

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA
25 | 2008

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 3/2008

BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na ja TOC jätevesistä

**Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli Järvinen,
Timo Sara-Aho, Keijo Tervonen ja Markku Ilmakunnas**

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA
25 | 2008

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 3/2008

BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na ja TOC jätevesistä

**Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli Järvinen,
Timo Sara-Aho, Keijo Tervonen ja Markku Ilmakunnas**

Helsinki 2008

Suomen ympäristökeskus



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 25 | 2008
Suomen ympäristökeskus

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

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

ISBN 978-952-11-3192-9 (PDF)
ISSN 1796-1726 (verkkokj.)

SISÄLLYSLUETTELO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | JOHDANTO | 5 |
| 2 | TOTEUTUS | 5 |
| 2.1 | Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt | 5 |
| 2.2 | Osallistujat | 5 |
| 2.3 | Näytteet | 5 |
| 2.3.1 | Näytteiden valmistus ja toimitus | 5 |
| 2.3.2 | Näytteiden homogeenisuus | 6 |
| 2.3.3 | Näytteiden säilyvyys | 6 |
| 2.4 | Laboratorioilta saatu palaute | 6 |
| 2.5 | Analyysimenetelmät | 6 |
| 2.6 | Tulosten käsittely | 8 |
| 2.6.1 | Harha-arvotestit | 8 |
| 2.6.2 | Vertailuarvo ja sen mittausepävarmuus | 8 |
| 2.6.3 | Kokonaishajonnan tavoitearvo | 8 |
| 2.6.4 | z-arvo | 8 |
| 3 | TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI | 9 |
| 3.1 | Tulokset | 9 |
| 3.2 | Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet | 9 |
| 3.3 | Tulosten tarkastelu ja laboratorioiden pätevyyden arviointi | 10 |
| 4 | YHTEENVETO | 11 |
| 5 | SUMMARY | 11 |
| | KIRJALLISUUS | 13 |

LIITTEET

| | | |
|--------------------|--|----|
| Liite 1 | Pätevyyskokeeseen 3/2008 osallistuneet laboratoriot | 14 |
| Liite 2 | Näytteiden valmistus | 16 |
| Liite 3 | Näytteiden homogeenisuuden testaus | 18 |
| Liite 4 | Näytteiden säilyvyyden testaus | 19 |
| Liite 5 | Laboratorioilta saatu palaute | 20 |
| Liite 6.1 | Analyysimenetelmät | 21 |
| Liite 6.2 | Merkitsevät erot eri menetelmillä saaduissa tuloksissa | 22 |
| Liite 6.3 | Analyysimenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset | 23 |
| Liite 7 | Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet | 26 |
| Liite 8 | Laboratoriokohtaiset tulokset | 27 |
| Liite 9 | Yhteenveto z-arvoista | 40 |
| Liite 10 | Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä | 42 |
| Liite 11 | Laboratorioiden tulokset ja niiden mittausepävarmuudet graafisesti | 44 |
| Liite 12 | Ilmoitetut mittausepävarmuudet arviointitavan mukaan ryhmiteltyinä | 50 |
| KUVAILULEHTI | | 53 |
| DOCUMENTATION PAGE | | 54 |
| PRESENTATIONSBLAD | | 55 |

1 JOHDANTO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille maaliskuussa 2008. Pätevyyskokeessa määritettiin BOD_7 , COD_{Cr} , COD_{Mn} , kiintoaine, Na ja TOC jätevesistä.

Pätevyyskokeen tarkoituksena oli velvoitetarkkailuohjelmiin osallistuvien laboratorioiden tulosten vertailu. Myös muilla vesi- ja ympäristölaboratorioilla oli mahdollisuus osallistua pätevyyskokeeseen.

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

2 TOTEUTUS

2.1 Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt

Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt olivat:

| | |
|-------------------|---|
| Kaija Korhonen | koordinaattori |
| Keijo Tervonen | tekninen assistentti |
| Markku Ilmakunnas | pätevyyskoelaborantti, raportin taitto |
| Teemu Näykki | analytiikan asiantuntija, (BOD_7 , COD_{Cr} , COD_{Mn}) |
| Olli Järvinen | analytiikan asiantuntija (kiintoaine, TOC) |
| Timo Sara-Aho | analytiikan asiantuntija (Na). |

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 82 laboratoriota (liite 1), joista 84 % ilmoitti analysoivansa velvoitetarkkailuohjelmien tai muita ympäristöviranomaisten näytteitä. Laboratorioista 54 %:lla oli standardiin SFS-EN ISO/IEC 17025 ja 39 %:lla ISO 9000-sarjan standardiin perustuva laatujärjestelmä. Laboratorioista 37 % käytti ainakin joissakin määrityksissä akkreditoituja analyysimenetelmiä. Järjestävän laboratorion (SYKE) tunnus tässä pätevyyskokeessa on 4.

2.3 Näytteet

2.3.1 Näytteiden valmistus ja toimitus

Näyteastioiden puhtaus varmistettiin etukäteen. Näyteastioihin lisättiin ionivapaata vettä ja sitä säilytettiin astioissa kolme vuorokautta. Astioiden puhtaus tarkistettiin määrittämällä vedestä natrium (Na) tai TOC (muut analyytit). Astiat täyttivät puhtaudelle asetetut kriteerit.

Näytteiden valmistus on esitetty liitteessä 2. Synteettinen näyte valmistettiin lisäämällä tunnettu määrä määritettävää yhdistettä ionivapaaseen veteen. Lisäksi toimitettiin viemärlaitoksen sekä massa- ja pape-riteollisuuden jätevesinäytteet.

Näytteet toimitettiin suomalaisille laboratorioille 10.3.2008 postitse ja ne olivat perillä viimeistään seuraavana päivänä. Uruguayn kolmelle laboratorioille näytteet lähetettiin TNT:n kautta 7.3. ja ne olivat perillä 10.3. paitsi, että tullimuodollisuuksien vuoksi yksi laboratorio sai näytteet vasta 12.3. Näytteiden viivästyminen otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine 12.3.2008
Na, TOC 4.4.2008 mennessä

Tulokset pyydettiin palauttamaan 4.4.2008 mennessä. Alustavat tuloslistat toimitettiin laboratorioille viikolla 16 (14.4.2008).

2.3.2 Näytteiden homogeenisuus

Näytteiden homogeenisuustestaus tehtiin COD_{Mn}-, COD_{Cr}-, kiintoaine-, Na- ja TOC-määritysten avulla (liite 3).

Viemärlaitoksen jätevesinäytteen V2C COD_{Cr}-määrittämisessä analyttisen hajonnan (s_a) ja tavoitehajonnan suhde (s_{target}) oli 0,5, kun sen tulisi olla pienempi kuin 0,5. Tästä syystä laboratorioita pyydettiin raportoimaan COD_{Cr}-määrittämisestä rinnakkaistulokset. Muissa määrittämisissä analyttiselle vaihtelulle asetettu kriteeri $s_a/s_{target} < 0,5$ täyttyi.

Viemärlaitoksen jätevesinäytteen V2C TOC-määrittämisessä osanäytteiden väliselle hajonnalle asetettu kriteeri ei täyttynyt (liite 3), mikä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa. Muissa määrittämisissä osanäytteiden väliselle hajonnalle asetettu kriteeri täyttyi.

2.3.3 Näytteiden säilyvyys

COD_{Mn}- ja COD_{Cr}-näytteiden säilyvyyttä tarkkailtiin kuljetuspäivänä kahdessa eri lämpötilassa (4 °C ja 25 °C) säilytettyjen näytteiden avulla. Tarkastelu tehtiin vertaamalla eri lämpötiloissa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia (liite 4).

Säilyvyydestin mukaan näytteiden V2C ja P3C COD_{Cr}-pitoisuudessa saattoi tapahtua pientä muutosta, jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Tämä on otettu huomioon tuloksia arvioitaessa.

2.4 Laboratorioilta saatu palaute

Laboratorioiden toimittamat palautteet on luetteloitu liitteessä 5. Näytteisiin liittyvät palautteet koskivat suurimmaksi osaksi puuttuvia näytteitä ja tuloksiin liittyvät kommentit laboratorion virheellisesti ilmoittamiin tuloksiin.

2.5 Analyysimenetelmät

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioiden käyttämät analyysimenetelmät on esitetty liitteessä 6.1. Analyysimenetelmien välinen tilastollinen tarkastelu tehtiin, jos menetelmillä saatuja tuloksia oli vähintään kolme. Menetelmien väliset tilastollisesti merkitsevät erot on esitetty liitteessä 6.2. Menetelmien

mukaan ryhmiteltyjä tuloksia on esitetty graafisesti liitteessä 6.3.

BOD₇

BOD₇-määrityksessä käytettiin yleisimmin (64 %) eurooppalaista standardimenetelmää (SFS-EN 1899-1) ja seuraavaksi eniten (14 %) suomalaista kumottua standardimenetelmää (SFS 5508). Molemmilla menetelmissä käytetään ATU-lisäystä, minkä tarkoituksena on eliminoida nitrifikaation (ammoniumin hapettuminen nitraatiksi) vaikutus tuloksiin. Yhdeksän laboratoriota käytti kumottua suomalaista standardimenetelmää SFS 3019 tai standardimenetelmää (SFS-EN 1899-2), joissa ATU-lisäystä ei tehdä. Neljä laboratoriota käytti jotain muuta menetelmää (liite 6.2)

COD_{Cr}

Noin 60 % laboratorioista käytti COD_{Cr}-määrityksessä standardin ISO 15705 spektrofotometristä valmisputkisovellutusta. Seuraavaksi eniten (27 %) käytettiin standardin SFS 5504 mukaista semimikromenetelmää. Näiden kahden menetelmän välillä ei ollut tilastollisesti merkitsevää vaikutusta tuloksiin. Kaksi laboratoriota käytti standardin ISO 15705 titrimetristä sovellutusta ja yksi laboratorio käytti standardia SFS 3020. Kuusi laboratoriota oli koodannut menetelmän kohtaan Muut menetelmät ja näistä ainakin kolme oli valmisputkimenetelmiä, jotka ehkä olisi voinut koodata kohtaan 3.

COD_{Mn}

COD_{Mn}-määritykseen käytettiin yleisesti standardimenetelmää SFS 3036. Ainoastaan kaksi laboratoriota käytti menetelmä SFS-EN ISO 8647.

Kiintoaine (SS)

Yli 70 % laboratorioista käytti kiintoainemäärityksessä lasikuitusuodatinta Whatmann GF/A ja 13 % suodatinta Whatman GF/C. Neljä laboratoriota käytti jotain muuta lasikuitusuodatinta. Kaksi laboratoriota käytti kalvosuodatinta, jossa huokoskoko oli 12 µm. Kolme laboratoriota koodasi suodattimen kohtaan 5 (muut kalvosuodattimet), mutta kaikki eivät yksilöineet suodatinta. Menetelmävertailussa muilla lasikuitusuodattimilla viemärlaitoksen jätevedestä saadut kiintoainetulokset olivat merkitsevästi pienempiä kuin suodattimilla Whatman GF/A tai Whatman GF/C saadut tulokset (liitteet 6.2 ja 6.3). Kiintoainemäärityksessä käytettävä suodatin vaikuttaa tuloksiin ja standardeissa sekä SFS-EN 872 [4] että ISO 11923 [5] varoitetaan, että vertailukelpoisia tuloksia saadaan ainoastaan käytettäessä samantyyppisiä suodattimia.

Natrium

Yli puolet laboratorioista teki Na-määrityksen FAAS-menetelmällä. Kolmasosa laboratoriota teki määrityksen ICP-OES-menetelmällä (tai ICP-AES), kolme laboratoriota käytti määrityksessä liekkifotometriä ja yksi laboratorio ionikromatografista menetelmää. Käytetyllä menetelmällä ei ollut merkitsevää vaikutusta tuloksiin.

TOC

TOC-määrityksessä suurin osa käytti polttolämpötilaa 600–800 °C (menetelmä 1). Ainoastaan yksi laboratorio käytti polttolämpötilaa 900–1000 °C (menetelmä 2). Tämän laboratorion tulokset olivat hyvin lähellä tavoitearvoja, joten näytteissä ei ilmeisesti ollut orgaanisia yhdisteitä, joiden hajottaminen olisi vaatinut korkeaa lämpötilaa. Yksi laboratorio käytti muuta menetelmää (menetelmä 4), mutta ei yksilöinyt käyttämäänsä menetelmää eikä polttolämpötilaa.

2.6 Tulosten käsittely

2.6.1 Harha-arvotestit

Aineiston normaalisuus testattiin Kolmogorov-Smirnov-testillä. Tulosaineistosta poistettiin ennen lopullisen robustin keskiarvon laskemista tulokset, jotka poikkesivat yli 50 % alkuperäisestä robustista keskiarvosta. Ennen tulosten tilastollista käsittelyä aineistosta poistettiin mediaanista merkitsevästi poikkeavat tulokset Hampel-testin avulla.

2.6.2 Vertailuarvo ja sen mittausepävarmuus

Synteettisissä näytteissä TOC- ja Na-pitoisuuksien vertailuarvona käytettiin teoreettista pitoisuutta. Muiden mittaussuureiden vertailuarvona käytettiin robustia keskiarvoa (liite 7). Mittaussuureiden vertailuarvoja ei ole muutettu alustavien tulosten lähettämisen jälkeen.

Teoreettisesti lasketun vertailuarvon mittausepävarmuus 95 % merkitsevyytasolla laskettiin näytteen valmistustietojen avulla. Käytettäessä robustia keskiarvoa vertailuarvona mittausepävarmuus arvioitiin robustin keskihajonnan avulla. Kaikissa mittasuureissa vertailuarvon mittausepävarmuus oli pienempi kuin $0,3 \cdot s_{\text{target}}$ asetettu tavoitehajonta (s_{target}), joten asetettuja vertailuarvoja voidaan pitää luotettavina.

2.6.3 Kokonaishajonnan tavoitearvo

Kokonaishajonnan tavoitearvoa asettaessa huomioitiin näytteen pitoisuus, homogeenisuus- ja säilyvyydestä tulokset, vertailuarvon mittausepävarmuus sekä laboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet. Kokonaishajontojen tavoitearvot olivat 10–40 % (taulukko 1).

Alustavien tulosten lähettämisen jälkeen tulosten lopullisessa tilastolaskennassa kokonaishajonnan tavoitearvoja muutettiin seuraavasti:

- Synteettisen näytteen A1B BOD₇: 20 % (alustavissa tuloksissa 15 %).
- Synteettisen näytteen A1CR COD_{Cr}: 25 % (alustavissa tuloksissa 20 %).
- Massa- ja paperiteollisuuden jäteveden P3T TOC: 25 % (alustavissa tuloksissa 20 %).

2.6.4 z -arvo

Tulokset arvioitiin z-arvon avulla. Tarvittaessa laboratorio voi itse laskea tulokselleen uuden z-arvon. Esimerkki z-arvon laskemisesta on esitetty menettelyohjeen PK2 liitteessä 5.

Määritys- ja näytekohtaisesti z-arvot on esitetty liitteessä 8 ja yhteenveto tulosten z-arvoista on esitetty liitteessä 9. Liitteiden tulostaulukoissa esiintyviä lyhenteitä ja käsitteitä on selitetty liitteessä 10. Kaikissa mittasuureissa tulosten robusti keskihajonta oli pienempi kuin $1,2 \cdot s_{\text{target}}$ asetettu tavoitehajonta, joten tulosaineiston yhtenevyyskriteeri täyttyi ja asetettuja tavoitehajontoja voitiin pitää luotettavina.

3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI

3.1 Tulokset

Laboratoriokohtaiset tulokset on esitetty liitteessä 8. Tulokset ja niiden mittausepävarmuudet on esitetty graafisesti liitteessä 11. Yhteenveto pätevyyskokeen tuloksista on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1 Yhteenveto pätevyyskokeen 3/2008 tuloksista
Table 1 Summary of the results in the proficiency test 3/2008

| Analyte | Sample | Unit | Ass. val. | Mean | Mean rob. | Md | SD rob | SD rob, % | Num. of labs | 2*Targ SD% | Accepted z-val% |
|-------------------|--------|------|-----------|--------|-----------|--------|--------|-----------|--------------|------------|-----------------|
| BOD ₇ | A1B | mg/l | 256 | 256.62 | 255.36 | 256.20 | 24.15 | 9,5 | 56 | 20 | 96 |
| | P3B | mg/l | 14,6 | 14.54 | 14.71 | 14.80 | 1.28 | 8,7 | 43 | 20 | 93 |
| | V2B | mg/l | 43,1 | 42.97 | 43.22 | 43.45 | 3.67 | 8,5 | 40 | 20 | 98 |
| COD _{Cr} | A1CR | mg/l | 46,9 | 46.66 | 47.01 | 46.00 | 5.99 | 12,7 | 71 | 25 | 85 |
| | P3C | mg/l | 202 | 202.10 | 201.70 | 202.00 | 11.91 | 5,9 | 61 | 15 | 92 |
| | V2C | mg/l | 50,3 | 50.98 | 50.00 | 49.55 | 9.56 | 19,1 | 46 | 40 | 93 |
| COD _{Mn} | A1CM | mg/l | 17,1 | 17.12 | 17.09 | 17.10 | 0.63 | 3,7 | 27 | 15 | 96 |
| | V2C | mg/l | 9,45 | 9.47 | 9.46 | 9.47 | 0.65 | 6,8 | 26 | 15 | 96 |
| Na | A1N | mg/l | 22,5 | 23.00 | 23.05 | 23.10 | 0.85 | 3,7 | 29 | 10 | 93 |
| | P3N | mg/l | 274 | 273.61 | 273.01 | 275.00 | 12.13 | 4,4 | 24 | 10 | 100 |
| | V2N | mg/l | 71,7 | 71.45 | 71.62 | 71.70 | 2.34 | 3,3 | 24 | 10 | 92 |
| SS | A1K | mg/l | 8,61 | 8.70 | 8.63 | 8.80 | 0.82 | 9,5 | 62 | 15 | 80 |
| | P3K | mg/l | 8,56 | 8.59 | 8.55 | 8.40 | 0.77 | 9 | 50 | 20 | 88 |
| | V2K | mg/l | 7,09 | 7.02 | 7.11 | 7.12 | 0.61 | 8,6 | 45 | 20 | 89 |
| TOC | A1T | mg/l | 7,5 | 7.52 | 7.56 | 7.58 | 0.54 | 7,1 | 20 | 10 | 90 |
| | P3T | mg/l | 68,7 | 69.21 | 69.48 | 71.90 | 9.04 | 13 | 18 | 25 | 89 |
| | V2T | mg/l | 9,92 | 9.76 | 9.89 | 9.97 | 0.82 | 8,3 | 15 | 25 | 93 |

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

3.2 Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet

Laboratorioita pyydettiin ilmoittamaan tulosten mittausepävarmuudet prosentteina. Laboratorioista 62 (76 %) ilmoitti mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan. Määrä on samaa tasoa kuin edellisessä vastaavassa vertailussa [6].

