

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA

4 | 2012

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 9/2011

Ravinteet, kloridi, pH, sulfaatti ja sähkönjohtavuus
jätevesistä

**Kaija Korhonen-Ylönen, Mirja Leivuori, Olli Järvinen,
Mika Sarkkinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri,
Markku Ilmakunnas ja Ritva Väisänen**

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 9/2011

Ravinteet, kloridi, pH, sulfaatti ja sähkönjohtavuus jätevesistä

**Kaija Korhonen-Ylönen, Mirja Leivuori, Olli Järvinen,
Mika Sarkkinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri,
Markku Ilmakunnas ja Ritva Väisänen**



Helsinki 2012

Suomen ympäristökeskus



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 4/2012
Suomen ympäristökeskus

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

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

ISBN 978-952-11-3972-7 (PDF)
ISSN 1796-1726 (verkkokj.)

SISÄLLYS

ALKUSANAT / PREFACE	5
1 JOHDANTO	6
2 TOTEUTUS	6
2.1 Pätevyyskokeen vastuhenkilöt	6
2.2 Osallistujat	6
2.3 Näytteet	6
2.3.1 Näytteiden valmistus ja toimitus	6
2.3.2 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys	7
2.4 Pätevyyskokeesta annettu palaute	7
2.5 Tulosten käsittely	7
2.5.1 Harha-arvotestit	7
2.5.2 Vertailuarvo ja sen mittausepävarmuus	8
2.3.3 Kokonaishajonnan tavoitearvo ja z-arvo	8
3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	8
3.1 Tulokset	8
3.2 Analyysimenetelmät	9
3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet	11
4 PÄTEVYYDEN ARVIOINTI	12
5 YHTEENVETO	13
6 SUMMARY	13
KIRJALLISUUS	14

LIITTEET

Liite 1	Pätevyyskokeeseen 9/2011 osallistujat	15
Liite 2	Näytteiden valmistus	17
Liite 3	Näytteiden homogeenisuuden testaus	18
Liite 4	Näytteiden säilyvyyden testaus	19
Liite 5.1	Osallistujilta saatu palaute	20
Liite 5.2	Järjestäjän palaute osallistujille	21
Liite 6	Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet	22
Liite 7	Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä	23
Liite 8	Laboratoriokohtaiset tulokset	25
Liite 9	Tulokset ja niiden mittausepävarmuudet	41
Liite 10	Yhteenveto z-arvoista	49
Liite 11.1	Analyysimenetelmät	51
Liite 11.2	Merkitsevät erot eri menetelmillä saaduissa tuloksissa	52
Liite 11.3	Analyysimenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset	53
Liite 12	Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista mittausepävarmuuksista	62
KUVAILULEHTI		66
DOCUMENTATION PAGE		67
PRESENTATIONSBLAD		68

ALKUSANAT

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

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

Parhaat kiitokset yhteistyöstä kaikille osallistujille!


PREFACE

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

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

Thank you for your co-operation!

Helsingissä 9. tammikuuta 2012 / Helsinki 9 January 2012



Marja Luotola

Laboratorionjohtaja / Chief of Laboratory

1 JOHDANTO

Profstest SYKE järjesti pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille marraskuussa 2011. Testattavina suureina olivat ravinteet, kloridi, pH, sulfaatti ja sähkönjohtavuus. Näytteinä olivat synteettinen vesinäyte, viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevedet.

Pätevyyskokeen tarkoituksena oli velvoitetarkkailuohjelmiin osallistuvien laboratorioiden tulosten vertailu. Myös muilla laboratorioilla oli mahdollisuus osallistua pätevyyskokeeseen.

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

2 TOTEUTUS

2.1 Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt

Pätevyyskokeen järjestämisessä vastuuhenkilöinä olivat:

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

Analytiikan asiantuntijoina toimivat:

Teemu Näykki	fosfori- ja typpiyhdisteet
Olli Järvinen	pH ja sähkönjohtavuus
Mika Sarkkinen	kloridi ja sulfaatti

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeeseen ilmoittautui yhteensä 66 laboratoriota, joista 63 lähetti tuloksensa määräaikaan mennessä. Kolme laboratoriota raportoi tuloksensa 17.11.2011. Tällöin alustavat tuloslistat osallistujille oli jo lähetetty. Myöhässä raportoituja tuloksia ei valitettavasti voitu ottaa mukaan tulostenkäsittelyyn. Laboratorioista 46 % käytti ainakin joissakin määrittämissä akkreditoituja analyysimenetelmiä. Suomalaisista osallistujista 49 laboratoriota ilmoitti tuottavansa velvoitetarkkailuun liittyviä analyysituloksia ympäristöviranomaisten käyttöön. Järjestävän laboratorion tunnukset tässä pätevyyskokeessa olivat 2 (SYKE, Helsingin toimipaikka) ja 20 (SYKE, Oulun toimipaikka).

Osallistujista 37 laboratoriolla oli standardin SFS-EN ISO 17025 mukainen laatujärjestelmä ja 24 laboratoriolla ISO 9000-sarjan standardiin perustuva laatujärjestelmä.

2.3 Näytteet

2.3.1 Näytteiden valmistus ja toimitus

Näyteastioiden puhtaustarkistukseen satunnaisesti valitut näyteastiat täytettiin ionivapaalla vedellä. Kolmen vuorokauden kuluttua näyteastioiden puhtaus tarkistettiin määrittämällä vedestä

P_{PO_4} (fosforyhdisteet), N_{NH_4} (typpi-yhdisteet) tai sähkönjohtavuus (muut analyytit). Mittaustulokset osoittivat näyteastioiden täyttävän puhtaudelle asetetut kriteerit.

Pätevyyskokeeseen osallistujille toimitettiin synteettinen näyte, viemärlaitoksen jätevesinäyte sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäyte. Synteettinen näyte valmistettiin lisäämällä tunnettu määrä määritettävää yhdistettä ionittomaan veteen. Tarvittaessa jätevettä laimennettiin tai siihen lisättiin määritettävää yhdistettä. Näytteiden valmistus on esitetty liitteessä 2.

Näytteet lähetettiin laboratorioille 1.11.2011 postitse tai muulla erikseen sovitulla tavalla. Pääsääntöisesti laboratoriot saivat näytteet viimeistään seuraavan työpäivän aikana. Laboratoriot 33, 42 ja 44 saivat näytteet myöhässä, mikä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa. Näytteiden analysointiaikataulu oli seuraava:

N_{NH_4} , $N_{NO_2+NO_3}$, P_{PO_4}	3.11.2011
pH, sähkönjohtavuus	3.11.2011
N_{tot} , P_{tot}	11.11.2011 mennessä
Cl, SO_4	11.11.2011 mennessä

Laboratorioita pyydettiin raportoimaan tuloksensa viimeistään 11.11.2011. Alustavat tuloslistat toimitettiin osallistujille sähköpostitse 15.11.2011. Pyydettyä tuloslistat lähetettiin myös postitse.

2.3.2 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys

Homogeenisuustestaus tehtiin N_{NH_4} -, N_{tot} -, P_{tot} -, pH- ja kloridimääritysten avulla. Testauksen mukaan näytteet olivat homogeenisia (liite 3).

Huonosti säilyvien analyyttien (N_{NH_4} , P_{PO_4} ja pH) säilyvyys testattiin säilyttämällä näytteitä vuorokauden ajan eri lämpötiloissa (4 °C ja huonelämpötila). Testin mukaan jätevesinäytteen V3N ammoniumtyyppipitoisuus saattoi hiukan pienentyä, jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Tämä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa (Luku 4).

2.4 Pätevyyskokeesta annettu palaute

Laboratorioilta saadut palautteet on koottu liitteeseen 5.1. Näytteisiin liittyvät palautteet koskivat lähinnä puuttuvia näytteitä ja näytepullojen vuotamista.

Liitteessä 5.2 on järjestäjän antamaa palautetta yksittäisille osallistujille. Tulosten arvioinnin kannalta olisi hyvä, että osallistujat raportoisivat järjestäjälle tuloksiinsa liittyvät ei-analyttiset virheet. Tämä parantaisi tulosten vertailuarvon ja menetelmävertailujen luotettavuutta.

2.5 Tulosten käsittely

2.5.1 Harha-arvotestit

Aineiston normaalisuus testattiin Kolmogorov-Smirnov-testillä. Tulosaineistosta poistettiin mediaanista merkitsevästi poikkeavat tulokset Hampel-testillä ennen keskiarvon laskemista. Myös robustissa laskennassa hylättiin tulokset, jotka poikkesivat yli 50 % alkuperäisen tulosaineiston robustista keskiarvosta.

Harha-arvotestejä ja tulosten tilastollista käsittelyä esitetään tarkemmin pätevyyskokeiden osallistumisohjeessa (SYKE/Ohjeita pätevyyskokeisiin osallistuville laboratorioille, PK 2), joka on saatavilla vertailulaboratorion kotisivulla: www.ymparisto.fi/syke/proftest.

2.5.2 Vertailuarvo ja sen mittausepävarmuus

Jätevesinäytteissä määritettävän analyytin vertailuarvoina käytettiin osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Synteettisissä näytteissä mittaussuureen vertailuarvoina käytettiin laskennallista arvoa (kloridi, N_{NH_4} , $N_{NO_2+NO_3}$, P_{PO_4} , P_{tot} , sulfaatti) tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa (N_{tot} , pH, sähkönjohtavuus).

Vertailuarvon mittausepävarmuus arvioitiin näytteen valmistuksen perusteella, kun vertailuarvoina käytettiin laskennallista arvoa. Vastaavasti vertailuarvon mittausepävarmuus arvioitiin robustin keskihajonnan avulla, kun vertailuarvoina käytettiin robustia keskiarvoa. Laskennallisen vertailuarvon laajennettu mittausepävarmuus 95 % luottamuvälillä oli yleensä alle 1 %. Ainoastaan synteettisen näytteen kokonaisfosforipitoisuuden epävarmuus oli 1,2 %. Robustin keskiarvon avulla lasketun vertailuarvon laajennettu mittausepävarmuus oli pH- ja sähkönjohtavuusmäärityksissä alle 1 % ja muissa määrityksissä korkeintaan 6 % (Liite 6).

Liitteessä 6 on esitetty vertailuarvot sekä vertailuarvon määrittämistapa ja epävarmuus. Tulosten lopullisessa käsittelyssä vertailuarvoissa ei tapahtunut muutoksia alustaviin tuloksiin nähden.

2.5.3 Kokonaishajonnan tavoitearvo ja z-arvo

Kokonaishajonnan tavoitearvoa asetettaessa otettiin huomioon määritettävän analyytin pitoisuus, sen homogeenisuus ja säilyvyys näytteessä, vertailuarvon mittausepävarmuus sekä laboratorioiden menestyminen aikaisemmissa pätevyyskokeissa. Kokonaishajonnan tavoitearvoksi asetettiin pH-arvolle 0,2 pH-yksikköä ja muille mittaussuureille 5–15 %. Tulosten lopullisessa käsittelyssä tulosten kokonaishajonnat säilyivät samoina kuin alustavassa tulostenkäsittelyssä.

Vertailuarvon mittausepävarmuuden ja asetetun tavoitehajonnan tulisi täyttää kriteeri $u / s_p \leq 0,3$, missä u on vertailuarvon standardiepävarmuus ja s_p on tavoitehajonta [3]. Tämä kriteeri täyttyi lähes kaikkien määrityksien osalta. Ainoastaan jätevesinäytteen P2N kokonaistyyppimäärityksessä suhdeluku oli 0,4, mikä hiukan heikentää vertailuarvon luotettavuutta.

Asetetun kokonaishajonnan luotettavuutta arvioitiin myös vertaamalla sitä tulosaineiston robustiin keskihajontaan, jonka pitäisi olla pienempi kuin $1,2 \times$ asetettu tavoitehajonta, s_p [3]. Tämä yhtenevyyskriteeri täyttyi pääsääntöisesti kaikkien määrityksien osalta. Ainoastaan jätevesinäytteen P2N kokonaistyyppimäärityksessä yhtenevyyskriteeri ei täyttynyt, mikä heikentää tässä määrityksessä tulosten arvioinnin luotettavuutta.

3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI

3.1 Tulokset

Yhteenvedo pätevyyskokeen tuloksista on esitetty taulukossa 1. Tulostaulukoissa esiintyviä lyhenteitä ja käsitteitä on selitetty liitteessä 7. Laboratoriokohtaiset tulokset on esitetty liitteessä 8. Tulokset ja niiden mittausepävarmuudet on esitetty graafisesti liitteessä 9. Yhteenvedo z-arvoista on esitetty liitteessä 10.

Taulukko 1. Yhteenveto pätevyyskokeen 9/2011 tuloksista
Table 1. Summary of the proficiency test 9/2011

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Mean rob.	Md	SD rob	SD rob, %	Num. of labs	2*Targ SD%	Accepted z-val%
Cl	A1S	mg/l	65	65.45	64.93	64.55	1.80	2,8	26	10	88
	P2S	mg/l	215	215.48	214.80	212.10	8.06	3,8	19	10	89
	V3S	mg/l	50	50.25	50.02	50.20	1.68	3,4	23	10	87
conductivity	A1J	mS/m	20,7	20.66	20.66	20.70	0.41	2	47	5	87
	P2H	mS/m	432	431.43	432.28	433.00	8.64	2	38	5	76
	V3H	mS/m	61,3	61.25	61.28	61.30	1.18	1,9	35	5	94
N-NH4	A1N	mg/l	1,21	1.19	1.19	1.19	0.042	3,5	34	10	88
	V3N	mg/l	0,77	0.77	0.77	0.77	0.045	5,8	34	15	85
N-NO2+NO3	A1N	mg/l	1,81	1.79	1.78	1.78	0.090	5	27	8	85
	V3N	mg/l	12	11.93	11.98	11.98	0.51	4,3	26	8	88
Ntot	A1N	mg/l	5,28	5.27	5.30	5.28	0.37	6,9	50	15	86
	P2N	mg/l	7,2	7.57	7.24	7.52	1.00	13,9	40	15	68
	V3N	mg/l	13,7	13.64	13.69	13.70	1.04	7,6	35	15	89
pH	A1H		7,24	7.24	7.24	7.26	0.063	0,9	50	2,8	98
	P2H		8,33	8.33	8.33	8.34	0.078	0,9	40	2,4	98
	V3H		7,63	7.63	7.63	7.64	0.12	1,6	38	2,6	87
P-PO4	A1P	mg/l	0,12	0.12	0.12	0.12	0.004	3,1	27	10	89
	V3P	mg/l	0,22	0.22	0.22	0.22	0.006	2,6	26	10	85
Ptot	A1P	mg/l	0,34	0.34	0.34	0.34	0.013	3,9	55	10	91
	P2P	mg/l	0,53	0.53	0.53	0.53	0.023	4,3	43	10	88
	V3P	mg/l	0,25	0.25	0.25	0.25	0.011	4,3	39	10	85
SO4	A1S	mg/l	41,7	42.15	41.95	41.95	1.58	3,8	24	10	92
	P2S	mg/l	556	556.85	556.75	550.50	33.84	6,1	16	10	88
	V3S	mg/l	96,5	95.35	96.51	96.50	4.77	4,9	21	10	86

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</i>)
SD rob	robusti keskihajonta (<i>the robust standard deviation</i>)
SD rob, %	robusti keskihajonta prosentteina (<i>the robust standard deviation as percents</i>)
2*Targ SD%	kokonaishajonnan tavoitearvo 95 %:n luottamusvälillä (<i>the total standard deviation for for proficiency assessment at 95 % confidence interval</i>)
Num. of labs	määrityksen tehneiden laboratorioden lukumäärä (<i>number of participants</i>)
Accepted z-val%	niiden tulosten osuus (%), joissa $ z \leq 2$, <i>The results (%), where $z \leq 2$.</i>

3.2 Analyysimenetelmät

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioden käyttämät menetelmät on esitetty liitteessä 11.1. Eri analyysimenetelmillä saatujen tulosten välisiä eroja on esitetty liitteissä 11.2 ja 11.3. Eri analyysimenetelmien välinen tilastollinen tarkastelu tehtiin, jos eri menetelmillä saatuja tuloksia oli vähintään kolme (liitteet 11.1 ja 11.2). Menetelmien tilastollista tarkastelua ei tehty ryhmään Muu menetelmä koodatuista tuloksista, sillä tähän ryhmään kuului useita menetelmiä, joista osa oli yksilöimättömiä.

Fosfaattifosfori

Osallistujista 42 % käytti fosfaattifosforimäärityksessä kumottua suomalaista standardia SFS 3025. Näytteestä riippuen 1–3 laboratoriota käytti standardia SFS-EN ISO 6878. Kuusi laboratoriota käytti ammoniummolybdaattivärjäykseen perustuvaa automaattista FIA- tai CFA-menetelmää (SFS-EN ISO 15681 tai vastaava) ja 3 laboratoriota Aquakem-laitteelle sovellettua ammoniummolybdaattimenetelmää. Yksi laboratorio käytti valmisputkimenetelmää ja kolme laboratoriota käytti jotain muuta menetelmää, joista ainoastaan IC-menetelmä oli yksilöity. Tilastollisessa vertailussa ei todettu menetelmien välisiä eroja.

Kokonaisfosfori

Yli kolmasosa laboratoriodista käytti kokonaisfosforimäärityksessä kumottua standardia SFS 3026 ja 8 % käytti standardia SFS-EN ISO 6878. Näytteestä riippuen 7–10 laboratoriota käytti automaattista ammoniummolybdaattimenetelmää (SFS-EN ISO 15681 tai vastaava) ja

2 laboratoriota Aquakem-laitteelle sovellettua ammoniummolybdaattimenetelmää. Näytteestä riippuen 5–8 laboratoriota käytti valmisputkimenetelmää. Jotain muuta menetelmää käytti 5–9 laboratoriota. Muista menetelmistä ainoastaan ICP-OES-, ICP-menetelmät oli yksilöity. Viisi laboratoriota ei yksilöinyt käyttämäänsä menetelmää, vaikka osa niistä ilmoitti tuloksensa akkreditoituna. Menetelmävertailussa menetelmien välillä ei todettu tilastollisesti merkitseviä eroja.

Ammoniumtyppi

Ammoniumtyppimäärityksessä yli puolet osallistujista käytti manuaalista indofenolinimenetelmää (SFS 3032 tai vastaava) ja neljä laboratoriota käytti indofenolinimenetelmän automaattista sovellusta. Valmisputkimenetelmää käytti 2 laboratoriota ja Kjeldahl-tislausta (SFS 5505) 4 laboratoriota. Muita menetelmiä käytti viisi laboratoriota. Niistä oli mainittu potentiometrinen titraus ja Aquakem-laitetekniikka. Menetelmävertailussa menetelmien välisiä eroja ei todettu.

Nitraatti- ja nitriittitypen summa

Nitraatti- ja nitriittitypen määrittämisessä noin puolet käytti standardiin SFS-EN ISO 13395 perustuvaa automaattista FIA- tai CFA-menetelmää. Neljä laboratoriota käytti spektrofotometrillä sulfaniiliniamidivärijäykseen perustuvaa menetelmää Aquakem-laitteelle sovellettuna. Yksi laboratorio käytti SFS 3029 standardia vastaavaa spektrofotometrillä määrittämisestä. Jotain muuta menetelmää käytti 6–7 laboratoriota. Näistä kaksi laboratoriota ei yksilöinyt käyttämäänsä menetelmää. HPLC-menetelmää, potentiometrillä titrausta ja fotometrillä salisylaattimenetelmää (SFS 5752) käytti yksi laboratorio sekä kaksi laboratoriota käytti valmisputkimenetelmää. Menetelmien välisessä vertailussa ei todettu tilastollisesti merkitseviä eroja.

Kokonaistyyppi

Kokonaistyyppimäärityksessä n. 25 % standardiin SFS-EN ISO 11905 pohjautuvaa menetelmää. SFS 5505 perustuvaa Kjeldahl-menetelmää tai modifioitua Kjeldahl-menetelmää käytti 44 % osallistujista. Valmisputkimenetelmää käytti näytteestä riippuen 7–10 laboratoriota ja muita menetelmiä 3–7 laboratoriota. Muissa menetelmissä oli mainittu standardin EN ISO 11905 Aquakem-sovellus, EN 25663, SFS-EN ISO 13395 (FIA) sekä tarkemmin yksilöimätön FIA-menetelmä. Yksi laboratorio ei yksilöinyt käyttämäänsä menetelmää.

Menetelmävertailussa synteettisestä näytteestä A1N saatiin menetelmillä 2 (SFS 5505) ja 3 (modifioitu Kjeldahl) merkitsevästi pienempiä kokonaistyyppituloksia kuin menetelmillä 1 (SFS-EN ISO 11905) ja 4 (valmisputkimenetelmä). Laskennallinen kokonaistyyppipitoisuus oli 5,6 mg/l ja lähimpänä teoreettista pitoisuutta olivat menetelmillä 1 ja 4 saadut tulokset. Graafisen kuvaajan perusteella vastaavanlaisia eroja on todettavissa myös jätevesinäytteiden kokonaistyyppituloksissa, mutta tulosten hajonta on suurempaa, joten erot eivät ole tilastollisesti merkitseviä. Erityisesti massa- ja paperiteollisuuden jäteveden tyyppituloksissa kaikilla menetelmillä saaduissa tuloksissa oli suuri hajonta (liite 11.3).

Näytteissä, joissa on runsaasti orgaanista ainetta hapetusreagenssin hapetuskapasiteetti saattaa olla riittämätön. Hapetusreagenssin riittävän ylimäärän varmistamiseksi näyte on tarvittaessa laimennettava. Standardi SFS-EN ISO 11905-1 suosittelee näytteen laimentamista, mikäli alkupe- räisen näytteen COD on yli 120 mg/l happea tai TOC yli 40 mg/l hiiltä.

Näytteissä voi olla myös vaikeasti hajoavia orgaanisia typpiyhdisteitä, eikä käytettävä hapetin ehkä muuta kaikkia orgaanisia yhdisteitä nitraatiksi. Saannot voivat olla huonoja kaksois- tai kolmoissidoksellisilla typpi-atomeja sisältävillä yhdisteillä sekä aineilla, joissa on >C=NH-ryhmä (SFS-EN ISO 11905-1).

Kloridi

Yli 70 % laboratoriota määrittä kloridipitoisuuden IC-menetelmällä (SFS-EN ISO 10304 tai vastaava). Potentiometrillä titrausta (SFS 3006 tai vastaava) käytti 2–3 laboratoriota, ioniselektiivisiä

elektrodiä 2 laboratoriota ja jotain muuta menetelmää 3 laboratoriota. Muut menetelmät olivat kaikki yksilöity puutteellisesti tai ei ollenkaan. Menetelmien välisessä vertailussa ei todettu tilastollisesti merkitseviä eroja.

pH

Suurin osa laboratorioista (n. 65 %) käytti pH-mittauksessa yleiselektrodiä. Viidesosa laboratorioista käytti vähäionisille vesille tarkoitettua elektrodiä ja neljä laboratoriota jotain muuta elektrodiä. Menetelmävertailussa ei todettu tilastollisesti merkitseviä eroja.

Sulfaatti

Näytteestä riippuen 75–81 % laboratorioista määrittä sulfaattipitoisuuden IC-menetelmällä (SFS-EN ISO 10304 tai vastaava). Yksi laboratorio käytti turbidimetristä menetelmää, 1–2 nefelometristä menetelmää ja 3 laboratoriota muuta menetelmää. Muita menetelmiä olivat ICP-OES-tekniikka (rikkimääritys), yksilöimätön sovellus Aquakem-laitteella ja BaCl₂-saostus (yksilöimätön tekniikka). Menetelmien välisessä vertailussa ei todettu tilastollisesti merkitseviä eroja.

Sähkönjohtavuus

Suurin osa (noin 87 %) laboratorioista käytti sähkönjohtavuusmäärityksessä standardimenetelmää SFS-EN 27888 ja 5 laboratoriota käytti muuta yksilöimätöntä menetelmää. Menetelmien välisessä vertailussa ei todettu tilastollisesti merkitseviä eroja.

3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet

Osallistujia pyydettiin ilmoittamaan raportoimiensa tulosten mittausepävarmuus prosentteina (Taulukko 2). Suurin osa (n. 80 %) osallistuneista laboratorioista ilmoitti mittausepävarmuuden ainakin osalle raportoimilleen tuloksille (liite 9).

Taulukko 2. Osallistujien raportoiminen laajennettujen epävarmuuksien (k = 2) vaihteluväli prosentteina.

<u>Määrittäminen</u>	<u>Massa- ja paperiteoll.jätevesi</u>	<u>Viemärlaitosjätevesi</u>
Kloridi	4–15	5,3–16
N_{NH4}		7–100
N_{NO2+NO3}		5–20
N_{tot}	5–30	1,7–30
P_{PO4}		5–20
P_{tot}	2,81–30,9	3,1–22
pH	0,52–10	0,25–10
Sulfaatti	6–15	6–20
Sähkönjohtavuus	1–15	1,1–15

Laboratoriot käyttivät mittausepävarmuuden arviointiin yleisimmin (21 %) menettelyä 2, jossa arvio perustui sisäisen laadunohjauskorttien (X- ja r%-kortit) perusteella tehtyyn arviointiin. Lähes yhtä yleisiä menettelyjä olivat sisäisen laadunohjausaineiston ja pätevyyskoetulosten avulla tehty arviointi (18 %), pelkästään X-korttien tulosten hajonnan avulla tehty arviointi (17 %) sekä validointi- ja sisäisen laadunohjausaineiston tulosten perusteella tehty arviointi (17 %). Kaksi laboratoriota teki arvioinnin mallintamalla ja neljä laboratoriota jollain muulla tavalla.

Liitteessä 12 on esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista arviointitavan mukaan ryhmiteltynä. Mittausepävarmuuden suuruus ei näytä riippuvan arviointitavasta. Tämän pätevyyskoeaineiston perusteella mittausepävarmuuden suuruus ei myöskään korreloi laboratorion menestymiseen pätevyyskokeessa.

4 PÄTEVYYDEN ARVIOINTI

Tuloksia arvioitiin z-arvojen perusteella käyttäen seuraavia kriteereitä:

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

Fosfaattifosfori

Fosfaattifosforituloksissa sallittiin kaikissa näytteissä 10 %:n poikkeama vertailuarvosta, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 87 %. Tulosten robustit keskihajonnat olivat n. 3 % (taulukko 1). Osallistujien ilmoittamien tulosten laajennetut mittausepävarmuudet vaihtelivat välillä 5–20 % (taulukko 2). Edellisessä pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 92 % [4].

Kokonaisfosfori

Kokonaisfosforituloksista oli hyväksyttäviä 88 %, kun vertailuarvosta sallittiin 10 %:n poikkeama. Tulosten robustit keskihajonnat olivat n. 4 % (taulukko 1). Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuusarviot olivat välillä 3–31 % (taulukko 2). Edellisessä pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 91 % [4].

Ammoniumtyppi

Ammoniumtyypituloksissa sallittiin synteettisessä näytteessä A1N 10 %:n ja jätevesinäytteessä V3N 15 %:n poikkeama vertailuarvosta, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 87 %. Säilyvyystestin perusteella voitiin epäillä, että viemärlaitoksen jätevesinäytteen V3N ammoniumtyypipitoisuus saattoi pienentyä kuljetuksen aikana, joten sen tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 15 %. Synteettisessä näytteessä A1N tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 10 %. Kaikista ammoniumtyypituloksista oli hyväksyttäviä 87 %. Tulosten robustit keskihajonnat olivat välillä 3,3–5,6 % (taulukko 1.) Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet olivat 7–100 %. Määrittystä, jossa on yli 50 %:n mittausepävarmuus, voidaan pitää semikvantitatiivisena. Edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä ammoniumtyypituloksia oli 88 % [4].

Nitraatti- ja nitriittitypen summa

Tässä määrittäyksessä hyväksyttäviä tuloksia oli 87 %, kun kokonaishajonnan tavoitearvo oli 8 %. Tulosten robustit keskihajonnat olivat 4–5,2 % (taulukko 1). Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet olivat välillä 5–20 %. Edellisessä vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 88 % [4].

Kokonaistyyppi

Kokonaistyyppituloksista hyväksyttäviä tuloksia oli 81 %, kun kokonaishajonnan tavoitearvona oli 15 %. Eniten ongelmia oli massa- ja paperiteollisuuden jäteveden kokonaistyyppimäärittäyksessä, jossa hyväksyttäviä tuloksia oli vain 68 %. Tulosten robustit keskihajonnat olivat välillä 6,3–8,1 % (taulukko 1). Osallistujien mittausepävarmuudet vaihtelivat välillä 2–30 %. Edellisessä vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 87 % [4].

Kloridi

Kloriditulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta korkeintaan 10 %, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 88 %. Tulosten robustit keskihajonnat olivat välillä 2,9–3,8 % (taulukko 1). Osallistujien mittausepävarmuudet vaihtelivat välillä 4–16 %. Edellisessä vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 87 % [5].

pH

Kaikkien näytteiden pH-tuloksissa sallittiin 0,2 pH-yksikön poikkeama vertailuarvosta, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 94 %. Viemärlaitoksen jätevesitulosten robusti keskihajonta oli 1,6 % ja muissa näytteissä hajonta oli 1 %. Osallistujien tulosten raportoidut mittausepävarmuudet olivat välillä 0,5–10 % (taulukko 2). Edellisessä vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 91 % [4].

Sulfaatti

Sulfaattitulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta korkeintaan 10 %, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 89 %. Tulosten robustit keskihajonnat olivat välillä 3,8–5,4 % (taulukko 1). Osallistujien mittausepävarmuudet vaihtelivat välillä 4–16 % (taulukko 2). Edellisessä vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 88 % [5].

Sähkönjohtavuus

Sähkönjohtavuustuloksista hyväksyttäviä tuloksia oli 86 %, kun kokonaishajonnan tavoitearvona oli 5 %. Edellisenä vuonna sähkönjohtavuustuloksista oli hyväksyttäviä tuloksia 90 % [4]. Tässä vertailussa tulosten robusti keskihajonta oli noin 2 % (taulukko 1). Osallistujien sähkönjohtavuustulosten mittausepävarmuudeksi oli arvioitu 1–15 % (taulukko 2).

Näytteiden toimituksen viivästymisen vaikutus tuloksiin

Laboratorio 33 sai näytteet 3.11.2011 ja laboratoriot 42 sekä 44 saivat näytteensä vasta 4.11.2011. Näistä laboratorioista mikään ei määrittänyt ammoniumtyyppiä, minkä pitoisuus muuttui herkimmin kuljetuksen aikana. Laboratoriot määrittivät pH-arvoa, sähkönjohtavuutta ja kokonaisravinteita. Tuloksista ainoastaan yksi kokonaistyyppituloksista oli ei-hyväksyttävä. Järjestäjän arvion mukaan ei-hyväksyttävä tulos ei johdu näytteiden lämpenemisestä kuljetuksen aikana.

5 YHTEENVETO

Profest SYKE järjesti pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille marraskuussa 2011. Testattavina suureina olivat ravinteet, kloridi, sulfaatti, pH ja sähkönjohtavuus. Näytteinä olivat synteettinen vesinäyte, viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevedet. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 63 laboratoriota.

