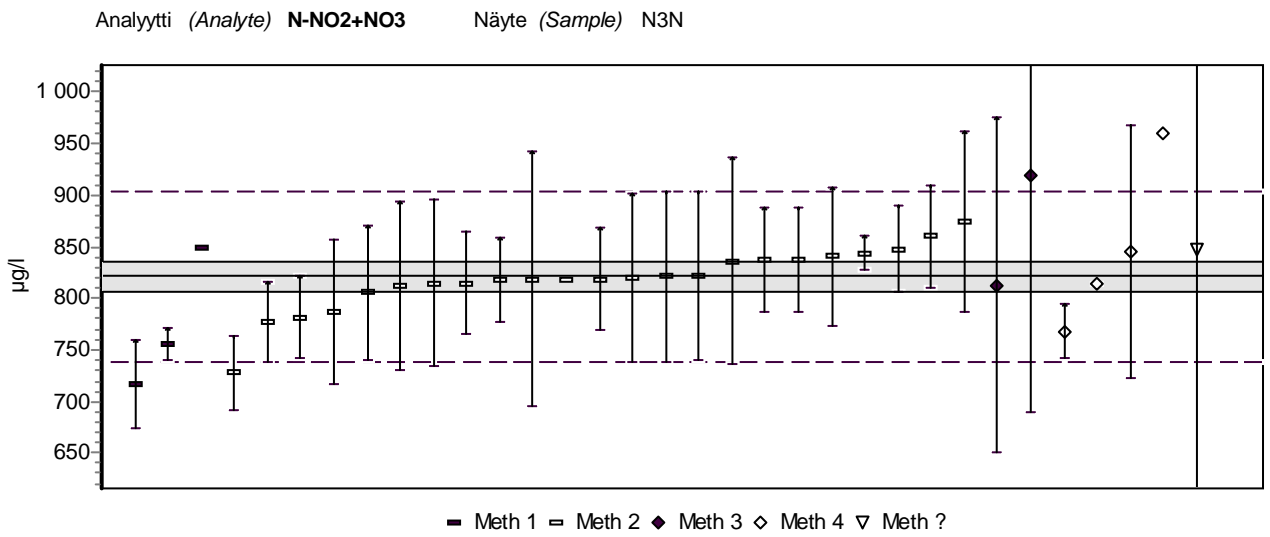
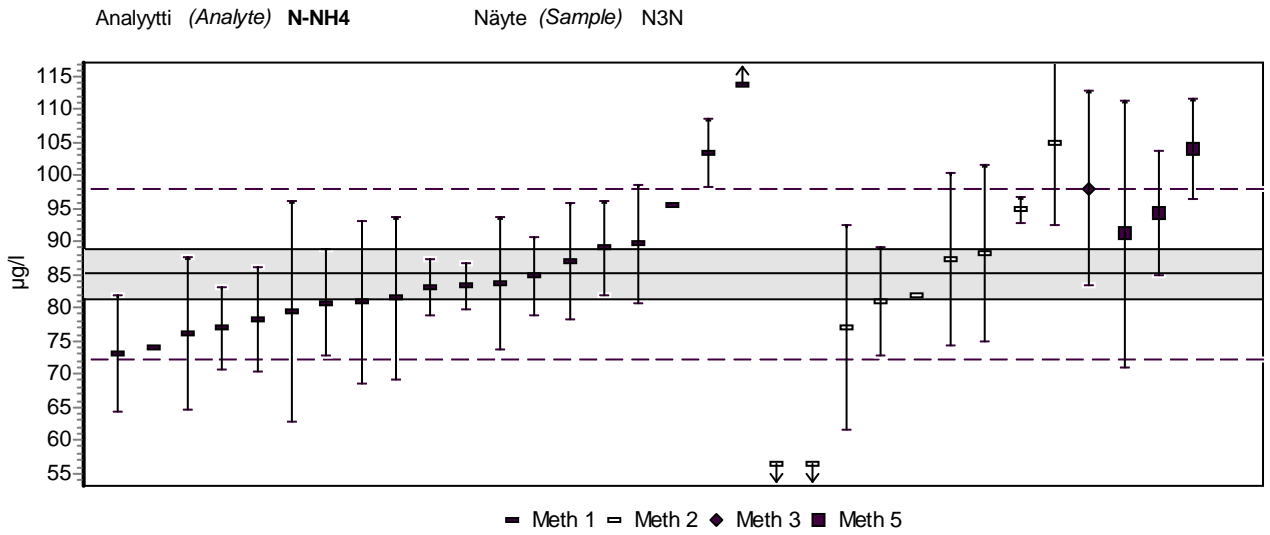