Raportoidut mittausepävarmuudet olivat seuraavat:

- BOD₇: 4,44–40 %
- COD_{Cr}: 2,9–40 %
- COD_{Mn}: 3–29 %
- Na: 2–23 %
- SS: 1,43–52 %
- TOC: 3–22 %

Laboratoriot käyttivät mittausepävarmuuden arviointiin yleisimmin (32 %) menettelyä 2, jossa arvio perustui sisäisen laadunohjauskorttien tuloksiin. Lähes yhtä yleisiä menettelyjä olivat menettely 4 eli validointi- ja laadunohjaustulosten avulla tehty arvio (19 %) ja menettely 1 eli synteettisen kontrollinäytteen X-kortin avulla tehty arvio (20 %). Mallintamalla mittausepävarmuuden arvioi neljä laboratoriota.

3.3 Tulosten tarkastelu ja laboratorioden pätevyyden arviointi

Suomalaiset laboratoriot saivat näytteet viimeistään lähetyspäivän jälkeisenä päivänä, mutta Uruguayn laboratorioille näytteiden kuljetus kesti parhaimmillaankin kolme päivää ja yhteen laboratorioon viisi päivää. Määritettävistä analyyteistä COD_{Cr}-pitoisuus muuttui herkimmin, jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Kaikki kolme uruguaylaista laboratoriota tekivät COD_{Cr}-määrytykset. Kahden laboratorion COD_{Cr}-tulokset olivat hyväksyttäviä. Kolmannen laboratorion kaikki COD_{Cr}-tulokset olivat suurempia kuin vertailuarvot ja yhden tuloksen z-arvo oli suurempi kuin 2. Säilyvyydestissä COD_{Cr}-pitoisuus pieneni jonkin verran, kun näytettä säilyttiin lämpimässä. Testitulokset eivät tue olettamusta, että laboratorion liian suuri z-arvo johtuisi kuljetusolosuhteista. Laboratorio käytti eri menetelmää kuin muut laboratoriot, joten poikkeava tulos johtunee menetelmästä.

Pätevyyskokeessa tulosten robusti keskihajonta oli yleensä pienempi kuin 10 % (taulukko 1). Tätä suurempi se oli synteettisen näytteen COD_{Cr}-tuloksissa (13 %), viemärlaitoksen jäteveden COD_{Cr}-tuloksissa (19 %) ja massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäytteiden TOC-tuloksissa (13%).

Tuloksia arvioitiin z-arvojen perusteella käyttäen seuraavia kriteereitä:

- tulos hyväksyttävä, kun $z \leq 2$
- tulos arveluttava, kun $2 > z \leq 3$
- tulos kyseenalainen, kun $z > 3$.

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 82 laboratoriota. Hyväksyttäviä tuloksia pätevyyskokeessa oli yhteensä 91 %, kun tuloksissa sallittiin 10–40 %:n poikkeama vertailuarvosta. Akkreditoiduilla menetelmillä saaduista tuloksista hyväksyttäviä oli 91 % (liite 10).

BOD-määrittämisessä sallittiin 20 %:n poikkeama vertailuarvosta. Hyväksyttäviä tuloksia oli 92 %, kun niitä edellisellä vuonna oli 94 % [6].

COD_{Cr}-määrittämisessä viemärlaitoksen jätevesi osoittautui homogeenisuustestissä hiukan heterogeeniseksi, mikä näkyy myös osallistujien tulosten suurehkona hajontana (robusti keskihajonta 19 %). Tästä syystä tuloksille sallittiin 40 %:n poikkeama vertailuarvosta. Muissa näytteissä sallittiin 15–25 %:n poikkeama vertailuarvosta. Hyväksyttäviä COD_{Cr}-tuloksia tässä pätevyyskokeessa oli 90 %. Edellisellä vuonna hyväksyttäviä tuloksia oli 95 % [6]. Silloin viemärlaitoksen veden COD_{Cr}-pitoisuus oli pieni ja tuloksia ei voitu arvioida, koska luotettavaa vertailuarvoa ei voitu määrittää.

COD_{Mn}-määrittämisessä sallittiin 15 %:n poikkeama vertailuarvosta ja hyväksyttäviä tuloksia oli 96 %. Edellisellä vuonna [6] hyväksyttäviä tuloksia oli 89 %.

Na-tuloksissa sallittiin 10 %:n poikkeama vertailuarvosta ja hyväksyttäviä tuloksia oli 95 %. Edellisellä vuonna vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä Na-tuloksia oli 89 %.

Kiintoainetuloksissa sallittiin 15–20 %:n poikkeama vertailuarvosta ja hyväksyttäviä tuloksia oli 87 %. Edellisellä vuonna hyväksyttäviä tuloksia oli 96 %.

TOC-määrittämissä sallittiin 10–25 %:n poikkeama vertailuarvosta ja hyväksyttäviä tuloksia oli 91 %. Viime vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä TOC-tuloksia oli 98 %, kun tuloksille sallittiin 10–15 %:n poikkeama vertailuarvosta.

Kolme neljäsosaa laboratorioista ilmoitti ainakin osalle tuloksistaan mittausepävarmuuden. Ilmoitetut mittausepävarmuudet vaihtelivat paljon ja lähes kaikissa määrittämissä suurin mittausepävarmuus oli kymmenkertainen pienimpään verrattuna. Mittausepävarmuuden arviointimenettely ei juurikaan vaikuttanut epävarmuuden suuruuteen (liite 12). Mittausepävarmuuden suuruus ei myöskään korreloinut mitenkään pätevyyskokeessa menestymisen kanssa. Ilmeisestikin laboratoriot tulkitsevat eri tavalla mittausepävarmuuden arviointiohjeita. Muutaman prosentin mittausepävarmuudet jätevesianalytiikassa vaikuttavat epärealistisen pieniltä.

4 YHTEENVETO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen jätevesimäärittämissä maaliskuussa 2008. Pätevyyskokeessa määritettiin BOD_7 , COD_{Cr} , COD_{Mn} , kiintoaine, Na ja TOC synteettisistä näytteistä ja viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 82 laboratoriota.

Mittaussuureen pitoisuuden vertailuarvona käytettiin laskennallinen pitoisuutta tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Tulokselle laskettiin z-arvo ja sitä laskettaessa tulokselle sallittiin 10–40 % poikkeama 95 % merkitsevyystasolla.

Koko tulosaineistosta hyväksyttäviä tuloksia oli 90 %, kun vertailuarvosta sallittiin 10–40 % poikkeama. Eniten hyväksyttäviä tuloksia oli Na- ja COD_{Mn} -määrittämissä. Vuonna 2007 vastaavanlaisessa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli yhteensä 93 % eli hiukan enemmän [6]. Laboratorioista 37 % oli akkreditoitunut ainakin osan käyttämistään analyysimenetelmistä. Näillä laboratorioilla hyväksyttävien tulosten osuus oli 91 %.

Kiintoainemäärittämissä lukuun ottamatta tässä pätevyyskokeessa ei todettu menetelmien välisiä eroja. Kiintoainemäärittämissä käytettävä suodatin vaikuttaa tulokseen ja erityyppisillä suodattimilla saatuja tuloksia ei voi verrata keskenään kuten standardeissa SFS-EN 872 ja ISO 11923 todetaan.

5 SUMMARY

The Finnish Environment Institute carried out the proficiency test for analysis of BOD_7 , COD_{Cr} , COD_{Mn} , Na, suspended solids and TOC in March 2008. An artificial sample, an effluent from municipal waste waters and an effluent from pulp and paper industry were distributed to laboratories. In total, 82 laboratories participated in the proficiency test (Appendix 1).

The test was carried out in accordance with the international guidelines, ISO/IEC Guide 43 [1], ILAC Requirements [2] and ISO 13528 [3]. SYKE is the Proficiency Testing Provider No. PT01 accredited by the Finnish Accreditation Service. The proficiency testing service in SYKE conforms to the requirements of the Guide ISO/IEC 43-1:1997.

The preparation of the samples is presented in Appendix 2. The homogeneity of the samples was tested (Appendix 3). Most samples were considered to be homogenous. Laboratories were asked to determine and report duplicate results for COD_{Cr} -concentrations because according to homogeneity test the analytical deviation was so high. In addition the sample V2T for TOC determination was found to be

partly heterogeneous which was taken into account in the assessment of the results. According to the stability test (Appendix 4) the COD_{Cr} -concentration could be changed a slightly if the temperature of samples rose during the transport. The change was small compared with the analytical deviation of COD_{Cr} -determination. However, this was taken into account in the assessment of the COD_{Cr} -results. The delivering of the samples to Uruguay took at least three days and to one laboratory five days because of the custom formalities. All COD_{Cr} -results of the laboratory which received the samples latest were satisfactory. One of these laboratories in Uruguay had only positive z scores in COD_{Cr} results and one z score was higher than 2. However, according the stability test the COD_{Cr} -concentration in the samples decreased when the temperature in the sample rose. The laboratory used different method than the others. So, the different method could be the explanation for the positive z scores of this laboratory.

Before the statistical treatment, the data was tested according to the Kolmogorov-Smirnov normality test and the outliers were rejected according to the Hampel test. The final robust mean of the results was calculated after the rejection of the results deviated more than 50 % from the preliminary robust mean. Either the calculated concentration or the robust mean of the results reported by the participants was used as the assigned value for the results (Appendix 7). Consequently the uncertainty of the assigned value was estimated using either the in-formation based on the sample preparation or the robust standard deviation of the results. The uncertainty of the assigned value was mainly below 5 %. Over 5 % it was in the COD_{Cr} -determination of the sample V2C (7.3 %) and in the TOC-determinations of waste water samples (5.3 and 7.3 %).

The performance of the participants was evaluated by using z-scores which were calculated using the estimated target values for the total deviation. The total target deviations varied from 10 % to 40 % depending on the sample type, the concentration and the uncertainty of the assigned value. z scores were interpreted as follows:

| | |
|------------------|-------------------------|
| $ z \leq 2$ | satisfactory results |
| $2 < z \leq 3$ | questionable results |
| $ z > 3$ | unsatisfactory results. |

The summary of the results is presented in the table 1. The results and the performance of the participants are presented in Appendix 8 and the summary of z scores is presented in Appendix 9. In the results table the organizing laboratory SYKE had the code 4. Explanations to terms used in the result tables are presented in Appendix 10.

In this proficiency test 90 % of the results were satisfactory ($|z \text{ value}| \leq 2$) when the deviation of 10–40 % from the assigned value was accepted. From the results 91 % were satisfactory when the laboratories used the accredited methods.

KIRJALLISUUS

- 1 Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison - Part1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes, 1996. ISO/IEC Guide 43-1.
- 2 ILAC Guidelines for Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes, 2000. ILAC Committee on Technical Accreditation Issues. ILAC-G13:2000.
- 3 ISO 13528, 2005, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- 4 SFS-EN 872. 2005. Water quality. Detrmination of suspended solids. Method by filtration through glass fibre filters.
- 5 ISO 11923. 1997. Water quality % Determination of suspended solids by filtration through glass-fibre filters.
- 6 Korhonen, K., Näykki, T., Järvinen, O., Sara-Aho, T., Tervonen, K. ja Ilmakunnas, M. 2007. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 3/2007. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 12/2007, Helsinki.

LIITE 1. P^o TEVYYSKOKEESEEN 3/2008 OSALLISTUNEET LABORATORIOT*Appendix 1. Participants in the proficiency test 3/2008*

Borealis Polymers Oy, Kullo
Botnia S.A. Laboratory, Fray Bentos, Uruguay
DINAMA Environmental Laboratory Department, Montevideo, Uruguay
Ekokem Oy Ab, Riihimäki
Espoon Vesi, vesilaboratorio, Espoo
FCG Suunnittelukeskus Oy, ympäristölaboratorio, Helsinki
Haapaveden kaupunki, ympäristölaboratorio, Haapavesi
Hyvinkään Vesi, Kaltevan jätevedenpuhdistamo, Hyvinkää
Jyväskylän yliopisto, Ympäristöntutkimuskeskus, Jyväskylä
Kauttua Paper Mill Oy, Kauttua
KCL, Kymen laboratorio Oy, Kuusankoski
Kemira Oyj, vesilaboratorio, Vaasa
Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere
Kouvolan kaupunki, Kouvolan vesi, Kouvola
Kuitu Finland Oy, Valkeakoski
Laboratorio Tecnológico del Uruguay, LATU, Montevideo, Uruguay
Labtium Oy, Raahe
Laminating Papers Oy, päälaboratorio, Kotka
Lapin Vesitutkimus Oy, Rovaniemi
Lapin ympäristökeskus, Rovaniemi
Lappeenrannan kaupungin elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Lappeenranta
Loparex Oy, Lohja
Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku
Länsi-Uudenmaan vesi ja ympäristö ry, laboratorio, Lohja
Metropolilab, Helsinki
Metsä Tissue Oyj, ympäristölaboratorio, Mänttä
Mikkelin Vesilaitos, jätevedenpuhdistamo, Mikkelä
M-Real Oyj, laboratorio, Simpele
MTT laboratoriot, Jokioinen
Myllykoski Paper Oy, Anjalankoski
Nab Labs Oy, Kaustinen
Nab Labs Oy, Oulu
Nab Labs Oy, Rauma
Norilsk Nickel Harjavalta Oy, Harjavalta
Oulun Vesi, laboratorio, Oulu
Outokumpu, Tornio Works, Tornio
Ovako Wire Oy Ab, Koverhar, Lappohja
Oy Metsä-Botnia Ab, Kaskinen
Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi
Oy Metsä-Botnia Ab, Äänekoski
Pirkanmaan ympäristökeskus, Tampere
Pohjois-Karjalan ympäristökeskus, Joensuu
Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskus, Oulu
Porilab, Pori
Ramboll Analytics Oy, Lahti
Rauman ktt ky ympäristölaboratorio, Rauma
Rautaruukki Oyj, Ruukki Production, Hämeenlinna

Rautaruukki Oyj, Ruukki Production, Raahе
Ravintoraisio Oy, ympäristö- ja alkuainelaboratorio, Raisio
Saimaan vesi- ja ympäristötutkimus, Lappeenranta
Salon jätevedenpuhdistamo, Salo
Savo-Karjalan ympäristöntutkimus Oy, Joensuu
Savo-Karjalan ympäristöntutkimus Oy, Kuopio
Savon Sellu Oy, Kuopio
Sonoco-Alcore, kartonkilaboratorio, Karhula
Stora Enso Oyj, Enocell Oy, Uimaharju
Stora Enso Oyj, Fine Paper, Oulu
Stora Enso Oyj, Heinolan Fluting tehdas, Heinola
Stora Enso Oyj, Imatran Sellu, Imatra
Stora Enso Oyj, Kemijärven tehdas, Kallaanvaara
Stora Enso Oyj, Publication Papers, vesilaboratorio, Anjalankoski
Stora Enso Oyj, Tutkimuskeskus, Imatra
StyroChem Finland Oy, Porvoo
Sucros Oy, Säkylä
Suomen Kuitulevy Oy, Heinola
SYKE, laboratorio, Helsinki
SYKE, Suomenojan tutkimusaseman laboratorio, Espoo
Tampereen Vesi, viemärlaitoksen laboratorio, Tampere
Tavastlab, Hämeenlinna
Tervakoski Oy, tutkimuslaboratorio, Tervakoski
UPM-Kymmene, Kymi, käyttölaboratorio, Kuusankoski
UPM-Kymmene Oyj, Jämsänkoski
UPM-Kymmene Oyj, Kaipola
UPM-Kymmene Oyj, Kajaani
UPM-Kymmene Oyj, Tutkimuskeskus, Lappeenranta
UPM-Kymmene Oyj, Wisaforest Support Center, Pietarsaari
UPM-Kymmene, Tervasaari, Valkeakoski
Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio, Vaasa
Valio Oy, aluelaboratorio, Lapinlahti
Viljavuuspalvelu Oy, Savolab, Varkaus
Ålands Miljölaboratorium, Jomala

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

| Näyte | | BOD ₇ mg/l | COD _{Cr} mg/l | COD _{Mn} mg/l | Na mg/l | Kiintoaine mg/l |
|----------|----------------|--|---|---|--------------|------------------------|
| A1B *) | Lisäys | Glukoosi+ glutamiini- happo 275 | | | | |
| | Vertailuarvo | 256 | | | | |
| V2B *) | Pohjapitoisuus | 8,08 | | | | |
| | Lisäys | Glukoosi+ glutamiini- happo 41,25 | | | | |
| | Vertailuarvo | 43,1 | | | | |
| P3B *) | Pohjapitoisuus | 13,75 | | | | |
| | Vertailuarvo | 14,6 | | | | |
| A1CR | Lisäys | | C ₈ H ₅ KO ₄ (kaliumvety- ftalaatti) 45 | | | |
| | Vertailuarvo | | 46,9 | | | |
| V2C | Pohjapitoisuus | | 43 | 14 | | |
| | Lisäys | | C ₈ H ₅ KO ₄ (kaliumvety- ftalaatti) 20 | | | |
| | Vertailuarvo | | 50,3 | 9,45 | | |
| P3C | Pohjapitoisuus | | 200 | | | |
| | Vertailuarvo | | 202 | | | |
| A1CM | Lisäys | | | C ₇ H ₅ O ₃ (salisyyl- happo) 15,06 | | |
| | Vertailuarvo | | | 17,1 | | |
| A1N | Lisäys | | | | NaCl 22,5 | |
| | Vertailuarvo | | | | 22,5 | |
| V2N | Pohjapitoisuus | | | | 70,7 | |
| | Vertailuarvo | | | | 71,7 | |
| P3N | Pohjapitoisuus | | | | 266 | |
| | Vertailuarvo | | | | 274 | |
| A1K | Lisäys | | | | | Mikroselluloosa 9,5 |
| | Vertailuarvo | | | | | 8,61 |
| V2K**)) | Pohjapitoisuus | | | | | 0,7 |
| | Lisäys | | | | | 10 |
| | Vertailuarvo | | | | | 7,09 |
| P3K**)) | Pohjapitoisuus | | | | | 1,65 |
| | Lisäys | | | | | 7,2 |
| | Vertailuarvo | | | | | 8,56 |

| Näyte | | TOC |
|-------|----------------|---|
| | | mg/l |
| A1T | Lisäys | C ₈ H ₅ KO ₄ (kaliumvetyftalaatti) 7,5 |
| | Vertailuarvo | 7,5 |
| V2T | Pohjapitoisuus | 13,0 |
| | Vertailuarvo | 9,92 |
| P3T | Pohjapitoisuus | 75,0 |
| | Vertailuarvo | 68,7 |

*⁾ Laboratoriot tekivät itse lisäykset BOD₇-näyteisiin seuraavasti:

Näyte V2B: 150 ml liuosta A0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä V2B.