Pätevyyden arvioimisessa käytettiin z-arvoa ja sitä laskettaessa tulokselle sallittiin pH-määrittämisessä 0,2 pH-yksikön ja muissa määrittämisissä 5–15 %:n poikkeama vertailuarvosta. Mittaussuureen vertailuarvona käytettiin laskennallista arvoa (synteettiset näytteet) tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Kokonaisuudessaan hyväksyttäviä tuloksia oli 87 %. Laboratorioista 46 % käytti ainakin joissakin määrittämisissä akkreditoituja menetelmiä. Näiden laboratorioiden tuloksista hyväksyttäviä oli 88 % (liite 10).

6 SUMMARY

Profest SYKE carried out the proficiency test for analysis of nutrients (N_{NH_4} , $N_{NO_3+NO_2}$, N_{tot} , P_{PO_4} , P_{tot}), chloride, sulphate, pH-value and conductivity (γ_{25}) in effluents from municipal waste water plants and from pulp and paper mills in November 2011. One artificial sample and two waste water samples were distributed. In total, 63 laboratories participated in this 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 Hampel test. The results which deviated more than 50 % of the robust mean were also rejected. Either the calculated concentration or the robust mean value was chosen to be the assigned value. The performance of the participants was evaluated by using z scores (Appendices 8 and 9).

The analytical methods are presented in Appendix 11.1. The differences between the results obtained by the various analytical methods were rather small, and only in a few cases the differences were significant (Appendices 11.2 and 11.3).

In this proficiency test 87 % of the results were regarded to be satisfactory when the standard deviation for performance assessment from the assigned value at 95 % confidence interval were 2.5–15 %. Less than a half of the participating laboratories (46 %) used accredited methods and 88 % of their results were satisfactory (Appendix 10).

KIRJALLISUUS

- 1 SFS-EN ISO 17043, 2010. Conformity assessment – General requirements for Proficiency Testing.
- 2 ISO 13528, 2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- 3 Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R., 2006. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry laboratories (IUPAC Technical report). Pure Appl. Chem. 78: 145-196 (<http://www.iupac.org/publications/pac/2006/pdf/7801x0145.pdf>).
- 4 Korhonen, K., Leivuori, M., Näykki, T., Järvinen, O., Tervonen K., Lanteri, S., Ilmakunnas, M. ja Väisänen, R. 2011. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 7 / 2010. Ravinteet, pH ja sähkönjohtavuus jätevesistä sekä happimääritys rannikko- ja järvidesistä, Helsinki. ISBN 978-952-11-3827-0 (pdf). 64 s. www.ymparisto.fi/syke/julkaisut.
- 5 Leivuori, M., Korhonen, K., Järvinen, O., Näykki, T., Tervonen, K., Lanteri, S., Ilmakunnas, M. ja Väisänen, R. 2010. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 9/2009. Ravinteet, pH, sähkönjohtavuus, kloridi ja sulfaatti jätevesistä. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 8 / 2010. Suomen ympäristökeskus, Helsinki. ISBN 978-952-11-3745-7 (pdf). 74 s. www.ymparisto.fi/syke/julkaisut.

PÄTEVYYSKOKEESEEN SYKE 9/2011 OSALLISTUJAT

Participants in the proficiency test SYKE 9/2011

Borealis Polymers Oy, Porvoo
 Ekokem Oy Ab, Riihimäki
 Etelä-Pohjanmaan Vesitutkijat Oy, Ilmajoki
 FCG Finnish Consulting Group Oy, Helsinki
 Haapaveden kaupungin ympäristölaboratorio, Haapavesi
 HSY Vesihuolto, Jätevesilaboratorio, Helsinki
 Hyvinkään Vesi, Kaltevan jätevedenpuhdistamo, Hyvinkää
 Jujo Thermal Oy, Kauttua
 Kainuun elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Kajaani
 KCL Kymen Laboratorio Oy, Kuusankoski
 Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere
 Kotkamills Oy, Kotka
 Lapin Vesitutkimus Oy, Rovaniemi
 Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku
 Länsi-Uudenmaan vesi ja ympäristö ry, Lohja
 Maintpartner Oy, laboratorio- ja ympäristöpalvelut, Kokkola
 Metsäntutkimuslaitos, Rovaniemi
 MetropoliLab Oy, Helsinki
 Metsä-Botnia, Kemi
 Metsä-Botnia, Äänekoski
 Metsä-Tissue Oyj, Ympäristölaboratorio, Mänttä
 Mikkelin vesilaitos, jätevedenpuhdistamo, Mikkeli
 M-Real, Kaskinen
 M-Real, Simpele
 Nab Labs Oy, Kaustinen
 Nab Labs Oy, Rauma
 Neste Oil Oyj, Tutkimus ja teknologia, Porvoo
 Norilsk Nickel Harjavalta Oy, Harjavalta
 Novalab Oy, Karkkila
 Oulun Vesi liikelaitos, laboratoriot, Oulu
 Outokumpu Tornio Works, Tornio
 Porilab, Pori
 Ruukki Metals Oy, Raahe
 Saimaan Vesi- ja Ympäristötutkimus Oy, Lappeenranta
 Savo-Karjalan ympäristötutkimus Oy, Joensuu
 Savo-Karjalan ympäristötutkimus Oy, Kuopio
 Savon Sellu Oy, Kuopio
 SGS Inspection Services Oy, Kotka
 Stora Enso Oyj, Anjalan paperitehdas, Inkeroinen
 Stora Enso Oyj, Enocell Oy, Uimaharju
 Stora Enso Oyj, Fine paper, Oulu
 Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas, Heinola
 Stora Enso Oyj, Imatran Sellu, Imatra
 Stora Enso Oyj, Sunilan tehdas, Kotka
 Stora Enso Oyj, Tutkimuskeskus, vesi- ja hivenaineanalyysit, Imatra
 Stora Enso Oyj, Veitsiluodon tehdas, Kemi
 Stora Enso Oyj, Ympäristönsuojelulaboratorio, Varkaus
 StyroChem Finland Oy, Porvoo
 Sucros Oy, Säskylä
 SYKE, laboratoriot, Helsinki
 SYKE, laboratoriot, Joensuu
 SYKE, laboratoriot, Oulu

SYKE, Suomenojan tutkimusaseman laboratorio, Espoo
Tervakoski Oy, Tutkimuslaboratorio, Tervakoski
UPM-Kymmene Oyj, Kymi, käyttölaboratorio, Kuusankoski
UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari
UPM-Kymmene Oyj, Tutkimuskeskus, Lappeenranta
UPM-Kymmene Oyj, Valkeakoski
UPM S.A, Uruguay
Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio, Vaasa
Valio Oy, aluelaboratorio, Lapinlahti
Viljavuuspalvelu Oy, Mikkeli
Yara Suomi Oy, Uusikaupunki

NÄYTTEIDEN VALMISTUS

Preparation of samples

Näyte		γ_{25}	pH	Cl	SO ₄	P _{PO4}	P _{tot}	N _{NO2+NO3}	N _{NH4}	N _{tot}
A1J	Lisäys mS/m	KCl 18								
	Vertailuarvo	20,7								
A1H	Lisäys mg/l		Na ₂ HPO ₄ / KH ₂ PO ₄ 7,25							
	Vertailuarvo mg/l		7,24							
P2H	Pohjapitoisuus mg/l	429	7,59							
	Vertailuarvo mg/l	432	8,33							
V3H	Pohjapitoisuus mg/l	62,1	6,88							
	Vertailuarvo mg/l	61,3	7,63							
A1S	Lisäys mg/l			65	41,7					
	Vertailuarvo mg/l			65	41,7					
P2S	Pohjapitoisuus mg/l			425	1100					
	Laimennos			1 osa näytettä + 1 osa vettä	1 osa näytettä + 1 osa vettä					
	Vertailuarvo mg/l			215	556					
V3S	Pohjapitoisuus mg/l			51	92,5					
	Vertailuarvo mg/l			50	96,5					
A1P	Lisäys mg/l					KH ₂ PO ₄ 0,12	Na- glysero- fosfaatti 0,22			
	Vertailuarvo mg/l					0,12	0,34			
P2P	Pohjapitoisuus mg/l						0,49			
	Vertailuarvo mg/l						0,53			
V3P	Pohjapitoisuus mg/l					0,21	0,25			
	Vertailuarvo mg/l					0,22	0,25			
A1N	Lisäys mg/l							NaNO ₃ 1,81	NH ₄ Cl 1,21	Na ₂ EDTA 2,61 NaNO ₃ 1,81 NH ₄ Cl 1,21
	Vertailuarvo mg/l							1,81	1,21	5,28
P2N	Pohjapitoisuus mg/l									8,16
	Vertailuarvo mg/l									7,2
V3N	Pohjapitoisuus mg/l							11,94	0,093	14,9
	Lisäys mg/l								0,7	
	Vertailuarvo mg/l							12	0,77	13,7

NÄYTTEIDEN HOMOGEENISUUDEN TESTAUS

Testing of homogeneity

Analyytti/näyte Analyte/Sample	Pitoisuus Concentration mg/l	s_p %	s_p	s_a	s_a/s_p	Onko $s_a/s_p < 0,5?$	s_{bb}	s_{bb}^2	c	Onko $s_{bb}^2 < c?$
$N_{NH_4} / V3N$	0,750	7,5	0,056	0,0023	0,04	On	0,0036	0,00001	0,0005	On
$N_{tot} / P2N$	7,93	7,5	0,5951	0,1806	0,3	On	0,1481	0,02	0,09	On
$N_{tot} / V3N$	13,97	7,5	1,0474	0,3413	0,3	On	0,2413	0,06	0,30	On
$P_{tot} / P2P$	0,531	5	0,0265	0,0049	0,2	On	0,0035	0,00001	0,0001	On
$P_{tot} / V3P$	0,249	5	0,0124	0,0010	0,1	On	0,0010	0,000001	0,00003	On
Cl/P2S	223,7	5	11,187	4,1791	0,4	On	2,9551	8,7	38,8	On
Cl/V3S	44,41	5	2,2204	0,3587	0,2	On	0,2536	0,06	0,96	On

$s_p\%$ = arvioinnissa käytetty hajonta (tavoitehajonta)
(standard deviation for proficiency assessment)

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

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

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

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

missä:

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

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)

Analyytti/näyte Analyte/sample	Pitoisuus Concentration	s_p	$0,5 \cdot s_p$	Keskihajonta (s_{bb})	Onko $s_{bb} < 0,5 \cdot s_p?$
pH / P2H	8,31	0,1	0,05	0,0350	On
pH / V3H	7,77	0,1	0,05	0,0251	On

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

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

Johtopäätös: Näytteitä voitiin pitää homogeenisina, sillä kaikki homogeenisuustestin kriteerit täyttyivät.

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

NÄYTTEIDEN SÄILYVYYDEN TESTAUS

Testing of stability

Näytteet toimitettiin 1.11.2011 ja ne olivat perillä seuraavana päivänä.

Näytteiden analysointiajankohdat olivat seuraavat:

pH, sähkönjohtavuus	3.11.2011
N _{NH4} , N _{NO3+NO2} , P _{PO4}	3.11.2011
N _{tot} , P _{tot}	11.11.2011 mennessä
Cl, SO ₄	11.11.2011 mennessä

Säilyvyys testattiin pH-, ja N_{NH4} ja P_{PO4}-näytteistä, jotka analysoitiin lähetysajankohtana ja määrittäjäajankohtana (säilytys kahdessa eri lämpötilassa). Tarkastelu tehtiin vertaamalla kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia.

pH

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
Pvm.	1.11.	3.11. (25 °C)	3.11. (4 °C)	Pvm.	1.11.	3.11. (25 °C)	3.11. (4 °C)	Pvm.	1.11.	3.11. (25 °C)	3.11. (4 °C)
A1H	7,253	7,299	7,297	P2H	8,00	7,96	8,003	V3H	7,13	7,135	7,168
D	0,002			0,006			0,006				
0,3·s _p	0,03			0,03			0,03				
	D <0,3 · s _p Kyllä			D <0,3 · s _p Kyllä			D <0,3 · s _p Kyllä				

N_{NH4}

Näyte	Tulos, mg/l			Näyte	Tulos, mg/l		
Pvm.	1.11.	3.11. (25 °C)	3.11. (4 °C)	Pvm.	1.11.	3.11. (25 °C)	3.11. (4 °C)
A1N	1,1976	1,1673	1,1678	V3N	0,7583	0,7250	0,7727
D	0,006			0,048			
0,3·s _p	0,018			0,017			
	D <0,3 · s _p Kyllä			D <0,3 · s _p Ei			

P_{PO4}

Näyte	Tulos, mg/l			Näyte	Tulos, mg/l		
Pvm.	1.11.	3.11. (25 °C)	3.11. (4 °C)	Pvm.	1.11.	3.11. (25 °C)	3.11. (4 °C)
A1P	0,1206	0,1206	0,1206	V3P	0,2234	0,2233	0,2217
D	0,00004			0,0016			
0,3·s _p	0,0018			0,0033			
	D <0,3 · s _p Kyllä			D <0,3 · s _p Kyllä			

D = |Tulos säilytyslämpötilassa 25 °C – tulos säilytyslämpötilassa 4 °C|
/the result at 25 °C – the result at 4 °C/

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

Johtopäätös: Testitulosten perusteella jätevesinäytteen V3N ammoniumtyyppipitoisuus saattoi hiukan pienetä, jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Tämä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa. Muita näytteitä voitiin pitää stabiileina.

Conclusion: According to the stability test the concentration of ammonium nitrogen in the waste water sample V3N could slightly decrease, if the temperature of the samples increased during the transport. This was taken account in the result assessment. The other samples could be regarded as stable.

OSALLISTUJILTA SAATU PALAUTE*Feedback from the participants*

Laboratorio	Kommentit teknisestä toteutuksesta	SYKE:n toimenpide
3, 12, 22, 37, 40, 54	Tyypipullo oli vuotanut.	Pyrimme kiinnittämään asiaan huomiota näytteitä pullotettaessa.
23, 28, 32	Sähkönjohtavuus- tai pH-pullo oli vuotanut.	
33	Näytteet saapuivat 3.11.	Näytteiden myöhästyminen otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.
34	Asiakas ei onnistunut lisäämään kommentteja sähköisen tuloslomakkeen Methods-välilehdelle.	Nykyinen tuloslomake on tehty vanhalla Excel-versiolla ja sitä on päivitetty. Tavoitteena on saada internet-pohjainen tuloslomake lähitulevaisuudessa
42	Sähköisen tuloslomakkeen avaamisessa oli ongelmia, joten laboratorio lähetti tulokset faksina.	
42	Näytteet olivat olleet asiakkaan keskusvarastolla pari päivää ja saapuivat laboratorioon myöhässä (4.11.).	Näytteiden myöhästyminen otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.
44	Näytteet saapuivat 4.11.	Näytteiden myöhästyminen otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.
57	A1N-näyte oli rikkoontunut.	Asiakkaalle lähetettiin uusi näyte.

Laboratorio	Kommentit tuloksista	SYKE:n toimenpide
21	Näytteen P2N N_{tot} -tuloksessa oli pilkkuvirhe. Oikea tulos olisi ollut 7,7 mg/l Näytteiden P2P ja V3P P_{tot} -tulokset oli raportoitu ristiin	Oikein raportoituna tulokset olisivat olleet hyväksyttäviä. Tuloksia käsiteltiin harha-arvoina.
48	Näytteen A1J sähkönjohtavuustulos oli raportoitu virheellisesti. Oikea tulos olisi ollut 20,66 mS/m.	Oikein raportoituna tulos olisi ollut hyväksyttävä. Raportoitua tulosta käsiteltiin harha-arvoina.

JÄRJESTÄJÄN PALAUTE OSALLISTUJILLE*Feedback to the participants*

Laboratorio	Kommentti
12	Näytteiden P2P ja V3P P _{tot} -tulokset raportoitu todennäköisesti ristiin. Tuloksia käsiteltiin harha-arvoina.
20	Näytteiden P2N ja V3N N _{tot} -tulokset raportoitu todennäköisesti ristiin. Tuloksia käsiteltiin harha-arvoina.
23, 52	Näytteiden A1J ja P2H sähkönjohtavuustulokset raportoitu todennäköisesti ristiin. Tuloksia käsiteltiin harha-arvoina.
62	Fosfaatti- ja kokonaisfosfaattifosforitulokset raportoitu yksikössä µg/l. Tuloksia käsiteltiin harha-arvoina.

VERTAILUARVOT JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUUKSET

Evaluation of the assigned values and their uncertainties

Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Vertailuarvo <i>Assigned value</i>	Vertailuarvon määrittäminen <i>Evaluation of the assigned values</i>	U%
Chloride (mg/l)	A1S	65,0	Laskettu arvo / <i>Calculated value</i>	0,3
	P2S	215	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	2,2
	V3S	50,0	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	1,8
Conductivity (mS/m)	A1J	20,7	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,7
	P2J	432	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,8
	V3J	61,3	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,8
N_{NH4} (mg/l)	A1N	1,21	Laskettu arvo / <i>Calculated value</i>	0,3
	V3N	0,77	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	2,4
N_{NO2+NO3} (mg/l)	A1N	1,81	Laskettu arvo / <i>Calculated value</i>	0,6
	V3N	12,0	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	2,0
N_{tot} (mg/l)	A1N	5,28	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	2,6
	P2N	7,2	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	5,8
	V3N	13,7	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	3,0
pH	A1H	7,24	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,3
	P2H	8,33	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,4
	V3H	7,63	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,6
P_{PO4} (mg/l)	A1P	0,12	Laskettu arvo / <i>Calculated value</i>	0,3
	V3P	0,22	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	1,3
P_{tot} (mg/l)	A1P	0,34	Laskettu arvo / <i>Calculated value</i>	1,5
	P2P	0,53	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	1,6
	V3P	0,25	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	1,8
Sulphate (mg/l)	A1S	41,7	Laskettu arvo / <i>Calculated value</i>	0,3
	P2S	556	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	3,4
	V3S	96,5	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	2,7

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

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

VA = Vertailuarvo / Assigned value

n = Tulosten lukumäärä / Number of the results

s_{rob} = Robusti keskihajonta / Robust standard deviation

TULOSTAULUKOISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

Explanations for the result sheets

Laboratoriokohtaiset tulokset (liitteet 8 ja 9)

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

Yhteenvedo z-arvoista (liite 12)

S – hyväksyttävä ($-2 \leq z \leq 2$)

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

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

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

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

Robusti laskenta vertailuarvon määrittämisessä

Robustin keskiarvon ja keskihajonnan laskeminen:

Suuruusjärjestyksessä olevista tuloksista ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_p$) lasketaan ensimmäinen robusti keskiarvo x^* ja sen keskihajonta s^*

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

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

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

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

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

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

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

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

TULOSTAULUKOISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

Explanations for the result sheets

Results of each participant (Appendixes 8 and 9)

Sample	<i>The code of the sample</i>
z-Graphics	z score - the graphical presentation
z value	calculated as follows: $z = (x_i - X)/s_p$, where x_i = the result of the individual laboratory X = the reference value (<i>the assigned value</i>) s_p = the target value of the standard deviation for proficiency assessment
Outl test OK	yes - the result passed the outlier test H = Hampel test (a test for the mean value) In addition, in robust statistics some results deviating from the original robust mean have been rejected
Assigned value	the reference value
2* Targ SD %	the target value of total standard deviation for proficiency assessment (s_p) at the 95 % confidence level, equal $2 \cdot s_p$
Lab's result	the result reported by the participant (the mean value of the replicates)
Md.	Median
Mean	Mean
SD	Standard deviation
SD%	Standard deviation, %
Passed	The results passed the outlier test
Outl. failed	The number of outliers
Missing	i.e. < DL
Num of labs	the total number of the participants

Summary on the z scores

S – satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$)

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

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

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

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

Robust analysis

The items of data is sorted into increasing order, $x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$.

Initial values for x^ and s^* are calculated as:*

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

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

For each x_i ($i = 1, 2, \dots, p$) is calculated:

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

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

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

The 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 convergences.*

Ref: Statistical methods for use in proficiency testing by inter laboratory comparisons, Annex C ISO 13528 2005 [3].