Analytiti (Analyte) **N-NH4** Näyte (Sample) A1N

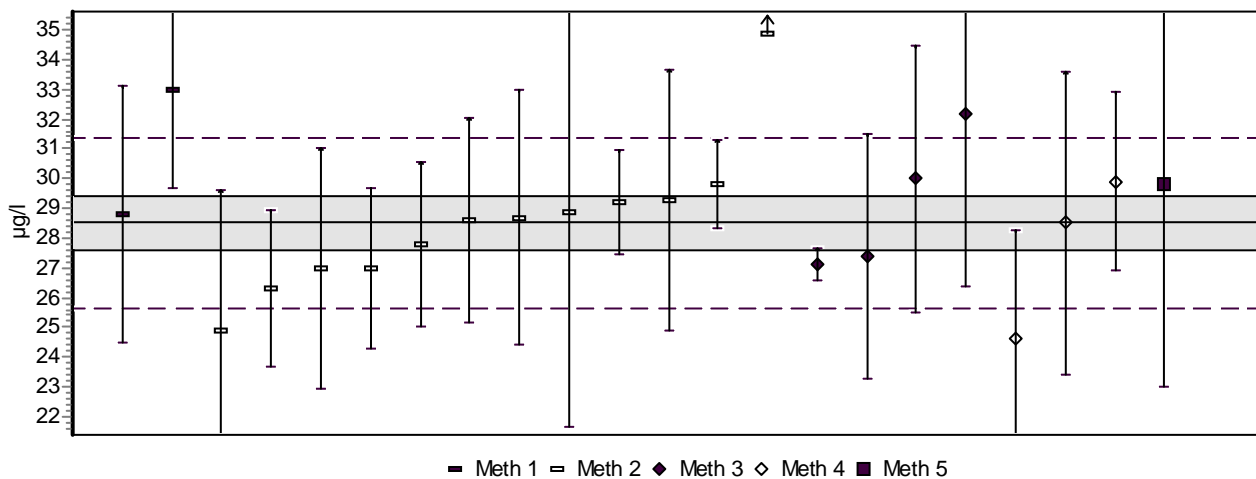


Analytiti (Analyte) **N-NH4** Näyte (Sample) B2N

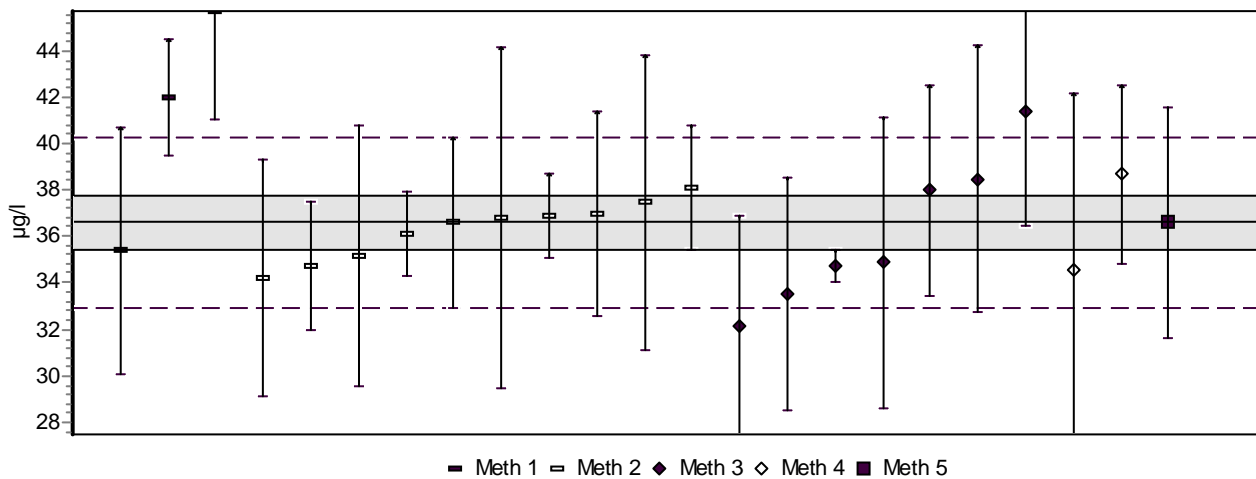




Analytiti (Analyte) **P-PO4** Näyte (Sample) B2P



Analytiti (Analyte) **Ptot** Näyte (Sample) B2P



LIITE 11 ESIMERKKEJÄ LABORATORIOIDEN ILMOITTAMISTA MITTAUSEPÄVARMUUKSISTA ARVIOINTITAVAN MUKAAN RYHMITELTYNÄ

Appendix 11 Examples of measurement uncertainties reported by the laboratories grouped according to the evaluation procedure

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

1. X-kortin tulosten hajonnan avulla (synteettisten näytteiden tulosten hajonta)
using the variation of the results in X chart (for the artificial samples)
2. IQC: X-kortin tulosten ja luonnonnäytteiden rinnakkaisten (r%- tai R-kortin) tulosten avulla
using the variation of the results in X chart and the variation of the replicates (r%- or R- chart for real samples)
3. validointitulosten ja IQC-tulosten avulla
using the data obtained in method validation and IQC, see e.g. NORDTEST TR 537¹⁾
4. vertailumateriaalille tehdyn valvontakortin ja IQC-tulosten avulla
using the data obtained in the analysis of CRM (besides IQC data), see e.g. NORDTEST TR 537¹⁾
5. IQC-tulosten ja pätevyyskoetulosten avulla
using the IQC data and the results obtained in proficiency tests, see e.g. NORDTEST TR 537¹⁾
6. mallintamalla (GUM-ohje tai EURACHEM/CITAC -ohje "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements")²⁾
using the "modeling approach" (GUM Guide or EURACHEM Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements²⁾
7. muu menettely
other procedure
8. mittausepävarmuutta ei arvioitu
no uncertainty estimation