Näyte P3B: 50 ml liuosta A0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä P3B.

Näytteet A0B ja A1B autoklavoitiin.

**⁾ Näytteet valmistettiin jätevesistä niiden säilytysastioiden pohjille laskeutuneista sakoista.

LIITE 3. NÄYTTEIDEN HOMOGEENISUUDEN TESTAUS*Appendix 3. Testing of homogeneity*

| Analyytti/näyte <i>Analyte/Sample</i> | Pitoisuus, mg/l <i>Concentration</i> | s_{target} % | $0,3s_t$ | s_a | s_a % | Onko $s_a/s_{target} < 0,5?$ | s_{bb} | s_{bb} % | Onko $s_{bb}^2 < c$ |
|--|---|-------------------|----------|-------|------------|---------------------------------|----------|---------------|------------------------|
| COD _{Cr} /V2C | 61,53 | 20 | 3,69 | 6,22 | 10,1 | ei/no | 3,11 | 5,1 | on/yes |
| COD _{Cr} /P3C | 207,2 | 7,5 | 4,66 | 5,21 | 2,5 | on/yes | 2,98 | 1,4 | on/yes |
| COD _{Mn} /V2C | 10,44 | 7,5 | 0,23 | 0,07 | 0,7 | on/yes | 0,03 | 0,3 | on/yes |
| Kiintoaine/V2K | 7,12 | 10 | 0,21 | 0,03 | 0,4 | on/yes | 0,01 | 0,2 | on/yes |
| Kiintoaine/P3K | 9,11 | 10 | 0,27 | 0,03 | 0,3 | on/yes | 0,14 | 1,5 | on/yes |
| Na/V2N | 69,1 | 5 | 3,45 | 0,33 | 0,5 | on/yes | 0,23 | 0,3 | on/yes |
| Na/P3N | 265,5 | 5 | 3,98 | 1,24 | 0,5 | on/yes | 0,57 | 0,2 | on/yes |
| TOC/V2T | 18,40 | 12,5 | 0,69 | 0,25 | 1,3 | on/yes | 1,29 | 7,0 | ei/no |
| TOC/P3T | 93,9 | 12,5 | 3,52 | 1,70 | 1,8 | on/yes | 2,26 | 2,4 | on/yes |

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

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

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

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

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

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

missä:

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

$$F1 = 1,88 \text{ ja}$$

$$F2 = 1,01, \text{ kun osanäytteiden lukumäärä oli } 10 \text{ (when the number of sub samples is } 10).$$

Viemärlaitoksen jätevesinäytteen V2C COD_{Cr}-määrityksessä analyttiselle hajonnalle asetettu kriteeri $s_a/s_t < 0,5$ ei täysin täyttynyt, sillä suhde s_a/s_t oli 0,5, joten laboratorioita pyydettiin raportoimaan COD_{Cr}-määrityksestä rinnakkaistulokset. Muissa määrityksissä analyttiselle vaihtelulle asetettu kriteeri $s_a/s_{target} < 0,5$ täyttyi.

Viemärlaitoksen jätevesinäytteen V2C TOC-määrityksessä osanäytteiden väliselle hajonnalle asetettu kriteeri ei täyttynyt, mikä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa. Muissa määrityksissä osanäytteiden väliselle hajonnalle asetettu kriteeri $s_{bb}^2 < c$ täyttyi.

Johtopäätös: Näytteen V2C TOC-tulosten arvioinnissa otettiin huomioon, että näyte ei ole täysin homogeeninen. Muut näytteet olivat homogeenisia.

LIITE 4. NÄYTTEIDEN SÄILYVYYDEN TESTAUS

Appendix 4. Testing of stability

Näytteet toimitettiin 10.3.2008 ja ne olivat perillä seuraavana päivänä.

Näytteiden analysointiajankohdat olivat seuraavat:

BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine 12.3.2008

Na ja TOC 4.4.2008 mennessä

Säilyvyys testattiin COD_{Cr}- ja COD_{Mn}-näytteistä, jotka analysoitiin lähetysajankohtana ja määritysajankohtana (säilytys kahdessa eri lämpötilassa). Tarkastelu tehtiin vertaamalla eri lämpötiloissa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia.

COD_{Mn}, mg/l:

| Näyte | Tulos | | | Näyte | Tulos | | |
|-----------------------------|---------------------------------------|----------------|---------------|---------------------------------------|-------|----------------|---------------|
| Pvm. | 7.3 | 12.3. 25 °C | 12.3. 4 °C | Pvm. | 7.3. | 12.3. 25 °C | 12.3. 4 °C |
| A1CM | 17,20 | 17,15 | 17,20 | V2C | 10,53 | 10,30 | 10,30 |
| D | 0,050 | | | 0 | | | |
| 0,3· S _{target} | 0,39 | | | 0,23 | | | |
| | D < 0,3· s_t, YES | | | D < 0,3· s_t, YES | | | |

COD_{Cr}, mg/l:

| Näyte | Tulos | | | Näyte | Tulos | | | Näyte | Tulos | | |
|-----------------------------|---------------------------------------|------------------|-----------------|--------------------------------------|-------|------------------|--------------------------------------|-------|-------|------------------|-----------------|
| Pvm. | 7.3. | 12.3. (25 °C) | 27.3. (4 °C) | Pvm. | 7.3. | 12.3. (25 °C) | 27.3. (4 °C) | Pvm. | 7.3. | 12.3. (25 °C) | 12.3. (4 °C) |
| A1CR | 44,5 | 55,5 | 55,0 | V2C | 58,0 | 55,3 | 64,8 | P3C | 217 | 210 | 217 |
| D | 0,5 | | | 9,50 | | | 7 | | | | |
| 0,3· S _{target} | 0,825 | | | 0,971 | | | 3,26 | | | | |
| | D < 0,3· s_t, YES | | | D < 0,3· s_t, NO | | | D < 0,3· s_t, NO | | | | |

D = tulos säilytyslämpötilassa 25 °C – tulos säilytyslämpötilassa 4 °C

s_t = tavoitehajonta, kokonaishajonnan tavoitearvo/2

Säilyvyydestin mukaan näytteiden V2C ja P3C COD_{Cr}-pitoisuudessa on saattanut tapahtua pientä muutosta, kun näytteet ovat lämmenneet kuljetuksen aikana. Tämä on otettu huomioon tuloksia arvioitaessa. Muissa näytteissä ei ole tapahtunut merkitsevää muutosta, vaikka lämpötila olisikin vaihdellut kuljetuksen aikana.

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

| Laboratorio | Kommentit näytteistä | SYKE:n toimenpide |
|-------------|--|--|
| 5 | Näyte P3B puuttui. | Puuttunut näyte toimitettiin 12.3. |
| 17, 36 | Laboratorio oli tilannut lisäpullot kiintoaine näytettä P3K. Laboratoriolle voitiin toimittaa ainoastaan yhdet näytteet näytepullojen vähyyden vuoksi. | Pätevyyskokeeseen oli useita jälkikäteen ilmoitautuneita. Valmistettavien näytteiden pullomäärät arvioidaan tarkemmin. |
| 7, 58 | Kaikkien näytteiden lämpötila oli yli 4 °C. | Näytteiden lämpeneminen kuljetuksen aikana otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa. |
| 10 | Näyte A1CM puuttui lähetyksestä. | Osallistuja ei pyytänyt uutta näytettä. |
| 17 | Lisäysliuospullo A0B vuotanut hiukan. | Osallistuja ei pyytänyt uutta näytettä. |
| 26 | Näytepulloissa A1N ja V2K oli sama pulloitus 21. | Tämä on mahdollista, sillä pullot valitaan sattumanvaraisesti. |
| 27 | Oli tilannut näytteet A1K ja V2K, mutta sai näytteet A1K ja P3K. | Puuttunut näyte V2K toimitettiin 11.3. |
| 37 | Näytepulloissa A1CR ja P3C oli sama pulloitus 75. | Tämä on mahdollista, sillä pullot valitaan sattumanvaraisesti. |
| 39 | Näyte A1B vuotanut. | Uusi näyte lähetetty 11.3. |
| 50 | Analysoi näytteet (COD _{Cr} ja SS) 13.3. | Tulokset olivat hyväksyttäviä. |
| 51 | Lasipullo A0B vuotanut hiukan. | Ei lähetetty uutta näytettä, sillä lisäysliuos riitti tarvittaviin lisäyksiin. |
| 53 | Näytteet A1T ja P3T puuttuivat lähetyksestä. | Puuttuvat näytteet lähetettiin 11.3. |
| 63 | Näytteet P3C ja P3B puuttuivat. | Puuttuvat näytteet lähetettiin 11.3. |
| 63 | Toivoi, että tarkennetut BOD-pitoisuusalueet olisi ilmoitettu puhelimitse. | BOD-määritykseen osallistui noin 60 laboratoriota, joten käytännössä puhelimitse ilmoitus ei olisi toiminut. |
| 66 | Pyysi BOD ₇ -pitoisuuksille ylärajoja, jotta laimennoskertoimet voisi arvioida. | Tarkennetut pitoisuusalueet ilmoitettiin kaikille BOD-määritykseen osallistujille sähköpostilla 12.3. aamulla. |
| 68 | Näyte A1T puuttui lähetyksestä. | Puuttuva näyte lähetettiin 11.3. |

| Laboratorio | Kommentit tuloksista | SYKE:n toimenpide |
|-------------|--|--|
| 64 | Näytteen A1B BOD-tulos oli raportoitu virheellisesti 336 mg/l. Oikea tulos oli 236 mg/l | Oikein raportoituna tulos olisi ollut hyväksyttävä. |
| 78 | Näytteiden A1CM ja V2C COD _{Mn} -tulokset sekä näytteiden A1T ja V2T TOC-tulokset oli raportoitu ristiin. Oikeat tulokset olivat: COD _{Mn} /A1CM: 16,4 mg/l COD _{Mn} /V2C: 9,60 mg/l TOC/A1T: 7,5 mg/l TOC/V2T: 10,1 mg/l | Oikein raportoituina tulokset olisivat olleet hyväksyttäviä. |
| 80 | Halusi toimittaa kahdella eri menetelmällä määritetyt COD _{Cr} -tulokset. | Tulokset arvioitiin erikseen. |

LIITE 6.1. ANALYYSIMENETELMÄT*Appendix 6.1. Analytical methods*

| Määrittäminen <i>Analyte</i> | Koodi <i>Code</i> | Menetelmä <i>Method</i> |
|---------------------------------|----------------------|--|
| BOD₇ | 1 | SFS-EN 1889-1, ATU-lisäys |
| | 2 | SFE-EN 1899-2, ei ATU-lisäystä |
| | 3 | SFS 3019, ei ATU-lisäystä (kumottu) |
| | 4 | SFS 5508 (kumottu), ATU-lisäys |
| | 5 | Muu menetelmä: |
| COD_{Cr} | 1 | SFS 5504 |
| | 2 | SFS 3020 |
| | 3 | ISO 15705 tai vastaava, valmisputkimenetelmä + spektrofotometrinen mittaaminen |
| | 4 | ISO 15705 tai vastaava, valmisputkimenetelmä + titraus |
| | 5 | Muu menetelmä: |
| COD_{Mn} | 1 | SFS 3036 |
| | 2 | SFS-EN ISO 8647 |
| | 3 | Muu menetelmä: |
| Kiintoaine (SS) | 1 | Lasikuitusuodatin Whatman (tai Whatman S&S) GF/A |
| | 2 | Lasikuitusuodatin Whatman (tai Whatman S&S) GF/C |
| | 3 | Muu lasikuitusuodatin: |
| | 4 | Kalvosuodatin, huokoskoko 12 µm |
| | 5 | Muu kalvosuodatin: |
| Na | 1 | AAS / liekki |
| | 2 | ICP-AES tai ICP-OES |
| | 3 | IC |
| | 4 | Liekkifotometri |
| | 5 | Muu menetelmä: |
| TOC | 1 | Polttolaitteisto 600-800 °C laite: |
| | 2 | Polttolaitteisto 900-1000 °C laite: |
| | 3 | UV-hapetus, persulfaattihapetus 70-100 °C |
| | 4 | Muu menetelmä: |

LIITE 6.2. MERKITSEVÄT EROT ERI MENETELMILLÄ SAADUISSA TULOKSISSA

Appendix 6.2. 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> | \bar{X} mg/l | s mg/l | n | Merkitsevä ero <i>Significant difference</i> |
|-----------------------------|------------------------|---|-------------------|-----------|----|---|
| SS mg/l | V2K | 1. Lasikuitusuodatin Whatman (tai Whatman S&S) GF/A | 7,08 | 0,579 | 32 | X: men 1-3 X: men 2-3 |
| | | 2. Lasikuitusuodatin Whatman (tai Whatman S&S) GF/C | 7,06 | 1,11 | 7 | |
| | | 3. Muu lasikuitusuodatin: | 6,33 | 0,115 | 4 | |