LIITE 8. LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET

APPENDIX 8. Results of each participant

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z-value	Out- test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Out- fai- led	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 1																					
conductivity	mS/m	A1J							-0,116	yes	20,7	5	20,64	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	V3H							0,131	yes	61,3	5	61,5	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35
N-NH4	mg/l	A1N							0,000	yes	1,21	10	1,21	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34
	mg/l	V3N							0,797	yes	0,77	15	0,816	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34
N-NO2+NO3	mg/l	A1N							0,829	yes	1,81	8	1,87	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27
	mg/l	V3N							-0,208	yes	12	8	11,9	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26
P-PO4	mg/l	A1P							0,333	yes	0,12	10	0,122	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27
	mg/l	V3P							0,182	yes	0,22	10	0,222	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26
pH		A1H							-1,970	yes	7,24	2,8	7,04	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		V3H							-0,807	yes	7,63	2,6	7,55	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
Ptot	mg/l	A1P							-0,235	yes	0,34	10	0,336	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	V3P							-0,320	yes	0,25	10	0,246	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39
Laboratory 2																					
conductivity	mS/m	A1J							0,676	yes	20,7	5	21,05	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H							0,204	yes	432	5	434,2	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
	mS/m	V3H							0,855	yes	61,3	5	62,61	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35
N-NH4	mg/l	A1N							-0,694	yes	1,21	10	1,168	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34
	mg/l	V3N							0,052	yes	0,77	15	0,773	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34
N-NO2+NO3	mg/l	A1N							-0,442	yes	1,81	8	1,778	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27
	mg/l	V3N							-0,063	yes	12	8	11,97	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26
Ntot	mg/l	A1N							0,101	yes	5,28	15	5,32	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N							1,370	yes	7,2	15	7,94	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
	mg/l	V3N							-0,195	yes	13,7	15	13,50	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35
P-PO4	mg/l	A1P							0,167	yes	0,12	10	0,121	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27
	mg/l	V3P							0,182	yes	0,22	10	0,222	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26
pH		A1H							0,592	yes	7,24	2,8	7,30	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H							-0,200	yes	8,33	2,4	8,31	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
		V3H							1,510	yes	7,63	2,6	7,78	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
Ptot	mg/l	A1P							-1,120	yes	0,34	10	0,321	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P							-1,250	yes	0,53	10	0,497	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
	mg/l	V3P							-0,560	yes	0,25	10	0,243	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39
Laboratory 3																					
Cl	mg/l	A1S							-0,185	yes	65	10	64,4	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26
	mg/l	P2S							-0,186	yes	215	10	213	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19
	mg/l	V3S							0,080	yes	50	10	50,2	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23
conductivity	mS/m	A1J							-0,966	yes	20,7	5	20,2	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H							-0,648	yes	432	5	425	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
	mS/m	V3H							-0,783	yes	61,3	5	60,1	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35
N-NH4	mg/l	A1N							-0,331	yes	1,21	10	1,19	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34
	mg/l	V3N							0,087	yes	0,77	15	0,775	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34
Ntot	mg/l	A1N							-1,090	yes	5,28	15	4,85	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N							-7,170	H	7,2	15	3,33	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
	mg/l	V3N							-5,390	H	13,7	15	8,16	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35
pH		A1H							-0,592	yes	7,24	2,8	7,18	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H							-0,900	yes	8,33	2,4	8,24	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
		V3H							-1,310	yes	7,63	2,6	7,50	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
Ptot	mg/l	A1P							-0,471	yes	0,34	10	0,332	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P							0,038	yes	0,53	10	0,531	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
	mg/l	V3P							-0,480	yes	0,25	10	0,244	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39
SO4	mg/l	A1S							1,250	yes	41,7	10	44,3	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24
	mg/l	P2S							1,870	yes	556	10	608	553	557	29,6	5,3	15	1	0	16
	mg/l	V3S							1,550	yes	96,5	10	104	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	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	Out- 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 4																					
Cl	mg/l	A1S						0,000	yes	65	10	65	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26	
	mg/l	P2S						1,580	yes	215	10	232	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19	
	mg/l	V3S						5,200	H	50	10	63	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23	
conductivity	mS/m	A1J						0,966	yes	20,7	5	21,2	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	P2H						0,833	yes	432	5	441	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38	
	mS/m	V3H						0,653	yes	61,3	5	62,3	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						0,000	yes	1,21	10	1,21	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						1,560	yes	0,77	15	0,86	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						2,620	yes	1,81	8	2,00	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27	
	mg/l	V3N						3,130	H	12	8	13,5	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26	
Ntot	mg/l	A1N						-2,120	yes	5,28	15	4,44	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50	
	mg/l	P2N						-3,000	H	7,2	15	5,58	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40	
	mg/l	V3N						-2,040	yes	13,7	15	11,6	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
pH		A1H						0,592	yes	7,24	2,8	7,3	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		P2H						-0,300	yes	8,33	2,4	8,3	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40	
		V3H						0,706	yes	7,63	2,6	7,7	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						-2,710	yes	0,34	10	0,294	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	P2P						-4,190	H	0,53	10	0,419	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43	
	mg/l	V3P						-5,120	H	0,25	10	0,186	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	
SO4	mg/l	A1S						0,144	yes	41,7	10	42	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24	
	mg/l	P2S						2,050	yes	556	10	613	553	557	29,6	5,3	15	1	0	16	
	mg/l	V3S						0,725	yes	96,5	10	100	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	0	21	
Laboratory 5																					
conductivity	mS/m	A1J						-0,193	yes	20,7	5	20,6	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	V3H						-1,700	yes	61,3	5	58,7	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						-0,496	yes	1,21	10	1,18	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						0,260	yes	0,77	15	0,785	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						-0,276	yes	1,81	8	1,79	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27	
	mg/l	V3N						0,000	yes	12	8	12,0	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26	
Ntot	mg/l	A1N						0,480	yes	5,28	15	5,47	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50	
	mg/l	V3N						0,195	yes	13,7	15	13,9	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
P-PO4	mg/l	A1P						-1,000	yes	0,12	10	0,114	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27	
	mg/l	V3P						-0,273	yes	0,22	10	0,217	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26	
pH		A1H						0,395	yes	7,24	2,8	7,28	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		V3H						0,000	yes	7,63	2,6	7,63	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						-0,176	yes	0,34	10	0,337	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	V3P						-0,080	yes	0,25	10	0,249	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	
Laboratory 6																					
Cl	mg/l	A1S						0,000	yes	65	10	65	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26	
	mg/l	P2S						0,558	yes	215	10	221	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19	
	mg/l	V3S						0,600	yes	50	10	51,5	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23	
conductivity	mS/m	A1J						-0,193	yes	20,7	5	20,6	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	P2H						-1,020	yes	432	5	421	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38	
	mS/m	V3H						-0,587	yes	61,3	5	60,4	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						0,826	yes	1,21	10	1,26	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						0,519	yes	0,77	15	0,80	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
Ntot	mg/l	A1N						-4,120	H	5,28	15	3,65	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50	
	mg/l	V3N						0,681	yes	13,7	15	14,4	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
pH		A1H						0,296	yes	7,24	2,8	7,27	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		P2H						0,100	yes	8,33	2,4	8,34	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40	
		V3H						1,410	yes	7,63	2,6	7,77	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						-4,120	H	0,34	10	0,27	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	P2P						-2,260	yes	0,53	10	0,47	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43	
	mg/l	V3P						-2,400	yes	0,25	10	0,22	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	
SO4	mg/l	A1S						-0,384	yes	41,7	10	40,9	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24	
	mg/l	P2S						-1,220	yes	556	10	522	553	557	29,6	5,3	15	1	0	16	
	mg/l	V3S						0,435	yes	96,5	10	98,6	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	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	Assign- ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fai- led	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 7																					
Cl	mg/l	A1S						2,400	yes	65	10	72,80	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26	
	mg/l	P2S						2,540	yes	215	10	242,34	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19	
	mg/l	V3S						2,950	yes	50	10	57,38	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23	
conductivity	mS/m	A1J						1,580	yes	20,7	5	21,52	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	P2H						0,120	yes	432	5	433,3	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38	
	mS/m	V3H						0,378	yes	61,3	5	61,88	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						0,000	yes	1,21	10	1,21	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						1,560	yes	0,77	15	0,86	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						-0,746	yes	1,81	8	1,756	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27	
	mg/l	V3N						-1,300	yes	12	8	11,374	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26	
Ntot	mg/l	A1N						-0,556	yes	5,28	15	5,06	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50	
	mg/l	P2N						0,833	yes	7,2	15	7,65	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40	
	mg/l	V3N						-0,526	yes	13,7	15	13,16	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
P-PO4	mg/l	A1P						0,500	yes	0,12	10	0,123	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27	
	mg/l	V3P						0,545	yes	0,22	10	0,226	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26	
pH		A1H						-0,493	yes	7,24	2,8	7,19	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		P2H						0,800	yes	8,33	2,4	8,41	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40	
		V3H						0,000	yes	7,63	2,6	7,63	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						-1,240	yes	0,34	10	0,319	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	P2P						-0,491	yes	0,53	10	0,517	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43	
	mg/l	V3P						-1,440	yes	0,25	10	0,232	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	
SO4	mg/l	A1S						2,170	yes	41,7	10	46,23	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24	
	mg/l	P2S						1,240	yes	556	10	590,45	553	557	29,6	5,3	15	1	0	16	
	mg/l	V3S						1,190	yes	96,5	10	102,22	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	0	21	
Laboratory 8																					
Cl	mg/l	A1S						0,738	yes	65	10	67,4	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26	
	mg/l	V3S						0,760	yes	50	10	51,9	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23	
conductivity	mS/m	A1J						-0,580	yes	20,7	5	20,4	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	V3H						-0,261	yes	61,3	5	60,9	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						-0,661	yes	1,21	10	1,17	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						0,312	yes	0,77	15	0,788	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						0,414	yes	1,81	8	1,84	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27	
	mg/l	V3N						0,417	yes	12	8	12,2	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26	
Ntot	mg/l	A1N						0,404	yes	5,28	15	5,44	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50	
	mg/l	V3N						0,097	yes	13,7	15	13,8	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
P-PO4	mg/l	A1P						0,500	yes	0,12	10	0,123	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27	
	mg/l	V3P						0,727	yes	0,22	10	0,228	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26	
pH		A1H						-0,888	yes	7,24	2,8	7,15	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		V3H						0,000	yes	7,63	2,6	7,63	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						0,000	yes	0,34	10	0,340	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	V3P						0,000	yes	0,25	10	0,250	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	
SO4	mg/l	A1S						0,288	yes	41,7	10	42,3	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24	
	mg/l	V3S						-0,228	yes	96,5	10	95,4	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	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	+2													
Laboratory 9																					
Cl	mg/l	A1S						-0,123	yes	65	10	64,6	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26	
	mg/l	P2S						-2,050	yes	215	10	193	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19	
	mg/l	V3S						-0,480	yes	50	10	48,8	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23	
conductivity	mS/m	A1J						0,986	yes	20,7	5	21,21	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	P2H						0,833	yes	432	5	441	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38	
	mS/m	V3H						1,110	yes	61,3	5	63,0	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						-0,661	yes	1,21	10	1,17	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						-0,329	yes	0,77	15	0,751	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						1,240	yes	1,81	8	1,90	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27	
	mg/l	V3N						2,290	yes	12	8	13,1	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26	
Ntot	mg/l	A1N						-0,076	yes	5,28	15	5,25	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50	
	mg/l	P2N						0,370	yes	7,2	15	7,40	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40	
	mg/l	V3N						-0,292	yes	13,7	15	13,4	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
P-PO4	mg/l	A1P						0,667	yes	0,12	10	0,124	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27	
	mg/l	V3P						0,545	yes	0,22	10	0,226	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26	
pH		A1H						0,296	yes	7,24	2,8	7,27	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		P2H						-0,300	yes	8,33	2,4	8,30	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40	
		V3H						-0,101	yes	7,63	2,6	7,62	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						-0,059	yes	0,34	10	0,339	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	P2P						0,453	yes	0,53	10	0,542	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43	
	mg/l	V3P						0,240	yes	0,25	10	0,253	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	
SO4	mg/l	A1S						-0,767	yes	41,7	10	40,1	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24	
	mg/l	P2S						-6,440	H	556	10	377	553	557	29,6	5,3	15	1	0	16	
	mg/l	V3S						-3,190	yes	96,5	10	81,1	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	0	21	
Laboratory 10																					
Cl	mg/l	A1S						-0,061	yes	65	10	64,8	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26	
	mg/l	P2S						-0,372	yes	215	10	211	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19	
	mg/l	V3S						-0,320	yes	50	10	49,2	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23	
conductivity	mS/m	A1J						0,580	yes	20,7	5	21,0	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	P2H						-1,020	yes	432	5	421	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38	
	mS/m	V3H						-0,131	yes	61,3	5	61,1	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						0,331	yes	1,21	10	1,23	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						0,364	yes	0,77	15	0,791	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						0,967	yes	1,81	8	1,88	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27	
	mg/l	V3N						0,417	yes	12	8	12,2	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26	
Ntot	mg/l	A1N						0,732	yes	5,28	15	5,57	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50	
	mg/l	P2N						2,110	yes	7,2	15	8,34	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40	
	mg/l	V3N						0,681	yes	13,7	15	14,4	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
P-PO4	mg/l	A1P						0,333	yes	0,12	10	0,122	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27	
	mg/l	V3P						0,000	yes	0,22	10	0,220	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26	
pH		A1H						-0,099	yes	7,24	2,8	7,23	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		P2H						0,200	yes	8,33	2,4	8,35	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40	
		V3H						-0,101	yes	7,63	2,6	7,62	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						-0,529	yes	0,34	10	0,331	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	P2P						-0,340	yes	0,53	10	0,521	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43	
	mg/l	V3P						-0,800	yes	0,25	10	0,240	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	
SO4	mg/l	A1S						0,000	yes	41,7	10	41,7	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24	
	mg/l	P2S						-0,108	yes	556	10	553	553	557	29,6	5,3	15	1	0	16	
	mg/l	V3S						-0,352	yes	96,5	10	94,8	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	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	+2													
Laboratory 11																					
Cl	mg/l	A1S						0,123	yes	65	10	65,4	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26	
	mg/l	P2S						-0,279	yes	215	10	212	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19	
	mg/l	V3S						0,360	yes	50	10	50,9	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23	
conductivity	mS/m	A1J						-0,406	yes	20,7	5	20,49	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	P2H						-0,093	yes	432	5	431	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38	
	mS/m	V3H						-0,392	yes	61,3	5	60,7	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						-0,496	yes	1,21	10	1,18	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						0,225	yes	0,77	15	0,783	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						-1,660	yes	1,81	8	1,69	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27	
	mg/l	V3N						-0,625	yes	12	8	11,7	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26	
Ntot	mg/l	A1N						-0,126	yes	5,28	15	5,23	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50	
	mg/l	P2N						0,426	yes	7,2	15	7,43	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40	
	mg/l	V3N						-0,487	yes	13,7	15	13,2	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
P-PO4	mg/l	A1P						0,333	yes	0,12	10	0,122	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27	
	mg/l	V3P						0,273	yes	0,22	10	0,223	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26	
pH		A1H						0,789	yes	7,24	2,8	7,32	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		P2H						0,400	yes	8,33	2,4	8,37	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40	
		V3H						0,302	yes	7,63	2,6	7,66	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						0,059	yes	0,34	10	0,341	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	P2P						0,264	yes	0,53	10	0,537	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43	
	mg/l	V3P						0,240	yes	0,25	10	0,253	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	
SO4	mg/l	A1S						0,096	yes	41,7	10	41,9	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24	
	mg/l	V3S						0,622	yes	96,5	10	99,5	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	0	21	
Laboratory 12																					
Cl	mg/l	A1S						-0,308	yes	65	10	64,0	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26	
	mg/l	P2S						1,300	yes	215	10	229	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19	
	mg/l	V3S						-0,960	yes	50	10	47,6	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23	
conductivity	mS/m	A1J						-2,130	yes	20,7	5	19,6	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	P2H						-2,780	yes	432	5	402	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38	
	mS/m	V3H						-2,410	yes	61,3	5	57,6	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						5,790	H	1,21	10	1,56	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						7,790	H	0,77	15	1,22	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						2,210	yes	1,81	8	1,970	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27	
	mg/l	V3N						0,937	yes	12	8	12,45	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26	
Ntot	mg/l	A1N						-1,620	yes	5,28	15	4,64	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50	
	mg/l	P2N						0,537	yes	7,2	15	7,49	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40	
	mg/l	V3N						-0,779	yes	13,7	15	12,9	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
P-PO4	mg/l	A1P						0,333	yes	0,12	10	0,122	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27	
	mg/l	V3P						-0,455	yes	0,22	10	0,215	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26	
pH		A1H						-0,395	yes	7,24	2,8	7,20	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		P2H						1,000	yes	8,33	2,4	8,43	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40	
		V3H						1,210	yes	7,63	2,6	7,75	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						-0,176	yes	0,34	10	0,337	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	P2P						-10,700	H	0,53	10	0,247	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43	
	mg/l	V3P						21,800	H	0,25	10	0,523	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	
SO4	mg/l	A1S						-0,096	yes	41,7	10	41,5	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24	
	mg/l	P2S						-0,360	yes	556	10	546	553	557	29,6	5,3	15	1	0	16	
	mg/l	V3S						-0,974	yes	96,5	10	91,8	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	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	+2													
Laboratory 13																					
Cl	mg/l	A1S	[z-Graphic]						-15,000	H	65	10	16,3	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26
	mg/l	P2S	[z-Graphic]						-0,279	yes	215	10	212	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19
	mg/l	V3S	[z-Graphic]						0,520	yes	50	10	51,3	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23
conductivity	mS/m	A1J	[z-Graphic]						0,193	yes	20,7	5	20,80	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H	[z-Graphic]						0,000	yes	432	5	432,0	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
	mS/m	V3H	[z-Graphic]						0,065	yes	61,3	5	61,40	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35
N-NH4	mg/l	A1N	[z-Graphic]						-1,320	yes	1,21	10	1,13	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34
	mg/l	V3N	[z-Graphic]						0,433	yes	0,77	15	0,795	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34
N-NO2+NO3	mg/l	A1N	[z-Graphic]						-0,967	yes	1,81	8	1,74	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27
	mg/l	V3N	[z-Graphic]						-1,040	yes	12	8	11,5	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26
Ntot	mg/l	A1N	[z-Graphic]						0,303	yes	5,28	15	5,40	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N	[z-Graphic]						1,110	yes	7,2	15	7,8	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
	mg/l	V3N	[z-Graphic]						0,000	yes	13,7	15	13,7	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35
P-PO4	mg/l	A1P	[z-Graphic]						1,670	yes	0,12	10	0,130	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27
	mg/l	V3P	[z-Graphic]						0,455	yes	0,22	10	0,225	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26
pH		A1H	[z-Graphic]						0,592	yes	7,24	2,8	7,30	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H	[z-Graphic]						0,400	yes	8,33	2,4	8,37	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
		V3H	[z-Graphic]						0,605	yes	7,63	2,6	7,69	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
Ptot	mg/l	A1P	[z-Graphic]						-0,941	yes	0,34	10	0,324	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P	[z-Graphic]						-0,113	yes	0,53	10	0,527	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
	mg/l	V3P	[z-Graphic]						-0,560	yes	0,25	10	0,243	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39
SO4	mg/l	A1S	[z-Graphic]						0,480	yes	41,7	10	42,7	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24
	mg/l	P2S	[z-Graphic]						-0,504	yes	556	10	542	553	557	29,6	5,3	15	1	0	16
	mg/l	V3S	[z-Graphic]						0,062	yes	96,5	10	96,8	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	0	21
Laboratory 14																					
Cl	mg/l	A1S	[z-Graphic]						-0,154	yes	65	10	64,5	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26
	mg/l	P2S	[z-Graphic]						0,140	yes	215	10	216,5	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19
	mg/l	V3S	[z-Graphic]						0,360	yes	50	10	50,9	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23
conductivity	mS/m	A1J	[z-Graphic]						-2,710	yes	20,7	5	19,3	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H	[z-Graphic]						-3,450	H	432	5	394,7	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
	mS/m	V3H	[z-Graphic]						-3,520	H	61,3	5	55,9	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35
N-NH4	mg/l	A1N	[z-Graphic]						0,198	yes	1,21	10	1,222	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34
	mg/l	V3N	[z-Graphic]						-0,069	yes	0,77	15	0,766	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34
N-NO2+NO3	mg/l	A1N	[z-Graphic]						-0,373	yes	1,81	8	1,783	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27
	mg/l	V3N	[z-Graphic]						0,027	yes	12	8	12,013	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26
Ntot	mg/l	A1N	[z-Graphic]						0,182	yes	5,28	15	5,3521	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N	[z-Graphic]						0,581	yes	7,2	15	7,5139	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
	mg/l	V3N	[z-Graphic]						1,370	yes	13,7	15	15,1052	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35
P-PO4	mg/l	A1P	[z-Graphic]						-0,333	yes	0,12	10	0,118	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27
	mg/l	V3P	[z-Graphic]						-0,636	yes	0,22	10	0,213	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26
pH		A1H	[z-Graphic]						0,099	yes	7,24	2,8	7,25	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H	[z-Graphic]						0,600	yes	8,33	2,4	8,39	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
		V3H	[z-Graphic]						1,710	yes	7,63	2,6	7,80	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
Ptot	mg/l	A1P	[z-Graphic]						-0,353	yes	0,34	10	0,334	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P	[z-Graphic]						0,491	yes	0,53	10	0,543	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
	mg/l	V3P	[z-Graphic]						0,240	yes	0,25	10	0,253	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39
SO4	mg/l	A1S	[z-Graphic]						0,144	yes	41,7	10	42	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24
	mg/l	P2S	[z-Graphic]						0,504	yes	556	10	570	553	557	29,6	5,3	15	1	0	16
	mg/l	V3S	[z-Graphic]						-0,725	yes	96,5	10	93	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	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	+2													
Laboratory 15																					
Cl	mg/l	A1S						-0,185	yes	65	10	64,4	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26	
	mg/l	P2S						0,744	yes	215	10	223	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19	
	mg/l	V3S						0,200	yes	50	10	50,5	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23	
conductivity	mS/m	A1J						-0,077	yes	20,7	5	20,66	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	P2H						0,833	yes	432	5	441	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38	
	mS/m	V3H						0,326	yes	61,3	5	61,8	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						0,661	yes	1,21	10	1,25	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						-1,520	yes	0,77	15	0,682	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						-0,414	yes	1,81	8	1,78	1,79	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27	
	mg/l	V3N						0,208	yes	12	8	12,1	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26	
Ntot	mg/l	A1N						0,379	yes	5,28	15	5,43	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50	
	mg/l	P2N						0,593	yes	7,2	15	7,52	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40	
	mg/l	V3N						0,487	yes	13,7	15	14,2	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
P-PO4	mg/l	A1P						0,500	yes	0,12	10	0,123	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27	
	mg/l	V3P						0,364	yes	0,22	10	0,224	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26	
pH		A1H						0,296	yes	7,24	2,8	7,27	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		P2H						0,400	yes	8,33	2,4	8,37	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40	
		V3H						0,706	yes	7,63	2,6	7,70	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						-0,706	yes	0,34	10	0,328	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	P2P						-0,264	yes	0,53	10	0,523	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43	
	mg/l	V3P						-0,800	yes	0,25	10	0,240	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	
SO4	mg/l	A1S						-0,096	yes	41,7	10	41,5	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24	
	mg/l	P2S						-0,791	yes	556	10	534	553	557	29,6	5,3	15	1	0	16	
	mg/l	V3S						-0,352	yes	96,5	10	94,8	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	0	21	
Laboratory 16																					
Cl	mg/l	A1S						0,185	yes	65	10	65,6	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26	
	mg/l	P2S						-0,186	yes	215	10	213	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19	
	mg/l	V3S						0,040	yes	50	10	50,1	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23	
conductivity	mS/m	A1J						-0,386	yes	20,7	5	20,5	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	P2H						0,093	yes	432	5	433	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38	
	mS/m	V3H						0,065	yes	61,3	5	61,4	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						0,000	yes	1,21	10	1,21	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						0,139	yes	0,77	15	0,778	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						-1,930	yes	1,81	8	1,67	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27	
	mg/l	V3N						0,417	yes	12	8	12,2	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26	
Ntot	mg/l	A1N						0,909	yes	5,28	15	5,64	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50	
	mg/l	P2N						2,390	yes	7,2	15	8,49	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40	
	mg/l	V3N						1,270	yes	13,7	15	15	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
P-PO4	mg/l	A1P						0,833	yes	0,12	10	0,125	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27	
	mg/l	V3P						2,730	yes	0,22	10	0,25	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26	
pH		A1H						0,296	yes	7,24	2,8	7,27	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		P2H						0,400	yes	8,33	2,4	8,37	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40	
		V3H						1,010	yes	7,63	2,6	7,73	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						0,824	yes	0,34	10	0,354	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	P2P						1,360	yes	0,53	10	0,566	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43	
	mg/l	V3P						0,720	yes	0,25	10	0,259	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	
SO4	mg/l	A1S						0,384	yes	41,7	10	42,5	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24	
	mg/l	P2S						0,000	yes	556	10	556	553	557	29,6	5,3	15	1	0	16	
	mg/l	V3S						-0,124	yes	96,5	10	95,9	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	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													
Laboratory 17																				
Cl	mg/l	A1S						-0,923	yes	65	10	62,0	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26
	mg/l	V3S						-0,440	yes	50	10	48,9	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23
conductivity	mS/m	A1J						-0,290	yes	20,7	5	20,55	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	V3H						-0,196	yes	61,3	5	61,00	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35
N-NH4	mg/l	A1N						0,066	yes	1,21	10	1,214	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34
	mg/l	V3N						0,242	yes	0,77	15	0,784	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						-1,850	yes	1,81	8	1,676	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27
	mg/l	V3N						-1,490	yes	12	8	11,286	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26
Ntot	mg/l	A1N						1,870	yes	5,28	15	6,021	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	V3N						1,490	yes	13,7	15	15,23	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35
P-PO4	mg/l	A1P						0,833	yes	0,12	10	0,125	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27
	mg/l	V3P						0,727	yes	0,22	10	0,228	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26
pH		A1H						-1,280	yes	7,24	2,8	7,11	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		V3H						-3,530	yes	7,63	2,6	7,28	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
Ptot	mg/l	A1P						0,000	yes	0,34	10	0,340	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	V3P						-0,160	yes	0,25	10	0,248	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39
SO4	mg/l	A1S						-0,144	yes	41,7	10	41,4	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24
	mg/l	V3S						0,415	yes	96,5	10	98,5	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	0	21
Laboratory 18																				
Cl	mg/l	A1S						-0,338	yes	65	10	63,9	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26
	mg/l	P2S						-0,279	yes	215	10	212	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19
	mg/l	V3S						-0,320	yes	50	10	49,2	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23
conductivity	mS/m	A1J						0,966	yes	20,7	5	21,2	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H						0,556	yes	432	5	438	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
	mS/m	V3H						1,170	yes	61,3	5	63,1	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35
N-NH4	mg/l	A1N						-1,980	yes	1,21	10	1,09	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34
	mg/l	V3N						-0,104	yes	0,77	15	0,764	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						-0,691	yes	1,81	8	1,76	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27
	mg/l	V3N						0,000	yes	12	8	12,0	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26
Ntot	mg/l	A1N						-0,025	yes	5,28	15	5,27	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N						1,520	yes	7,2	15	8,02	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
	mg/l	V3N						0,195	yes	13,7	15	13,90	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35
P-PO4	mg/l	A1P						1,000	yes	0,12	10	0,126	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27
	mg/l	V3P						1,090	yes	0,22	10	0,232	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26
pH		A1H						0,197	yes	7,24	2,8	7,26	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H						0,200	yes	8,33	2,4	8,35	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
		V3H						0,504	yes	7,63	2,6	7,68	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
Ptot	mg/l	A1P						-0,588	yes	0,34	10	0,330	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P						-0,604	yes	0,53	10	0,514	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
	mg/l	V3P						-0,640	yes	0,25	10	0,242	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39
SO4	mg/l	A1S						0,288	yes	41,7	10	42,3	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24
	mg/l	P2S						-0,540	yes	556	10	541	553	557	29,6	5,3	15	1	0	16
	mg/l	V3S						-0,953	yes	96,5	10	91,9	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	0	21
Laboratory 19																				
Cl	mg/l	A1S						0,092	yes	65	10	65,3	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26
	mg/l	V3S						0,080	yes	50	10	50,2	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23
conductivity	mS/m	A1J						0,193	yes	20,7	5	20,8	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	V3H						0,261	yes	61,3	5	61,7	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35
N-NH4	mg/l	A1N						-0,661	yes	1,21	10	1,17	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34
	mg/l	V3N						-0,294	yes	0,77	15	0,753	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						-2,490	yes	1,81	8	1,63	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27
	mg/l	V3N						-0,625	yes	12	8	11,7	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26
Ntot	mg/l	A1N						1,640	yes	5,28	15	5,93	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	V3N						-1,170	yes	13,7	15	12,5	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35
P-PO4	mg/l	A1P						1,000	yes	0,12	10	0,126	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27
	mg/l	V3P						0,636	yes	0,22	10	0,227	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26
pH		A1H						0,987	yes	7,24	2,8	7,34	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		V3H						-1,110	yes	7,63	2,6	7,52	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
Ptot	mg/l	A1P						0,000	yes	0,34	10	0,340	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	V3P						-0,880	yes	0,25	10	0,239	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39
SO4	mg/l	A1S						1,390	yes	41,7	10	44,6	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24
	mg/l	V3S						0,725	yes	96,5	10	100	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	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	+2													
Laboratory 20																					
Cl	mg/l	A1S						0,615	yes	65	10	67,0	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26	
	mg/l	P2S						-0,465	yes	215	10	210	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19	
	mg/l	V3S						-0,280	yes	50	10	49,3	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23	
conductivity	mS/m	A1J						-0,386	yes	20,7	5	20,5	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	P2H						-0,185	yes	432	5	430	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38	
	mS/m	V3H						-0,848	yes	61,3	5	60	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						-0,331	yes	1,21	10	1,19	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						-0,052	yes	0,77	15	0,767	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						-0,552	yes	1,81	8	1,77	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27	
	mg/l	V3N						-0,417	yes	12	8	11,8	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26	
Ntot	mg/l	A1N						2,170	yes	5,28	15	6,14	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50	
	mg/l	P2N						12,000	H	7,2	15	13,7	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40	
	mg/l	V3N						-5,700	H	13,7	15	7,84	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
P-PO4	mg/l	A1P						0,167	yes	0,12	10	0,121	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27	
	mg/l	V3P						0,636	yes	0,22	10	0,227	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26	
pH		A1H						0,493	yes	7,24	2,8	7,29	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		P2H						-0,400	yes	8,33	2,4	8,29	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40	
		V3H						0,202	yes	7,63	2,6	7,65	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						0,294	yes	0,34	10	0,345	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	P2P						0,113	yes	0,53	10	0,533	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43	
	mg/l	V3P						0,640	yes	0,25	10	0,258	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	
SO4	mg/l	A1S						-0,240	yes	41,7	10	41,2	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24	
	mg/l	P2S						-0,288	yes	556	10	548	553	557	29,6	5,3	15	1	0	16	
	mg/l	V3S						-0,663	yes	96,5	10	93,3	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	0	21	
Laboratory 21																					
conductivity	mS/m	A1J						0,019	yes	20,7	5	20,71	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	P2H						-0,185	yes	432	5	430	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38	
	mS/m	V3H						-0,392	yes	61,3	5	60,7	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						-0,331	yes	1,21	10	1,19	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						-0,242	yes	0,77	15	0,756	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						-0,829	yes	1,81	8	1,75	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27	
	mg/l	V3N						-1,060	yes	12	8	11,49	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26	
Ntot	mg/l	A1N						0,404	yes	5,28	15	5,44	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50	
	mg/l	P2N						131,000	H	7,2	15	77,7	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40	
	mg/l	V3N						0,399	yes	13,7	15	14,11	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
P-PO4	mg/l	A1P						-0,333	yes	0,12	10	0,118	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27	
	mg/l	V3P						0,545	yes	0,22	10	0,226	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26	
pH		A1H						0,296	yes	7,24	2,8	7,27	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		P2H						0,500	yes	8,33	2,4	8,38	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40	
		V3H						1,110	yes	7,63	2,6	7,74	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						0,706	yes	0,34	10	0,352	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	P2P						-9,960	H	0,53	10	0,266	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43	
	mg/l	V3P						24,700	H	0,25	10	0,559	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	
Laboratory 22																					
Cl	mg/l	A1S						1,170	yes	65	10	68,8	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26	
	mg/l	P2S						0,186	yes	215	10	217	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19	
	mg/l	V3S						0,200	yes	50	10	50,5	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23	
conductivity	mS/m	A1J						-1,410	yes	20,7	5	19,97	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	P2H						0,463	yes	432	5	437,0	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38	
	mS/m	V3H						-1,040	yes	61,3	5	59,70	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						3,640	H	1,21	10	1,43	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						2,670	H	0,77	15	0,924	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						1,230	yes	1,81	8	1,899	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27	
	mg/l	V3N						1,500	yes	12	8	12,72	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26	
P-PO4	mg/l	A1P						9,830	H	0,12	10	0,179	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27	
	mg/l	V3P						-4,820	H	0,22	10	0,167	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26	
pH		A1H						-0,691	yes	7,24	2,8	7,17	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		P2H						-1,100	yes	8,33	2,4	8,22	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40	
		V3H						-1,410	yes	7,63	2,6	7,49	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						-0,765	yes	0,34	10	0,327	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	P2P						1,920	yes	0,53	10	0,581	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43	
	mg/l	V3P						1,840	yes	0,25	10	0,273	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	
SO4	mg/l	A1S						0,288	yes	41,7	10	42,3	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24	
	mg/l	P2S						0,468	yes	556	10	569	553	557	29,6	5,3	15	1	0	16	
	mg/l	V3S						0,228	yes	96,5	10	97,6	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	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													
Laboratory 23																				
Cl	mg/l	A1S						-0,708	yes	65	10	62,7	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26
	mg/l	P2S						-0,651	yes	215	10	208	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19
conductivity	mS/m	A1J						795,000	H	20,7	5	432	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H						-38,100	H	432	5	20,7	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						0,000	yes	1,81	8	1,81	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27
pH		A1H						-0,789	yes	7,24	2,8	7,16	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H						0,600	yes	8,33	2,4	8,39	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
SO4	mg/l	A1S						1,010	yes	41,7	10	43,8	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24
Laboratory 24																				
N-NH4	mg/l	A1N						-4,130	H	1,21	10	0,96	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34
	mg/l	V3N						-5,190	H	0,77	15	0,47	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34
Laboratory 25																				
pH		A1H						0,691	yes	7,24	2,8	7,31	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H						4,100	H	8,33	2,4	8,74	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
		V3H						4,230	yes	7,63	2,6	8,05	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
Ptot	mg/l	A1P						-0,588	yes	0,34	10	0,33	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P						-1,130	yes	0,53	10	0,50	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
	mg/l	V3P						-1,600	yes	0,25	10	0,23	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39
Laboratory 26																				
Cl	mg/l	A1S						0,745	yes	65	10	67,42	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26
	mg/l	V3S						-7,260	H	50	10	31,86	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23
conductivity	mS/m	A1J						-0,580	yes	20,7	5	20,4	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	V3H						0,848	yes	61,3	5	62,6	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35
N-NH4	mg/l	A1N						-0,876	yes	1,21	10	1,157	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34
	mg/l	V3N						-0,987	yes	0,77	15	0,713	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						-0,387	yes	1,81	8	1,782	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27
	mg/l	V3N						-0,625	yes	12	8	11,70	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26
P-PO4	mg/l	A1P						0,000	yes	0,12	10	0,12	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27
	mg/l	V3P						3,640	H	0,22	10	0,26	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26
pH		A1H						-0,197	yes	7,24	2,8	7,22	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		V3H						-0,807	yes	7,63	2,6	7,55	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
Ptot	mg/l	A1P						-0,706	yes	0,34	10	0,328	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	V3P						-0,800	yes	0,25	10	0,240	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39
SO4	mg/l	A1S						-7,150	H	41,7	10	26,80	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24
	mg/l	V3S						-3,170	yes	96,5	10	81,20	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	0	21
Laboratory 27																				
N-NH4	mg/l	A1N						-0,562	yes	1,21	10	1,176	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34
	mg/l	V3N						-0,242	yes	0,77	15	0,756	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34
Ntot	mg/l	A1N						1,870	yes	5,28	15	6,022	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	V3N						0,394	yes	13,7	15	14,105	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35
Ptot	mg/l	A1P						-0,941	yes	0,34	10	0,324	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	V3P						-0,960	yes	0,25	10	0,238	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39
Laboratory 28																				
conductivity	mS/m	A1J						0,580	yes	20,7	5	21,0	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H						0,463	yes	432	5	437,0	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
	mS/m	V3H						0,522	yes	61,3	5	62,1	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35
pH		A1H						0,296	yes	7,24	2,8	7,27	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H						0,100	yes	8,33	2,4	8,34	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
		V3H						-1,410	yes	7,63	2,6	7,49	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
Ptot	mg/l	A1P						-2,060	yes	0,34	10	0,305	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P						0,000	yes	0,53	10	0,530	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
	mg/l	V3P						-2,720	yes	0,25	10	0,216	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39
Laboratory 29																				
N-NH4	mg/l	A1N						0,000	yes	1,21	10	1,21	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34
	mg/l	V3N						-12,400	H	0,77	15	0,055	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34
Ntot	mg/l	A1N						1,460	yes	5,28	15	5,86	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N						0,426	yes	7,2	15	7,43	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
	mg/l	V3N						1,070	yes	13,7	15	14,8	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35
pH		A1H						1,680	yes	7,24	2,8	7,41	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H						-0,700	yes	8,33	2,4	8,26	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
		V3H						-3,020	yes	7,63	2,6	7,33	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
Ptot	mg/l	A1P						0,941	yes	0,34	10	0,356	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P						0,604	yes	0,53	10	0,546	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
	mg/l	V3P						1,680	yes	0,25	10	0,271	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fai- led	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 30																					
Cl	mg/l	A1S							-0,609	yes	65	10	63,02	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26
conductivity	mS/m	A1J							0,097	yes	20,7	5	20,75	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
N-NH4	mg/l	A1N							-0,331	yes	1,21	10	1,19	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34
N-NO2+NO3	mg/l	A1N							-0,414	yes	1,81	8	1,78	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27
Ntot	mg/l	A1N							-0,202	yes	5,28	15	5,20	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
P-PO4	mg/l	A1P							0,667	yes	0,12	10	0,124	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27
pH		A1H							0,296	yes	7,24	2,8	7,27	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
Ptot	mg/l	A1P							0,176	yes	0,34	10	0,343	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
SO4	mg/l	A1S							-0,341	yes	41,7	10	40,99	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24
Laboratory 31																					
conductivity	mS/m	A1J							0,290	yes	20,7	5	20,85	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	V3H							0,202	yes	61,3	5	61,61	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35
Ntot	mg/l	A1N							0,480	yes	5,28	15	5,47	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	V3N							0,584	yes	13,7	15	14,3	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35
P-PO4	mg/l	A1P							-0,333	yes	0,12	10	0,118	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27
	mg/l	V3P							0,364	yes	0,22	10	0,224	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26
pH		A1H							0,592	yes	7,24	2,8	7,30	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		V3H							0,504	yes	7,63	2,6	7,68	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
Ptot	mg/l	A1P							-0,059	yes	0,34	10	0,339	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	V3P							0,400	yes	0,25	10	0,255	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39
Laboratory 32																					
conductivity	mS/m	A1J							0,000	yes	20,7	5	20,7	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H							0,093	yes	432	5	433	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
Ntot	mg/l	A1N							-0,679	yes	5,28	15	5,011	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N							-5,350	H	7,2	15	4,3105	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
pH		A1H							-0,099	yes	7,24	2,8	7,23	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H							0,200	yes	8,33	2,4	8,35	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
Ptot	mg/l	A1P							-1,240	yes	0,34	10	0,319	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P							0,664	yes	0,53	10	0,5476	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
Laboratory 33																					
Ntot	mg/l	A1N							0,732	yes	5,28	15	5,57	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N							0,815	yes	7,2	15	7,64	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
Ptot	mg/l	A1P							1,410	yes	0,34	10	0,364	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P							1,280	yes	0,53	10	0,564	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
Laboratory 34																					
conductivity	mS/m	A1J							0,386	yes	20,7	5	20,9	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H							-0,741	yes	432	5	424	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
Ntot	mg/l	A1N							0,758	yes	5,28	15	5,58	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N							0,759	yes	7,2	15	7,61	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
pH		A1H							-0,197	yes	7,24	2,8	7,22	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H							1,200	yes	8,33	2,4	8,45	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
Ptot	mg/l	A1P							2,410	yes	0,34	10	0,381	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P							2,260	yes	0,53	10	0,590	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
Laboratory 35																					
conductivity	mS/m	A1J							-0,193	yes	20,7	5	20,6	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H							0,463	yes	432	5	437	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
Ntot	mg/l	A1N							-0,328	yes	5,28	15	5,15	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N							0,444	yes	7,2	15	7,44	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
pH		A1H							-0,099	yes	7,24	2,8	7,23	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H							-0,100	yes	8,33	2,4	8,32	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
Ptot	mg/l	A1P							0,588	yes	0,34	10	0,350	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P							0,075	yes	0,53	10	0,532	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
Laboratory 36																					
Ntot	mg/l	A1N							-1,260	yes	5,28	15	4,78	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N							1,440	yes	7,2	15	7,98	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
Ptot	mg/l	A1P							0,118	yes	0,34	10	0,342	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P							0,453	yes	0,53	10	0,542	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43