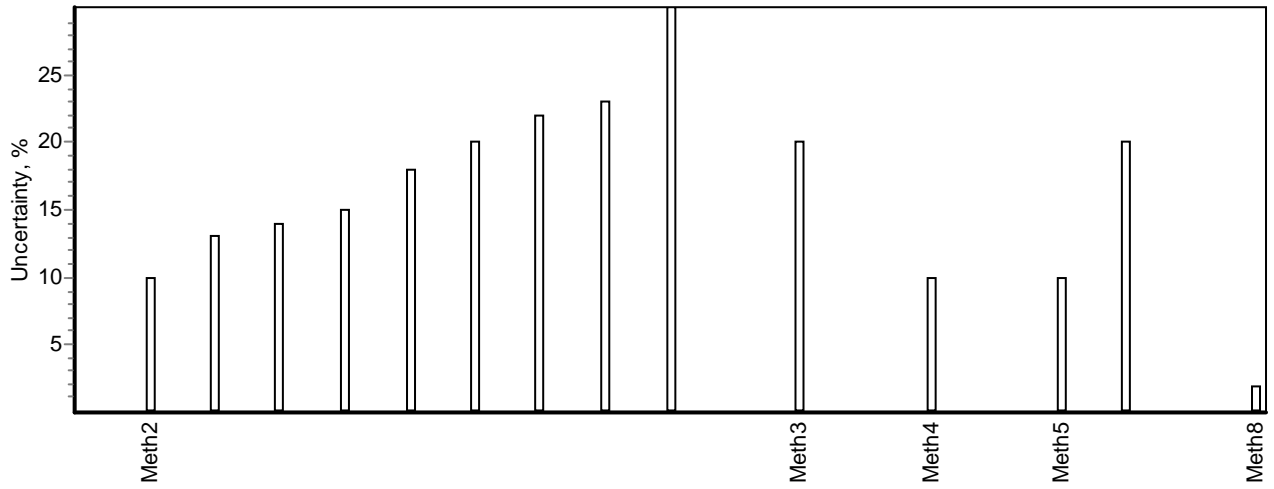
IQC= sisäinen laadunohjaus, internal quality control

¹⁾ <http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf> (NORDTEST guide for estimation of measurement uncertainty)

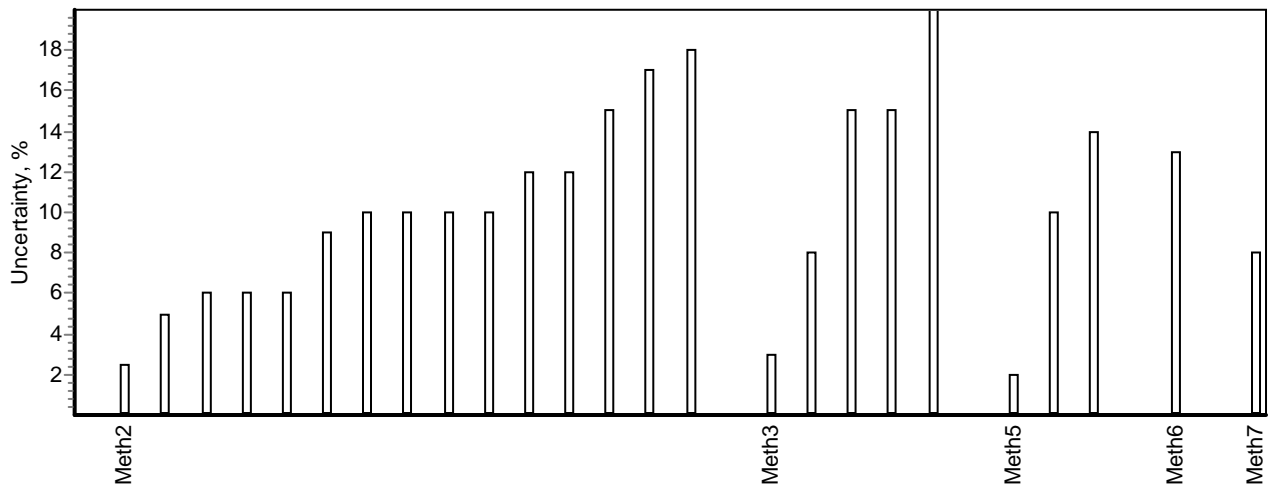
²⁾ <http://www.eurachem.ul.pt/guides/QUAM2000-1.pdf>

LIITE 11.
Appendix 11.