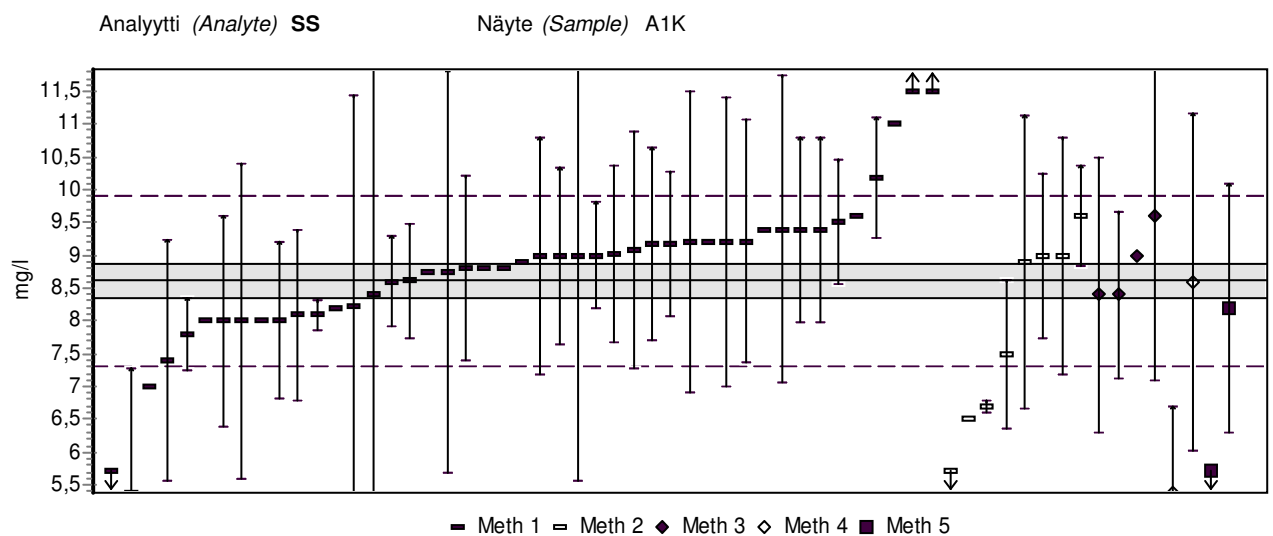
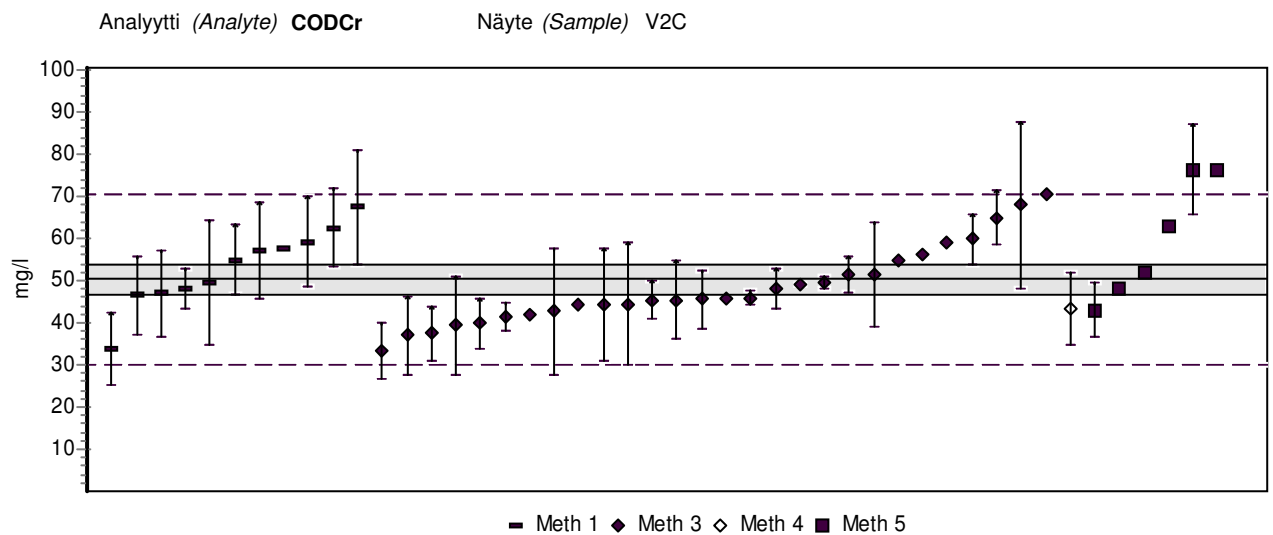
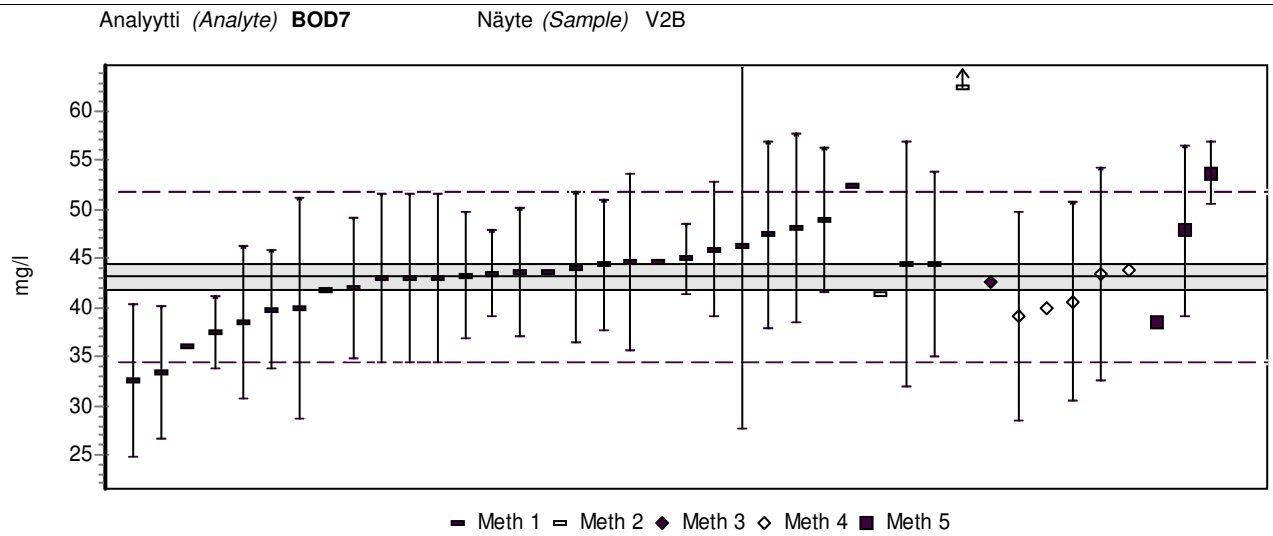
LIITE 6.3. ANALYYSIMENETELMIEN MUKAAN RYHMITELLYT TULOKSET

Appendix 6.3. Results grouped according to the methods

Liitteen 6.3 esitettyjen menetelmien koodit (meth 1, meth 2 jne.) ovat liitteessä 6.1

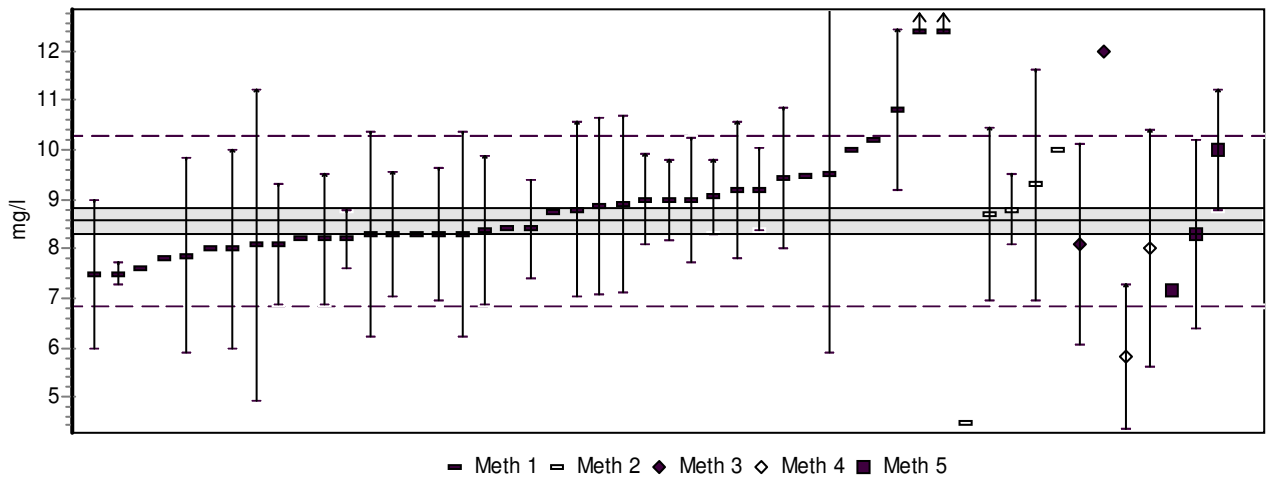
LIITE 6.3. ANALYYSIMENETELMIEN MUKAAN RYHMITELLYT TULOKSET

Appendix 6.3. Results grouped according to the methods



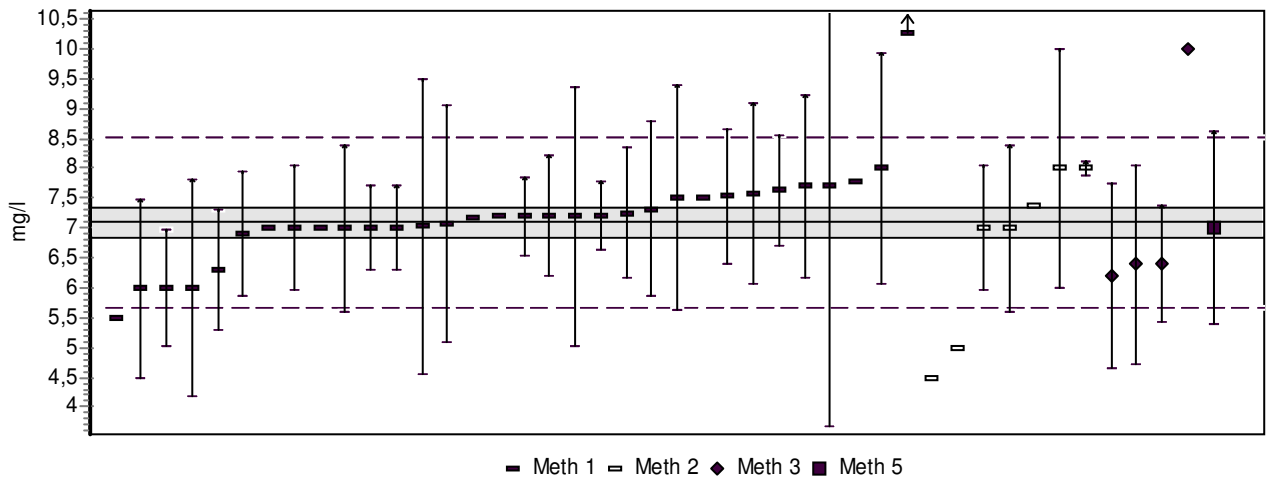
Analyytti (Analyte) SS

Näyte (Sample) P3K



Analyytti (Analyte) SS

Näyte (Sample) V2K



LIITE 7. VERTAILUARVOT JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUDET*Appendix 7. Evaluation of the assigned values and their uncertainties*

| Analyytti <i>Analyte</i> | Näyte <i>Sample</i> | Vertailuarvo Assigned value | Vertailuarvon määrittäminen <i>Evaluation of the assigned values</i> | U (%) |
|------------------------------------|-------------------------------|--|--|------------------------|
| BOD₇ (mg/l) | A1B | 256 | Robusti-keskiarvo | 3,6 |
| | V2B | 43,1 | Robusti-keskiarvo | 3,2 |
| | P3B | 14,6 | Robusti-keskiarvo | 3,2 |
| COD_{Cr} (mg/l) | A1CR | 46,9 | Robusti-keskiarvo | 4,0 |
| | V2C | 50,3 | Robusti-keskiarvo | 7,3 |
| | P3C | 202 | Robusti-keskiarvo | 1,9 |
| COD_{Mn} (mg/l) | A1CM | 17,1 | Robusti-keskiarvo | 1,8 |
| | V2C | 9,45 | Robusti-keskiarvo | 3,5 |
| Kiintoaine (SS) (mg/l) | A1K | 8,61 | Robusti-keskiarvo | 3,0 |
| | V2K | 7,09 | Robusti-keskiarvo | 3,6 |
| | P3K | 8,56 | Robusti-keskiarvo | 3,1 |
| Na (mg/l) | A1N | 22,5 | Laskennallinen pitoisuus | 0,1 |
| | V2N | 71,7 | Robusti-keskiarvo | 1,7 |
| | P3N | 274 | Robusti-keskiarvo | 2,3 |
| TOC (mg/l) | A1T | 7,5 | Laskennallinen pitoisuus | 0,1 |
| | V2T | 9,92 | Robusti-keskiarvo | 5,7 |
| | P3T | 68,7 | Robusti-keskiarvo | 7,3 |

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

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

jossa:

VA = vertailuarvo (*VA = Assigned value*)

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

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

LIITE 8. LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET

Appendix 8. Results of each participant

| Analyte | Unit | Sample | z-Graphics | | | | | Z- value | Outl test OK | Assigned value | 2* Targ SD% | Lab's result | Md. | Mean | Robust mean | SD% rob | SD% of labs | Num of labs | |
|---------------------|------|--------|------------|----|----|---|----|----------|--------------|----------------|-------------|--------------|-------|-------|-------------|---------|-------------|-------------|----|
| | | | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | | | | | | | | | | | | +2 |
| Laboratory 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | -0,730 | yes | 256 | 20 | 237,2 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | -0,210 | yes | 14,6 | 20 | 14,3 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | 0,160 | yes | 43,1 | 20 | 43,8 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | 4,400 | H | 46,9 | 25 | 72,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | 2,400 | yes | 202 | 15 | 238 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | 2,000 | yes | 50,3 | 40 | 70,5 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | | 0,470 | yes | 17,1 | 15 | 17,7 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | 0,540 | yes | 9,45 | 15 | 9,83 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | | -1,400 | yes | 22,5 | 10 | 20,95 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | | 1,800 | yes | 274 | 10 | 298 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | | | | | | | 4,900 | H | 71,7 | 10 | 89,2 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | -7,100 | H | 8,61 | 15 | 4,00 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | -4,700 | H | 8,56 | 20 | 4,50 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | -3,700 | H | 7,09 | 20 | 4,50 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -0,680 | yes | 46,9 | 25 | 42,9 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | -0,300 | yes | 202 | 15 | 197,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -0,690 | yes | 50,3 | 40 | 43,35 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | 0,600 | yes | 8,61 | 15 | 9,00 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | -0,300 | yes | 8,56 | 20 | 8,30 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | -0,130 | yes | 7,09 | 20 | 7,00 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | 0,870 | yes | 46,9 | 25 | 52 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | -0,990 | yes | 202 | 15 | 187 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | 0,720 | yes | 50,3 | 40 | 57,5 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | | 0,800 | yes | 22,5 | 10 | 23,4 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | | 0,440 | yes | 274 | 10 | 280 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | | | | | | | 0,310 | yes | 71,7 | 10 | 72,8 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | 6,800 | H | 8,61 | 15 | 13 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | 8,700 | H | 8,56 | 20 | 16 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | 6,900 | H | 7,09 | 20 | 12 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | 0,720 | yes | 256 | 20 | 274,5 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | -0,550 | yes | 14,6 | 20 | 13,8 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | -0,046 | yes | 43,1 | 20 | 42,9 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | 1,500 | yes | 46,9 | 25 | 55,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | 1,000 | yes | 202 | 15 | 217,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | 1,500 | yes | 50,3 | 40 | 65 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | | 0,078 | yes | 17,1 | 15 | 17,2 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | 1,200 | yes | 9,45 | 15 | 10,3 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | | -0,440 | yes | 22,5 | 10 | 22,0 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | | -0,880 | yes | 274 | 10 | 261,9 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | | | | | | | -0,730 | yes | 71,7 | 10 | 69,1 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | 0,630 | yes | 8,61 | 15 | 9,02 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | 0,720 | yes | 8,56 | 20 | 9,18 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | 0,230 | yes | 7,09 | 20 | 7,25 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | | 0,480 | yes | 7,5 | 10 | 7,68 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | P3T | | | | | | | 1,500 | yes | 68,7 | 25 | 81,5 | 71,9 | 69,21 | 69,478 | 16,4 | 13,0 | 18 |
| | mg/l | V2T | | | | | | | 3,700 | H | 9,92 | 25 | 14,5 | 9,97 | 9,755 | 9,889 | 10,7 | 8,25 | 15 |
| Laboratory 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | -1,500 | yes | 256 | 20 | 217 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | -1,600 | yes | 43,1 | 20 | 36 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -1,400 | yes | 46,9 | 25 | 38,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -0,830 | yes | 50,3 | 40 | 42 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | | -1,200 | yes | 17,1 | 15 | 15,61 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | 0,920 | yes | 9,45 | 15 | 10,10 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | -3,300 | yes | 8,61 | 15 | 6,5 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | -2,900 | yes | 7,09 | 20 | 5 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |

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

| Analyte | Unit | Sample | z-Graphics | | | | | Z- value | Outl test OK | Assigned value | 2* Targ SD% | Lab's result | Md. | Mean | Robust mean | SD% | SD% rob | Num of labs |
|---------------------|------|--------|------------|----|----|---|----|----------|--------------|----------------|-------------|--------------|-------|-------|-------------|------|---------|-------------|
| | | | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | | | | | | | | | | | |
| Laboratory 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | -0,120 | yes | 256 | 20 | 253 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | -0,068 | yes | 14,6 | 20 | 14,5 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | -0,580 | yes | 43,1 | 20 | 40,6 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | 0,017 | yes | 46,9 | 25 | 47 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | -0,330 | yes | 202 | 15 | 197 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | -0,480 | yes | 50,3 | 40 | 45,5 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | -0,470 | yes | 17,1 | 15 | 16,5 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | -1,200 | yes | 9,45 | 15 | 8,60 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | 1,200 | yes | 22,5 | 10 | 23,8 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | 0,140 | yes | 274 | 10 | 275,9 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | | | | | | 0,390 | yes | 71,7 | 10 | 73,1 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | -0,940 | yes | 8,61 | 15 | 8,00 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | -1,200 | yes | 8,56 | 20 | 7,50 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | -0,130 | yes | 7,09 | 20 | 7,00 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | 0,900 | yes | 256 | 20 | 279 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | 1,700 | yes | 14,6 | 20 | 17,1 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | 1,100 | yes | 43,1 | 20 | 47,8 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | 2,900 | yes | 46,9 | 25 | 63,75 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | 0,790 | yes | 202 | 15 | 214 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | 2,600 | yes | 50,3 | 40 | 76,4 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | 3,000 | H | 22,5 | 10 | 25,9 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | 0,073 | yes | 274 | 10 | 275 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | | | | | | 0,028 | yes | 71,7 | 10 | 71,8 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | H | 8,61 | 15 | <10 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | 1,700 | yes | 8,56 | 20 | 10 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | H | 7,09 | 20 | <10 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | 0,160 | yes | 256 | 20 | 260 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | 0,140 | yes | 14,6 | 20 | 14,8 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | -0,260 | yes | 43,1 | 20 | 42,0 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | -0,580 | yes | 46,9 | 25 | 43,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | -0,890 | yes | 202 | 15 | 188,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | -0,580 | yes | 50,3 | 40 | 44,5 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | -0,550 | yes | 17,1 | 15 | 16,4 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | -1,200 | yes | 9,45 | 15 | 8,61 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | -0,440 | yes | 22,5 | 10 | 22,0 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | -1,200 | yes | 274 | 10 | 258 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | | | | | | -1,300 | yes | 71,7 | 10 | 67,2 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | 0,450 | yes | 8,61 | 15 | 8,9 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | 0,860 | yes | 8,56 | 20 | 9,3 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | 1,300 | yes | 7,09 | 20 | 8,0 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | 1,500 | yes | 256 | 20 | 295 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | 0,210 | yes | 14,6 | 20 | 14,9 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | 2,200 | yes | 43,1 | 20 | 52,4 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | 1,200 | yes | 46,9 | 25 | 54 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | 0,130 | yes | 202 | 15 | 204 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | 1,300 | yes | 50,3 | 40 | 63 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | -0,630 | yes | 8,61 | 15 | 8,2 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | -0,420 | yes | 8,56 | 20 | 8,2 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | 0,160 | yes | 7,09 | 20 | 7,2 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |