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 37																				
conductivity	mS/m	A1J						2,510	yes	20,7	5	22	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H						-0,741	yes	432	5	424	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
Ntot	mg/l	A1N						0,000	yes	5,28	15	5,28	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N						0,630	yes	7,2	15	7,54	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
pH		A1H						-0,395	yes	7,24	2,8	7,2	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H						-0,300	yes	8,33	2,4	8,3	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
Ptot	mg/l	A1P						0,294	yes	0,34	10	0,345	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P						0,075	yes	0,53	10	0,532	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
Laboratory 38																				
Ntot	mg/l	A1N						-0,707	yes	5,28	15	5,00	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N						1,060	yes	7,2	15	7,77	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
	mg/l	V3N						-1,170	yes	13,7	15	12,5	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35
Ptot	mg/l	A1P						0,353	yes	0,34	10	0,346	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P						-0,226	yes	0,53	10	0,524	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
	mg/l	V3P						0,000	yes	0,25	10	0,250	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39
Laboratory 39																				
conductivity	mS/m	A1J						-0,734	yes	20,7	5	20,32	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H						0,185	yes	432	5	434,0	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
Ntot	mg/l	A1N						-4,020	H	5,28	15	3,69	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N						-0,981	yes	7,2	15	6,67	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
pH		A1H						0,296	yes	7,24	2,8	7,27	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H						-1,000	yes	8,33	2,4	8,23	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
Ptot	mg/l	A1P						0,588	yes	0,34	10	0,35	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P						1,510	yes	0,53	10	0,57	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
Laboratory 40																				
conductivity	mS/m	A1J						0,580	yes	20,7	5	21	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H						0,185	yes	432	5	434	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
Ntot	mg/l	A1N						0,000	yes	5,28	15	5,28	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N						1,760	yes	7,2	15	8,15	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
pH		A1H						-1,480	yes	7,24	2,8	7,09	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H						1,100	yes	8,33	2,4	8,44	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
Ptot	mg/l	A1P						1,180	yes	0,34	10	0,36	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P						0,755	yes	0,53	10	0,55	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
Laboratory 41																				
Ntot	mg/l	A1N						-0,455	yes	5,28	15	5,10	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N						0,593	yes	7,2	15	7,52	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
Ptot	mg/l	A1P						0,176	yes	0,34	10	0,343	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P						0,377	yes	0,53	10	0,540	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
Laboratory 42																				
conductivity	mS/m	P2H						0,278	yes	432	5	435	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
Ntot	mg/l	P2N						-4,490	H	7,2	15	4,773	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
pH		P2H						-0,100	yes	8,33	2,4	8,32	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
Ptot	mg/l	P2P						-0,943	yes	0,53	10	0,505	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
Laboratory 43																				
conductivity	mS/m	A1J						-0,193	yes	20,7	5	20,6	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H						-40,000	H	432	5	0,4	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
	mS/m	V3H						-0,065	yes	61,3	5	61,2	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35
Ntot	mg/l	A1N						-0,250	yes	5,28	15	5,181	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N						0,204	yes	7,2	15	7,310	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
	mg/l	V3N						-0,157	yes	13,7	15	13,539	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35
pH		A1H						0,099	yes	7,24	2,8	7,25	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H						-0,200	yes	8,33	2,4	8,31	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
		V3H						0,706	yes	7,63	2,6	7,70	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
Ptot	mg/l	A1P						-0,418	yes	0,34	10	0,3329	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P						-0,102	yes	0,53	10	0,5273	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
	mg/l	V3P						-0,576	yes	0,25	10	0,2428	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fail-ed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 44																					
conductivity	mS/m	A1J							-0,966	yes	20,7	5	20,2	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H							-0,463	yes	432	5	427	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
	mS/m	V3H							-0,261	yes	61,3	5	60,9	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35
Ntot	mg/l	A1N							0,354	yes	5,28	15	5,42	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N							0,981	yes	7,2	15	7,73	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
	mg/l	V3N							-0,487	yes	13,7	15	13,2	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35
pH		A1H							-1,380	yes	7,24	2,8	7,1	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H							-1,300	yes	8,33	2,4	8,2	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
		V3H							-2,320	yes	7,63	2,6	7,4	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
Ptot	mg/l	A1P							0,588	yes	0,34	10	0,350	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P							0,189	yes	0,53	10	0,535	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
	mg/l	V3P							0,880	yes	0,25	10	0,261	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39
Laboratory 45																					
Cl	mg/l	A1S							-0,400	yes	65	10	63,7	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26
	mg/l	P2S							-0,837	yes	215	10	206	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19
	mg/l	V3S							-0,760	yes	50	10	48,1	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23
conductivity	mS/m	A1J							0,000	yes	20,7	5	20,7	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H							0,185	yes	432	5	434	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
	mS/m	V3H							0,196	yes	61,3	5	61,6	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35
pH		A1H							0,197	yes	7,24	2,8	7,26	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H							0,100	yes	8,33	2,4	8,34	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
		V3H							1,110	yes	7,63	2,6	7,74	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
SO4	mg/l	A1S							-0,719	yes	41,7	10	40,2	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24
	mg/l	P2S							-0,036	yes	556	10	555	553	557	29,6	5,3	15	1	0	16
	mg/l	V3S							7,770	H	96,5	10	134	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	0	21
Laboratory 46																					
Ntot	mg/l	A1N							-1,570	yes	5,28	15	4,658	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N							-1,800	yes	7,2	15	6,230	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
Ptot	mg/l	A1P							0,588	yes	0,34	10	0,350	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P							0,717	yes	0,53	10	0,549	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
Laboratory 47																					
conductivity	mS/m	P2H							10,900	H	432	5	549,6	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
Ntot	mg/l	P2N							-3,520	H	7,2	15	5,3	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
pH		P2H							-1,520	yes	8,33	2,4	8,178	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
Ptot	mg/l	P2P							0,491	yes	0,53	10	0,543	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
Laboratory 48																					
Cl	mg/l	A1S							-0,400	yes	65	10	63,7	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26
	mg/l	P2S							-0,353	yes	215	10	211,2	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19
conductivity	mS/m	A1J							39,800	H	20,7	5	41,31	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H							0,046	yes	432	5	432,5	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
Ntot	mg/l	A1N							0,732	yes	5,28	15	5,57	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N							0,981	yes	7,2	15	7,73	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
pH		A1H							0,592	yes	7,24	2,8	7,30	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H							0,600	yes	8,33	2,4	8,39	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
Ptot	mg/l	A1P							0,059	yes	0,34	10	0,341	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P							-0,604	yes	0,53	10	0,514	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
SO4	mg/l	A1S							-1,010	yes	41,7	10	39,6	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24
	mg/l	P2S							-1,820	yes	556	10	505,3	553	557	29,6	5,3	15	1	0	16
Laboratory 49																					
conductivity	mS/m	A1J							1,160	yes	20,7	5	21,3	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H							0,556	yes	432	5	438	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
Ntot	mg/l	A1N							-0,758	yes	5,28	15	4,98	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N							1,070	yes	7,2	15	7,78	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
pH		A1H							0,691	yes	7,24	2,8	7,31	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H							1,100	yes	8,33	2,4	8,44	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
Ptot	mg/l	A1P							1,180	yes	0,34	10	0,36	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P							0,755	yes	0,53	10	0,55	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
Laboratory 50																					
conductivity	mS/m	P2H							-4,260	H	432	5	386	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
pH		P2H							-0,600	yes	8,33	2,4	8,27	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40

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

SYKE - Interlaboratory comparison test 9/2011

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 51																					
Ntot	mg/l	A1N	[z-Graphic]						-2,580	yes	5,28	15	4,26	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N	[z-Graphic]						-4,850	H	7,2	15	4,58	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
Ptot	mg/l	A1P	[z-Graphic]						0,647	yes	0,34	10	0,351	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P	[z-Graphic]						1,510	yes	0,53	10	0,570	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
Laboratory 52																					
conductivity	mS/m	A1J	[z-Graphic]						783,000	H	20,7	5	426	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H	[z-Graphic]						-38,100	H	432	5	20	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
pH		A1H	[z-Graphic]						-0,691	yes	7,24	2,8	7,17	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H	[z-Graphic]						-1,000	yes	8,33	2,4	8,23	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
Laboratory 53																					
Ntot	mg/l	A1N	[z-Graphic]						-2,530	yes	5,28	15	4,28	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N	[z-Graphic]						-5,000	H	7,2	15	4,50	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
Ptot	mg/l	A1P	[z-Graphic]						-0,647	yes	0,34	10	0,329	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P	[z-Graphic]						-0,566	yes	0,53	10	0,515	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
Laboratory 54																					
conductivity	mS/m	A1J	[z-Graphic]						-0,580	yes	20,7	5	20,4	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H	[z-Graphic]						-0,185	yes	432	5	430	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
	mS/m	V3H	[z-Graphic]						-0,065	yes	61,3	5	61,2	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35
Ntot	mg/l	A1N	[z-Graphic]						-0,482	yes	5,28	15	5,089	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N	[z-Graphic]						-1,740	yes	7,2	15	6,261	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
	mg/l	V3N	[z-Graphic]						-2,480	yes	13,7	15	11,15	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35
pH		A1H	[z-Graphic]						0,493	yes	7,24	2,8	7,29	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H	[z-Graphic]						0,400	yes	8,33	2,4	8,37	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
		V3H	[z-Graphic]						1,310	yes	7,63	2,6	7,76	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
Ptot	mg/l	A1P	[z-Graphic]						0,412	yes	0,34	10	0,347	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P	[z-Graphic]						-0,038	yes	0,53	10	0,529	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
	mg/l	V3P	[z-Graphic]						-0,160	yes	0,25	10	0,248	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39
Laboratory 55																					
conductivity	mS/m	A1J	[z-Graphic]						0,193	yes	20,7	5	20,8	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	P2H	[z-Graphic]						0,093	yes	432	5	433	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38
Ntot	mg/l	A1N	[z-Graphic]						-3,940	H	5,28	15	3,72	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	P2N	[z-Graphic]						-1,310	yes	7,2	15	6,49	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40
pH		A1H	[z-Graphic]						0,099	yes	7,24	2,8	7,25	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		P2H	[z-Graphic]						-1,100	yes	8,33	2,4	8,22	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40
Ptot	mg/l	A1P	[z-Graphic]						-0,294	yes	0,34	10	0,335	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	P2P	[z-Graphic]						-0,264	yes	0,53	10	0,523	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43
Laboratory 56																					
N-NH4	mg/l	A1N	[z-Graphic]						-0,992	yes	1,21	10	1,15	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34
	mg/l	V3N	[z-Graphic]						-0,294	yes	0,77	15	0,753	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34
N-NO2+NO3	mg/l	A1N	[z-Graphic]						-1,660	yes	1,81	8	1,69	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27
	mg/l	V3N	[z-Graphic]						-0,417	yes	12	8	11,8	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26
Ntot	mg/l	A1N	[z-Graphic]						0,631	yes	5,28	15	5,53	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	V3N	[z-Graphic]						-0,097	yes	13,7	15	13,6	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35
P-PO4	mg/l	A1P	[z-Graphic]						0,167	yes	0,12	10	0,121	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27
	mg/l	V3P	[z-Graphic]						0,273	yes	0,22	10	0,223	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26
pH		A1H	[z-Graphic]						0,197	yes	7,24	2,8	7,26	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		V3H	[z-Graphic]						-0,101	yes	7,63	2,6	7,62	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
Ptot	mg/l	A1P	[z-Graphic]						0,529	yes	0,34	10	0,349	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	V3P	[z-Graphic]						0,320	yes	0,25	10	0,254	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39
Laboratory 57																					
conductivity	mS/m	A1J	[z-Graphic]						-1,350	yes	20,7	5	20,0	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47
	mS/m	V3H	[z-Graphic]						-0,848	yes	61,3	5	60,0	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35
N-NH4	mg/l	A1N	[z-Graphic]						0,017	yes	1,21	10	1,211	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34
	mg/l	V3N	[z-Graphic]						-0,866	yes	0,77	15	0,720	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34
Ntot	mg/l	A1N	[z-Graphic]						-1,720	yes	5,28	15	4,60	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50
	mg/l	V3N	[z-Graphic]						-1,680	yes	13,7	15	11,97	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35
pH		A1H	[z-Graphic]						-2,570	yes	7,24	2,8	6,98	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50
		V3H	[z-Graphic]						-1,510	yes	7,63	2,6	7,48	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38
Ptot	mg/l	A1P	[z-Graphic]						0,765	yes	0,34	10	0,353	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55
	mg/l	V3P	[z-Graphic]						0,560	yes	0,25	10	0,257	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fai-led	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 58																					
conductivity	mS/m	A1J						0,000	yes	20,7	5	20,7	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	V3H						0,000	yes	61,3	5	61,3	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						0,397	yes	1,21	10	1,234	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						-0,710	yes	0,77	15	0,729	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						-2,070	yes	1,81	8	1,66	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27	
	mg/l	V3N						-1,210	yes	12	8	11,42	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26	
Ntot	mg/l	A1N						0,429	yes	5,28	15	5,45	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50	
	mg/l	V3N						0,234	yes	13,7	15	13,94	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
pH		A1H						0,592	yes	7,24	2,8	7,30	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		V3H						0,605	yes	7,63	2,6	7,69	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						-0,176	yes	0,34	10	0,337	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	V3P						-0,080	yes	0,25	10	0,249	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	
Laboratory 59																					
Cl	mg/l	A1S						-0,338	yes	65	10	63,9	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26	
	mg/l	P2S						-0,270	yes	215	10	212,1	212	215	10,7	4,9	19	0	0	19	
	mg/l	V3S						-0,760	yes	50	10	48,1	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23	
N-NH4	mg/l	V3N						0,173	yes	0,77	15	0,780	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
N-NO2+NO3	mg/l	V3N						-0,875	yes	12	8	11,58	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26	
Ntot	mg/l	P2N						-3,560	H	7,2	15	5,28	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40	
	mg/l	V3N						0,584	yes	13,7	15	14,3	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
Laboratory 60																					
Cl	mg/l	A1S						-0,185	yes	65	10	64,4	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26	
	mg/l	V3S						-0,240	yes	50	10	49,4	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23	
conductivity	mS/m	A1J						-0,773	yes	20,7	5	20,3	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	V3H						0,914	yes	61,3	5	62,7	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						-0,992	yes	1,21	10	1,15	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						1,040	yes	0,77	15	0,83	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						0,000	yes	1,81	8	1,81	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27	
	mg/l	V3N						0,208	yes	12	8	12,1	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26	
Ntot	mg/l	A1N						0,404	yes	5,28	15	5,44	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50	
	mg/l	V3N						0,195	yes	13,7	15	13,9	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
P-PO4	mg/l	A1P						0,333	yes	0,12	10	0,122	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27	
	mg/l	V3P						0,364	yes	0,22	10	0,224	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26	
pH		A1H						0,000	yes	7,24	2,8	7,24	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		V3H						-0,504	yes	7,63	2,6	7,58	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						0,118	yes	0,34	10	0,342	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	V3P						0,320	yes	0,25	10	0,254	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	
SO4	mg/l	A1S						0,815	yes	41,7	10	43,4	42	42,1	1,54	3,7	23	1	0	24	
	mg/l	V3S						0,000	yes	96,5	10	96,5	96,2	95,3	5,85	6,1	20	1	0	21	
Laboratory 61																					
conductivity	mS/m	A1J						-0,966	yes	20,7	5	20,2	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	P2H						6,480	H	432	5	502	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38	
	mS/m	V3H						-0,457	yes	61,3	5	60,6	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						-0,496	yes	1,21	10	1,18	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						-0,623	yes	0,77	15	0,734	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
Ntot	mg/l	A1N						-0,101	yes	5,28	15	5,24	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50	
	mg/l	P2N						0,648	yes	7,2	15	7,55	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40	
	mg/l	V3N						-0,389	yes	13,7	15	13,3	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
P-PO4	mg/l	A1P						7,330	H	0,12	10	0,164	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27	
	mg/l	V3P						-1,090	H	0,22	10	0,208	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26	
pH		A1H						0,395	yes	7,24	2,8	7,28	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		P2H						0,300	yes	8,33	2,4	8,36	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40	
		V3H						0,403	yes	7,63	2,6	7,67	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						-0,471	yes	0,34	10	0,332	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	P2P						0,113	yes	0,53	10	0,533	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43	
	mg/l	V3P						-0,240	yes	0,25	10	0,247	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	

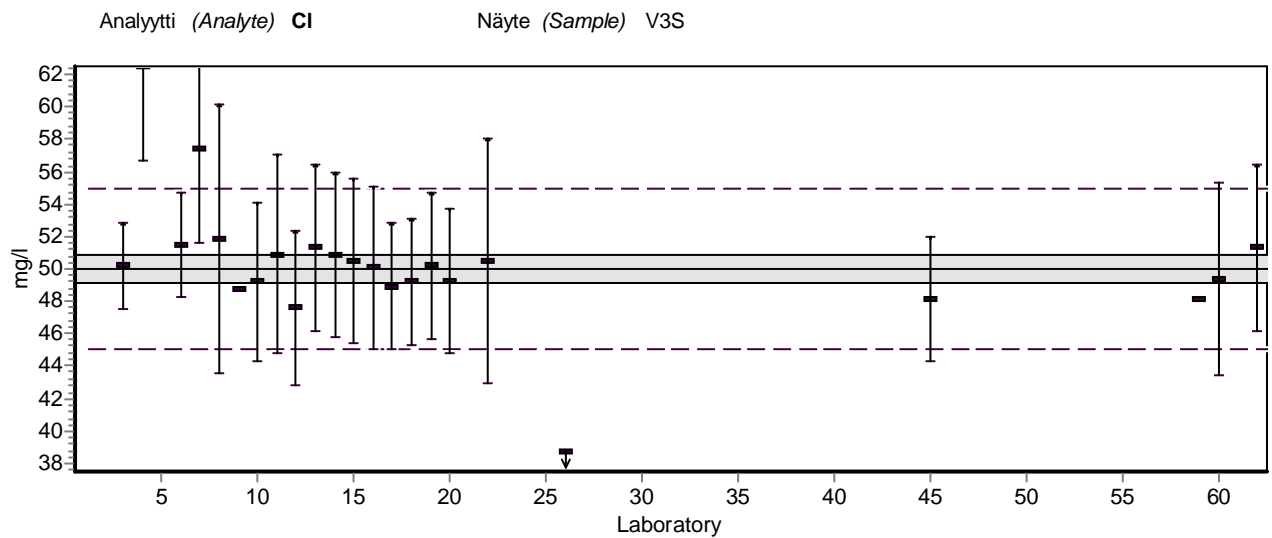
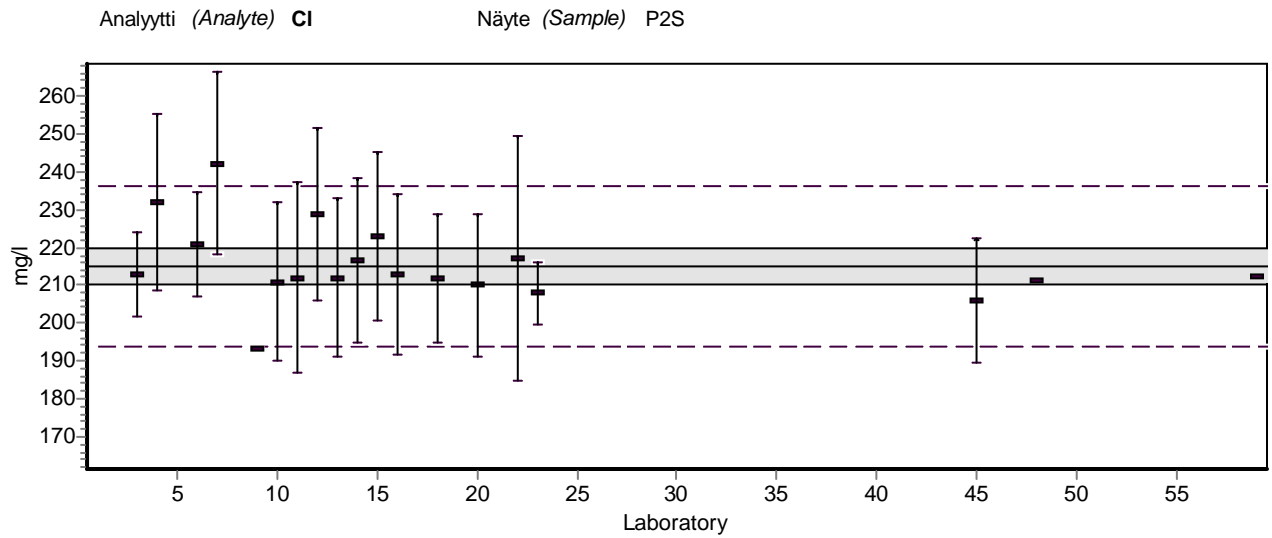
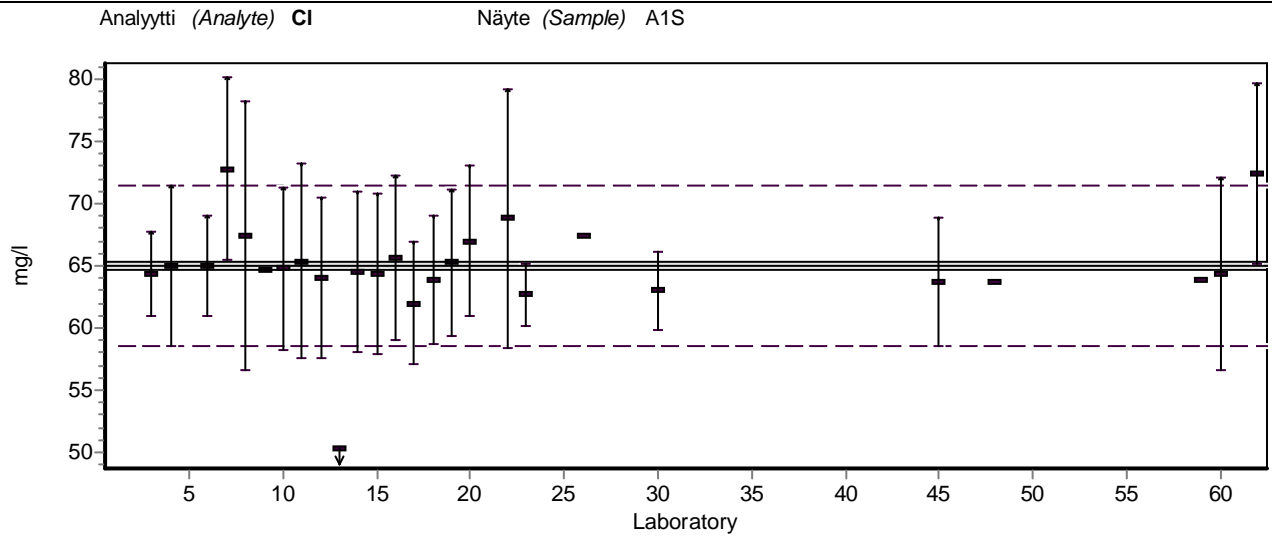
Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fai-led	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 62																					
Cl	mg/l	A1S						2,280	yes	65	10	72,4	64,6	65,4	2,64	4	25	1	0	26	
	mg/l	V3S						0,520	yes	50	10	51,3	50,2	50,3	2,03	4	21	2	0	23	
conductivity	mS/m	A1J						0,773	yes	20,7	5	21,1	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	V3H						0,979	yes	61,3	5	62,8	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						-18,000	H	1,21	10	0,120	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						-11,900	H	0,77	15	0,082	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
Ntot	mg/l	A1N						-0,152	yes	5,28	15	5,22	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50	
	mg/l	V3N						-1,270	yes	13,7	15	12,4	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
P-PO4	mg/l	A1P						20600,0	H	0,12	10	124	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27	
	mg/l	V3P						20600,0	H	0,22	10	227	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26	
pH		A1H						-0,197	yes	7,24	2,8	7,22	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		V3H						-0,302	yes	7,63	2,6	7,60	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						19600,0	H	0,34	10	334	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	V3P						19900,0	H	0,25	10	249	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	
Laboratory 63																					
conductivity	mS/m	A1J						0,039	yes	20,7	5	20,72	20,7	20,7	0,477	2,3	44	3	0	47	
	mS/m	P2H						5,870	H	432	5	495,36	433	431	7,81	1,8	30	8	0	38	
	mS/m	V3H						0,711	yes	61,3	5	62,39	61,3	61,3	1,2	2	34	1	0	35	
N-NH4	mg/l	A1N						0,000	yes	1,21	10	1,21	1,19	1,19	0,0355	3	30	4	0	34	
	mg/l	V3N						1,020	yes	0,77	15	0,829	0,775	0,775	0,0404	5,2	29	5	0	34	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N						0,691	yes	1,81	8	1,86	1,78	1,79	0,092	5,1	27	0	0	27	
	mg/l	V3N						3,750	H	12	8	13,8	11,9	11,9	0,429	3,6	24	2	0	26	
Ntot	mg/l	A1N						0,707	yes	5,28	15	5,56	5,28	5,27	0,424	8,1	47	3	0	50	
	mg/l	P2N						2,740	yes	7,2	15	8,68	7,58	7,57	0,568	7,5	30	10	0	40	
	mg/l	V3N						1,270	yes	13,7	15	15,0	13,8	13,6	0,992	7,3	33	2	0	35	
P-PO4	mg/l	A1P						-1,170	yes	0,12	10	0,113	0,122	0,122	0,00375	3,1	24	3	0	27	
	mg/l	V3P						-0,091	yes	0,22	10	0,219	0,224	0,225	0,00723	3,2	22	4	0	26	
pH		A1H						-0,493	yes	7,24	2,8	7,19	7,26	7,24	0,0779	1,1	50	0	0	50	
		P2H						-0,700	yes	8,33	2,4	8,26	8,34	8,33	0,0706	0,8	39	1	0	40	
		V3H						-4,940	H	7,63	2,6	7,14	7,65	7,63	0,141	1,8	37	1	0	38	
Ptot	mg/l	A1P						-0,471	yes	0,34	10	0,332	0,34	0,339	0,0144	4,3	53	2	0	55	
	mg/l	P2P						-0,075	yes	0,53	10	0,528	0,532	0,535	0,0231	4,3	40	3	0	43	
	mg/l	V3P						-0,640	yes	0,25	10	0,242	0,248	0,247	0,0118	4,8	35	4	0	39	

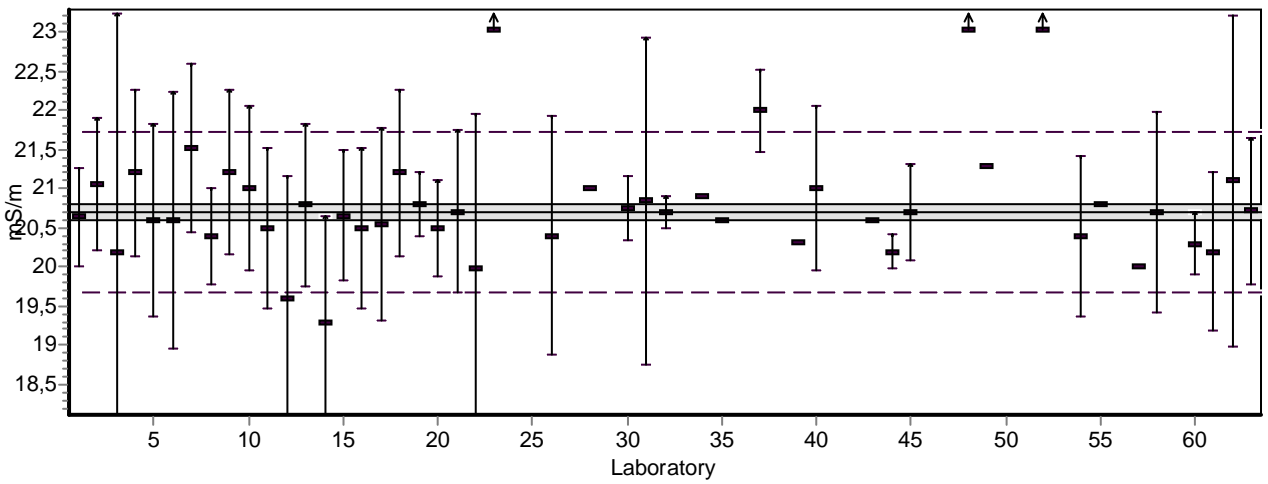
Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

LIITE 9. TULOKSET JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUUDET

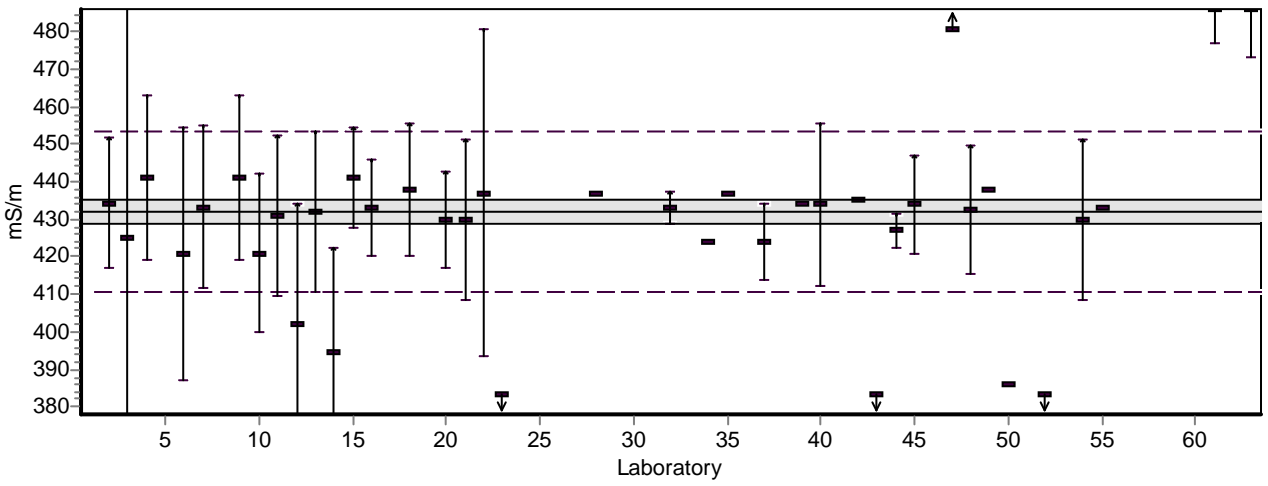
APPENDIX 9. Results and their uncertainty estimates reported by the laboratories



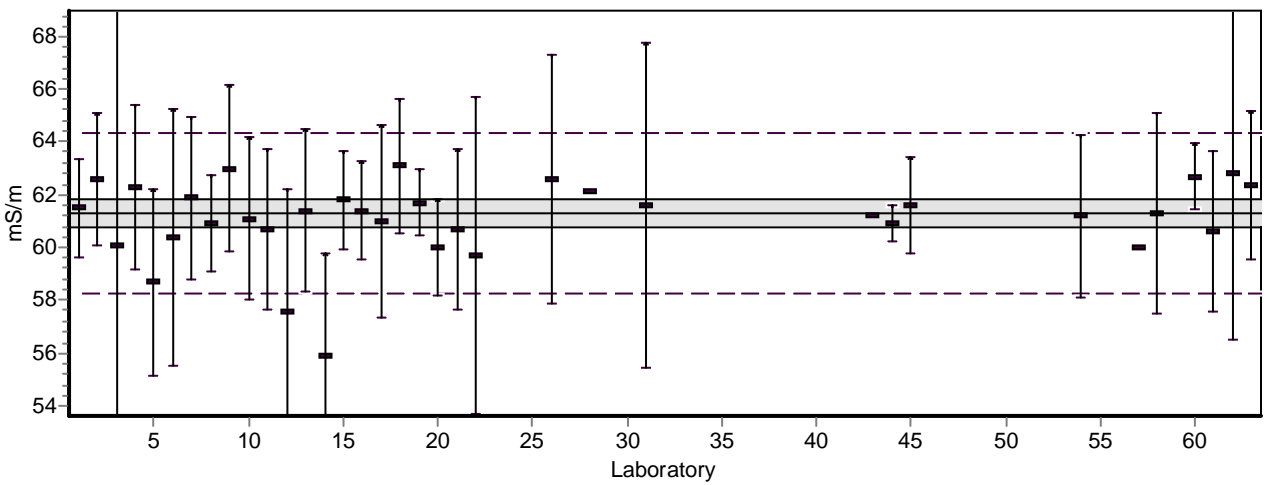
Analyytti (Analyte) **conductivity** Näyte (Sample) A1J