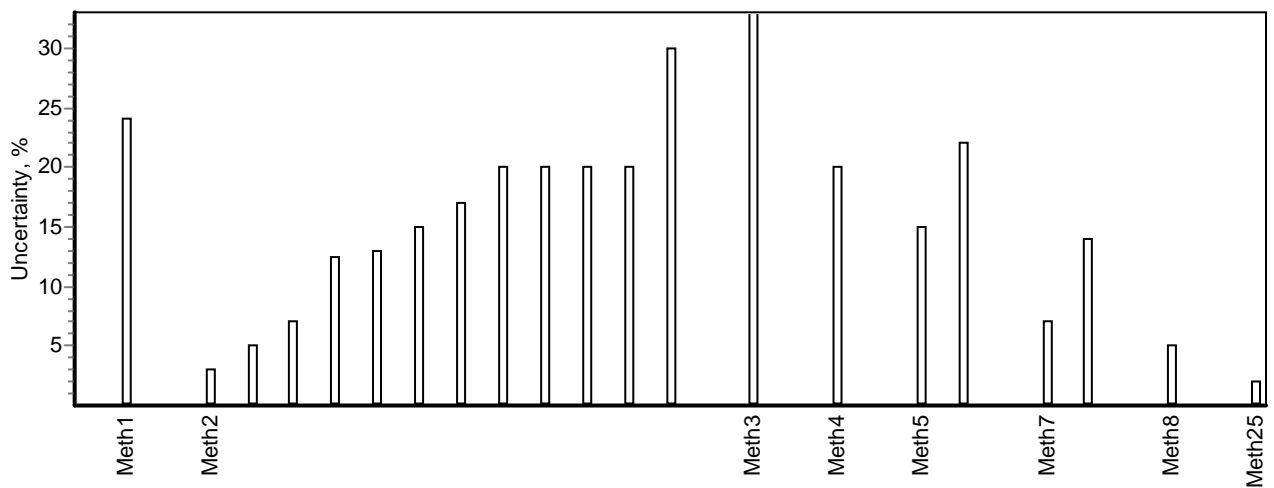
Analyytti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) B2K



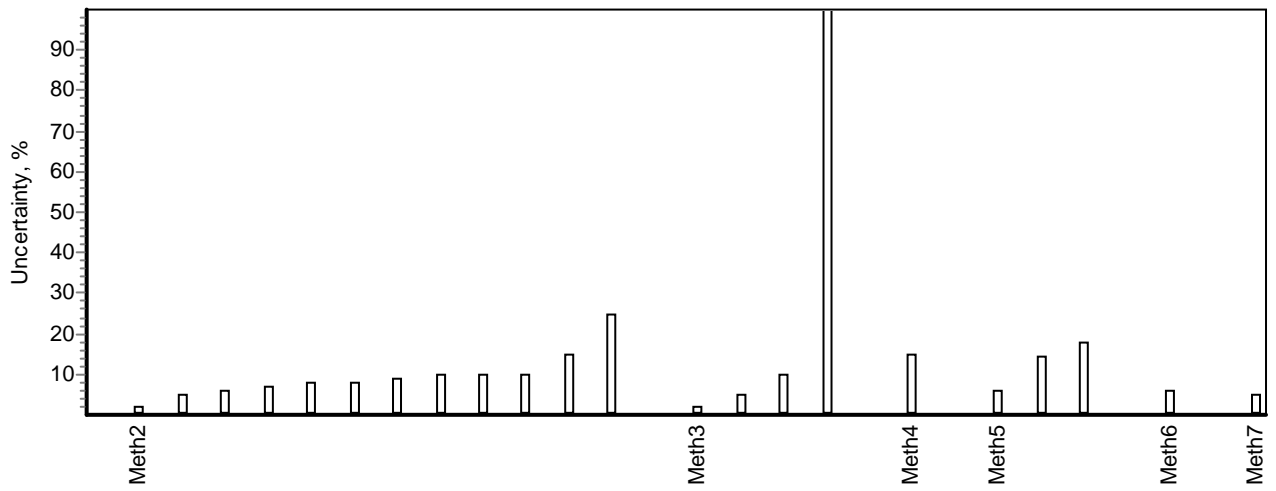
Analyytti (Analyte) **CODMn** Näyte (Sample) N3C



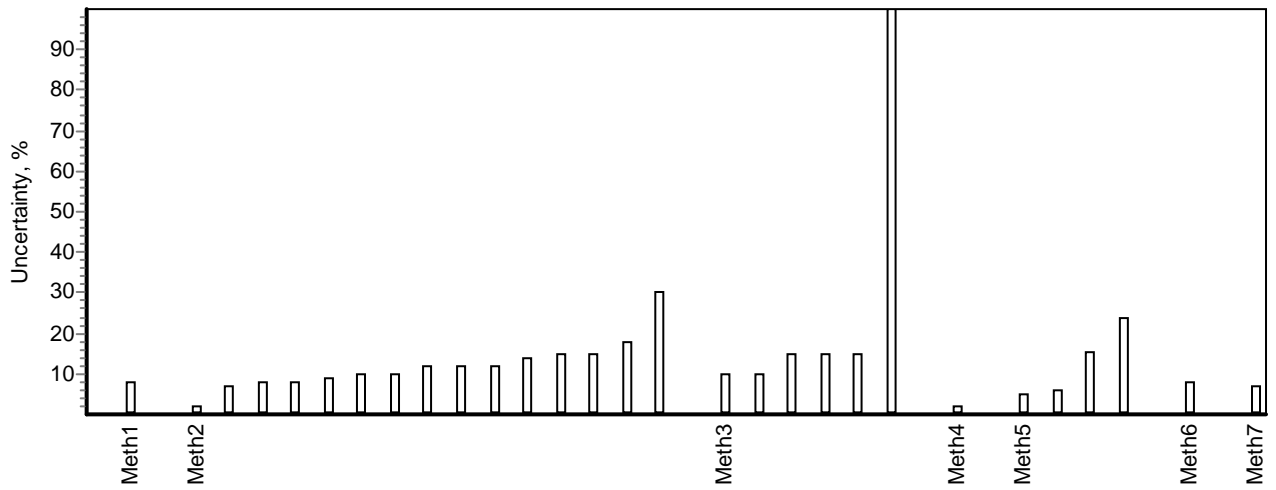
Analyytti (Analyte) **Colour-1** Näyte (Sample) N3S