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

| Analyte | Unit | Sample | z-Graphics | | | | | Z- value | Out- test OK | Assigned value | 2* Targ SD% | Lab's result | Md. | Mean | Robust mean | SD% | SD% rob | Num of labs | |
|----------------------|------|--------|------------|----|----|---|----|----------|--------------|----------------|-------------|--------------|-------|-------|-------------|---------|---------|-------------|----|
| | | | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | | | | | | | | | | | | +2 |
| Laboratory 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | -0,630 | yes | 256 | 20 | 240 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | -1,100 | yes | 14,6 | 20 | 13 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | -0,720 | yes | 43,1 | 20 | 40 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -1,300 | yes | 46,9 | 25 | 39 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | -0,890 | yes | 202 | 15 | 188,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -1,000 | yes | 50,3 | 40 | 40 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | V2C | | | | | | | -0,450 | yes | 9,45 | 15 | 9,13 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | -0,790 | yes | 8,61 | 15 | 8,1 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | -0,300 | yes | 8,56 | 20 | 8,3 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | -1,100 | yes | 7,09 | 20 | 6,3 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | | -0,510 | yes | 7,5 | 10 | 7,31 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | P3T | | | | | | | 0,570 | yes | 68,7 | 25 | 73,6 | 71,9 | 69,21 | 69,478 | 16,4 | 13,0 | 18 |
| | mg/l | V2T | | | | | | | 0,040 | yes | 9,92 | 25 | 9,97 | 9,97 | 9,755 | 9,889 | 10,7 | 8,25 | 15 |
| Laboratory 11 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | 0,039 | yes | 256 | 20 | 257 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | 0,270 | yes | 14,6 | 20 | 15 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | 1,400 | yes | 43,1 | 20 | 49 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -2,500 | yes | 46,9 | 25 | 32,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | 0,630 | yes | 202 | 15 | 211,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -1,600 | yes | 50,3 | 40 | 34 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | | -0,160 | yes | 17,1 | 15 | 16,9 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -0,160 | yes | 9,45 | 15 | 9,34 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | | -0,150 | yes | 22,5 | 10 | 22,33 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | | -0,470 | yes | 274 | 10 | 267,5 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | | | | | | | -0,820 | yes | 71,7 | 10 | 68,77 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | 1,200 | yes | 8,61 | 15 | 9,40 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | -0,650 | yes | 8,56 | 20 | 8,00 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | 0,160 | yes | 7,09 | 20 | 7,20 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | | 1,900 | yes | 7,5 | 10 | 8,20 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | P3T | | | | | | | 0,410 | yes | 68,7 | 25 | 72,2 | 71,9 | 69,21 | 69,478 | 16,4 | 13,0 | 18 |
| | mg/l | V2T | | | | | | | -0,650 | yes | 9,92 | 25 | 9,12 | 9,97 | 9,755 | 9,889 | 10,7 | 8,25 | 15 |
| Laboratory 12 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | -1,600 | yes | 256 | 20 | 215 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | -0,680 | yes | 14,6 | 20 | 13,6 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | -0,930 | yes | 43,1 | 20 | 39,1 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | 0,660 | yes | 46,9 | 25 | 50,75 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | -0,460 | yes | 202 | 15 | 195 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -0,075 | yes | 50,3 | 40 | 49,55 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | | 0,000 | yes | 17,1 | 15 | 17,1 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -0,750 | yes | 9,45 | 15 | 8,92 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | 0,910 | yes | 8,61 | 15 | 9,2 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | 2,600 | yes | 8,56 | 20 | 10,8 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | 1,300 | yes | 7,09 | 20 | 8,0 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 13 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | -3,800 | H | 256 | 20 | 157,7 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | 0,350 | yes | 43,1 | 20 | 44,6 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | 1,100 | yes | 46,9 | 25 | 53,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | 0,860 | yes | 50,3 | 40 | 59 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | 14,000 | H | 8,61 | 15 | 17,50 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | 0,580 | yes | 7,09 | 20 | 7,50 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 14 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | -1,100 | yes | 256 | 20 | 227 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | 0,300 | yes | 43,1 | 20 | 44,4 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | | -0,160 | yes | 17,1 | 15 | 16,9 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | 0,540 | yes | 9,45 | 15 | 9,83 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | | 0,980 | yes | 22,5 | 10 | 23,6 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | V2N | | | | | | | 0,450 | yes | 71,7 | 10 | 73,3 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | 1,500 | yes | 8,61 | 15 | 9,60 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | -0,970 | yes | 7,09 | 20 | 6,40 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |

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

| Analyte | Unit | Sample | z-Graphics | | | | | Z- value | Outl test OK | Assigned value | 2* Targ SD% | Lab's result | Md. | Mean | Robust mean | SD% | SD% rob | Num of labs | |
|----------------------|------|--------|------------|----|----|---|----|----------|--------------|----------------|-------------|--------------|-------|-------|-------------|---------|---------|-------------|----|
| | | | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | | | | | | | | | | | | +2 |
| Laboratory 15 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | -1,300 | yes | 256 | 20 | 224 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | -0,550 | yes | 14,6 | 20 | 13,8 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | -1,100 | yes | 43,1 | 20 | 38,5 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | 1,200 | yes | 8,61 | 15 | 9,40 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | 1,000 | yes | 8,56 | 20 | 9,42 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | 0,620 | yes | 7,09 | 20 | 7,53 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 16 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | -0,630 | yes | 256 | 20 | 240 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | -0,270 | yes | 14,6 | 20 | 14,2 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | -2,300 | yes | 43,1 | 20 | 33,4 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -0,068 | yes | 46,9 | 25 | 46,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | -0,033 | yes | 202 | 15 | 201,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | 0,960 | yes | 50,3 | 40 | 60 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | | -0,078 | yes | 17,1 | 15 | 17,0 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -0,410 | yes | 9,45 | 15 | 9,16 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | | 0,270 | yes | 22,5 | 10 | 22,8 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | | -0,440 | yes | 274 | 10 | 268 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | | | | | | | -0,084 | yes | 71,7 | 10 | 71,4 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | 0,730 | yes | 8,61 | 15 | 9,08 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | 0,350 | yes | 8,56 | 20 | 8,86 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | 0,860 | yes | 7,09 | 20 | 7,70 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | | -2,000 | yes | 7,5 | 10 | 6,75 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | P3T | | | | | | | -1,800 | yes | 68,7 | 25 | 53,3 | 71,9 | 69,21 | 69,478 | 16,4 | 13,0 | 18 |
| | mg/l | V2T | | | | | | | -1,200 | yes | 9,92 | 25 | 8,45 | 9,97 | 9,755 | 9,889 | 10,7 | 8,25 | 15 |
| Laboratory 17 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | -0,430 | yes | 256 | 20 | 245 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | 0,210 | yes | 14,6 | 20 | 14,9 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | -0,770 | yes | 43,1 | 20 | 39,8 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -0,840 | yes | 46,9 | 25 | 42 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | -0,560 | yes | 202 | 15 | 193,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -1,300 | yes | 50,3 | 40 | 37,5 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | | 0,160 | yes | 17,1 | 15 | 17,3 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | 0,920 | yes | 9,45 | 15 | 10,1 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | | 1,200 | yes | 22,5 | 10 | 23,9 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | | 0,290 | yes | 274 | 10 | 278 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | | | | | | | -0,450 | yes | 71,7 | 10 | 70,1 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | 0,600 | yes | 8,61 | 15 | 9,0 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | 0,510 | yes | 8,56 | 20 | 9,0 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | -0,130 | yes | 7,09 | 20 | 7,0 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 18 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | 0,120 | yes | 256 | 20 | 259 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | 0,550 | yes | 14,6 | 20 | 15,4 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | 0,046 | yes | 43,1 | 20 | 43,3 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | 0,870 | yes | 46,9 | 25 | 52 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | 0,690 | yes | 202 | 15 | 212,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | 1,800 | yes | 50,3 | 40 | 68 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | | -0,550 | yes | 17,1 | 15 | 16,4 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | 0,920 | yes | 9,45 | 15 | 10,1 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | | 0,089 | yes | 22,5 | 10 | 22,6 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | | 0,073 | yes | 274 | 10 | 275 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | | | | | | | -0,028 | yes | 71,7 | 10 | 71,6 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | -5,200 | H | 8,61 | 15 | 5,28 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | -0,810 | yes | 8,56 | 20 | 7,87 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | -0,028 | yes | 7,09 | 20 | 7,07 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | | 0,110 | yes | 7,5 | 10 | 7,54 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | P3T | | | | | | | -0,490 | yes | 68,7 | 25 | 64,5 | 71,9 | 69,21 | 69,478 | 16,4 | 13,0 | 18 |
| | mg/l | V2T | | | | | | | 0,470 | yes | 9,92 | 25 | 10,5 | 9,97 | 9,755 | 9,889 | 10,7 | 8,25 | 15 |

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

| Analyte | Unit | Sample | z-Graphics | | | | | Z- value | Outl test OK | Assigned value | 2* Targ SD% | Lab's result | Md. | Mean | Robust mean | SD% | SD% rob | Num of labs |
|----------------------|------|--------|------------|----|----|---|----|----------|--------------|----------------|-------------|--------------|-------|-------|-------------|------|---------|-------------|
| | | | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | | | | | | | | | | | |
| Laboratory 19 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | 0,510 | yes | 256 | 20 | 269 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | 0,270 | yes | 14,6 | 20 | 15,0 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | 1,200 | yes | 43,1 | 20 | 48,1 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | 3,600 | H | 46,9 | 25 | 68 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | -0,099 | yes | 202 | 15 | 200,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | -0,580 | yes | 50,3 | 40 | 44,5 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | 0,390 | yes | 17,1 | 15 | 17,6 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | -0,180 | yes | 9,45 | 15 | 9,32 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | 0,800 | yes | 22,5 | 10 | 23,4 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | 0,220 | yes | 274 | 10 | 277 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | | | | | | 0,360 | yes | 71,7 | 10 | 73,0 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | 0,290 | yes | 8,61 | 15 | 8,8 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | -0,420 | yes | 8,56 | 20 | 8,2 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | -1,500 | yes | 7,09 | 20 | 6,0 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | 2,500 | yes | 7,5 | 10 | 8,44 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | P3T | | | | | | 1,300 | yes | 68,7 | 25 | 79,5 | 71,9 | 69,21 | 69,478 | 16,4 | 13,0 | 18 |
| | mg/l | V2T | | | | | | 1,800 | yes | 9,92 | 25 | 12,1 | 9,97 | 9,755 | 9,889 | 10,7 | 8,25 | 15 |
| Laboratory 20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | 0,740 | yes | 256 | 20 | 275 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | 0,550 | yes | 14,6 | 20 | 15,4 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | 0,300 | yes | 43,1 | 20 | 44,4 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | 0,310 | yes | 46,9 | 25 | 48,7 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | 0,066 | yes | 202 | 15 | 203 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | 0,890 | yes | 50,3 | 40 | 59,3 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | -0,160 | yes | 17,1 | 15 | 16,9 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | -0,760 | yes | 9,45 | 15 | 8,91 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | 0,940 | yes | 8,61 | 15 | 9,22 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | 0,410 | yes | 8,56 | 20 | 8,91 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | 0,680 | yes | 7,09 | 20 | 7,57 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 21 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | -0,470 | yes | 17,1 | 15 | 16,5 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | -0,760 | yes | 9,45 | 15 | 8,91 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | 0,180 | yes | 22,5 | 10 | 22,7 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | 0,150 | yes | 274 | 10 | 276 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | | | | | | 0,170 | yes | 71,7 | 10 | 72,3 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | 0,900 | yes | 8,61 | 15 | 9,19 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | -0,190 | yes | 8,56 | 20 | 8,40 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | 0,760 | yes | 7,09 | 20 | 7,63 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | -1,500 | yes | 7,5 | 10 | 6,95 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | P3T | | | | | | -1,200 | yes | 68,7 | 25 | 58,7 | 71,9 | 69,21 | 69,478 | 16,4 | 13,0 | 18 |
| | mg/l | V2T | | | | | | -0,390 | yes | 9,92 | 25 | 9,44 | 9,97 | 9,755 | 9,889 | 10,7 | 8,25 | 15 |
| Laboratory 22 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | 0,940 | yes | 256 | 20 | 280,1 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | -0,600 | yes | 46,9 | 25 | 43,4 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | -0,033 | yes | 202 | 15 | 201,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | -0,750 | yes | 50,3 | 40 | 42,75 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | -0,550 | yes | 17,1 | 15 | 16,4 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | -0,660 | yes | 9,45 | 15 | 8,98 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | 0,270 | yes | 22,5 | 10 | 22,8 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | -0,510 | yes | 274 | 10 | 267 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | | | | | | -0,450 | yes | 71,7 | 10 | 70,1 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | 0,880 | yes | 8,61 | 15 | 9,18 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | -0,220 | yes | 8,56 | 20 | 8,37 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | 0,320 | yes | 7,09 | 20 | 7,32 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | -0,270 | yes | 7,5 | 10 | 7,4 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | P3T | | | | | | -0,360 | yes | 68,7 | 25 | 65,6 | 71,9 | 69,21 | 69,478 | 16,4 | 13,0 | 18 |
| | mg/l | V2T | | | | | | 0,150 | yes | 9,92 | 25 | 10,1 | 9,97 | 9,755 | 9,889 | 10,7 | 8,25 | 15 |

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

| Analyte | Unit | Sample | z-Graphics | | | | | Z- value | Out- test OK | Assigned value | 2* Targ SD% | Lab's result | Md. | Mean | Robust mean | SD% | SD% rob | Num of labs | |
|----------------------|------|--------|------------|----|----|---|----|----------|--------------|----------------|-------------|--------------|-------|-------|-------------|---------|---------|-------------|----|
| | | | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | | | | | | | | | | | | +2 |
| Laboratory 23 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -0,320 | yes | 46,9 | 25 | 45 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | 2,200 | yes | 202 | 15 | 236 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | 1,700 | yes | 50,3 | 40 | 67,5 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | | 1,100 | yes | 17,1 | 15 | 18,5 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -0,620 | yes | 9,45 | 15 | 9,01 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | | 1,900 | yes | 22,5 | 10 | 24,6 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | | 1,500 | yes | 274 | 10 | 294 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | | | | | | | 0,700 | yes | 71,7 | 10 | 74,2 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | 0,600 | yes | 8,61 | 15 | 9,0 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | 0,160 | yes | 8,56 | 20 | 8,7 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | -0,130 | yes | 7,09 | 20 | 7,0 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | | -0,830 | yes | 7,5 | 10 | 7,19 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | P3T | | | | | | | 0,360 | yes | 68,7 | 25 | 71,8 | 71,9 | 69,21 | 69,478 | 16,4 | 13,0 | 18 |
| | mg/l | V2T | | | | | | | 0,056 | yes | 9,92 | 25 | 9,99 | 9,97 | 9,755 | 9,889 | 10,7 | 8,25 | 15 |
| Laboratory 24 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -2,100 | yes | 46,9 | 25 | 34,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | -0,920 | yes | 202 | 15 | 188 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | 0,290 | yes | 8,61 | 15 | 8,8 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | -0,300 | yes | 8,56 | 20 | 8,3 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| Laboratory 25 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -0,680 | yes | 46,9 | 25 | 42,9 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -0,450 | yes | 50,3 | 40 | 45,8 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | -5,900 | H | 8,61 | 15 | 4,8 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | -0,130 | yes | 7,09 | 20 | 7,0 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 26 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | 0,760 | yes | 256 | 20 | 275,5 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | 0,093 | yes | 43,1 | 20 | 43,5 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | 0,380 | yes | 46,9 | 25 | 49,15 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | -0,360 | yes | 202 | 15 | 196,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -0,210 | yes | 50,3 | 40 | 48,2 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | | 1,700 | yes | 22,5 | 10 | 24,4 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | V2N | | | | | | | 0,750 | yes | 71,7 | 10 | 74,4 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | -0,940 | yes | 8,61 | 15 | 8 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | -1,500 | yes | 7,09 | 20 | 6 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 27 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | 0,910 | yes | 8,61 | 15 | 9,2 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | -0,300 | yes | 8,56 | 20 | 8,3 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| Laboratory 28 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | -0,890 | yes | 256 | 20 | 233,2 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | -0,300 | yes | 43,1 | 20 | 41,8 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | 0,220 | yes | 46,9 | 25 | 48,2 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | 0,180 | yes | 202 | 15 | 204,8 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -1,100 | yes | 50,3 | 40 | 39,4 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| Laboratory 29 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | -3,000 | yes | 8,61 | 15 | 6,7 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | 1,300 | yes | 7,09 | 20 | 8,0 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 30 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | | -3,100 | H | 22,5 | 10 | 18,97 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | | -1,200 | yes | 274 | 10 | 258,1 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | | | | | | | 0,280 | yes | 71,7 | 10 | 72,72 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | | -1,100 | yes | 7,5 | 10 | 7,09 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | V2T | | | | | | | -0,100 | yes | 9,92 | 25 | 9,79 | 9,97 | 9,755 | 9,889 | 10,7 | 8,25 | 15 |
| Laboratory 31 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | 0,260 | yes | 46,9 | 25 | 48,44 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | 0,750 | yes | 202 | 15 | 213,3 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | 0,580 | yes | 50,3 | 40 | 56,16 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| Laboratory 32 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -0,640 | yes | 46,9 | 25 | 43,15 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | -0,540 | yes | 202 | 15 | 193,8 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | | 0,620 | yes | 17,1 | 15 | 17,90 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | 1,500 | yes | 8,61 | 15 | 9,6 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | 0,280 | yes | 8,56 | 20 | 8,8 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |