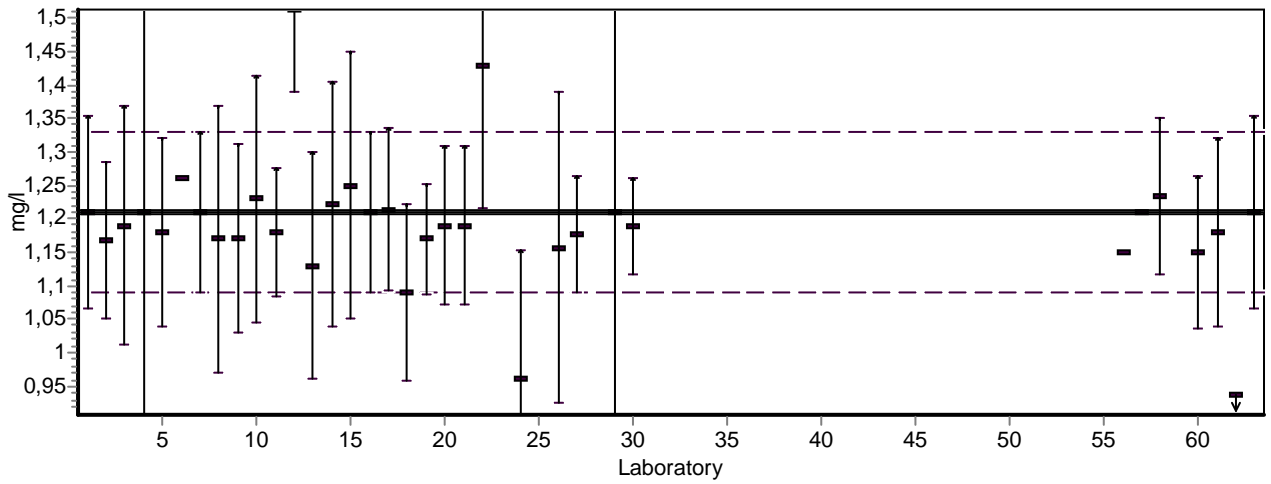
Analyytti (Analyte) **conductivity** Näyte (Sample) P2H



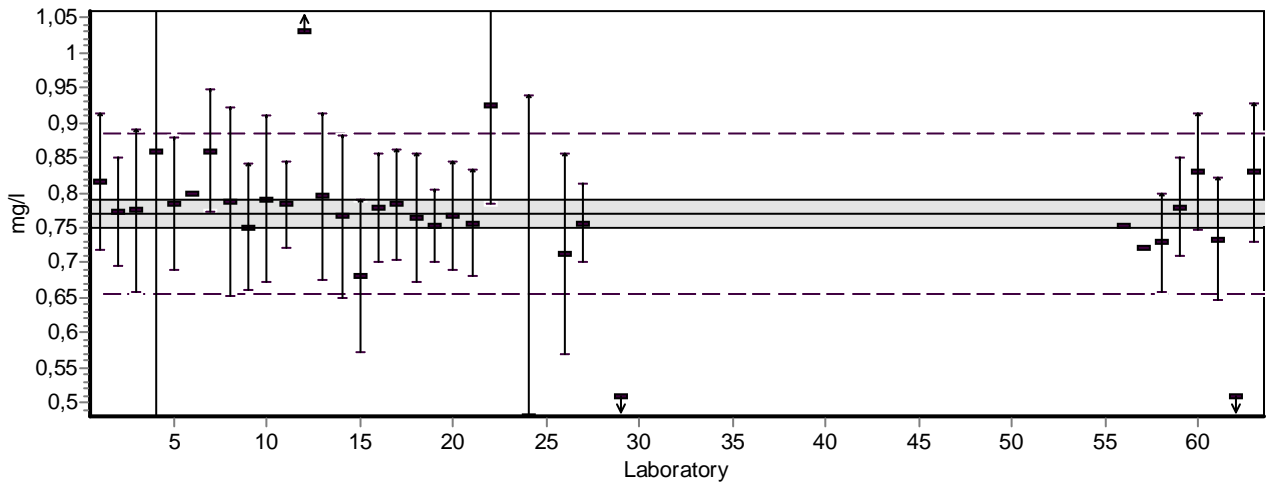
Analyytti (Analyte) **conductivity** Näyte (Sample) V3H



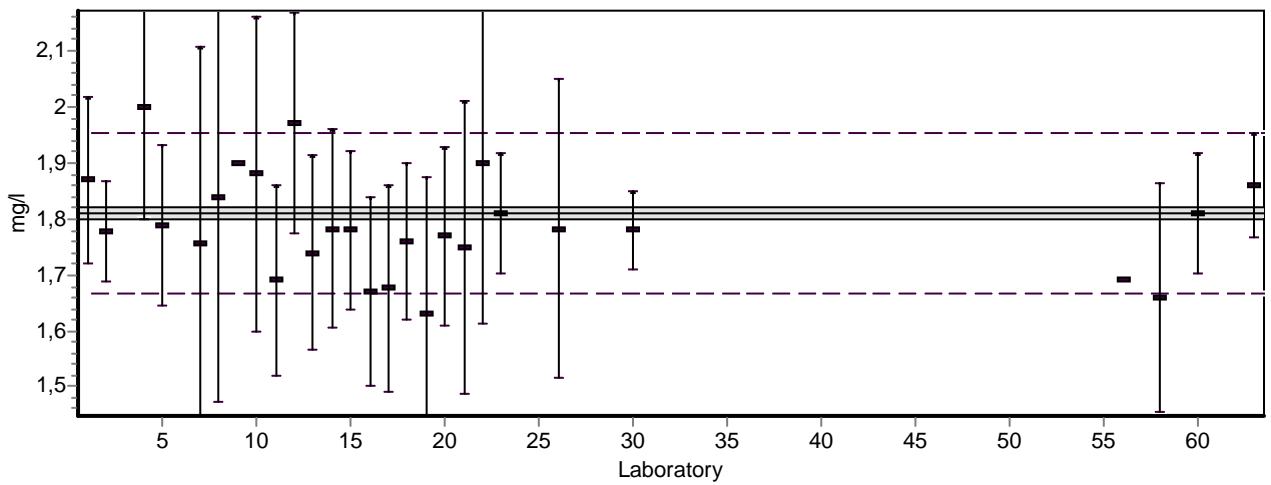
Analyytti (Analyte) **N-NH4** Näyte (Sample) A1N



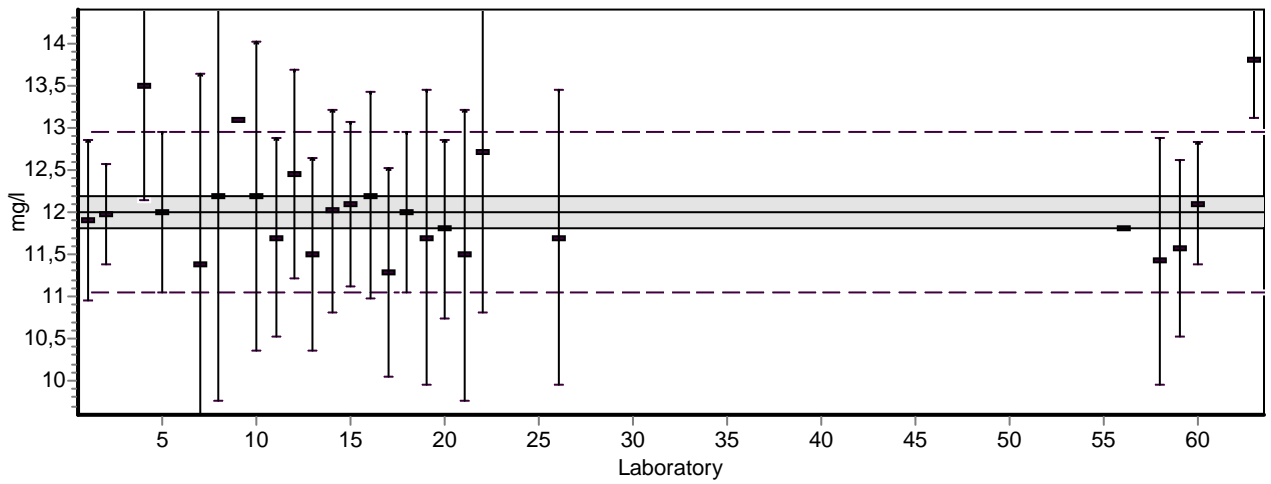
Analyytti (Analyte) **N-NH4** Näyte (Sample) V3N



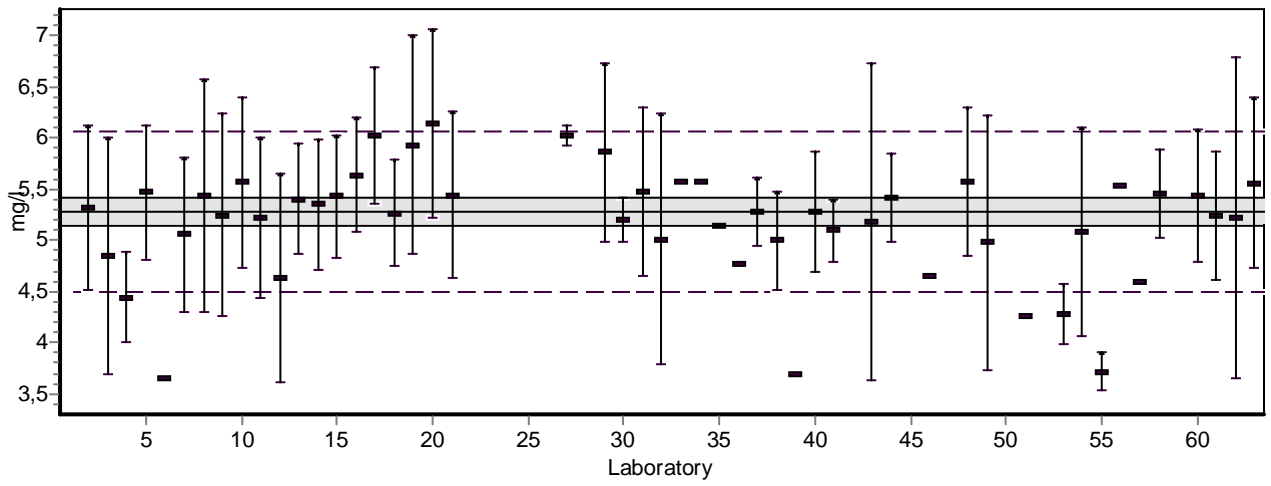
Analyytti (Analyte) **N-NO2+NO3** Näyte (Sample) A1N



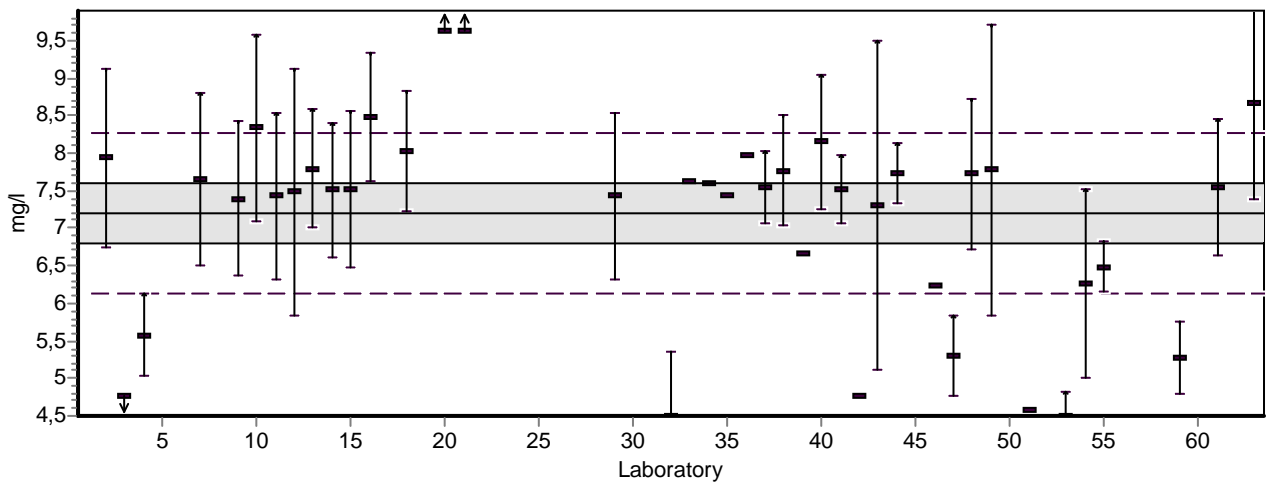
Analyytti (Analyte) **N-NO2+NO3** Näyte (Sample) V3N



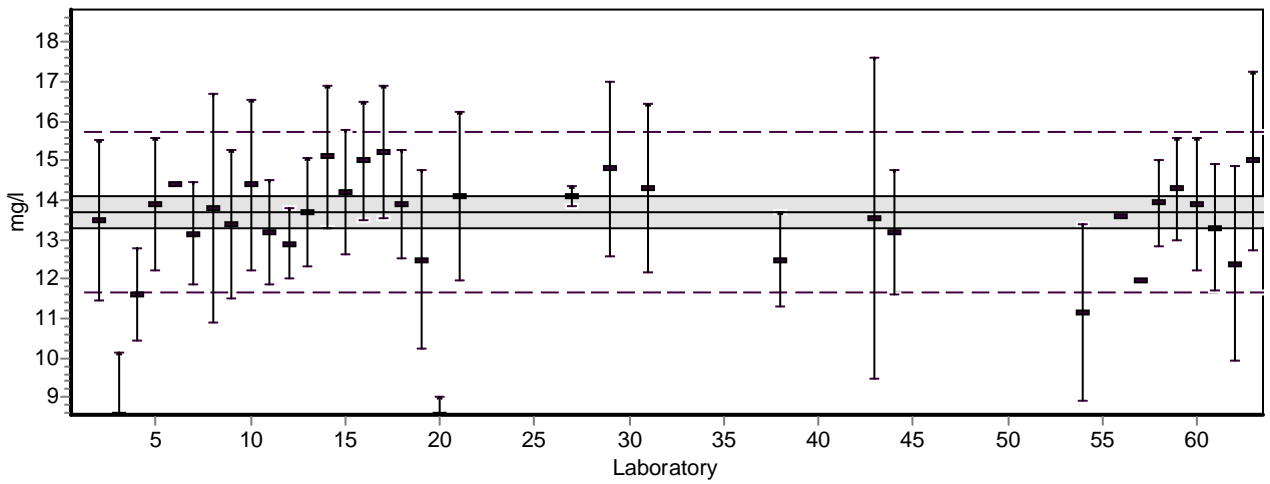
Analyytti (Analyte) **Ntot** Näyte (Sample) A1N



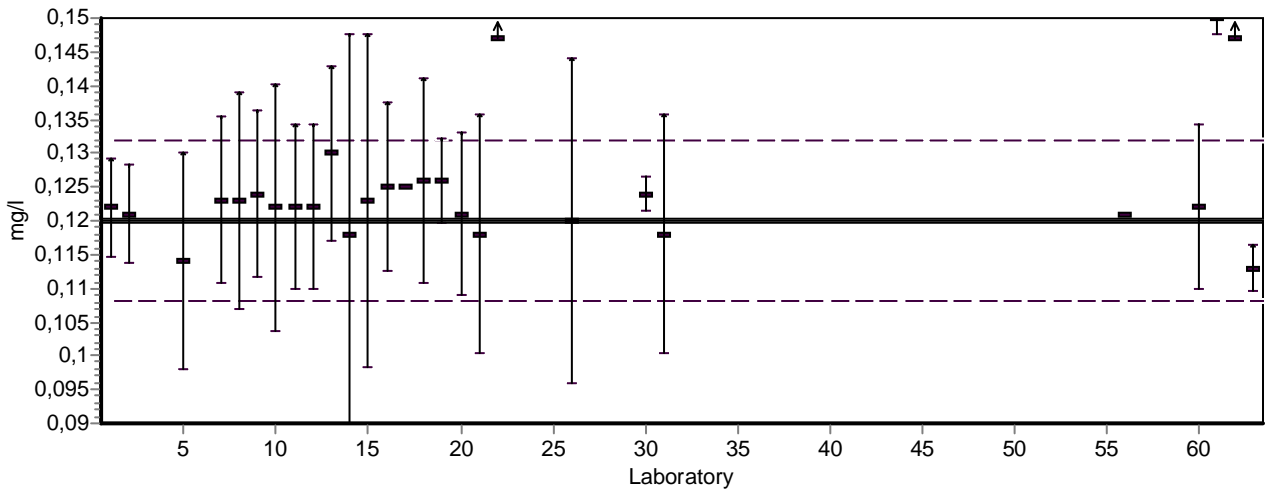
Analyytti (Analyte) **Ntot** Näyte (Sample) P2N



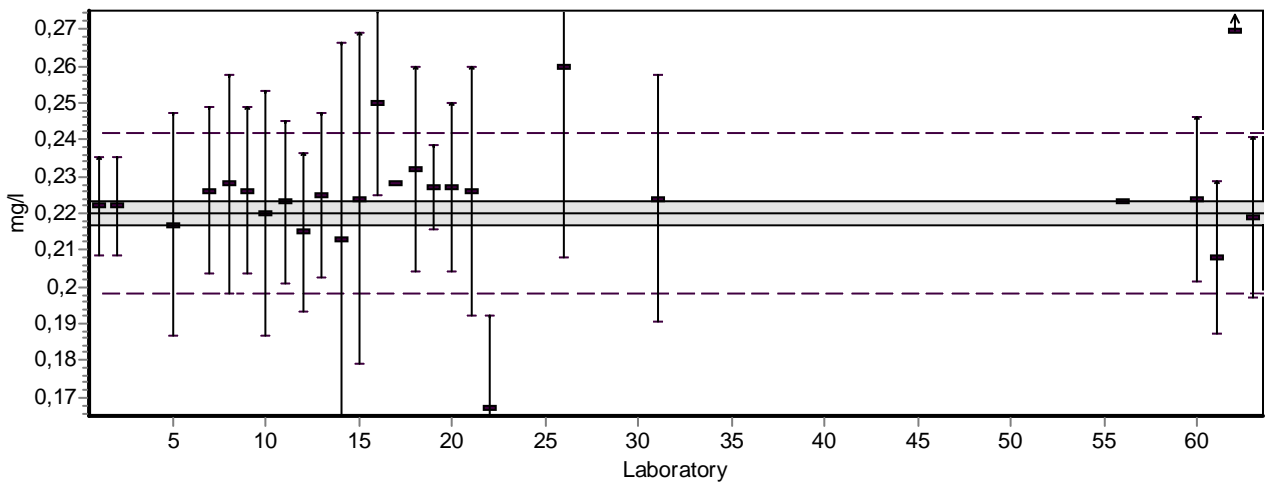
Analyytti (Analyte) **Ntot** Näyte (Sample) V3N



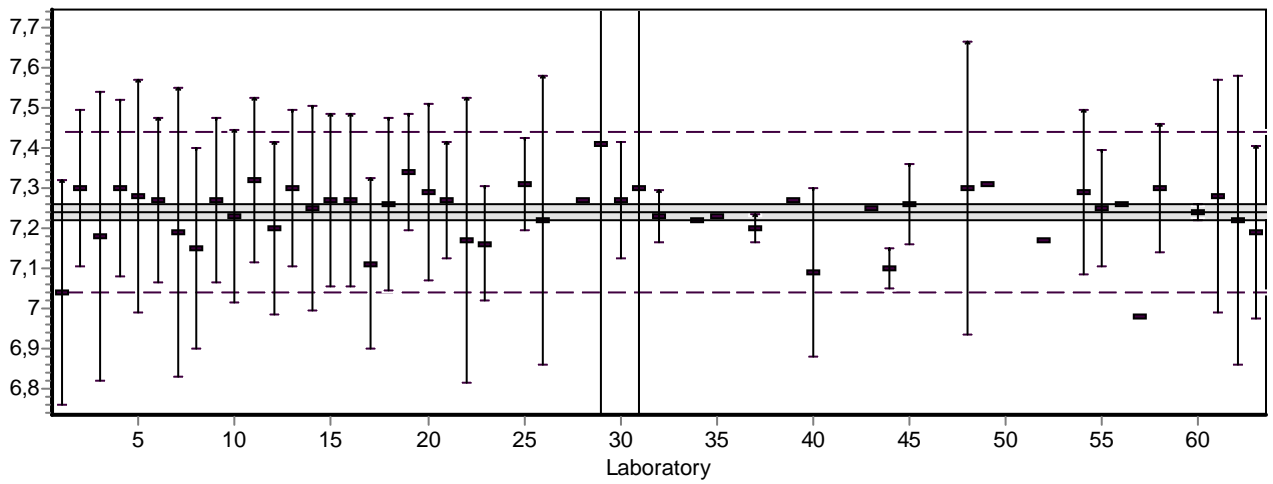
Analyytti (Analyte) **P-PO4** Näyte (Sample) A1P



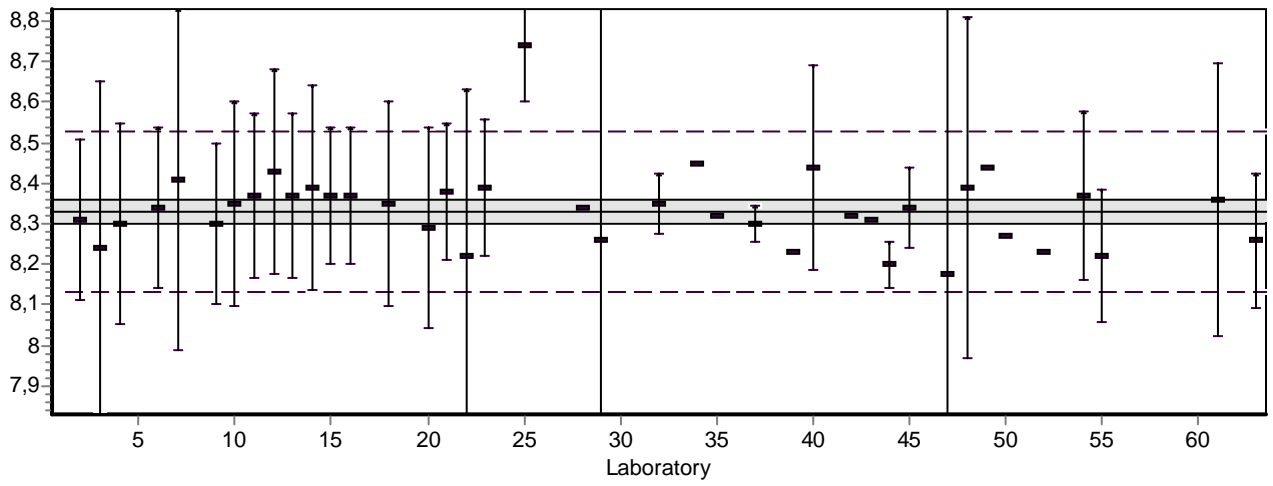
Analyytti (Analyte) **P-PO4** Näyte (Sample) V3P



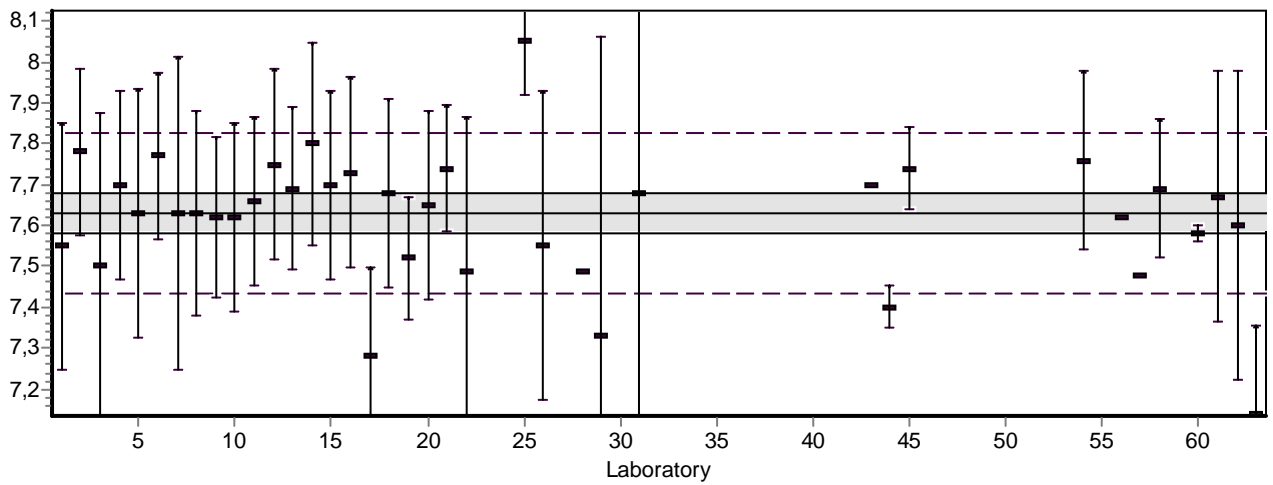
Analyytti (Analyte) pH Näyte (Sample) A1H

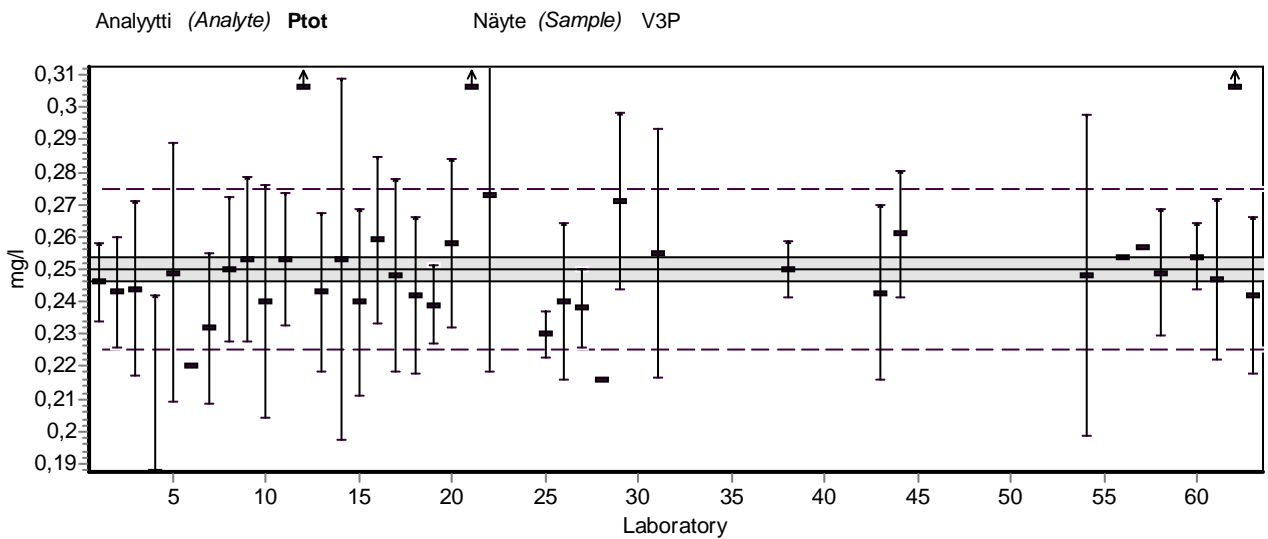
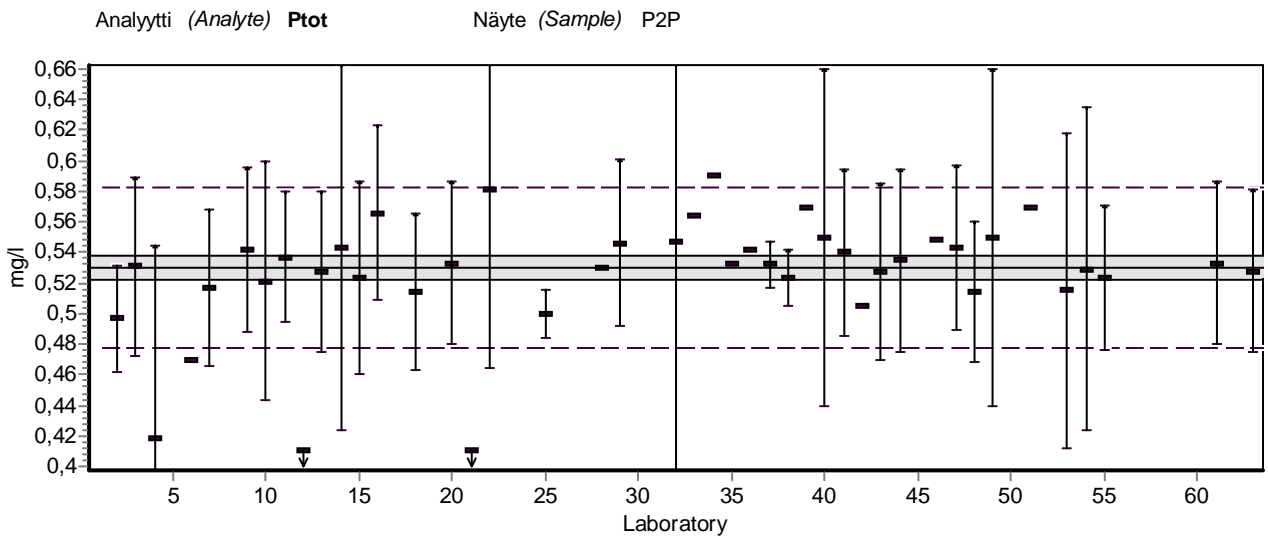
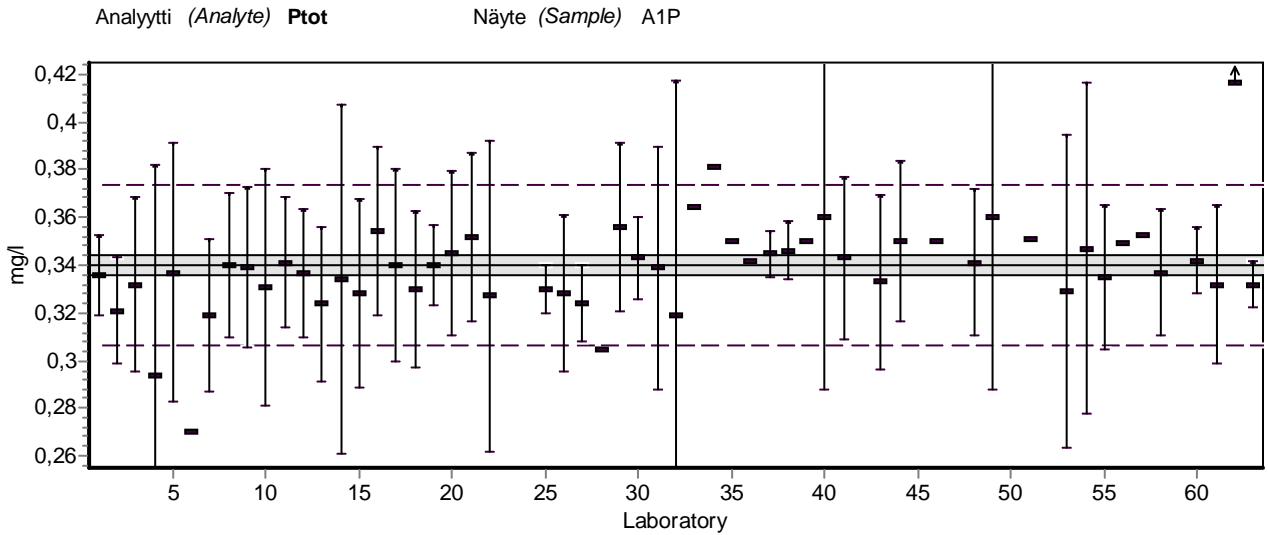