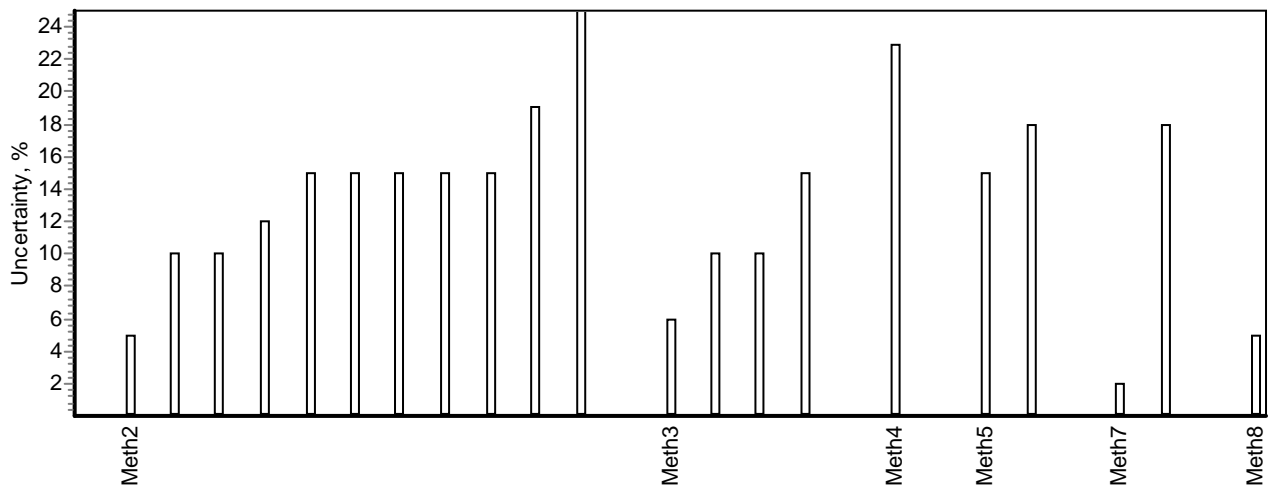
Analyytti (Analyte) **N-NO2+NO3** Näyte (Sample) B2N



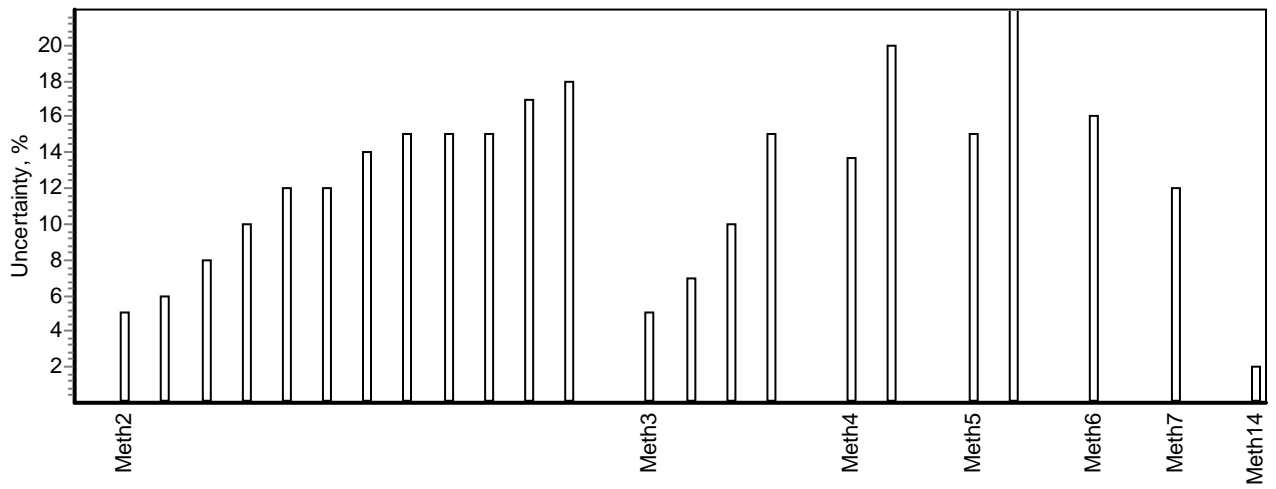
Analyytti (Analyte) **Ntot** Näyte (Sample) N3N