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

| Analyte | Unit | Sample | z-Graphics | | | | | Z- value | Out test OK | Assigned value | 2* Targ SD% | Lab's result | Md. | Mean | Robust mean | SD% | SD% rob | Num of labs |
|----------------------|------|--------|------------|----|----|---|----|----------|-------------|----------------|-------------|--------------|-------|-------|-------------|------|---------|-------------|
| | | | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | | | | | | | | | | | |
| Laboratory 33 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | 1,100 | yes | 256 | 20 | 283 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | V2B | | | | | | 0,120 | yes | 43,1 | 20 | 43,6 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | 0,440 | yes | 46,9 | 25 | 49,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | V2C | | | | | | -0,094 | yes | 50,3 | 40 | 49,35 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | 1,200 | yes | 8,61 | 15 | 9,38 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | V2K | | | | | | 0,960 | yes | 7,09 | 20 | 7,77 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 34 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | 0,100 | yes | 46,9 | 25 | 47,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | 0,990 | yes | 202 | 15 | 217 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | -1,200 | yes | 7,5 | 10 | 7,068 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | P3T | | | | | | 0,150 | yes | 68,7 | 25 | 70,02 | 71,9 | 69,21 | 69,478 | 16,4 | 13,0 | 18 |
| Laboratory 35 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | -1,600 | yes | 46,9 | 25 | 37,35 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | 0,180 | yes | 202 | 15 | 204,7 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| Laboratory 36 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | -0,240 | yes | 46,9 | 25 | 45,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | -0,300 | yes | 202 | 15 | 197,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | 1,600 | yes | 22,5 | 10 | 24,3 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | 0,440 | yes | 274 | 10 | 280 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | 0,600 | yes | 8,61 | 15 | 9,0 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | 1,100 | yes | 8,56 | 20 | 9,5 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| Laboratory 37 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | -1,900 | yes | 256 | 20 | 208 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | -0,550 | yes | 14,6 | 20 | 13,8 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | 0,870 | yes | 46,9 | 25 | 52 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | -0,099 | yes | 202 | 15 | 200,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | 0,710 | yes | 22,5 | 10 | 23,3 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | -0,560 | yes | 274 | 10 | 266,3 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | 3,700 | yes | 8,61 | 15 | 11,0 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | 1,900 | yes | 8,56 | 20 | 10,2 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| Laboratory 38 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | -0,390 | yes | 256 | 20 | 246,0 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | -0,480 | yes | 14,6 | 20 | 13,9 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | -1,500 | yes | 46,9 | 25 | 38 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | 0,830 | yes | 202 | 15 | 214,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| Laboratory 39 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | -0,630 | yes | 256 | 20 | 240 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | -1,100 | yes | 14,6 | 20 | 13,0 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | -0,240 | yes | 46,9 | 25 | 45,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | -0,170 | yes | 202 | 15 | 199,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | -1,300 | yes | 8,61 | 15 | 7,8 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | -0,420 | yes | 8,56 | 20 | 8,2 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| Laboratory 40 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | 0,039 | yes | 256 | 20 | 257 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | -1,300 | yes | 14,6 | 20 | 12,7 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | -0,240 | yes | 46,9 | 25 | 45,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | 0,460 | yes | 202 | 15 | 209 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| Laboratory 41 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | -0,068 | yes | 46,9 | 25 | 46,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | -0,033 | yes | 202 | 15 | 201,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| Laboratory 42 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | 1,500 | yes | 256 | 20 | 294,5 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | 0,820 | yes | 14,6 | 20 | 15,8 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | 1,600 | yes | 46,9 | 25 | 56,1 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | 2,300 | yes | 202 | 15 | 236,1 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | -5,100 | H | 8,61 | 15 | 5,32 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | -1,600 | yes | 8,56 | 20 | 7,18 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| Laboratory 43 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | 2,100 | yes | 46,9 | 25 | 59 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | 0,099 | yes | 202 | 15 | 203,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | 0,530 | yes | 22,5 | 10 | 23,1 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | 1,600 | yes | 274 | 10 | 296 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | -2,500 | yes | 8,61 | 15 | 7,0 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | -0,190 | yes | 8,56 | 20 | 8,4 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |

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

| Analyte | Unit | Sample | z-Graphics | | | | | Z- value | Out- test OK | Assigned value | 2* Targ SD% | Lab's result | Md. | Mean | Robust mean | SD% | SD% rob | Num of labs | |
|----------------------|------|--------|------------|----|----|---|----|----------|--------------|----------------|-------------|--------------|-------|-------|-------------|---------|---------|-------------|----|
| | | | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | | | | | | | | | | | | +2 |
| Laboratory 44 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | -1,300 | yes | 256 | 20 | 222,3 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | -1,200 | yes | 14,6 | 20 | 12,8 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -0,068 | yes | 46,9 | 25 | 46,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | 0,640 | yes | 202 | 15 | 211,7 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| Laboratory 45 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | 0,160 | yes | 256 | 20 | 260 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | 5,100 | H | 14,6 | 20 | 22 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | 1,000 | yes | 46,9 | 25 | 53 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | 0,890 | yes | 202 | 15 | 215,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| Laboratory 46 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | 0,160 | yes | 256 | 20 | 260 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | 0,270 | yes | 14,6 | 20 | 15 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | -0,023 | yes | 43,1 | 20 | 43 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -0,320 | yes | 46,9 | 25 | 45 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | -1,100 | yes | 202 | 15 | 186 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -0,480 | yes | 50,3 | 40 | 45,5 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | | 0,440 | yes | 22,5 | 10 | 23 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | | -1,000 | yes | 274 | 10 | 260 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | | | | | | | 0,084 | yes | 71,7 | 10 | 72 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | -1,900 | yes | 8,61 | 15 | 7,4 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | -0,300 | yes | 8,56 | 20 | 8,3 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | 0,580 | yes | 7,09 | 20 | 7,5 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | | 1,300 | yes | 7,5 | 10 | 8 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | P3T | | | | | | | 0,500 | yes | 68,7 | 25 | 73 | 71,9 | 69,21 | 69,478 | 16,4 | 13,0 | 18 |
| | mg/l | V2T | | | | | | | 0,065 | yes | 9,92 | 25 | 10 | 9,97 | 9,755 | 9,889 | 10,7 | 8,25 | 15 |
| Laboratory 47 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | -0,430 | yes | 256 | 20 | 245 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | -0,410 | yes | 14,6 | 20 | 14 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -0,540 | yes | 46,9 | 25 | 43,75 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | -0,460 | yes | 202 | 15 | 195 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | 0,910 | yes | 8,61 | 15 | 9,20 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | 8,800 | H | 8,56 | 20 | 16,10 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| Laboratory 48 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -0,220 | yes | 46,9 | 25 | 45,6 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | -0,260 | yes | 202 | 15 | 198,0 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | 0,120 | yes | 50,3 | 40 | 51,5 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | -0,630 | yes | 8,61 | 15 | 8,2 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | -0,300 | yes | 8,56 | 20 | 8,3 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | -0,130 | yes | 7,09 | 20 | 7,0 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 49 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -1,100 | yes | 46,9 | 25 | 40,7 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | 0,660 | yes | 202 | 15 | 212 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| Laboratory 50 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | P3C | | | | | | | 0,280 | yes | 202 | 15 | 206,3 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| SS | mg/l | P3K | | | | | | | 0,570 | yes | 8,56 | 20 | 9,05 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| Laboratory 51 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | -0,098 | yes | 256 | 20 | 253,5 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | -0,140 | yes | 14,6 | 20 | 14,4 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -0,320 | yes | 46,9 | 25 | 45 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | -0,830 | yes | 202 | 15 | 189,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| Laboratory 52 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | 0,900 | yes | 256 | 20 | 279 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | 0,270 | yes | 14,6 | 20 | 15 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -1,300 | yes | 46,9 | 25 | 39,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | -0,990 | yes | 202 | 15 | 187 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| Laboratory 53 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | 0,016 | yes | 256 | 20 | 256,4 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | -0,680 | yes | 14,6 | 20 | 13,6 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | 1,100 | yes | 46,9 | 25 | 53,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | 0,230 | yes | 202 | 15 | 205,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | -0,590 | yes | 8,61 | 15 | 8,23 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | -0,560 | yes | 8,56 | 20 | 8,08 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | | -1,300 | yes | 7,5 | 10 | 7 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | P3T | | | | | | | 0,380 | yes | 68,7 | 25 | 72 | 71,9 | 69,21 | 69,478 | 16,4 | 13,0 | 18 |

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

| Analyte | Unit | Sample | z-Graphics | | | | | Z- value | Outl test OK | Assigned value | 2* Targ SD% | Lab's result | Md. | Mean | Robust mean | SD% | SD% rob | Num of labs |
|----------------------|------|--------|------------|----|----|---|----|----------|--------------|----------------|-------------|--------------|-------|-------|-------------|------|---------|-------------|
| | | | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | | | | | | | | | | | |
| Laboratory 54 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | -0,390 | yes | 256 | 20 | 246 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | 1,400 | yes | 14,6 | 20 | 16,7 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | 1,100 | yes | 46,9 | 25 | 53,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | 0,099 | yes | 202 | 15 | 203,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | -0,230 | yes | 50,3 | 40 | 48 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | 0,390 | yes | 17,1 | 15 | 17,60 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | -1,100 | yes | 9,45 | 15 | 8,64 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | 0,980 | yes | 22,5 | 10 | 23,6 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | 0,880 | yes | 274 | 10 | 286 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | 1,400 | yes | 8,61 | 15 | 9,5 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | 0,510 | yes | 8,56 | 20 | 9,0 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| Laboratory 55 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | 0,031 | yes | 256 | 20 | 256,8 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | 3,300 | H | 14,6 | 20 | 19,47 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | -0,410 | yes | 46,9 | 25 | 44,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | -2,700 | yes | 202 | 15 | 161 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | 0,370 | yes | 17,1 | 15 | 17,57 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | -5,000 | H | 8,61 | 15 | 5,36 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | -3,200 | yes | 8,56 | 20 | 5,83 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | 0,720 | yes | 7,5 | 10 | 7,769 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | P3T | | | | | | -1,100 | yes | 68,7 | 25 | 58,96 | 71,9 | 69,21 | 69,478 | 16,4 | 13,0 | 18 |
| Laboratory 56 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | P3B | | | | | | 0,270 | yes | 14,6 | 20 | 15 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| CODCr | mg/l | P3C | | | | | | -0,530 | yes | 202 | 15 | 194 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| SS | mg/l | P3K | | | | | | 1,700 | yes | 8,56 | 20 | 10,0 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| Laboratory 57 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | 0,940 | yes | 256 | 20 | 280 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | -0,410 | yes | 14,6 | 20 | 14 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | -0,023 | yes | 43,1 | 20 | 43 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | -0,380 | yes | 46,9 | 25 | 44,65 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | -0,730 | yes | 202 | 15 | 191 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | -0,370 | yes | 50,3 | 40 | 46,55 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | 0,600 | yes | 8,61 | 15 | 9,0 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | 0,280 | yes | 8,56 | 20 | 8,8 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| Laboratory 58 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | 1,300 | yes | 46,9 | 25 | 54,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | 0,300 | yes | 202 | 15 | 206,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | 0,170 | yes | 50,3 | 40 | 52 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | 0,600 | yes | 8,61 | 15 | 9 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | 4,000 | H | 8,56 | 20 | 12 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | 4,100 | H | 7,09 | 20 | 10 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 59 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | -0,590 | yes | 256 | 20 | 241 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | 0,270 | yes | 14,6 | 20 | 15 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | 0,017 | yes | 46,9 | 25 | 47 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | 0,130 | yes | 202 | 15 | 204 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | 0,430 | yes | 8,61 | 15 | 8,89 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | 1,100 | yes | 8,56 | 20 | 9,47 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| Laboratory 60 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | 0,590 | yes | 256 | 20 | 271 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | -0,410 | yes | 14,6 | 20 | 14 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | 2,300 | yes | 46,9 | 25 | 60,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | 1,000 | yes | 202 | 15 | 217,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | -0,015 | yes | 8,61 | 15 | 8,6 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | -0,650 | yes | 8,56 | 20 | 8,0 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| Laboratory 61 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | 1,600 | yes | 46,9 | 25 | 56 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | 2,100 | yes | 202 | 15 | 234,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | 2,600 | yes | 50,3 | 40 | 76,5 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| SS | mg/l | P3K | | | | | | -1,100 | yes | 8,56 | 20 | 7,6 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |

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

| Analyte | Unit | Sample | z-Graphics | | | | | Z- value | Out- test OK | Assigned value | 2* Targ SD% | Lab's result | Md. | Mean | Robust mean | SD% | SD% rob | Num of labs | |
|----------------------|------|--------|------------|----|----|---|----|----------|--------------|----------------|-------------|--------------|-------|-------|-------------|---------|---------|-------------|----|
| | | | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | | | | | | | | | | | | +2 |
| Laboratory 62 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | -0,270 | yes | 256 | 20 | 249 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | 0,140 | yes | 14,6 | 20 | 14,8 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | 0,100 | yes | 46,9 | 25 | 47,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | -0,099 | yes | 202 | 15 | 200,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | | 0,620 | yes | 22,5 | 10 | 23,2 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | | 0,440 | yes | 274 | 10 | 280 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | 0,290 | yes | 8,61 | 15 | 8,8 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | -0,650 | yes | 8,56 | 20 | 8,0 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | | 0,210 | yes | 7,5 | 10 | 7,58 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | P3T | | | | | | | 0,610 | yes | 68,7 | 25 | 73,9 | 71,9 | 69,21 | 69,478 | 16,4 | 13,0 | 18 |
| Laboratory 63 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | 0,820 | yes | 256 | 20 | 277 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | 1,400 | yes | 14,6 | 20 | 16,7 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | 0,440 | yes | 43,1 | 20 | 45,0 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -1,000 | yes | 46,9 | 25 | 40,8 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | -1,500 | yes | 202 | 15 | 179 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -0,890 | yes | 50,3 | 40 | 41,3 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | -0,015 | yes | 8,61 | 15 | 8,60 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | 0,160 | yes | 7,09 | 20 | 7,20 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 64 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | 3,100 | yes | 256 | 20 | 336 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | -0,720 | yes | 43,1 | 20 | 40 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| Laboratory 65 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | 0,270 | yes | 256 | 20 | 263 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | 0,480 | yes | 14,6 | 20 | 15,3 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | 0,070 | yes | 43,1 | 20 | 43,4 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -0,380 | yes | 46,9 | 25 | 44,7 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | -1,100 | yes | 202 | 15 | 184,8 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -0,460 | yes | 50,3 | 40 | 45,7 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | | 0,160 | yes | 17,1 | 15 | 17,3 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -0,420 | yes | 9,45 | 15 | 9,15 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | -0,930 | yes | 8,61 | 15 | 8,01 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | -0,550 | yes | 8,56 | 20 | 8,09 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | -1,600 | yes | 7,09 | 20 | 5,99 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 66 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | -1,100 | yes | 256 | 20 | 227,5 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | 0,230 | yes | 43,1 | 20 | 44,1 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | 0,270 | yes | 46,9 | 25 | 48,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | 0,120 | yes | 50,3 | 40 | 51,5 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | -0,330 | yes | 8,61 | 15 | 8,4 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | -0,970 | yes | 7,09 | 20 | 6,4 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 67 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | -0,700 | yes | 256 | 20 | 238 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | -0,140 | yes | 43,1 | 20 | 42,50 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -0,240 | yes | 46,9 | 25 | 45,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -0,590 | yes | 50,3 | 40 | 44,35 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | -0,940 | yes | 8,61 | 15 | 8,0 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | -2,200 | yes | 7,09 | 20 | 5,50 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 68 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | V2B | | | | | | | -1,100 | yes | 43,1 | 20 | 38,5 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | 0,085 | yes | 46,9 | 25 | 47,4 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -0,220 | yes | 50,3 | 40 | 48,1 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | 1,200 | yes | 8,61 | 15 | 9,4 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | -0,270 | yes | 7,09 | 20 | 6,9 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | | 0,370 | yes | 7,5 | 10 | 7,64 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| Laboratory 69 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | -2,000 | yes | 46,9 | 25 | 35 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -1,300 | yes | 50,3 | 40 | 37 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | | 0,700 | yes | 17,1 | 15 | 18,0 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | 0,210 | yes | 9,45 | 15 | 9,60 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | -1,700 | yes | 8,61 | 15 | 7,50 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | -0,130 | yes | 7,09 | 20 | 7,00 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |