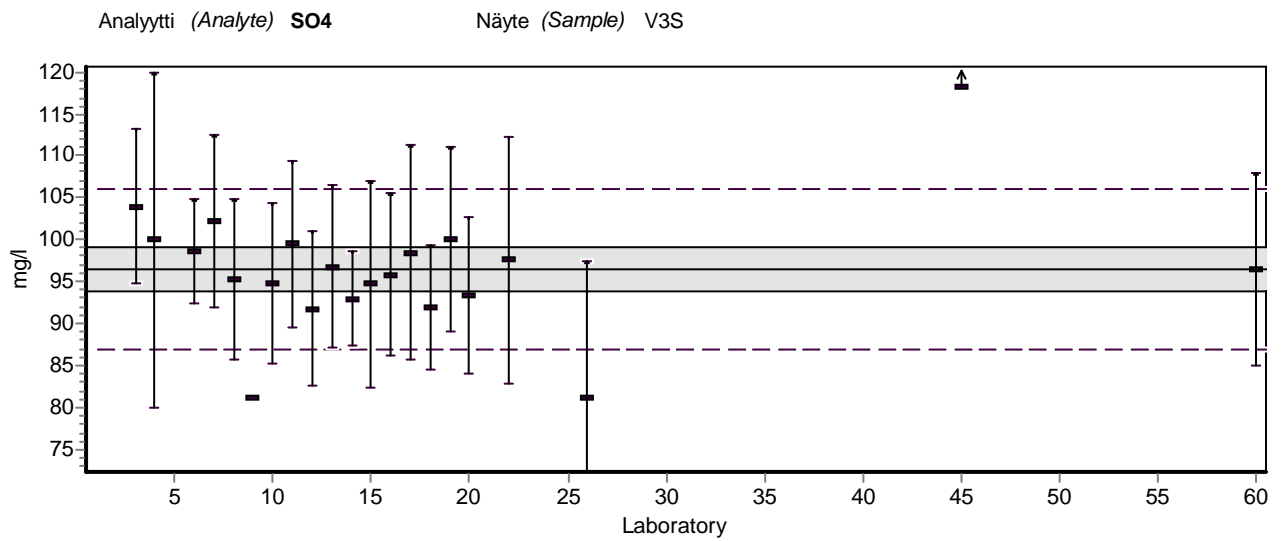
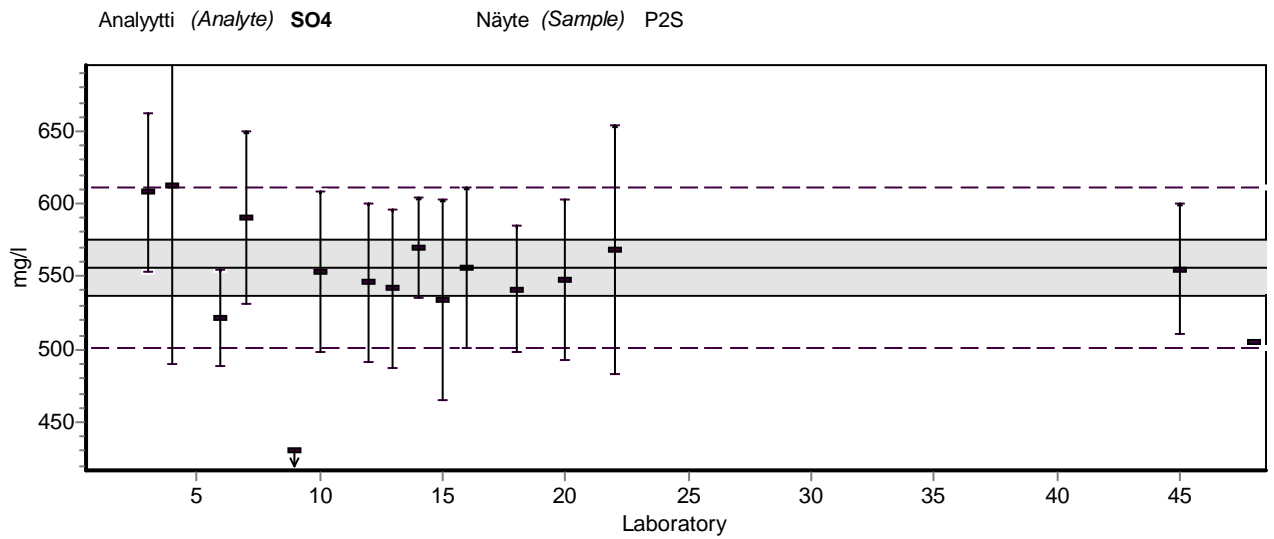
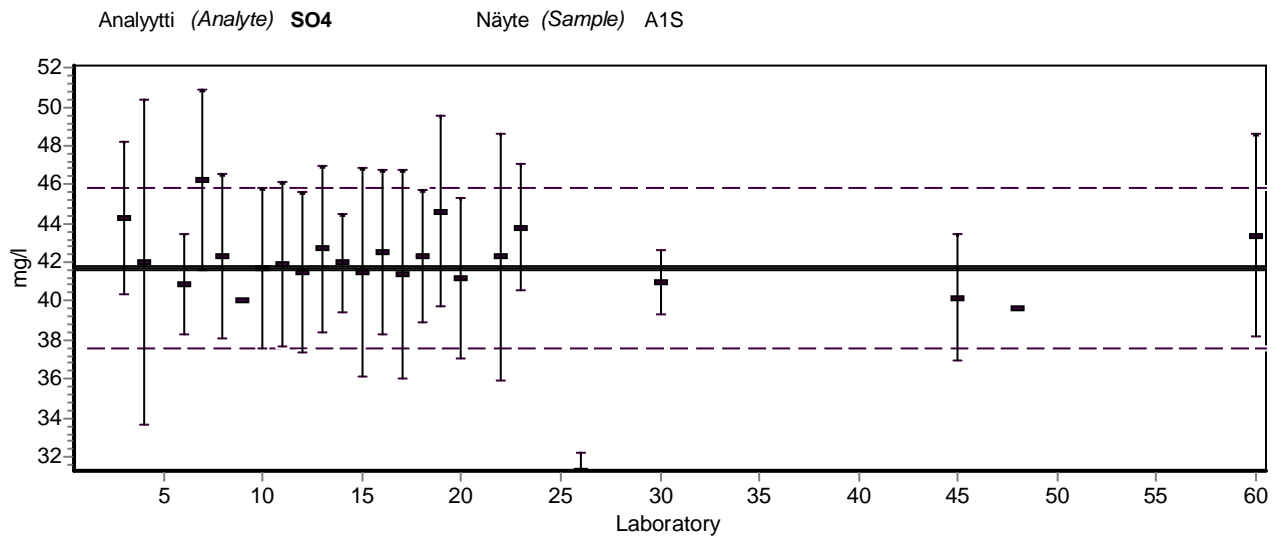
Analyytti (Analyte) pH Näyte (Sample) P2H



Analyytti (Analyte) pH Näyte (Sample) V3H







LIITE 10. YHTEENVETO z - ARVOISTA
APPENDIX 10.Summary of the z scores

Analyte	Sample\Lab	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Cl	A1S	.	.	S	S	.	S	Q	S	S	S	S	S	u	S	S	S	S	S	S	S	.	S	S	
	P2S	.	.	S	S	.	S	Q	.	q	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.	S	S	
	V3S	.	.	S	U	.	S	Q	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.	S	S
conductivity	A1J	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	q	S	q	S	S	S	S	S	S	S	S	S	U
	P2H	.	S	S	S	.	S	S	.	S	S	S	q	S	u	S	S	.	S	.	S	S	S	S	u
	V3H	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	q	S	u	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.
N-NH4	A1N	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	U	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	U	.
	V3N	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	U	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	Q	.
N-NO2+NO3	A1N	S	S	.	Q	S	.	S	S	S	S	S	Q	S	S	S	S	S	S	q	S	S	S	S	S
	V3N	S	S	.	U	S	.	S	S	Q	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.
Ntot	A1N	.	S	S	q	S	u	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	Q	S	.	.	.
	P2N	.	S	u	u	.	S	.	S	Q	S	S	S	S	S	S	Q	.	S	.	U	U	.	.	.
	V3N	.	S	u	q	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	u	S	.	.
P-PO4	A1P	S	S	.	.	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	U	.
	V3P	S	S	.	.	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	Q	S	S	S	S	S	S	u	.
pH	A1H	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	P2H	.	S	S	S	.	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	V3H	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	u	S	S	S	S	S	S	S
Ptot	A1P	S	S	S	q	S	u	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.
	P2P	.	S	S	u	.	q	S	.	S	S	S	u	S	S	S	S	.	S	.	S	u	S	.	.
	V3P	S	S	S	u	S	q	S	S	S	S	S	U	S	S	S	S	S	S	S	S	S	U	S	.
SO4	A1S	.	.	S	S	.	S	Q	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	P2S	.	.	S	Q	.	S	S	.	u	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	V3S	.	.	S	S	.	S	S	S	u	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
% Accredited		100	100	90	55	100	79	83	100	83	96	100	67	96	88	100	92	94	100	94	88	83	81	75	
		yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes		yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	
Analyte	Sample\Lab	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	
Cl	A1S	.	.	S	.	.	.	S	S	.
	P2S	S	.
	V3S	.	.	u	S	.
conductivity	A1J	.	.	S	.	S	.	S	S	S	S	.	S	S	.	Q	.	S	S	.	.	S	S	S	.
	P2H	S	.	.	.	S	.	S	S	.	S	.	S	S	.	S	u	S	S	.	
	V3H	.	.	S	.	S	.	S	.	S	S	S	S	.	.
N-NH4	A1N	u	.	S	S	.	S	S
	V3N	u	.	S	S	.	u
N-NO2+NO3	A1N	.	.	S	.	.	.	S
	V3N	.	.	S
Ntot	A1N	.	.	.	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	u	S	S	.	S	S	S	
	P2N	S	.	S	.	u	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	u	S	S	S	
	V3N	.	.	.	S	.	S	.	S	S	S	S	.	.
P-PO4	A1P	.	.	S	.	.	.	S	S
	V3P	.	.	U	.	.	.	S
pH	A1H	.	S	S	.	S	S	S	S	S	.	S	S	.	S	.	S	S	.	S	S	S	S	S	
	P2H	.	U	.	.	S	S	.	S	.	S	S	.	S	.	S	S	.	S	S	.	S	S	S	
	V3H	.	U	S	.	S	u	S	.	S	S	q	S	.	.
Ptot	A1P	.	S	S	S	q	S	S	S	S	S	Q	S	S	S	S	S	S	S	S	.	S	S	S	
	P2P	.	S	.	.	S	S	.	S	S	Q	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	
	V3P	.	S	S	S	q	S	.	S	S	S	S	.	.	.
SO4	A1S	.	.	u	.	.	.	S	S	.
	P2S	S	.
	V3S	.	.	u	U	.
% Accredited		0	67	75	100	78	82	100	100	88	100	75	100	100	88	100	88	100	100	75	92	92	92	100	
								yes										yes							
Analyte	Sample\Lab	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	%						
Cl	A1S	.	S	S	S	.	Q	.	88					
	P2S	.	S	S	.	.	.	89						
	V3S	S	S	.	S	.	87					
conductivity	A1J	.	U	S	.	.	U	.	S	S	.	S	S	.	S	S	S	S	87						
	P2H	U	S	S	u	.	u	.	S	S	U	.	U	76						
	V3H	S	S	S	S	S	94						
N-NH4	A1N	S	S	S	.	S	S	u	S	88					
	V3N	S	S	S	S	S	S	u	S	85					
N-NO2+NO3	A1N	S	.	q	.	S	.	.	S	85					
	V3N	S	.	S	S	S	.	U	88						
Ntot	A1N	.	S	S	.	q	.	q	S	u	S	S	.	S	S	S	S	S	86						
	P2N	u	S	S	.	u	.	u	S	S	u	.	S	.	Q	68					
	V3N	q	.	S	S	S	S	S	S	S	S	89						
P-PO4	A1P	S	.	.	.	S	U	U	S	89					
	V3P	S	.	.	.	S	S	U	S	85					

Analyte	Sample/Lab	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	%
pH	A1H	.	S	S	.	.	S	.	S	S	S	q	S	.	S	S	S	S	98
	P2H	S	S	S	S	.	S	.	S	S	S	.	S	98
	V3H	S	.	S	S	S	.	S	S	S	u	87
Ptot	A1P	.	S	S	.	S	.	S	S	S	S	S	S	.	S	S	U	S	91
	P2P	S	S	S	.	S	.	S	S	S	S	.	S	88
	V3P	S	.	S	S	S	.	S	S	U	S	85
SO4	A1S	.	S	S	.	.	.	92
	P2S	.	S	88
	V3S	S	.	.	.	86
% Accredited		50	92	100	50	50	50	50	92	88	100	90	92	86	100	88	50	78	
			yes											yes	yes	yes	yes	yes	

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

%* - percentage of satisfactory results

Totally satisfactory, % In all: 87 In accredited: 88 In non-accredited: 85

ANALYYSIMENETELMÄT

Analytical methods

Analyytti	Koodi	Menetelmä
N_{NH4}	1	SFS 3032 tai vastaava manuaalinen indofenolisini menetelmä
	2	SFS-EN ISO 11732 tai vastaava automaattinen indofenolisini menetelmä
	3	Valmisputkimenetelmä (esim. Hach, Lange)
	4	Kjeldahl-tislaus
	5	Muu menetelmä
N_{NO2+ NO3}	1	SFS 3029 tai vastaava spektrofotometrinen määrittäminen
	2	SFS-EN ISO 13395 tai vastaava FIA- tai CFA-menetelmä
	3	Sulfaniiliamidi-värjäykseen perustuva Aquakem-menetelmä
	4	SFS-EN ISO 10304 tai vastaava IC- tai HPLC-menetelmä
	5	Muu menetelmä
N_{tot}	1	SFS-EN ISO 11905-1
	2	SFS 5505
	3	Modifioitu Kjeldahl
	4	Valmisputkimenetelmä (esim. Hach, Lange)
	5	Muu menetelmä
P_{PO4}	1	SFS-EN ISO 6878 (korvannut SFS-EN 1189)
	2	Kumottu standardi SFS 3025
	3	SFS-EN ISO 15681 tai vastaava automaattinen ammoniummolybdaattimenetelmä (FIA, CFA)
	4	Ammoniummolybdaattimenetelmä, Aquakem
	5	Valmisputkimenetelmä (esim. Hach, Lange)
	6	Muu menetelmä
P_{tot}	1	SFS-EN ISO 6878 (korvannut SFS-EN 1189)
	2	Kumottu standardi SFS 3026
	3	SFS-EN ISO 15681 tai vastaava automaattinen ammoniummolybdaattimenetelmä (FIA, CFA)
	4	Ammoniummolybdaattimenetelmä, Aquakem
	5	Valmisputkimenetelmä (esim. Hach, Lange)
	6	Muu menetelmä
pH	1	Vähäionisille vesille tarkoitettu elektrodi
	2	Yleiselektrodi
	3	Muu menetelmä
Sähkönjohtavuus	1	SFS-EN 27888
	2	Muu menetelmä
Cl	1	SFS-EN ISO 10304 tai vastaava IC-menetelmä
	2	SFS 3006 tai vastaava potentiometrinen titraus
	3	Mittaus ioniselektiivisellä elektrodilla
	4	Muu menetelmä
SO₄	1	SFS-EN ISO 10304 tai vastaava IC-menetelmä
	2	Turbidimetria
	3	Nefelometria
	4	Muu menetelmä

MERKITSEVÄT EROT ERI MENETELMILLÄ SAADUISSA TULOKSISSA*Significant differences between the results obtained by different methods*

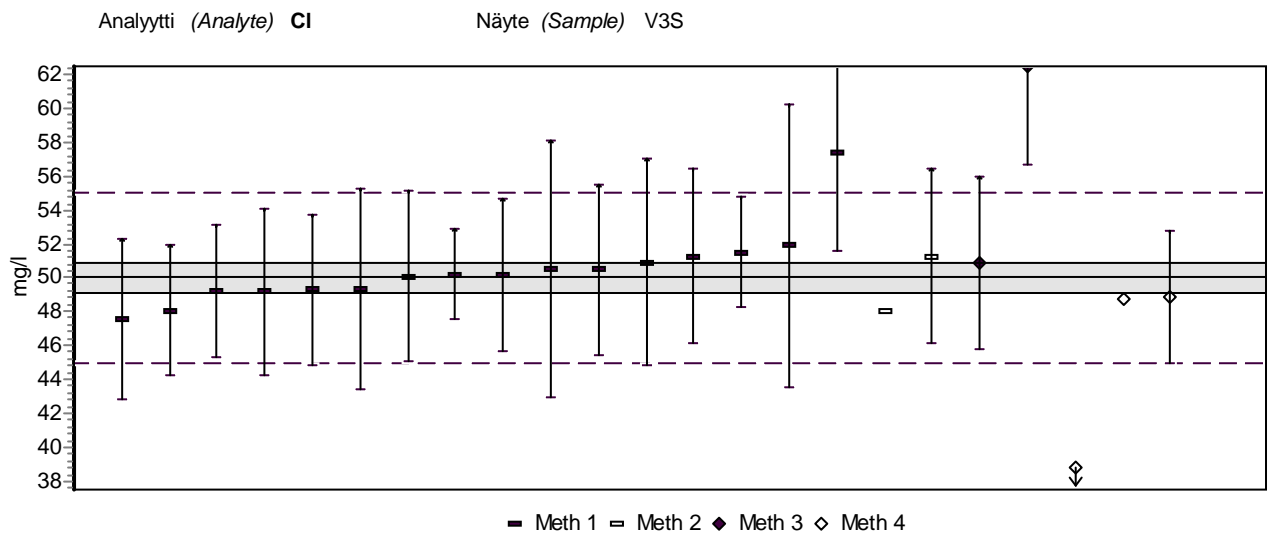
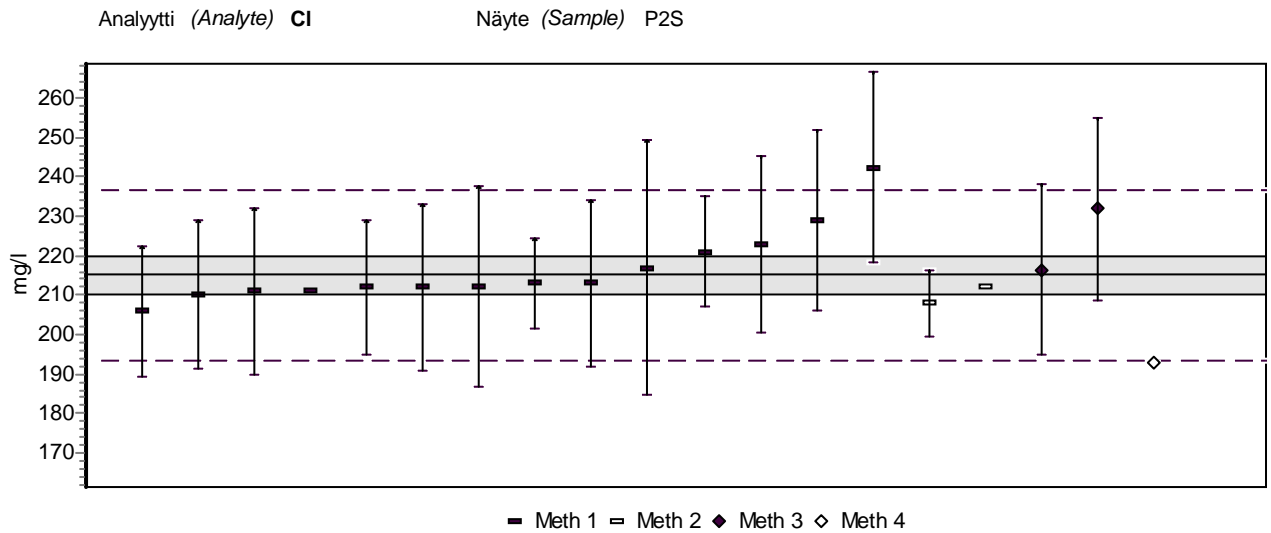
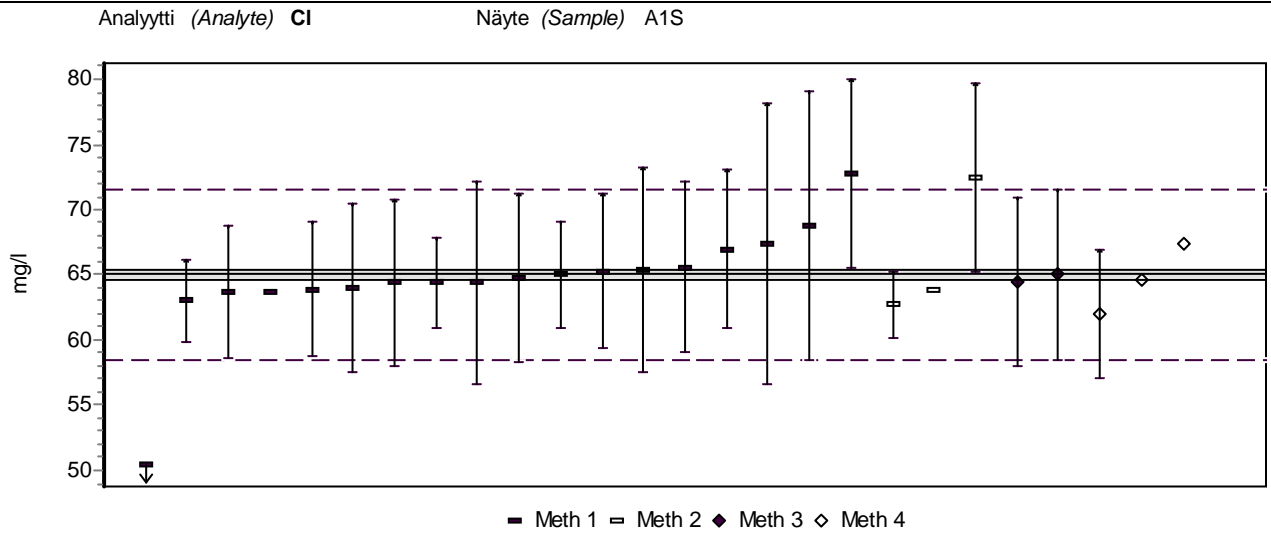
Tarkastelu on tehty näytteille, joissa tulosten lukumäärä on vähintään kolme.

Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Menetelmä <i>Method</i>	X mg/l	s mg/l	n	Merkitsevä ero <i>Significant difference</i>
N_{tot}	A1N	1. SFS-EN ISO 11905-1	5,472	0,4873	12	X: men 1-2 X: men 1-3 X: men 2-4 X: men 3-4
		2. SFS 5505	4,783	0,6116	13	
		3. Modifioitu Kjeldahl	5,056	0,2965	8	
		4. Valmisputkimenetelmä (esim. Hach, Lange)	5,428	0,3217	10	

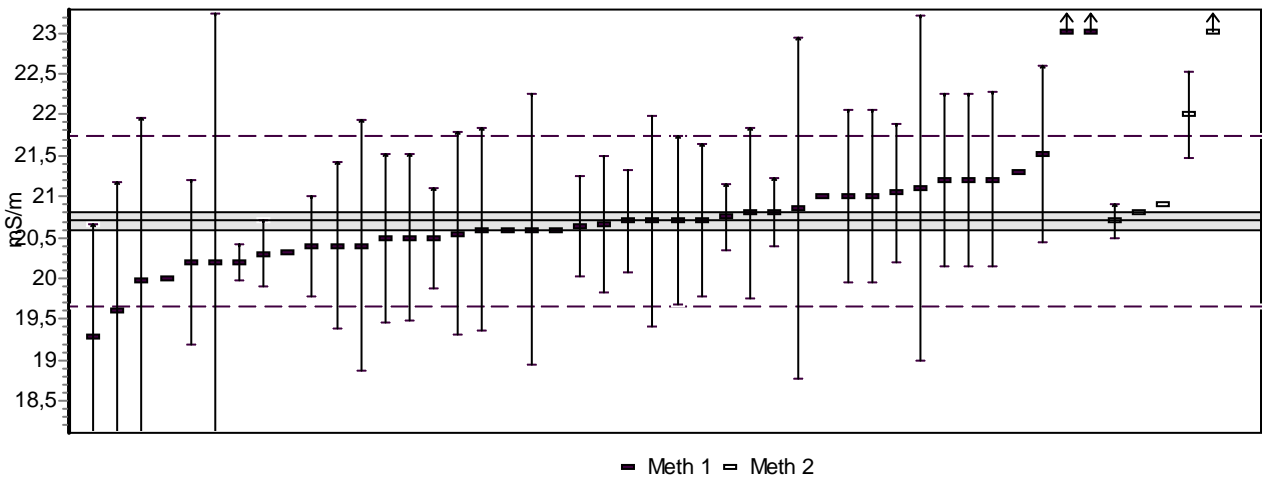
LIITE 11.3 ANALYYSIMENETELMIEN MUKAAN RYHMITELLYT TULOKSET***Appendix 11.3 Results grouped according to the analytical methods***

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

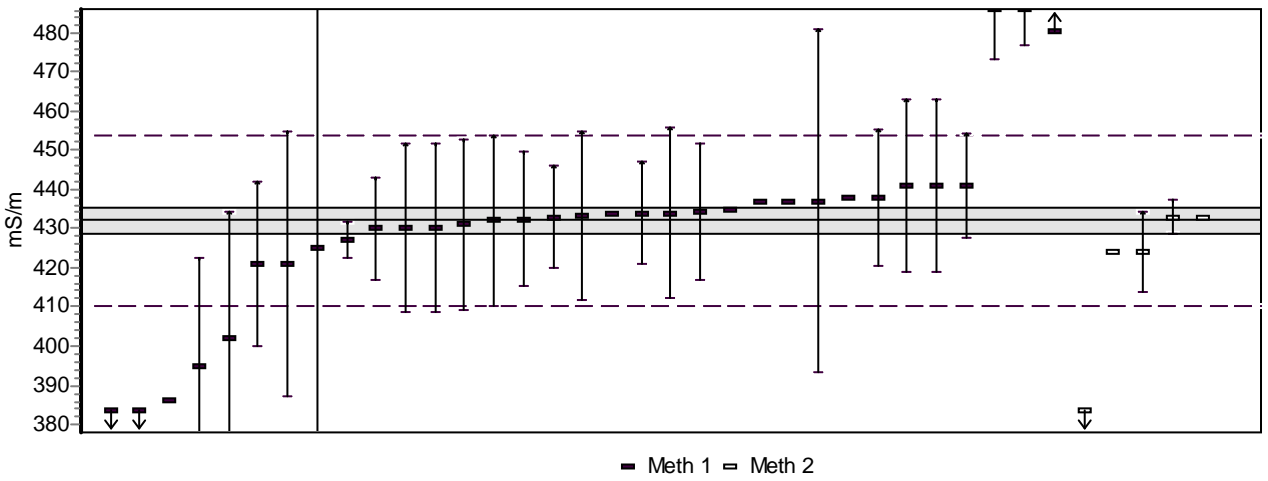
LIITE 11.3.
APPENDIX 11.3.