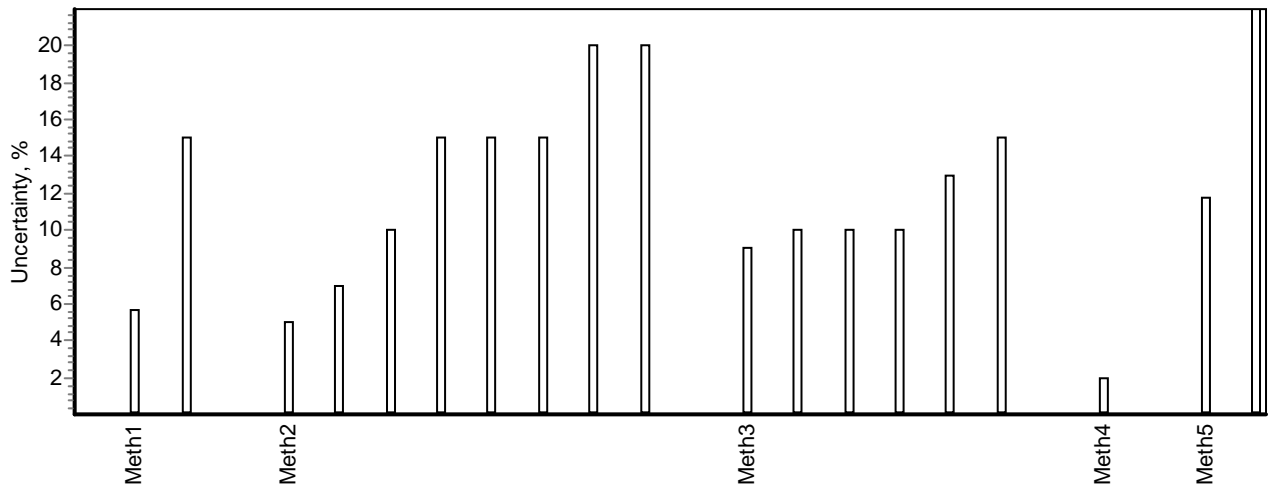
Analyytti (Analyte) **P-PO4** Näyte (Sample) B2P



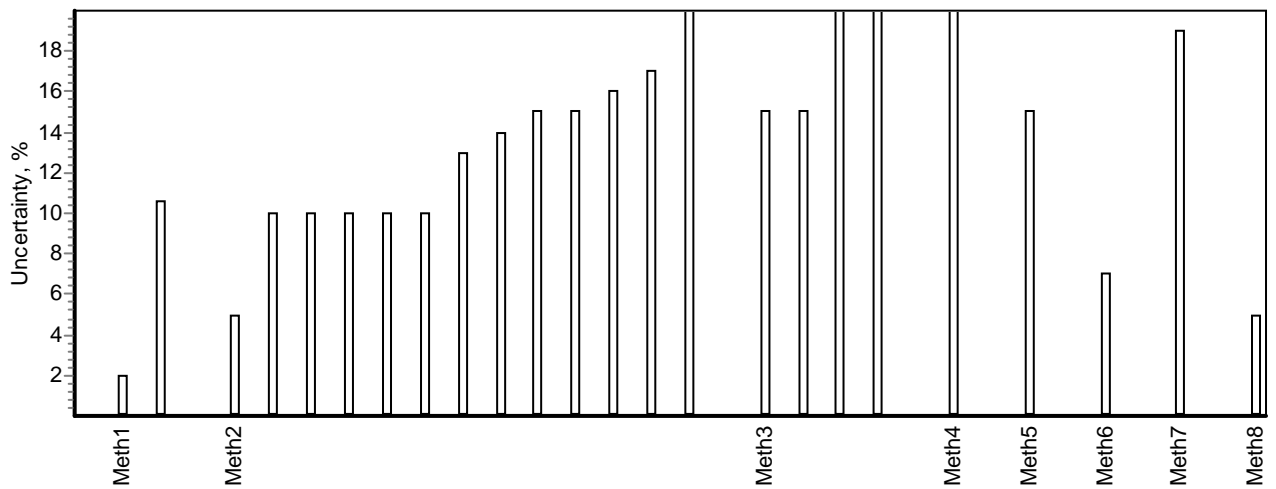
Analyytti (Analyte) **Ptot** Näyte (Sample) B2P