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

| Analyte | Unit | Sample | z-Graphics | | | | | Z- value | Out- test OK | Assigned value | 2* Targ SD% | Lab's result | Md. | Mean | Robust mean | SD% | SD% rob | Num of labs |
|----------------------|------|--------|------------|----|----|---|----|----------|--------------|----------------|-------------|--------------|-------|-------|-------------|------|---------|-------------|
| | | | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | | | | | | | | | | | |
| Laboratory 70 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | ===== | | | | | -1,200 | yes | 256 | 20 | 226 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | V2B | ===== | | | | | -1,300 | yes | 43,1 | 20 | 37,5 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | ===== | | | | | 1,700 | yes | 46,9 | 25 | 56,85 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | V2C | ===== | | | | | 0,680 | yes | 50,3 | 40 | 57,1 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| Na | mg/l | A1N | ===== | | | | | 0,530 | yes | 22,5 | 10 | 23,1 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | V2N | ===== | | | | | -0,250 | yes | 71,7 | 10 | 70,8 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | ===== | | | | | 0,230 | yes | 8,61 | 15 | 8,76 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | V2K | ===== | | | | | -0,085 | yes | 7,09 | 20 | 7,03 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 71 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | ===== | | | | | 0,820 | yes | 256 | 20 | 277 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | ===== | | | | | 0,120 | yes | 14,6 | 20 | 14,77 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | ===== | | | | | 0,110 | yes | 43,1 | 20 | 43,57 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | ===== | | | | | 1,300 | yes | 46,9 | 25 | 54,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | ===== | | | | | 0,066 | yes | 202 | 15 | 203 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | ===== | | | | | 0,470 | yes | 50,3 | 40 | 55 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| Laboratory 72 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | ===== | | | | | -0,120 | yes | 256 | 20 | 253 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | ===== | | | | | -1,700 | yes | 14,6 | 20 | 12,1 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | ===== | | | | | -2,400 | yes | 43,1 | 20 | 32,6 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| SS | mg/l | P3K | ===== | | | | | 1,700 | yes | 8,56 | 20 | 10,0 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | ===== | | | | | 0,410 | yes | 7,09 | 20 | 7,38 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 73 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | ===== | | | | | 0,590 | yes | 256 | 20 | 271 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | ===== | | | | | 0,068 | yes | 14,6 | 20 | 14,7 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | ===== | | | | | 0,720 | yes | 43,1 | 20 | 46,2 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | ===== | | | | | -0,750 | yes | 46,9 | 25 | 42,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | ===== | | | | | 0,099 | yes | 202 | 15 | 203,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | ===== | | | | | -0,330 | yes | 50,3 | 40 | 47 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | ===== | | | | | 0,078 | yes | 17,1 | 15 | 17,2 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | ===== | | | | | 1,600 | yes | 9,45 | 15 | 10,6 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | ===== | | | | | 0,180 | yes | 22,5 | 10 | 22,7 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | ===== | | | | | -0,290 | yes | 274 | 10 | 270 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | ===== | | | | | -0,140 | yes | 71,7 | 10 | 71,2 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | ===== | | | | | 0,600 | yes | 8,61 | 15 | 9,0 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | ===== | | | | | 0,510 | yes | 8,56 | 20 | 9,0 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | ===== | | | | | 0,160 | yes | 7,09 | 20 | 7,2 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| TOC | mg/l | A1T | ===== | | | | | 1,500 | yes | 7,5 | 10 | 8,08 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | P3T | ===== | | | | | 0,410 | yes | 68,7 | 25 | 72,2 | 71,9 | 69,21 | 69,478 | 16,4 | 13,0 | 18 |
| | mg/l | V2T | ===== | | | | | 0,470 | yes | 9,92 | 25 | 10,5 | 9,97 | 9,755 | 9,889 | 10,7 | 8,25 | 15 |
| Laboratory 74 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | ===== | | | | | -0,390 | yes | 256 | 20 | 246 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | ===== | | | | | 0,680 | yes | 14,6 | 20 | 15,6 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | ===== | | | | | 0,350 | yes | 43,1 | 20 | 44,6 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODMn | mg/l | A1CM | ===== | | | | | 0,390 | yes | 17,1 | 15 | 17,6 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | ===== | | | | | 0,780 | yes | 9,45 | 15 | 10,0 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | ===== | | | | | -1,100 | yes | 22,5 | 10 | 21,3 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | ===== | | | | | -1,200 | yes | 274 | 10 | 258 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | ===== | | | | | -1,800 | yes | 71,7 | 10 | 65,1 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | ===== | | | | | -0,330 | yes | 8,61 | 15 | 8,40 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | ===== | | | | | -0,530 | yes | 8,56 | 20 | 8,11 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | ===== | | | | | -1,300 | yes | 7,09 | 20 | 6,20 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 75 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | ===== | | | | | -0,390 | yes | 256 | 20 | 246 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | V2B | ===== | | | | | 5,800 | H | 43,1 | 20 | 68,2 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | ===== | | | | | -0,068 | yes | 46,9 | 25 | 46,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | V2C | ===== | | | | | -0,130 | yes | 50,3 | 40 | 49 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | ===== | | | | | -0,310 | yes | 17,1 | 15 | 16,7 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | ===== | | | | | 0,300 | yes | 9,45 | 15 | 9,66 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | ===== | | | | | 0,890 | yes | 22,5 | 10 | 23,5 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | V2N | ===== | | | | | 2,100 | yes | 71,7 | 10 | 79,1 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | ===== | | | | | 0,200 | yes | 8,61 | 15 | 8,74 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | V2K | ===== | | | | | 0,110 | yes | 7,09 | 20 | 7,17 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |

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

| Analyte | Unit | Sample | z-Graphics | | | | | Z- value | Out- test OK | Assigned value | 2* Targ SD% | Lab's result | Md. | Mean | Robust mean | SD% | SD% rob | Num of labs |
|----------------------|------|--------|------------|----|----|---|----|----------|--------------|----------------|-------------|--------------|-------|-------|-------------|------|---------|-------------|
| | | | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | | | | | | | | | | | |
| Laboratory 76 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | 1,200 | yes | 256 | 20 | 287,7 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | V2B | | | | | | 1,000 | yes | 43,1 | 20 | 47,4 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | -2,000 | yes | 46,9 | 25 | 35 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | V2C | | | | | | -1,700 | yes | 50,3 | 40 | 33,5 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | 0,000 | yes | 8,61 | 15 | 8,61 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | V2K | | | | | | -0,130 | yes | 7,09 | 20 | 7,00 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| Laboratory 77 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | 0,740 | yes | 256 | 20 | 275 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | -1,400 | yes | 14,6 | 20 | 12,5 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | -0,420 | yes | 43,1 | 20 | 41,3 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | 0,270 | yes | 46,9 | 25 | 48,5 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | 0,170 | yes | 202 | 15 | 204,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | 0,470 | yes | 50,3 | 40 | 55 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | 0,000 | yes | 17,1 | 15 | 17,1 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | -0,940 | yes | 8,61 | 15 | 8,0 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | -0,890 | yes | 8,56 | 20 | 7,8 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| TOC | mg/l | P3T | | | | | | -2,900 | yes | 68,7 | 25 | 43,9 | 71,9 | 69,21 | 69,478 | 16,4 | 13,0 | 18 |
| Laboratory 78 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | 0,000 | yes | 256 | 20 | 256 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | 1,600 | yes | 14,6 | 20 | 16,9 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | 0,300 | yes | 43,1 | 20 | 44,4 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | 3,300 | H | 46,9 | 25 | 66,35 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | 0,890 | yes | 202 | 15 | 215,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | 1,200 | yes | 50,3 | 40 | 62,65 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | -5,800 | H | 17,1 | 15 | 9,60 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | 9,800 | H | 9,45 | 15 | 16,4 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | 1,500 | yes | 8,61 | 15 | 9,61 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | 0,210 | yes | 8,56 | 20 | 8,74 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | -0,130 | yes | 7,09 | 20 | 7,00 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | 6,900 | H | 7,5 | 10 | 10,1 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | P3T | | | | | | -0,410 | yes | 68,7 | 25 | 65,2 | 71,9 | 69,21 | 69,478 | 16,4 | 13,0 | 18 |
| | mg/l | V2T | | | | | | -2,000 | yes | 9,92 | 25 | 7,50 | 9,97 | 9,755 | 9,889 | 10,7 | 8,25 | 15 |
| Laboratory 79 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | -0,140 | yes | 46,9 | 25 | 46,05 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | -0,130 | yes | 202 | 15 | 200 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| Laboratory 80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | -4,400 | H | 46,9 | 25 | 21,2 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | -1,900 | yes | 202 | 15 | 173,5 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | -0,790 | yes | 8,61 | 15 | 8,1 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | -1,200 | yes | 8,56 | 20 | 7,5 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| Laboratory 81 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | 1,200 | yes | 256 | 20 | 287 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | V2B | | | | | | 0,650 | yes | 43,1 | 20 | 45,9 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | -0,390 | yes | 46,9 | 25 | 44,6 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | V2C | | | | | | -0,730 | yes | 50,3 | 40 | 43 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | A1CM | | | | | | 0,160 | yes | 17,1 | 15 | 17,3 | 17,1 | 17,12 | 17,088 | 3,6 | 3,71 | 27 |
| | mg/l | V2C | | | | | | 1,200 | yes | 9,45 | 15 | 10,3 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | -0,620 | yes | 22,5 | 10 | 21,8 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | V2N | | | | | | -0,750 | yes | 71,7 | 10 | 69,0 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | -0,330 | yes | 8,61 | 15 | 8,4 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | V2K | | | | | | 0,860 | yes | 7,09 | 20 | 7,7 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | 0,190 | yes | 7,5 | 10 | 7,57 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | V2T | | | | | | -0,300 | yes | 9,92 | 25 | 9,55 | 9,97 | 9,755 | 9,889 | 10,7 | 8,25 | 15 |

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

| Analyte | Unit | Sample | z-Graphics | | | | | Z- value | Outl test OK | Assigned value | 2* Targ SD% | Lab's result | Md. | Mean | Robust mean | SD% | SD% | Num of labs | |
|----------------------|------|--------|------------|----|----|---|----|----------|--------------|----------------|-------------|--------------|-------|-------|-------------|---------|------|-------------|----|
| | | | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | | | | | | | | | | | | +2 |
| Laboratory 82 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BOD7 | mg/l | A1B | | | | | | | -0,470 | yes | 256 | 20 | 244 | 256,2 | 256,6 | 255,356 | 9,3 | 9,45 | 56 |
| | mg/l | P3B | | | | | | | 5,300 | H | 14,6 | 20 | 22,3 | 14,8 | 14,54 | 14,708 | 8,1 | 8,67 | 43 |
| | mg/l | V2B | | | | | | | 2,500 | yes | 43,1 | 20 | 53,7 | 43,45 | 42,97 | 43,217 | 10,1 | 8,50 | 40 |
| CODCr | mg/l | A1CR | | | | | | | 0,017 | yes | 46,9 | 25 | 47 | 46 | 47,02 | 46,914 | 14,7 | 14,0 | 71 |
| | mg/l | P3C | | | | | | | -1,600 | yes | 202 | 15 | 178 | 202 | 202,6 | 202,093 | 7,4 | 6,13 | 61 |
| | mg/l | V2C | | | | | | | -0,430 | yes | 50,3 | 40 | 46 | 48,55 | 51,34 | 50,214 | 21,3 | 19,2 | 46 |
| CODMn | mg/l | V2C | | | | | | | 0,210 | yes | 9,45 | 15 | 9,60 | 9,47 | 9,468 | 9,508 | 6,2 | 7,31 | 26 |
| Na | mg/l | A1N | | | | | | | 0,360 | yes | 22,5 | 10 | 22,9 | 23,1 | 23 | 23,053 | 3,9 | 3,67 | 29 |
| | mg/l | P3N | | | | | | | -0,950 | yes | 274 | 10 | 261 | 275 | 273,6 | 273,014 | 4,3 | 4,44 | 24 |
| | mg/l | V2N | | | | | | | -0,390 | yes | 71,7 | 10 | 70,3 | 71,7 | 71,45 | 71,616 | 3,9 | 3,26 | 24 |
| SS | mg/l | A1K | | | | | | | 2,500 | yes | 8,61 | 15 | 10,2 | 8,8 | 8,7 | 8,654 | 9,3 | 9,79 | 62 |
| | mg/l | P3K | | | | | | | 0,750 | yes | 8,56 | 20 | 9,2 | 8,4 | 8,588 | 8,609 | 10,2 | 9,47 | 50 |
| | mg/l | V2K | | | | | | | 0,160 | yes | 7,09 | 20 | 7,2 | 7,12 | 7,02 | 7,111 | 9,5 | 8,64 | 45 |
| TOC | mg/l | A1T | | | | | | | 0,300 | yes | 7,5 | 10 | 7,611 | 7,575 | 7,519 | 7,558 | 6 | 7,10 | 20 |
| | mg/l | P3T | | | | | | | 3,200 | yes | 68,7 | 25 | 95,86 | 71,9 | 69,21 | 69,478 | 16,4 | 13,0 | 18 |
| | mg/l | V2T | | | | | | | -0,280 | yes | 9,92 | 25 | 9,567 | 9,97 | 9,755 | 9,889 | 10,7 | 8,25 | 15 |

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

LIITE 9. YHTEENVETO z - ARVOISTA

Appendix 9. 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 |
|--------------|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| BOD7 | A1B | A | . | . | A | A | A | A | A | A | A | A | A | N | A | A | A | A | A | A | A | . | A | . |
| | P3B | A | . | . | A | A | A | A | A | A | A | A | A | . | A | A | A | A | A | A | A | A | . | . |
| | V2B | A | . | . | A | A | A | A | A | p | A | A | A | A | A | A | n | A | A | A | A | A | . | . |
| CODCr | A1CR | P | A | A | A | A | A | p | A | A | A | n | A | A | . | . | A | A | A | P | A | . | A | A |
| | P3C | p | A | A | A | . | A | A | A | A | A | A | A | . | . | . | A | A | A | A | A | . | A | p |
| | V2C | p | A | A | A | A | A | p | A | A | A | A | A | A | . | . | A | A | A | A | A | . | A | A |
| CODMn | A1CM | A | . | . | A | A | A | . | A | . | . | A | A | . | A | . | A | A | A | A | A | A | A | A |
| | V2C | A | . | . | A | A | A | . | A | . | . | A | A | . | A | . | A | A | A | A | A | A | A | A |
| Na | A1N | A | . | A | A | . | A | P | A | . | . | A | . | . | A | . | A | A | A | A | . | A | A | A |
| | P3N | A | . | A | A | . | A | A | A | . | . | A | . | . | . | . | A | A | A | A | . | A | A | A |
| | V2N | P | . | A | A | . | A | A | A | . | . | A | . | . | A | . | A | A | A | A | . | A | A | A |
| SS | A1K | N | A | P | A | N | A | . | A | A | A | A | A | P | A | A | A | A | N | A | A | A | A | A |
| | P3K | N | A | P | A | . | A | A | A | A | A | A | p | . | . | A | A | A | A | A | A | A | A | A |
| | V2K | N | A | P | A | n | A | . | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A |
| TOC | A1T | . | . | . | A | . | . | . | . | . | A | A | . | . | . | . | A | . | A | p | . | A | A | A |
| | P3T | . | . | . | A | . | . | . | . | . | A | A | . | . | . | . | A | . | A | A | . | A | A | A |
| | V2T | . | . | . | P | . | . | . | . | . | A | A | . | . | . | . | A | . | A | A | . | A | A | A |
| % Accredited | | 50 | 100 | 67 | 94 | 75 | 100 | 70 | 100 | 89 | 100 | 94 | 91 | 67 | 100 | 100 | 94 | 100 | 94 | 88 | 100 | 100 | 100 | 93 |
| | | 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 |
| BOD7 | A1B | . | . | A | . | A | . | . | . | . | A | . | . | . | A | A | A | A | . | A | . | A | A | A |
| | P3B | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | A | A | A | A | . | A | . | A | P | A |
| | V2B | . | . | A | . | A | . | . | . | . | A | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | A |
| CODCr | A1CR | n | A | A | . | A | . | . | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | p | A | A | A |
| | P3C | A | . | A | . | A | . | . | A | A | . | A | A | A | A | A | A | A | A | p | A | A | A | A |
| | V2C | . | A | A | . | A | . | . | A | . | A | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | A |
| CODMn | A1CM | . | . | . | . | . | . | . | . | A | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . |
| | V2C | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . |
| Na | A1N | . | . | A | . | . | . | N | . | . | . | . | . | . | A | A | . | . | . | . | A | . | . | A |
| | P3N | . | . | . | . | . | . | A | . | . | . | . | . | . | A | A | . | . | . | . | A | . | . | A |
| | V2N | . | . | A | . | . | . | A | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | A |
| SS | A1K | A | N | A | A | . | n | . | . | A | A | . | . | A | P | . | A | . | . | N | n | . | . | A |
| | P3K | A | . | . | A | . | . | . | . | A | . | . | . | A | A | . | A | . | . | A | A | . | . | A |
| | V2K | . | A | A | . | . | A | . | . | . | A | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | A |
| TOC | A1T | . | . | . | . | . | . | A | . | . | . | A | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | A |
| | P3T | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | A | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | A |
| | V2T | . | . | . | . | . | . | A | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | A |
| % Accredited | | 75 | 75 | 100 | 100 | 100 | 50 | 80 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 88 | 100 | 100 | 100 | 100 | 67 | 67 | 100 | 75 | 100 |
| | | yes | | | | | | | yes | | | | | | | | | | | | | | | yes |
| Analyte | Sample\Lab | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 |
| BOD7 | A1B | A | . | . | . | A | A | A | A | A | . | A | . | A | A | . | A | A | P | A | A | A | . | . |
| | P3B | A | . | . | . | A | A | A | A | P | A | A | . | A | A | . | A | A | . | A | . | . | . | . |
| | V2B | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | A | . | . | . | . | . | A | A | A | A | A | A | . |
| CODCr | A1CR | A | A | A | . | A | A | A | A | A | . | A | A | A | p | A | A | A | . | A | A | A | A | n |
| | P3C | A | A | A | A | A | A | A | A | n | A | A | A | A | A | p | A | A | . | A | . | . | . | . |
| | V2C | . | A | A | . | . | . | . | A | . | A | . | . | . | . | . | p | . | A | . | A | A | A | A |
| CODMn | A1CM | . | . | . | . | . | . | . | A | A | . | . | . | . | . | . | . | . | . | A | . | . | . | A |
| | V2C | . | . | . | . | . | . | . | A | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | A | . | . | . | A |
| Na | A1N | . | . | . | . | . | . | . | A | . | . | . | . | . | . | . | A | . | . | . | . | . | . | . |
| | P3N | . | . | . | . | . | . | . | A | . | . | . | . | . | . | . | A | . | . | . | . | . | . | . |
| | V2N | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . |
| SS | A1K | A | A | . | . | . | . | A | A | N | . | A | A | A | A | . | A | A | . | A | A | A | A | A |
| | P3K | P | A | . | A | . | . | A | A | N | A | A | P | A | A | A | A | . | A | . | . | . | . | . |
| | V2K | . | A | . | . | . | . | . | . | . | . | . | P | . | . | . | . | A | . | A | A | n | A | A |
| TOC | A1T | . | . | . | . | . | . | A | . | A | . | . | . | . | . | . | A | . | . | . | . | . | . | A |
| | P3T | . | . | . | . | . | . | A | . | A | . | . | . | . | . | . | A | . | . | . | . | . | . | . |
| | V2T | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . |
| % Accredited | | 83 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 56 | 100 | 100 | 67 | 100 | 83 | 50 | 100 | 100 | 50 | 100 | 100 | 83 | 100 | 83 |
| | | yes | | | | | | | yes | | | | | | | | yes | | | | | | | yes |
| Analyte | Sample\Lab | 70 | 71 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 | 82 | % | | | | | | | | | |
| BOD7 | A1B | A | A | A | A | A | A | A | A | A | . | . | A | A | 96 | | | | | | | | | |
| | P3B | . | A | A | A | A | . | A | A | . | . | . | P | 93 | | | | | | | | | | |
| | V2B | A | A | n | A | A | P | A | A | A | . | . | A | p | 88 | | | | | | | | | |
| CODCr | A1CR | A | A | . | A | . | A | n | A | P | A | N | A | A | 85 | | | | | | | | | |
| | P3C | . | A | . | A | . | . | . | A | A | A | . | A | 92 | | | | | | | | | | |
| | V2C | A | A | . | A | . | A | A | A | A | . | . | A | 93 | | | | | | | | | | |
| CODMn | A1CM | . | . | . | A | A | A | . | A | N | . | . | A | 96 | | | | | | | | | | |
| | V2C | . | . | . | A | A | A | . | P | . | . | A | A | 96 | | | | | | | | | | |
| Na | A1N | A | . | . | A | A | A | . | . | . | . | . | A | A | 93 | | | | | | | | | |

| Analyte | Sample/Lab | 70 | 71 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 | 82 | % |
|-------------------|------------|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|----|----------|-----|----|-----|----------|-----|
| | P3N | . | . | . | A | A | . | . | . | . | . | . | . | A | 100 |
| | V2N | A | . | . | A | A | p | . | . | . | . | . | A | A | 92 |
| SS | A1K | A | . | . | A | A | A | A | A | A | . | A | A | p | 80 |
| | P3K | . | . | A | A | A | . | . | A | A | . | A | . | A | 88 |
| | V2K | A | . | A | A | A | A | A | . | A | . | . | A | A | 89 |
| TOC | A1T | . | . | . | A | . | . | . | . | P | . | . | . | A | 90 |
| | P3T | . | . | . | A | . | . | . | n | A | . | . | . | P | 89 |
| | V2T | . | . | . | A | . | . | . | . | A | . | . | A | A | 93 |
| % | | 100 | 100 | 80 | 100 | 100 | 80 | 83 | 90 | 71 | 100 | 75 | 100 | 75 | |
| Accredited | | yes | yes | | yes | | yes | yes | | yes | | | yes | yes | |