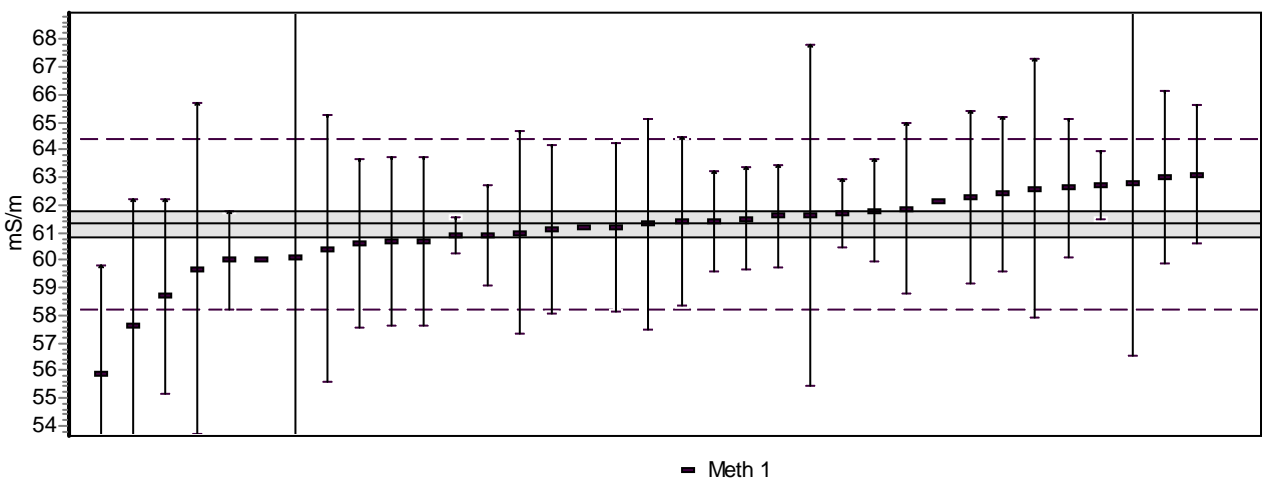
Analyytti (Analyte) **conductivity** Näyte (Sample) A1J

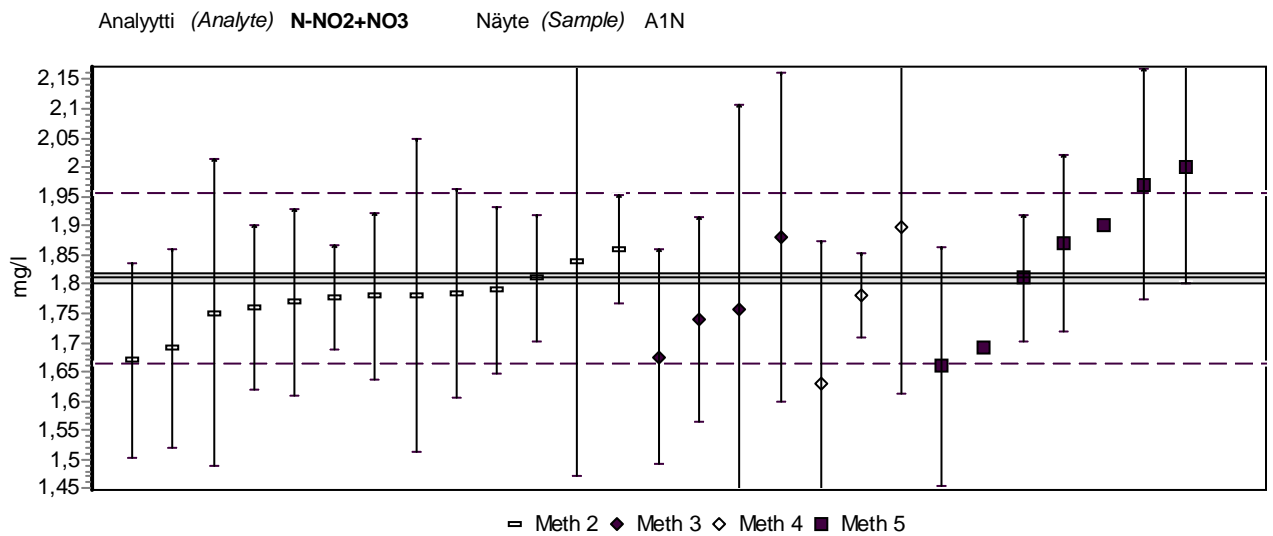
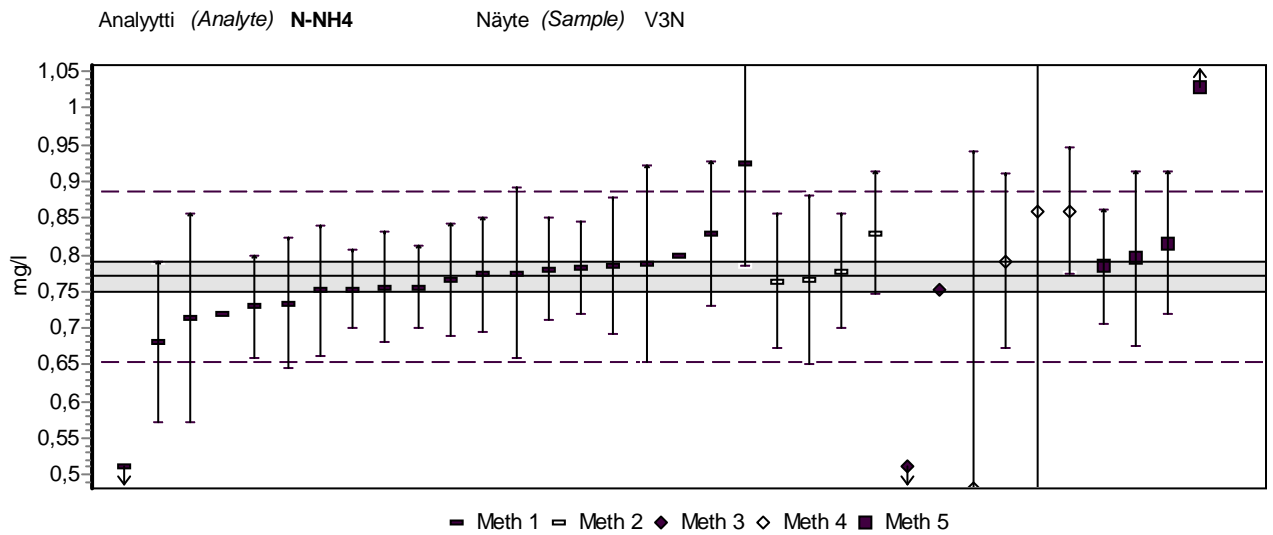
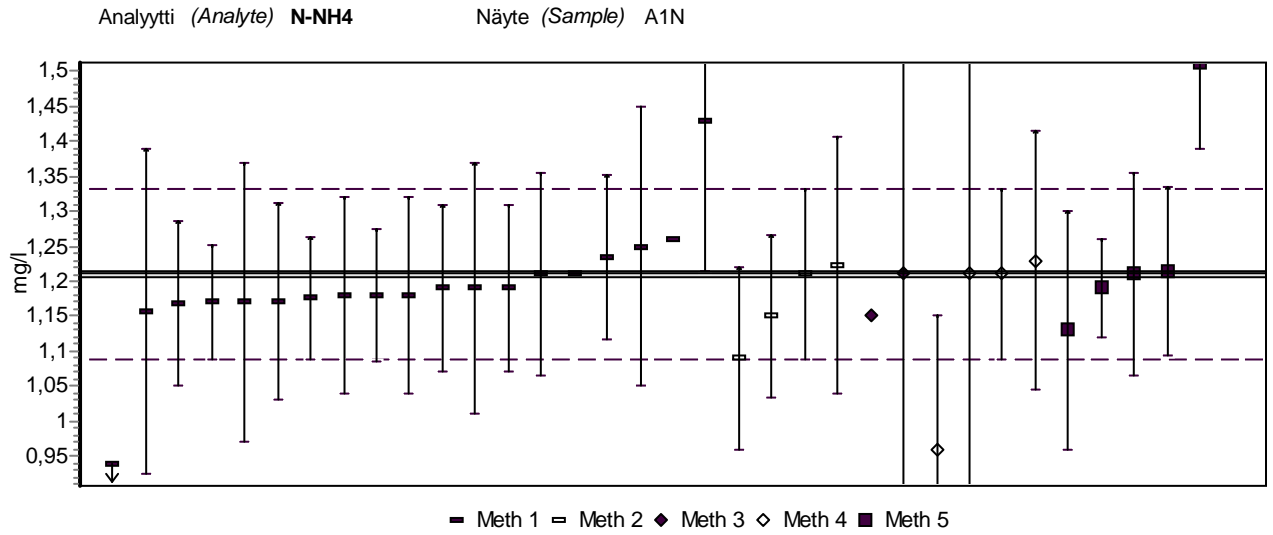


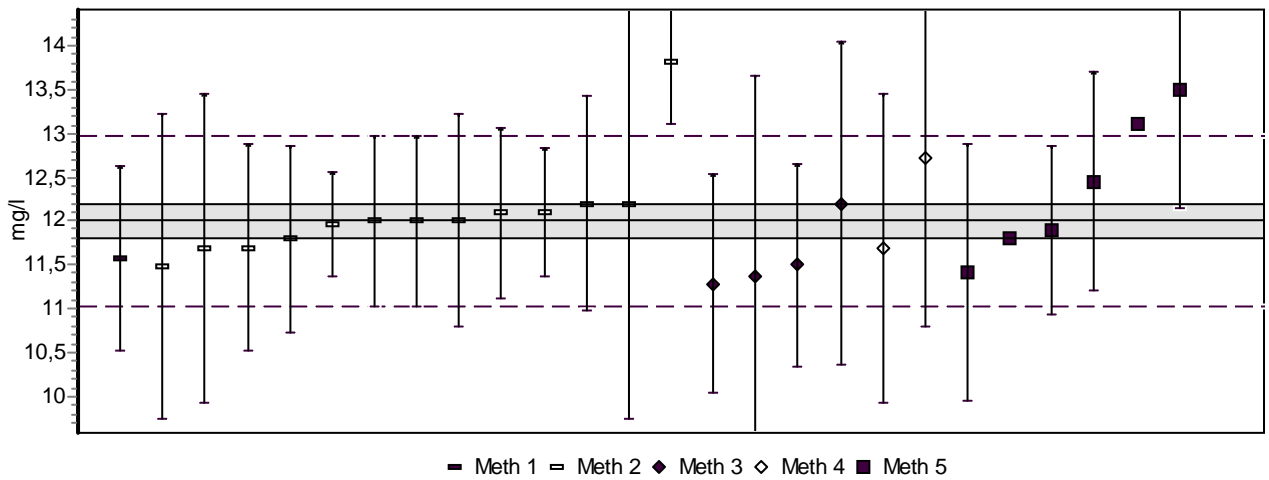
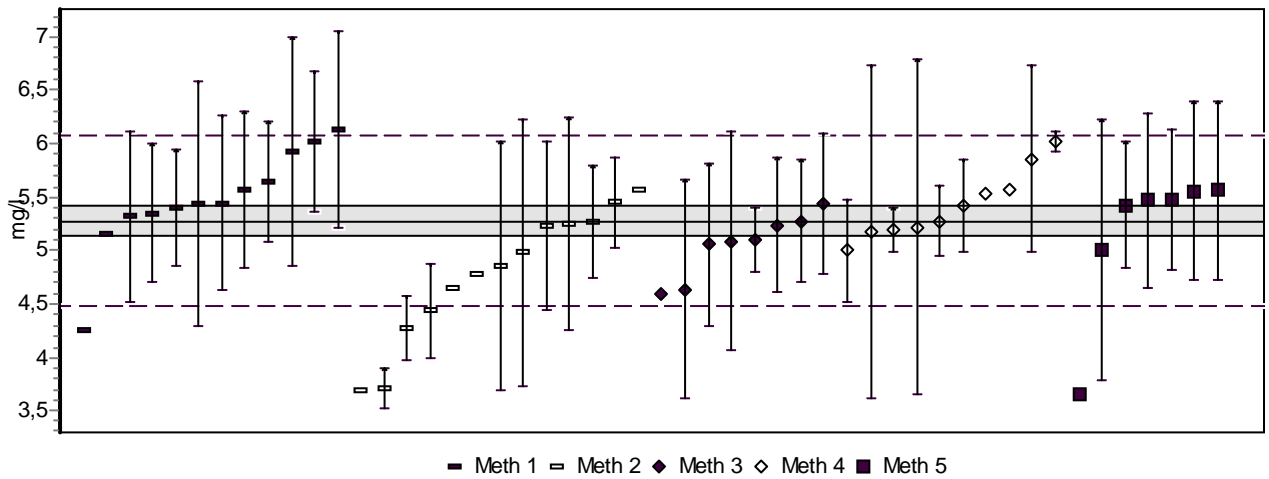
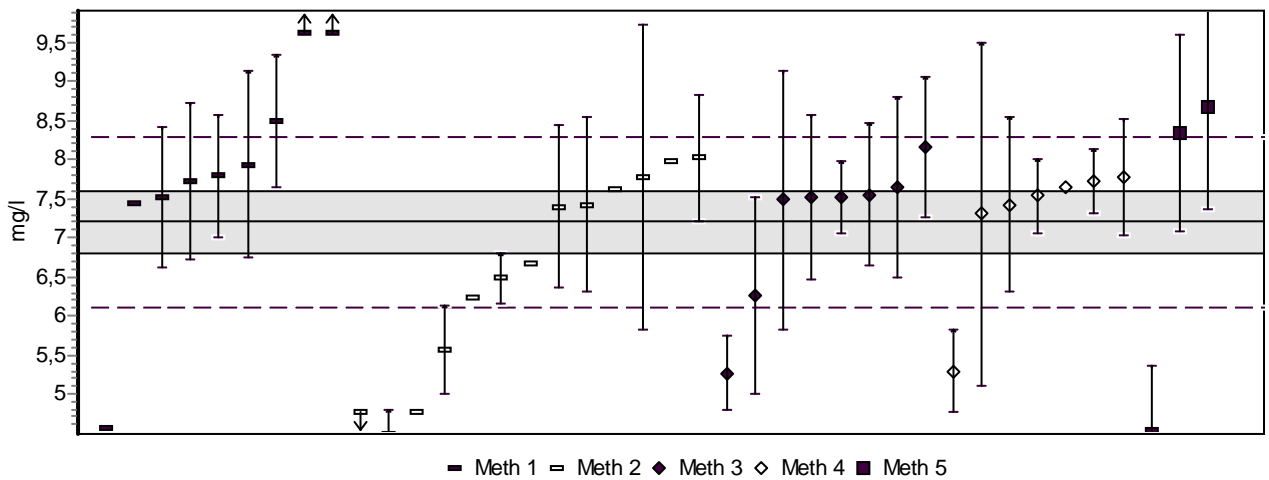
Analyytti (Analyte) **conductivity** Näyte (Sample) P2H



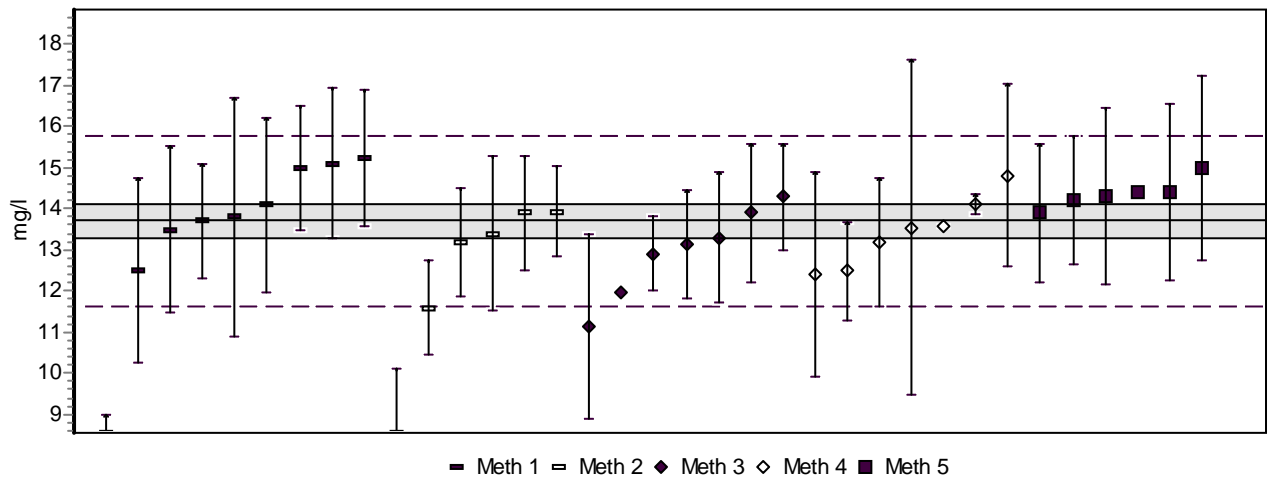
Analyytti (Analyte) **conductivity** Näyte (Sample) V3H



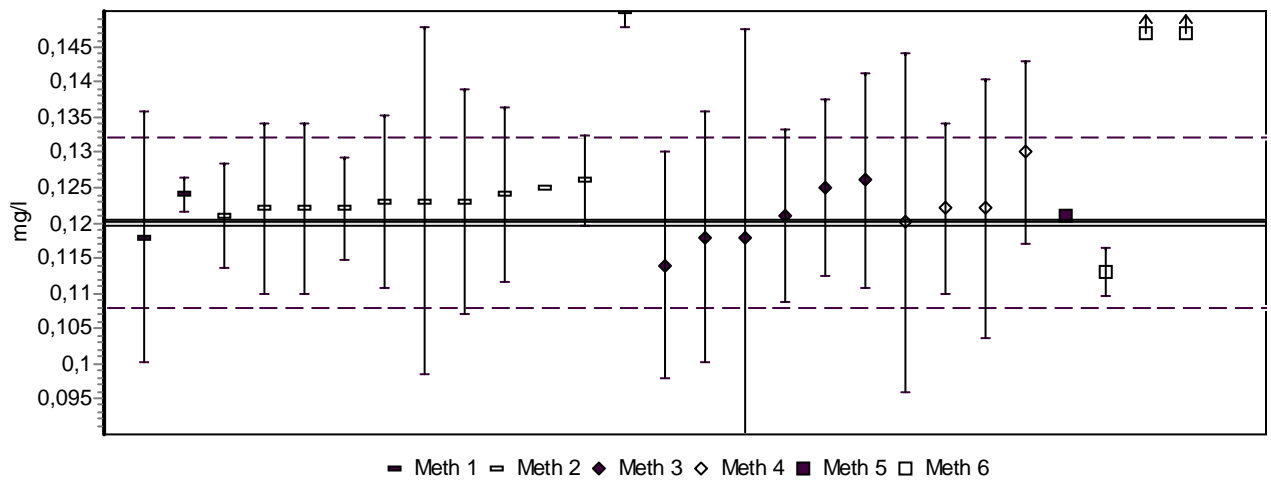


Analyytti (Analyte) **N-NO₂+NO₃** Näyte (Sample) V3NAnalyytti (Analyte) **Ntot** Näyte (Sample) A1NAnalyytti (Analyte) **Ntot** Näyte (Sample) P2N

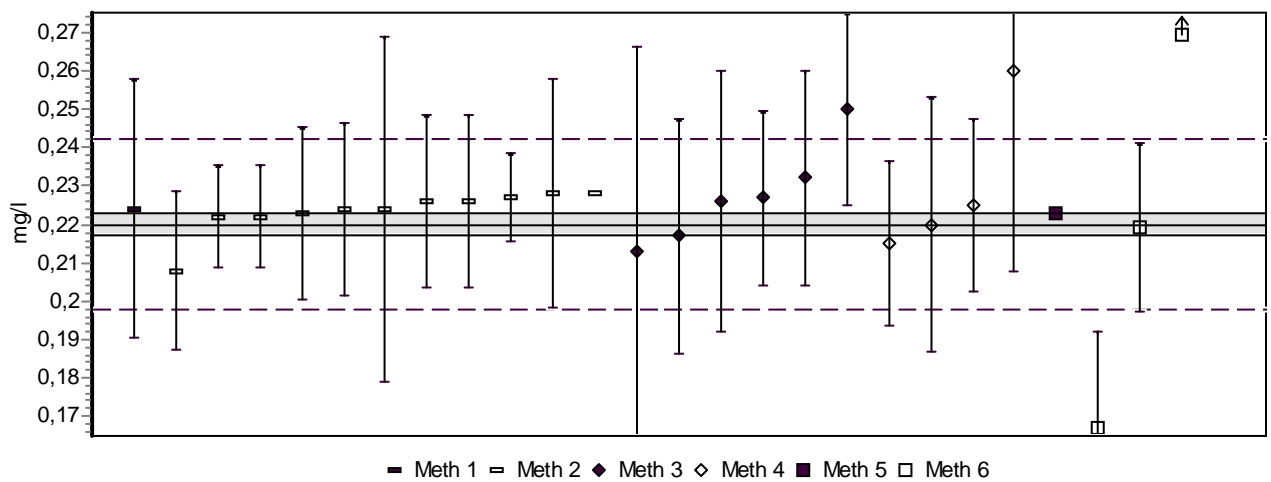
Analytiti (Analyte) **Ntot** Näyte (Sample) V3N



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

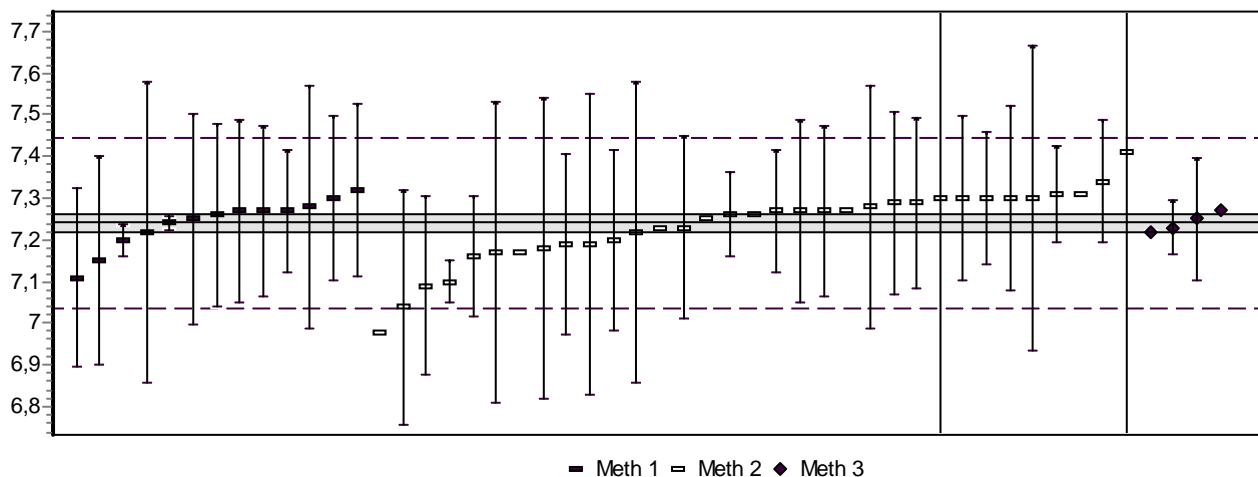


Analytiti (Analyte) **P-PO4** Näyte (Sample) V3P



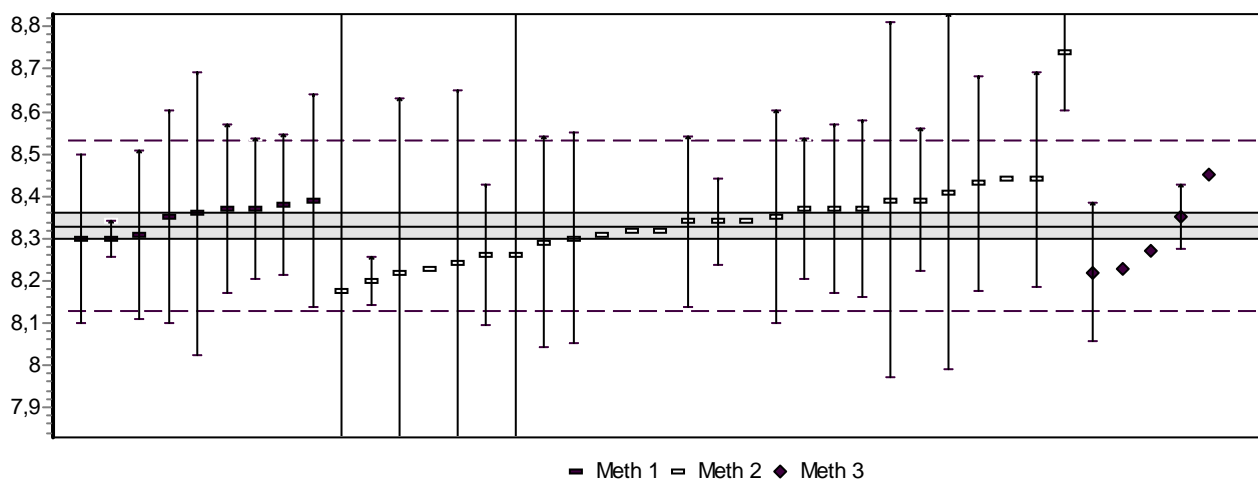
Analyytti (Analyte) pH

Näyte (Sample) A1H



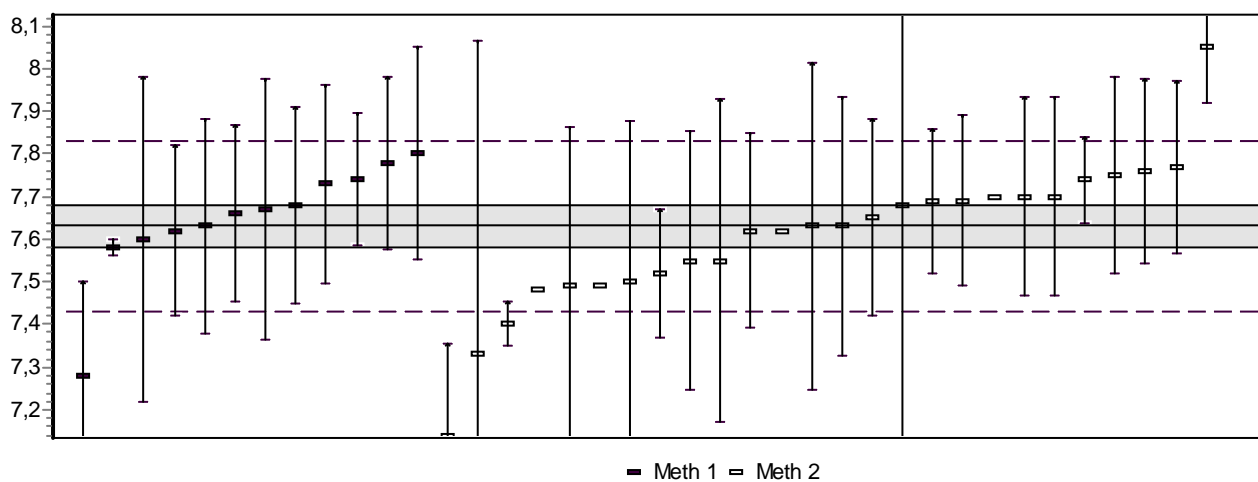
Analyytti (Analyte) pH

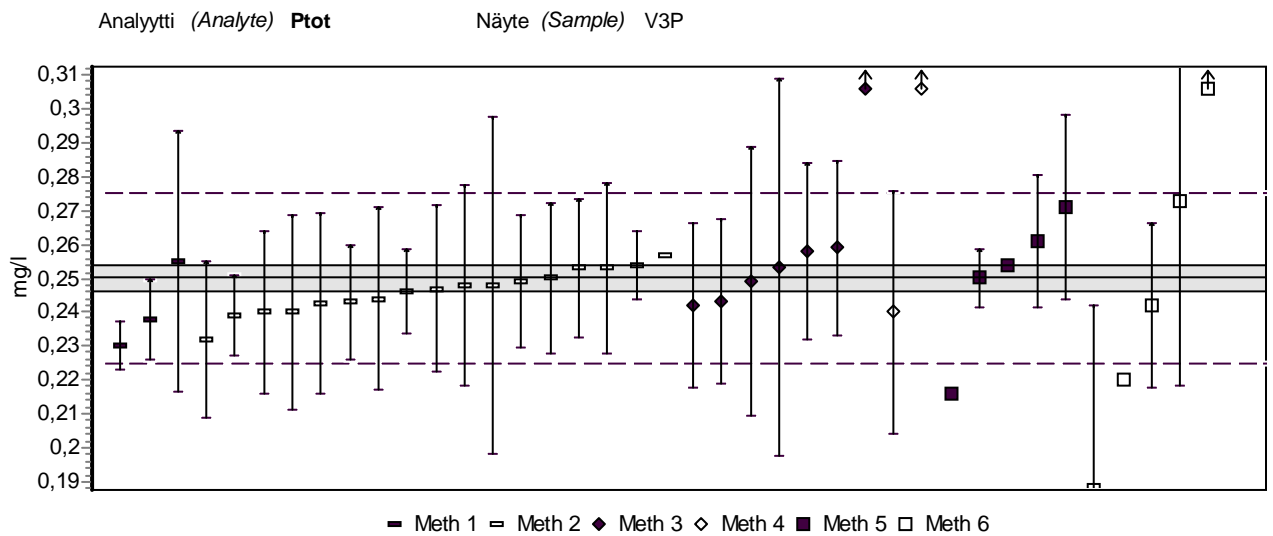
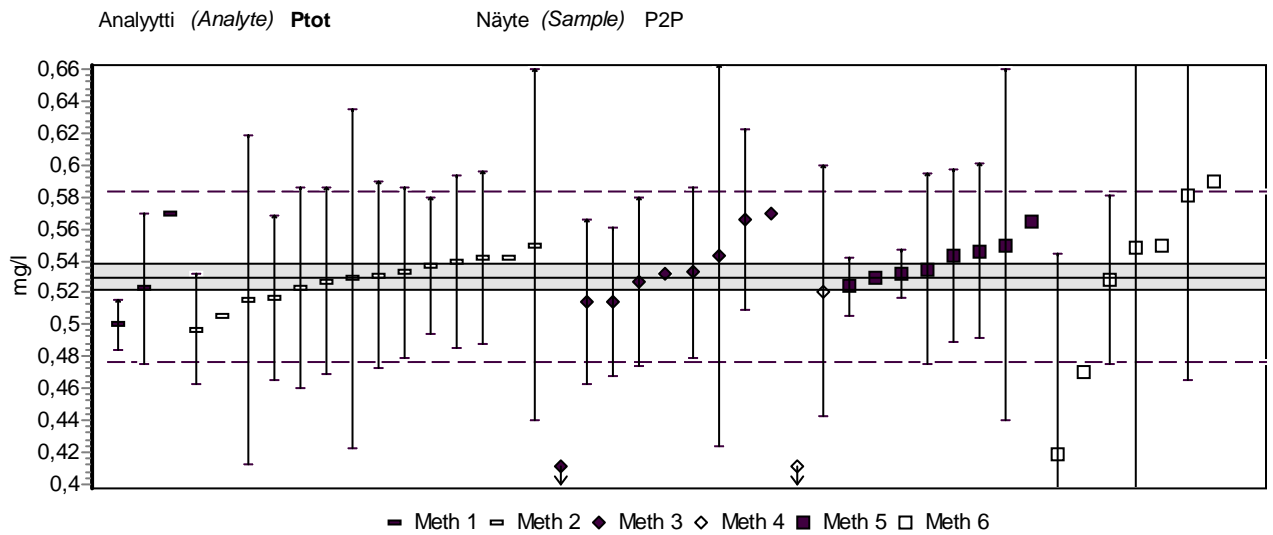
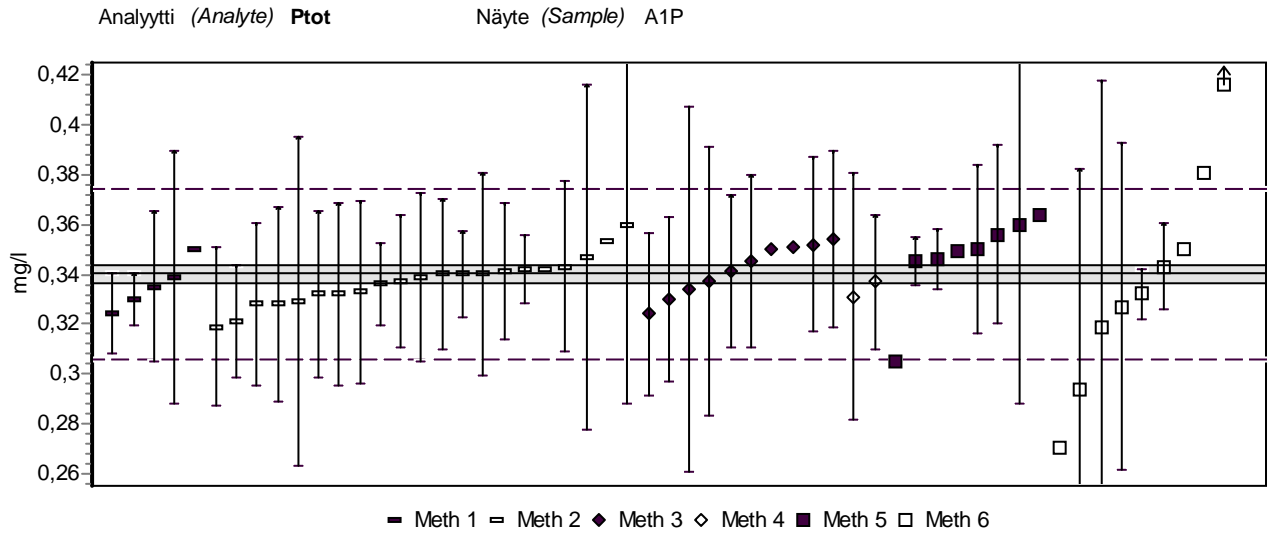
Näyte (Sample) P2H