Analyytti (Analyte) **TOC** Näyte (Sample) N3T



Analyytti (Analyte) **Turbidity** Näyte (Sample) N3S



LIITE 12. YHTEENVETO z - ARVOISTA

Appendix 12. 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	A1K	N	.	A	A	.	.	.	A	A	A	P	A	A	N	.	A	.	A	A
	B2K	A	.	A	A	.	.	.	A	.	A	A	A	n	A	.	A	.	A	A
	N3K	A	.	A	A	.	.	.	A	.	A	A	A	.	A	A	.	A	.	A
BOD7	A1B	A	.	A	A	.	.	.	A	.	A	A	A	A	N	.	A	P	A	A
	N3B	.	.	A	.	A	.	A	A	N	.	.	A	.	A	A	A	n	A	.	A	A	A	A
CODMn	A1C	A	.	A	A	.	.	A	A	N	A	A	A	A	A	A	p	A	A	A
	N3C	.	.	A	.	A	.	A	A	.	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	N
Colour-1	A1V	A	A	A	.	.	.	A	A	A	A	A	A	N	.	A	A	A	A
	B2S	A	A	A	.	.	.	P	A	A	A	P	p	A	.	A	.	A	A
	N3S	A	.	A	.	.	.	A	A	.	.	.	n	A	A	A	n	P	N	.	A	n	A	A
Colour-2	A1V	A	A	A
	B2S	A	A	A
	N3S	n	A	A
N-NH4	A1N	.	N	.	.	A	.	A	A	.	.	.	A	A	A	A	N	A	A	.	A	A	A	A
	B2N	.	N	.	.	A	.	A	A	.	.	.	A	A	A	N	A	A	A	.	A	.	A	A
	N3N	.	N	A	A	A	A	A	A	p	.	.	A	A	A	A	N	A	A	.	A	A	A	P
N-NO2+NO3	A1N	.	n	.	A	A	A	p	.	.	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	B2N	.	n	.	.	A	.	A	p	.	.	.	A	A	A	A	A	A	A	.	A	.	A	A
	N3N	.	n	A	A	A	A	A	p	A	.	P	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ntot	A1N	.	N	.	A	A	A	A	A	.	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	B2N	.	n	.	.	A	.	A	A	.	.	.	A	A	A	A	A	A	A	.	A	.	A	A
	N3N	.	n	P	A	A	A	A	A	A	.	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
P-PO4	A1P	.	A	.	A	A	.	A	A	.	.	A	A	A	A	A	A	A	A	N	A	A	A	A
	B2P	.	A	.	.	A	.	A	A	.	.	.	A	A	A	n	A	n	A	.	A	.	A	A
	N3P	.	A	A	A	P	.	A	A	P	.	P	A	A	A	A	P	A	A	A	p	A	A	A
Ptot	A1P	.	A	.	A	A	.	A	A	.	.	A	A	A	A	A	A	A	A	P	A	A	A	A
	B2P	A	.	A	A	.	.	.	A	A	A	n	A	A	A	.	A	.	A	A
	N3P	.	N	A	A	A	.	A	A	A	.	P	A	A	A	A	A	A	A	A	p	A	A	A
TOC	A1T	P	P	.	A	.	p	A	A	.	A	.	A	.	A	A	A	.
	B2T	A	P	A	A	.	A	.	A	.	A	A	A	.
	N3T	A	A	A	A	A	.	A	A	A	.	.	A	.	A	A	A	.
Turbidity	A1S	A	.	.	.	p	.	P	A	.	.	.	A	A	N	A	A	A	A	.	A	A	A	A
	B2S	A	.	.	.	A	.	P	N	.	.	.	A	n	A	A	A	A	A	.	A	.	A	P
	N3S	p	.	.	.	A	.	P	A	.	.	.	A	A	n	A	A	A	A	.	A	A	A	A
% Accredited		78	29	89	100	86	86	90	87	57	100	70	94	92	94	88	83	82	86	80	89	89	100	90
Analyte	Sample\Lab	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	%				
a-chlorophyll	A1K	P	A	A	A	A	A	A	80	
	B2K	A	A	A	A	A	A	A	95	
	N3K	A	A	A	A	A	A	100	
BOD7	A1B	n	A	A	A	A	.	N	.	.	.	79	
	N3B	A	A	A	A	.	P	.	.	.	85	
CODMn	A1C	A	A	A	A	.	.	A	P	A	.	.	A	A	A	A	A	A	A	.	.	.	90	
	N3C	A	A	A	A	.	.	A	P	A	.	.	A	A	A	A	A	A	A	.	.	.	94	
Colour-1	A1V	A	A	A	N	A	A	.	A	A	.	A	A	A	.	.	.	92	
	B2S	A	A	A	A	A	A	.	A	A	A	.	.	.	86	
	N3S	A	A	A	A	P	A	.	A	A	.	A	A	A	.	.	.	77	
Colour-2	A1V	A	.	.	A	100	
	B2S	A	100	
	N3S	P	.	.	.	A	.	.	A	67	
N-NH4	A1N	A	A	A	P	A	.	.	P	P	A	.	N	A	A	A	A	.	A	.	.	.	79	
	B2N	A	A	A	A	A	A	A	A	A	.	p	.	.	.	88	
	N3N	A	A	A	A	.	.	.	P	p	A	.	.	A	A	A	A	.	p	.	.	.	78	
N-NO2+NO3	A1N	A	A	A	A	A	.	.	A	A	A	.	A	.	A	n	A	.	n	.	.	.	88	
	B2N	A	A	A	A	A	A	N	A	.	A	.	.	.	87	
	N3N	A	A	A	A	.	.	.	A	A	n	.	A	.	A	A	A	.	A	.	.	.	88	
Ntot	A1N	A	A	A	A	.	.	p	A	P	.	.	N	.	A	n	P	80	
	B2N	A	A	A	A	.	.	A	A	p	P	86	
	N3N	A	A	A	A	.	.	A	A	p	.	.	.	A	A	A	A	91	
P-PO4	A1P	A	A	A	A	.	.	.	N	.	.	.	A	A	A	A	A	.	A	.	.	.	93	
	B2P	.	A	A	A	P	A	A	p	.	P	.	.	.	77	
	N3P	n	A	A	n	.	.	.	N	A	A	N	N	.	P	.	.	.	65	
Ptot	A1P	A	A	A	A	A	.	A	n	.	.	.	A	p	A	A	A	.	A	.	.	.	90	
	B2P	.	A	A	A	A	.	P	p	A	A	p	.	A	.	.	.	83	
	N3P	A	A	A	A	.	.	P	N	.	.	.	A	P	A	A	A	.	A	.	.	.	81	
TOC	A1T	.	A	.	n	.	A	.	A	A	.	A	.	.	.	A	79	
	B2T	.	A	.	A	.	A	A	93	

Analyte	Sample/Lab	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	%
	N3T	.	A	.	A	.	p	.	A	A	.	A	.	.	.	A	.	.	.	95
Turbidity	A1S	A	A	A	A	.	.	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	90
	B2S	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	83
	N3S	A	A	A	A	.	.	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	90
%		88	100	100	86	100	67	70	53	67	75	100	88	78	100	83	82	100	68	
Accredited		yes	yes	yes	yes	yes		yes	yes	yes			yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	

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

%* - percentage of accepted results

Totally accepted, % In all: 86 In accredited: 87

Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus (SYKE)	Julkaisu-aika Kesäkuu 2009
Tekijä(t)	Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri ja Markku Ilmakunnas	
Julkaisun nimi	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2009 a-klorofylli, BOD ₇ , COD _{Mn} , ravinteet, sameus, TOC ja väriluonnonvesistä	
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on saatavana vain internetistä. www.ymparisto.fi/julkaisut	
Tiivistelmä	<p>Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen helmikuussa 2009 luonnonveden a-klorofylli, BOD₇, COD_{Mn}, N_{NH4}, N_{NO3+NO2}, N_{tot}, P_{PO4}, P_{tot}, sameus, TOC ja väri-määrittelyksistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 41 laboratoriota.</p> <p>Mittausuureen vertailuarvona käytettiin teoreettista (laskennallista) pitoisuutta tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Tulosten arviointi tehtiin z-arvon perusteella, jolloin värituloksissa sallittiin poikkeama 5-10 mg/l Pt ja muissa määrityksissä 10-20 %:n poikkeama vertailuarvosta. Koko aineistossa hyväksyttävii tuloksia oli 86 %.</p>	
Asiasanat	vesianalyysi, a-klorofylli, BOD ₇ , COD _{Mn} , N _{NH4} , N _{NO3+NO2} , N _{tot} , P _{PO4} , P _{tot} , sameus, TOC, väri vesi- ja ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailumittaus	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 14/2009	
Julkaisun teema		
Projektihankkeen nimi ja projektinnumero		
Rahoittaja/ toimeksiantaja		
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot		
	ISSN 1796-1726 (verkkoj.)	ISBN 978-952-11-3496-8 (PDF)
	Sivuja 66	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 2009	
Muut tiedot		

Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute (SYKE)	Date June 2009
Author(s)	Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri and Markku Ilmakunnas	
Title of publication	Proficiency test SYKE 1/2008 <i>a</i> chlorophyll, BOD ₇ , COD _{Mn} , nutrients, turbidity, TOC and colour 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 the determination of <i>a</i> chlorophyll, BOD₇, COD_{Mn}, nutrients, turbidity, TOC and colour in natural waters in February 2009. In total, 41 laboratories participated in the proficiency test.</p> <p>Either the calculated concentration or the robust mean of the results reported by the participants was chosen to be the assigned value for the measurand. The performance of the participants was evaluated by using z scores. In this proficiency test 86 % of the results were satisfactory when in the colour determination the deviation of 5-10 mg/l Pt and in other determinations the deviation 10-20 % from the assigned value was accepted.</p>	
Keywords	water analysis, <i>a</i> chlorophyll, BOD ₇ , COD _{Mn} , nutrients, turbidity, TOC, colour, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons	
Publication series and number	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 14/2009	
Theme of publication		
Project name and number, if any		
Financier/ commissioner		
Project organization		
	ISSN 1796-1726 (online)	ISBN 978-952-11-3496-8 (PDF)
	No. of pages 66	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 2009	
Other information		

Presentationsblad

Utgivare	Finlands Miljöcentral (SYKE)	Datum Juni 2009
Författare	Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri och Markku Ilmakunnas	
Publikationens titel	Provningsjämförelse 1/2009 Klorofyll a, BOD ₇ , COD _{Mn} , näringsämnen, grumlighet, TOC och färg i naturvatten.	
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt	Publikationen finns tillgänglig på internet www.ymparisto.fi/julkaisut	
Sammandrag	<p>Under februari 2009 genomförde Finlands Miljöcentral en provningsjämförelse, som omfattade bestämningen av klorofyll a, BOD₇, COD_{Mn}, näringsämnen, grumlighet, TOC och färg i naturvatten. Proven sändes ut till 41 laboratorier.</p> <p>Som referensvärde av analytens koncentration användes det teoretiska värdet eller robust medelvärde av deltagarnas resultat. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. I jämförelsen var 86 % av alla resultaten tillfredsställande, när 10–20 % (eller 5-10 mg/l Pt i bestämningen av färg) totalavvikelsen från referensvärdet accepterades.</p>	
Nyckelord	vattenanalyser, klorofyll a, BOD ₇ , COD _{Mn} , näringsämnen, grumlighet, TOC, färg, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier	
Publikationsserie och nummer	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 14/2009	
Publikationens tema		
Projektets namn och nummer		
Finansiär/ uppdragsgivare		
Organisationer i projektgruppen		
	ISSN 1796-1726 (online)	ISBN 978-952-11-3496-8 (PDF)
	Sidantal 66	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 2009	
Övriga uppgifter		



ISBN 978-952-11-3496-8 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkokj.)