Analyytti (Analyte) pH

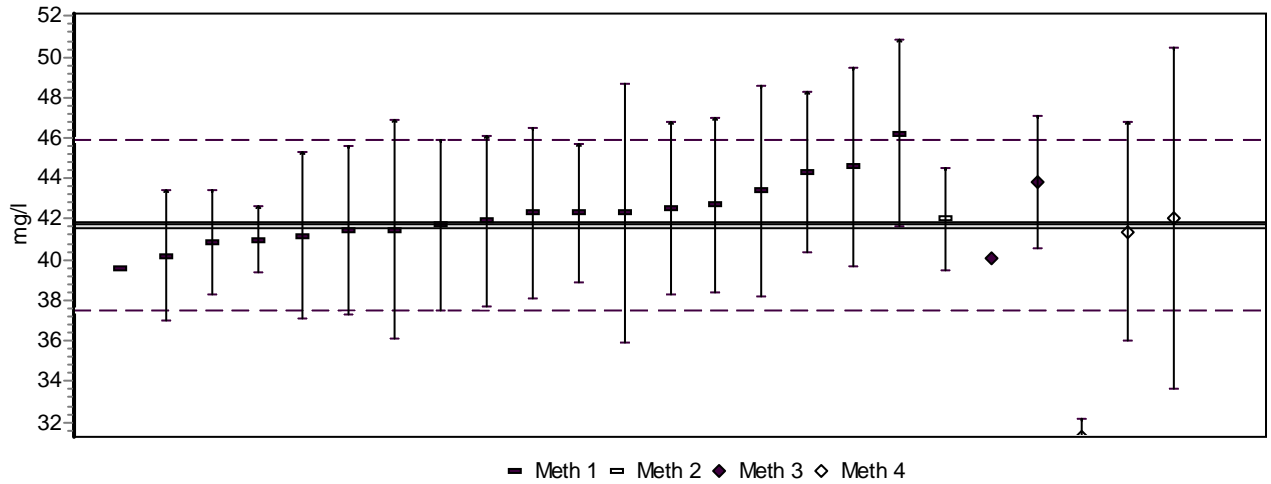
Näyte (Sample) V3H



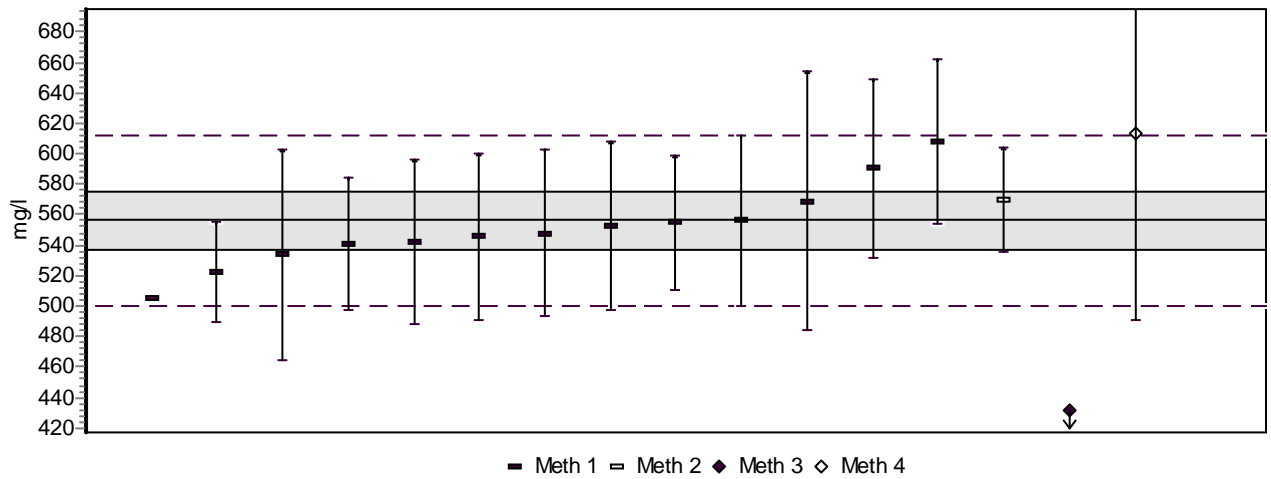


Analytti (Analyte) **SO4**

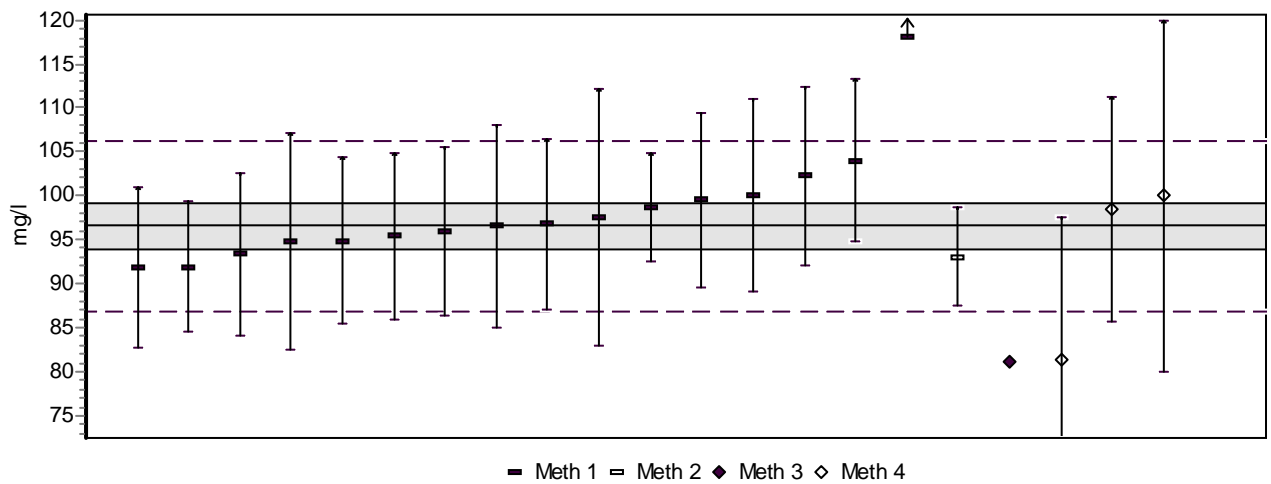
Näyte (Sample) A1S

Analytti (Analyte) **SO4**

Näyte (Sample) P2S

Analytti (Analyte) **SO4**

Näyte (Sample) V3S



LIITE 12 ESIMERKKEJÄ OSALLISTUJIEN ILMOITTAMISTA MITTAUSEPÄ- VARMUUKSISTA

Appendix 12 *Examples of measurement uncertainties reported by the laboratories*

Kuvissa esitetyt mittausepävarmuudet on ryhmitelty arviointitavan mukaisesti. Mittausepävarmuuden arvioinnissa oli käytetty alla lueteltuja menettelyjä. Kuvissa on käytetty vastaavia menetelmänumeroita.

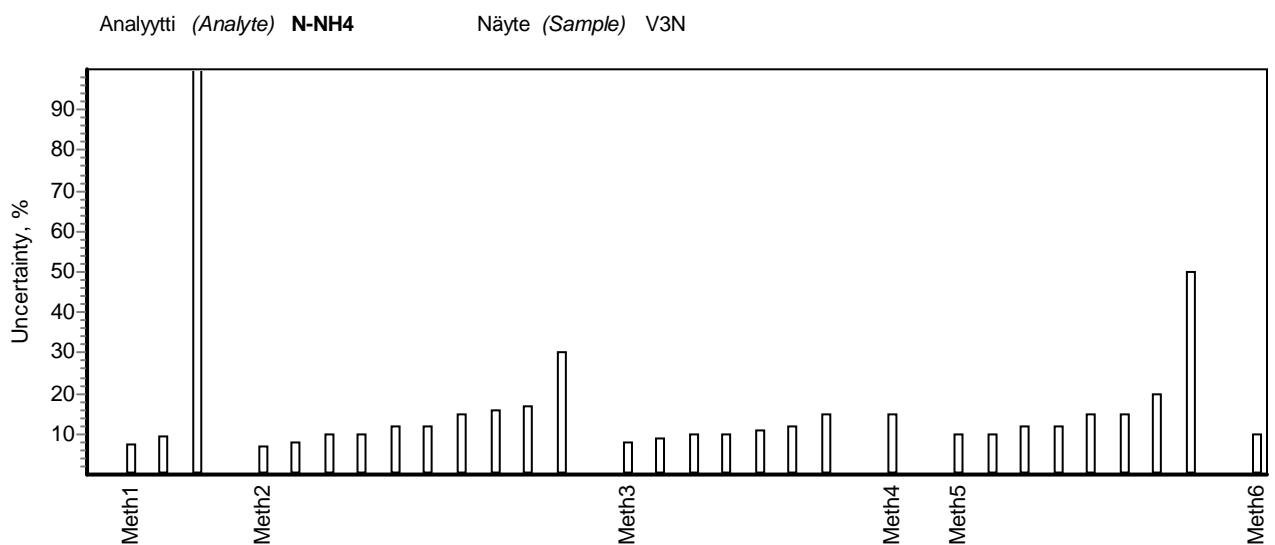
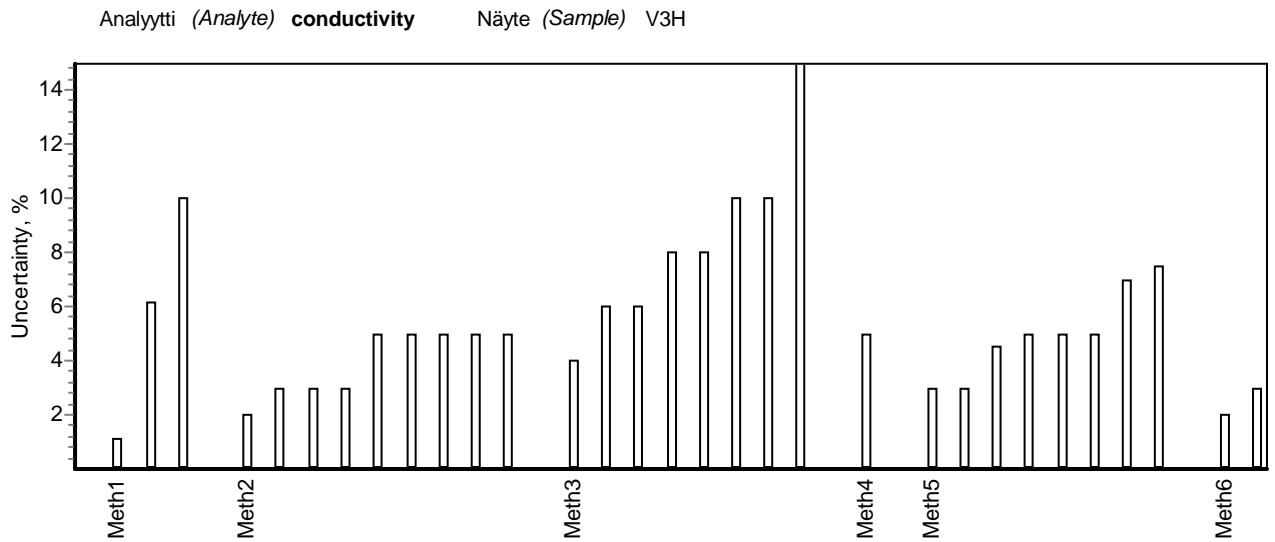
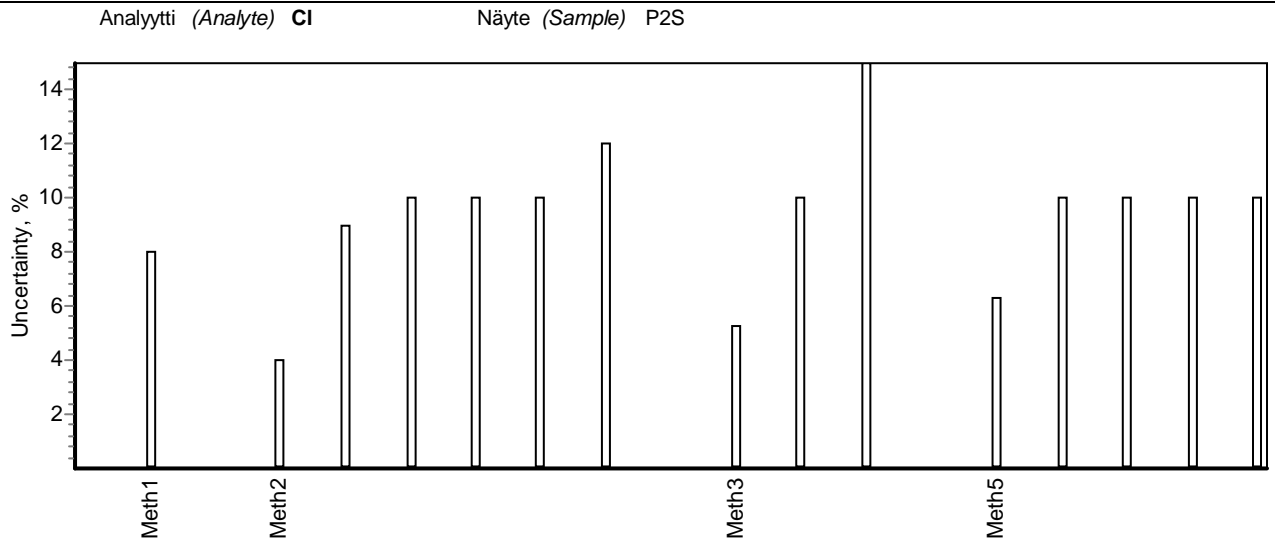
1. X-kortin tulosten hajonnan avulla (synteettisten näytteiden tulosten hajonta)
Using the variation of the results in X chart (for the artificial samples)
2. IQC: X-kortin tulosten ja luonnonnäytteiden rinnakkaisten (r %- tai R-kortin) tulosten avulla
Using the variation of the results in X chart and 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 Measurements)²⁾
7. Muu menettely
Other procedure
8. Mittausepävarmuutta ei arvioitu
no uncertainty estimation

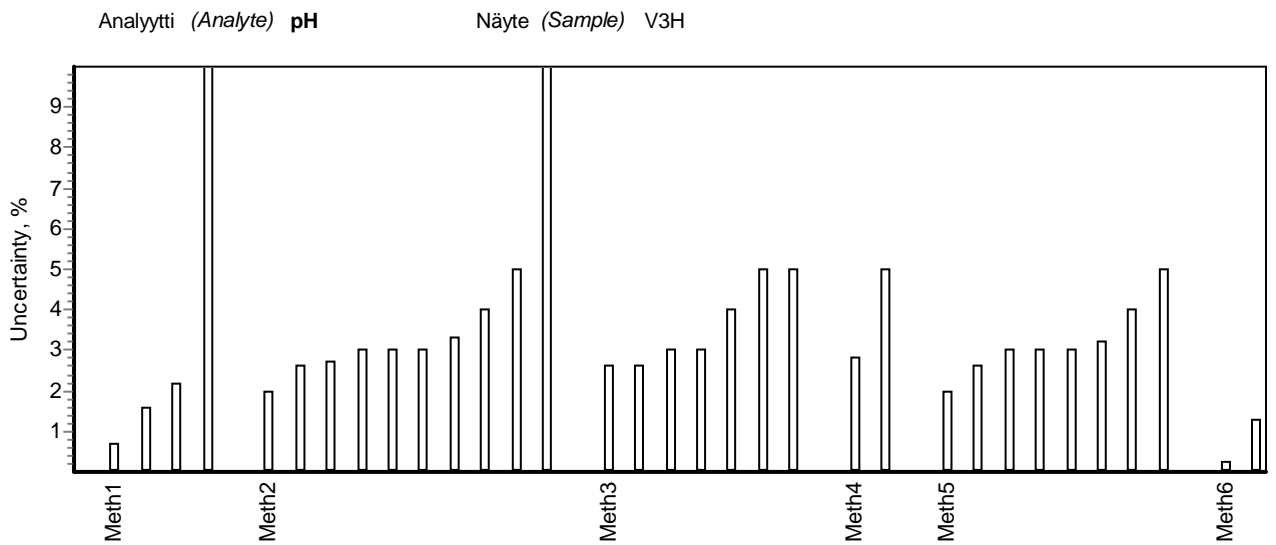
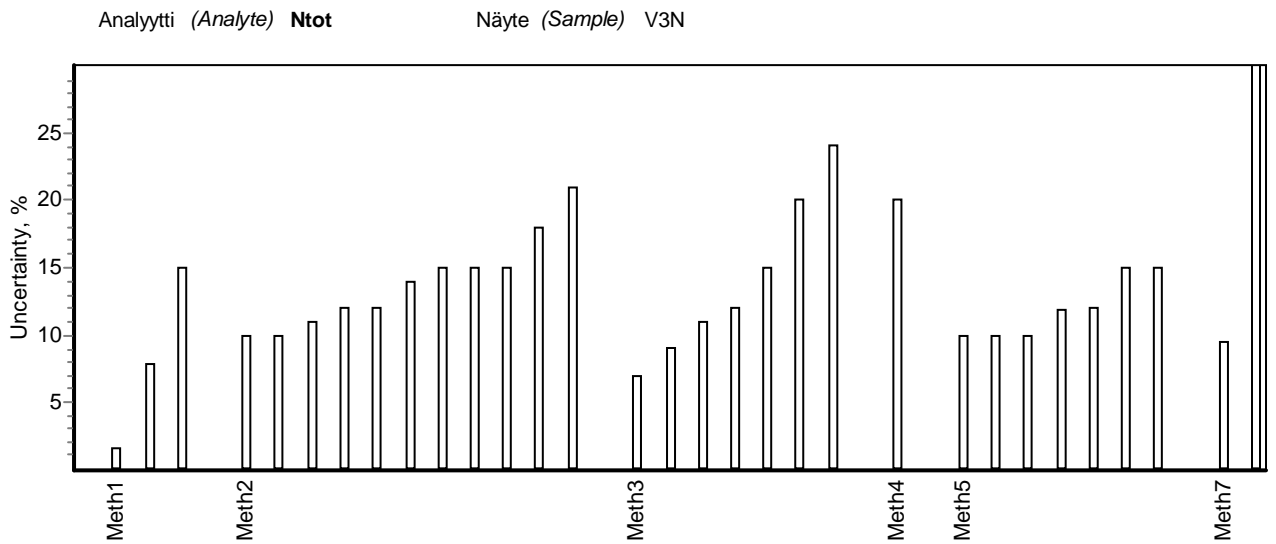
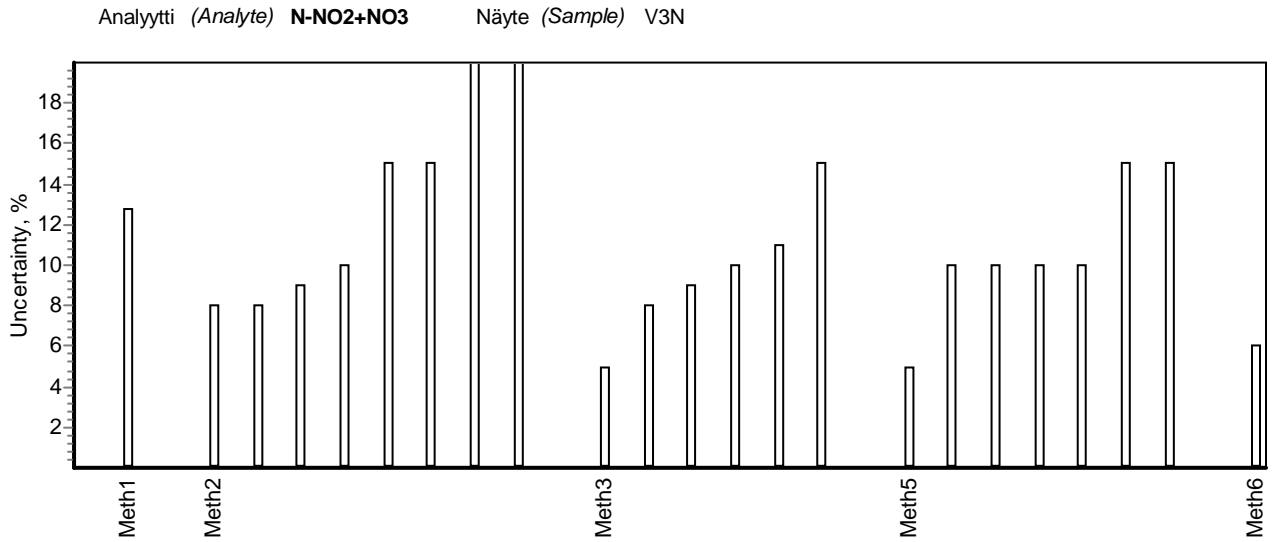
IQC= sisäinen laadunohjaus, *internal quality control*

¹⁾ <http://www.nordicinnovation.net>

²⁾ <http://www.eurachem.org>

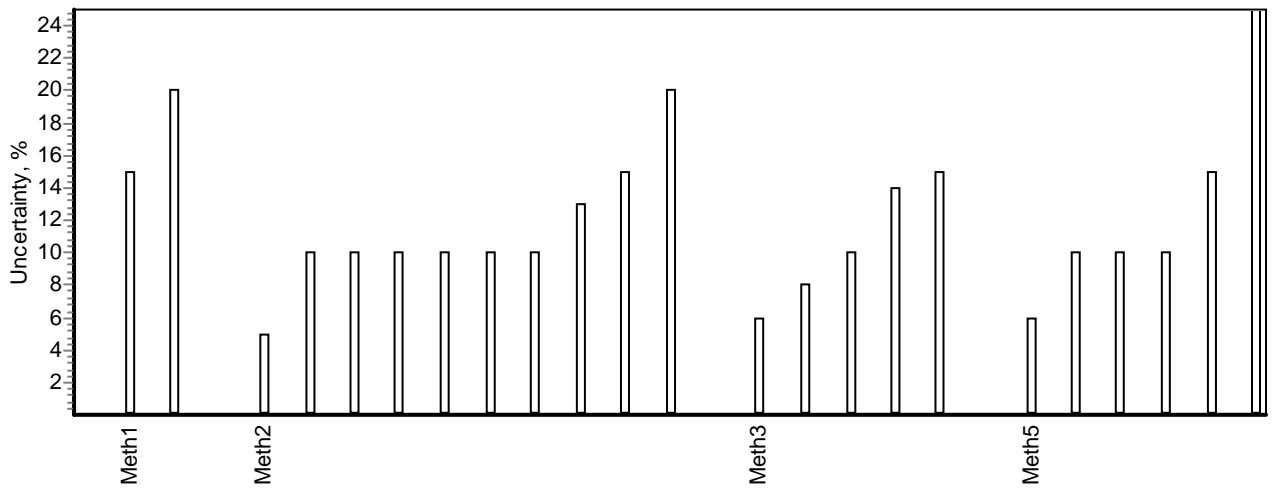
LIITE 12.
APPENDIX 12.





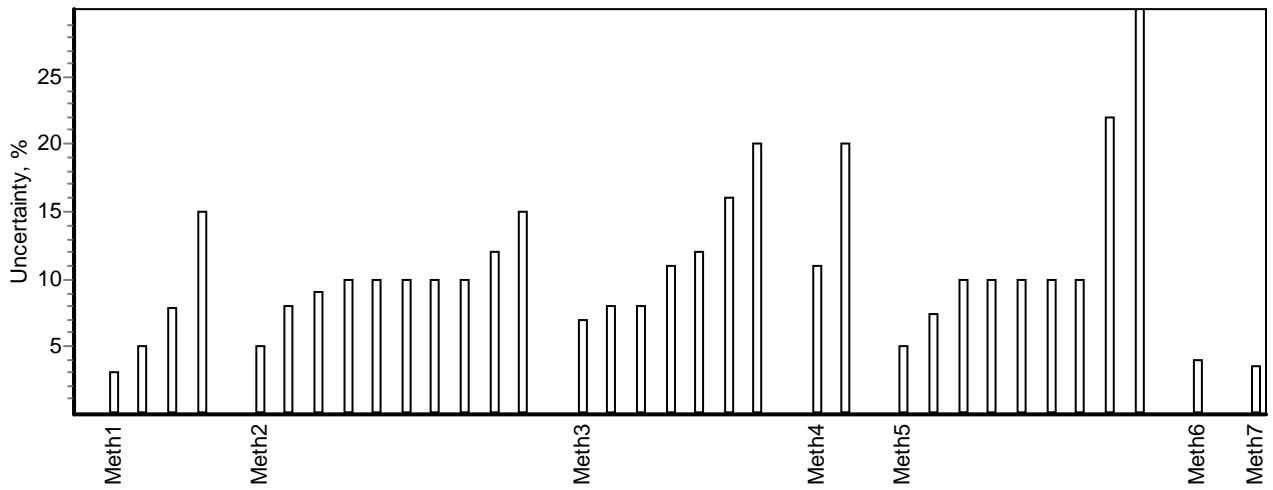
Analyytti (Analyte) **P-PO4**

Näyte (Sample) V3P



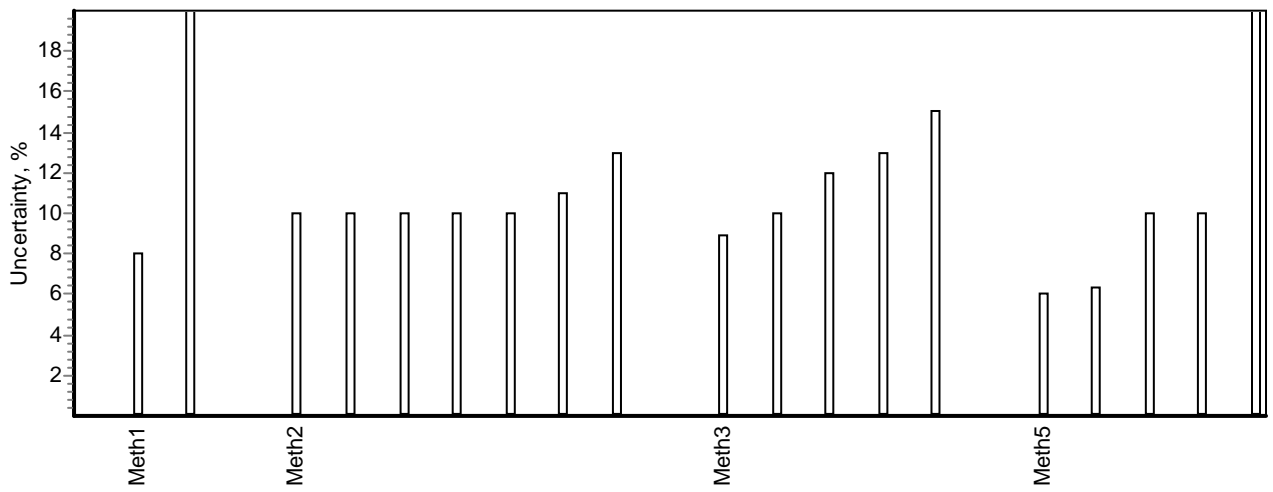
Analyytti (Analyte) **Ptot**

Näyte (Sample) V3P



Analyytti (Analyte) **SO4**

Näyte (Sample) V3S



Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus (SYKE)	Julkaisu-aika Tammikuu 2012
Tekijä(t)	Kaija Korhonen-Ylönen, Mirja Leivuori, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Mika Sarkkinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas ja Ritva Väisänen	
Julkaisun nimi	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 9/2011 Ravinteet, kloridi, pH, sulfaatti ja sähkönjohtavuus jätevesistä	
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on saatavana vain internetistä. www.ymparisto.fi/julkaisut	
Tiivistelmä	<p>Profest SYKE järjesti pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille marraskuussa 2012. Testattavina suureina olivat ravinteet, kloridi, sulfaatti, pH ja sähkönjohtavuus. Näytteenä olivat synteettinen vesinäyte, viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevedet. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 63 laboratoriota.</p> <p>Mittausuureen vertailuarvona käytettiin laskennallista arvoa tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Pätevyyden arvioimisessa käytettiin z-arvoa ja sitä laskettaessa tulokselle sallittiin pH-määrityksessä 0,2 pH-yksikön ja muissa määrityksissä 5–15 %:n poikkeama vertailuarvosta. Kokonaisuudessaan hyväksyttävää tuloksia oli 87 %.</p>	
Asiasanat	vesianalyysi, pH, sähkönjohtavuus (γ_{25}), N_{NH4} , $N_{NO2+NO3}$, N_{tot} , P_{PO4} , P_{tot} , kloridi, sulfaatti, vesi- ja ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailumittaus	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 4/2012	
Julkaisun teema		
Projektihankkeen nimi ja projektinumero		
Rahoittaja/ toimeksiantaja		
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot		
	ISSN 1796-1726 (verkkokoj.)	ISBN 978-952-11-3972-7 (PDF)
	Sivuja 68	Kieli suomi
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta
Julkaisun myynti/ jakaja	Suomen ympäristökeskus, asiakaspalvelu Sähköpostiosoite: neuvonta.syke@ymparisto.fi puh. 020 610 183 faksi 09 5490 2190	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki	
Painopaikka ja -aika	Helsinki 2012	
Muut tiedot		

Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute (SYKE)	Date January 2012
Author(s)	Kaija Korhonen-Ylönen, Mirja Leivuori, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Mika Sarkkinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas ja Ritva Väisänen	
Title of publication	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 9/2011 Ravinteet, kloridi, pH, sulfaatti ja sähkönjohtavuus jätevesistä	
Parts of publication/ other project publications	The publication is available only in the internet www.ymparisto.fi/julkaisut.	
Abstract	<p>Profest SYKE carried out the proficiency test for analysis of nutrients (N_{NH_4}, $N_{NO_3+NO_2}$, N_{tot}, P_{PO_4}, P_{tot}), chloride, sulphate, pH-value and conductivity (γ_{25}), in effluents from municipal waste water plants and from pulp and paper mills in November 2011. One artificial sample and two waste water samples were distributed. In total, 63 laboratories participated in the proficiency test.</p> <p>Either the calculated concentration or the robust mean value was chosen to be the assigned value for the measurand. The performance of the participants was evaluated by using z scores. The results was satisfactory if it deviated, depending of the analysis, less than 0.2 pH-units or 5–15 % from the assigned value. In this proficiency test 87 % of the results were satisfactory.</p>	
Keywords	water analysis, conductivity, chloride, nutrients, pH, sulphate, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons	
Publication series and number	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 4/2012	
Theme of publication		
Project name and number, if any		
Financier/ commissioner		
Project organization		
	ISSN 1796-1726 (online)	ISBN 978-952-11-3972-7 (PDF)
	No. of pages 68	Language Finnish
	Restrictions Public	Price
For sale at/ distributor	Finnish Environment Institute, Customer service E-mail: neuvonta.syke@ymparisto.fi Phone +358 20 610 183 Fax +358 9 5490 2190	
Financier of publication	Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland	
Printing place and year	Helsinki 2012	
Other information		

Presentationsblad

Utgivare	Finlands Miljöcentral (SYKE)	Datum Januari 2012
Författare	Kaija Korhonen-Ylönen, Mirja Leivuori, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Mika Sarkkinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas ja Ritva Väisänen	
Publikationens titel	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 9/2011 Ravinteet, kloridi, pH, sulfaatti ja sähköjohtavuus jätevesistä	
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt	Publikationen finns tillgänglig på internet www.ymparisto.fi/julkaisut	
Sammandrag	<p>Under november 2011 genomförde Proftest SYKE en provningsjämförelse, som omfattade bestämningen av näringsämnen (N_{NH_4}, $N_{NO_3+NO_2}$, N_{tot}, P_{PO_4}, P_{tot}), pH klorid, sulfat och ledningsförmåga i avloppsvatten. Proven sändes ut till 66 laboratorier, men bara 63 laboratorier sände deras resultat.</p> <p>Som referensvärde av analytens koncentration användes det teoretiska värdet eller robust medelvärde av deltagarnas resultat. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. Resultatet var tillfredsställande, om det devierade mindre än 0,2 pH enhet eller 5–15 % från referensvärdet. I denna jämförelse var 87 % av alla resultaten tillfredsställande.</p>	
Nyckelord	vattenanalyser, grumlighet, näringsämne, klorid, sulfat, N_{NH_4} , $N_{NO_3+NO_2}$, N_{tot} , P_{PO_4} , P_{tot} , pH, ledningsförmåga, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier	
Publikationsserie och nummer	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 4/2012	
Publikationens tema		
Projektets namn och nummer		
Finansiär/ uppgångsgivare		
Organisationer i projektgruppen		
	ISSN 1796-1726 (online)	ISBN 978-952-11-3972-7 (PDF)
	Sidantal 68	Språk Finska
	Offentlighet Offentlig	Pris
Beställningar/ distribution	Finlands miljöcentral, informationstjänsten neuvonta.syke@ymparisto.fi Tfn 020 610 183 Fax 09 5490 2190	
Förläggare	Finlands Miljöcentral, PB 140, 00251 Helsingfors	
Tryckeri/ tryckningsort och -år	Helsingfors 2012	
Övriga uppgifter		



ISBN 978-952-11-3972-7 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkoj.)