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

%* - percentage of accepted results

Totally accepted, % In all: 90 In accredited: 91

LIITE 10. TULOSTAULUKOISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ*Appendix 10. Explanations for the result sheets***Laboratoriokohtaiset tulokset ja yhteenveto**

| | |
|--------------------------|--|
| Analyte | Analyytti (määritys) |
| Unit | Yksikkö |
| Sample | Näytekoodi |
| z-Graphics | z-arvo – graafinen tulostus |
| z-value | z-arvo – numeerinen tulos |
| | $z = (x_i - X)/s$, missä |
| | x_i = yksittäisen laboratorion tulos |
| | X = vertailuarvo (assigned value) |
| | s = kokonaishajonnan tavoitearvo (s_{target}). |
| Outl test OK | Yes – tulos ei ole harha-arvo tai merkintä testistä, minkä mukaan tulos on harha-arvo C = Cochran testi, poikkeavien rinnakkaistulosten testaus H = Hampel testi, keskiarvosta poikkeavien tulosten testaus: Hampel-testi perustuu mediaanin (X_{med}) ja yksittäisen (x_i) tuloksen erotuksen itseisarvoon. Testissä lasketaan ensin erotukset $d_i = X_{med} - x_i$ ja sen jälkeen erotusten d_i mediaani MAD (median absolute deviation). Tulos on 95 % merkitsevyystasolla harha-arvo, jos $d_i > 5,06$ MAD |
| Assigned value, Ass.val. | Vertailuarvo |
| 2* Targ SD % | Kokonaishajonnan tavoitearvo 95 % merkitsevyystasolla |
| Lab's result | Osallistujan raportoima tulos tai rinnakkaistulosten keskiarvo |
| Md. | Mediaani |
| Mean | Keskiarvo |
| R-mean, Mean rob. | Robusti-keskiarvo |
| RSD, SD rob | Robusti-keskihajonta |
| SD rob. % | Robusti-keskihajonta prosentteina |
| SD | Keskihajonta |
| SD% | Keskihajonta % |
| Passed | Tilastokäsittelyssä olleiden tulosten lukumäärä |
| Missing | Esim. tulos < DL |
| Outl. failed | Harha-arvoina poistettujen tulosten lukumäärä |
| Num of labs | Osallistujien kokonaismäärä |
| Accepted z-val% | Tyydyttävien tulosten ($-2 \leq z \leq 2$) osuus prosentteina |

Yhteenveto z-arvoistaA - tyydyttävä ($-2 \leq z \leq 2$)p - kyseenalainen ($2 < z \leq 3$), positiivinen virhe, tulos $> X$ n - kyseenalainen ($-3 \leq z < -2$), negatiivinen virhe, tulos $< X$ P- non- accepted ($z > 3$), positive error, the result $\ggg X$ N- non- accepted ($z < -3$), negative error, the result $\lll X$ (X = vertailuarvo)**Robusti-statistiikka vertailuarvon laskemiseksi**

Robusti-keskiarvon laskeminen ja keskihajonnan laskeminen:

Suuruusjärjestyksessä olevista tuloksista ($x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$) lasketaan ensimmäiset robusti-keskiarvo ja –keskihajonta x^* ja s^* $x^* =$ tulosten x_i mediaani ($i = 1, 2, \dots, p$) $s^* = 1,483 \cdot$ mediaani erotuksista $|x_i - x^*|$ ($i = 1, 2, \dots, p$)

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

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

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

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

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

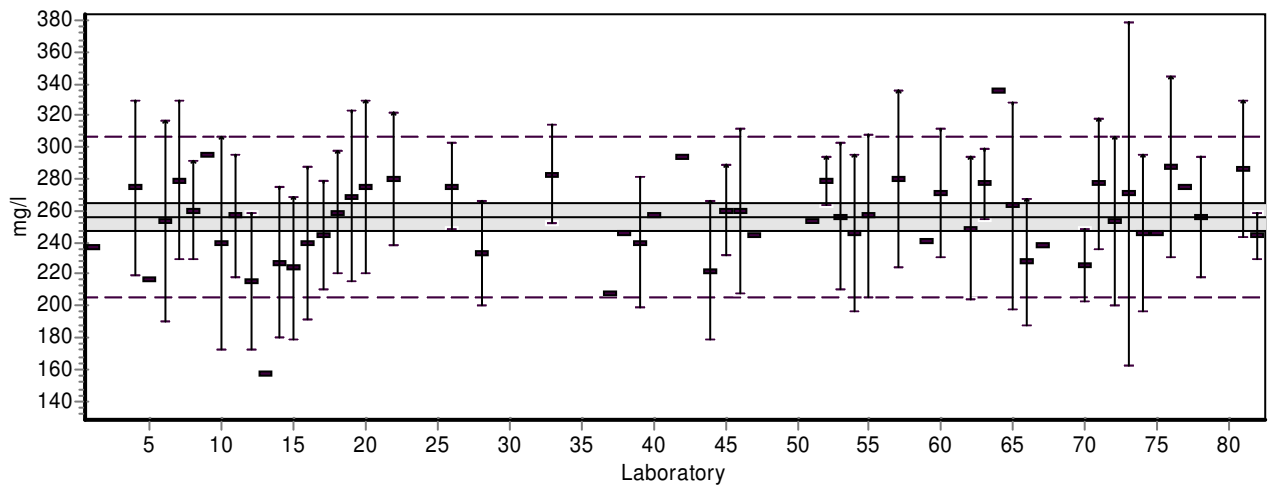
$$s^* = 1,134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p - 1)}$$

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

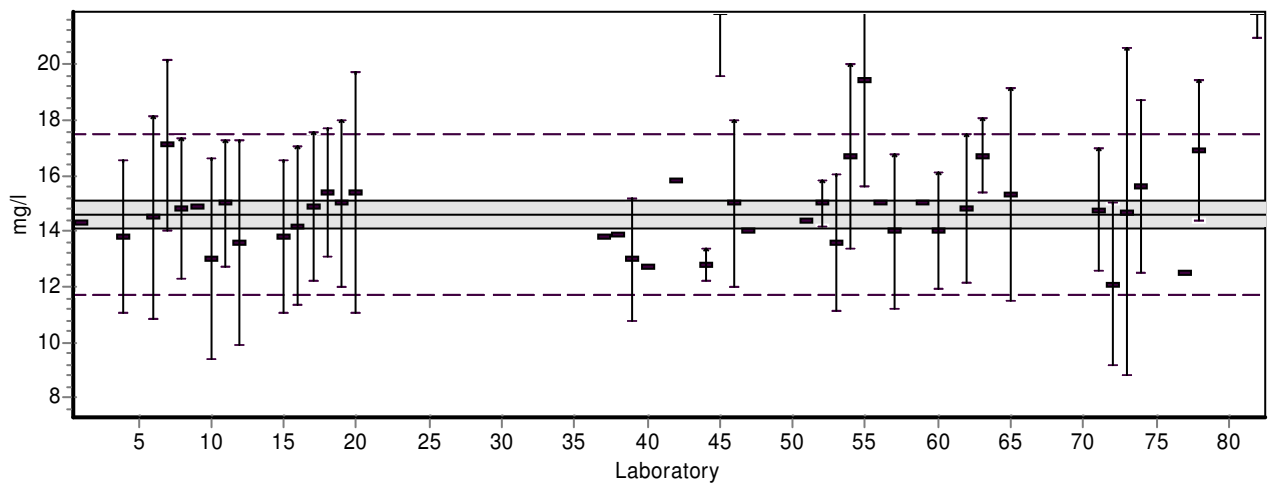
LIITE 11. LABORATORIOIDEN TULOKSET JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUUDET

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

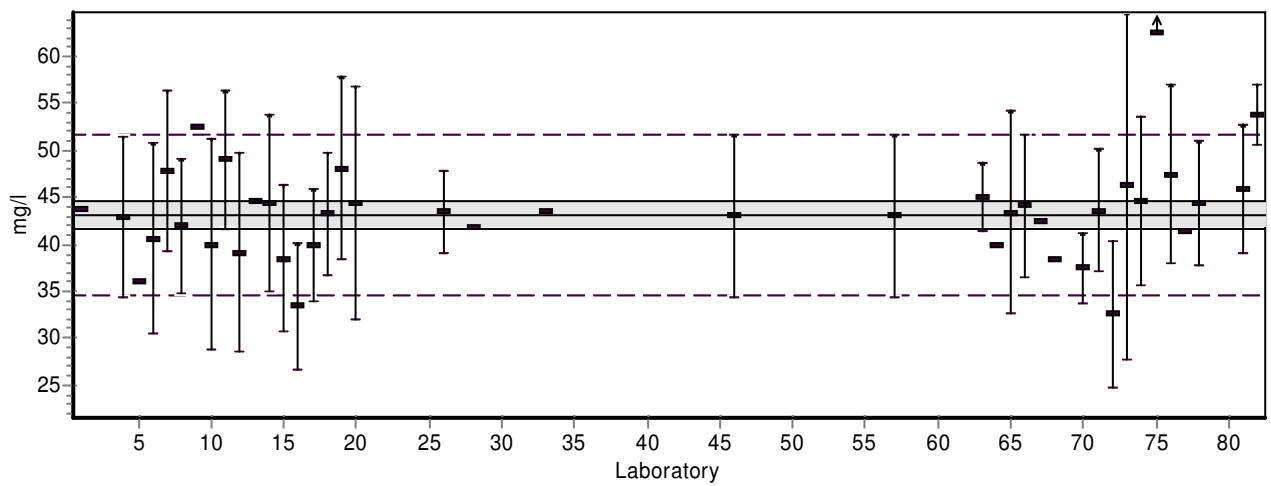
Analyytti (Analyte) **BOD7** Näyte (Sample) A1B



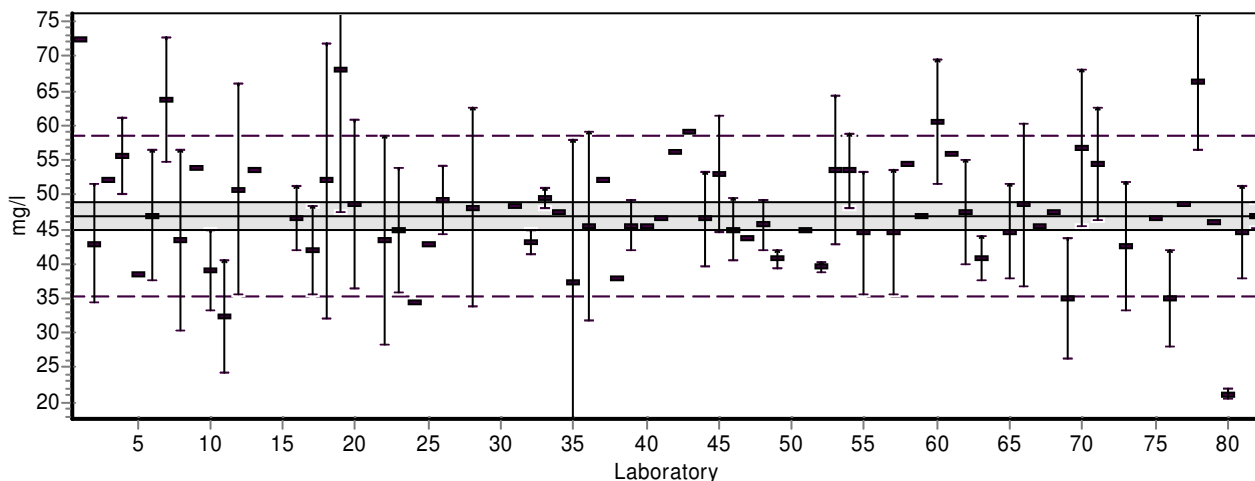
Analyytti (Analyte) **BOD7** Näyte (Sample) P3B



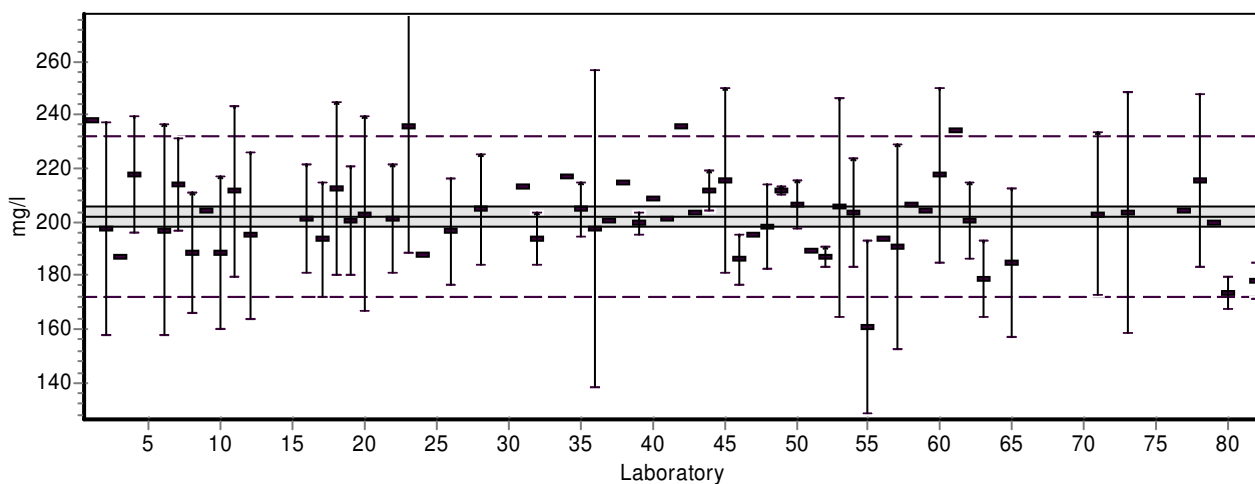
Analyytti (Analyte) **BOD7** Näyte (Sample) V2B



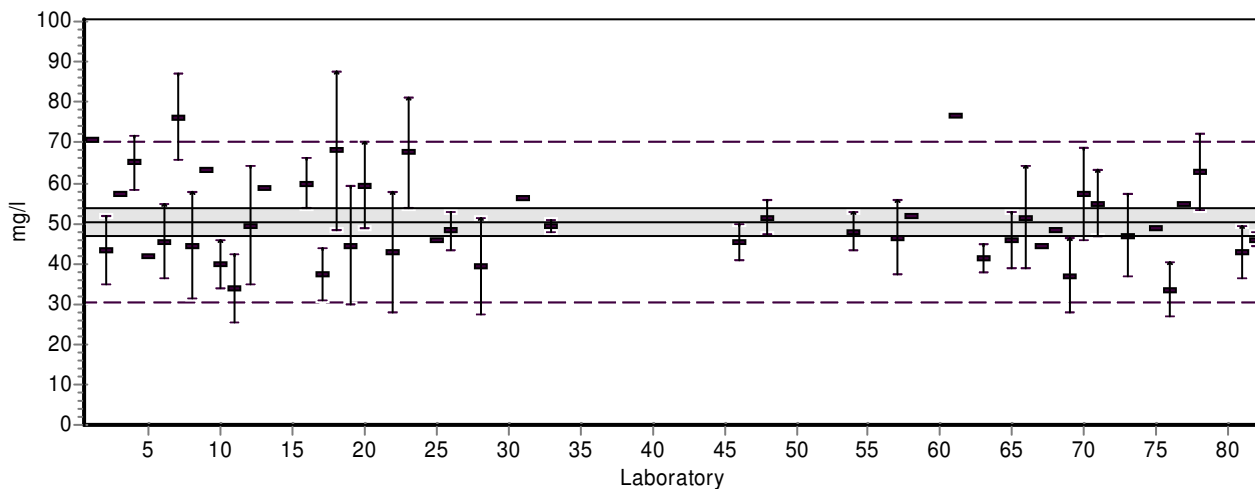
Analytytti (Analyte) **CODCr** Näyte (Sample) A1CR



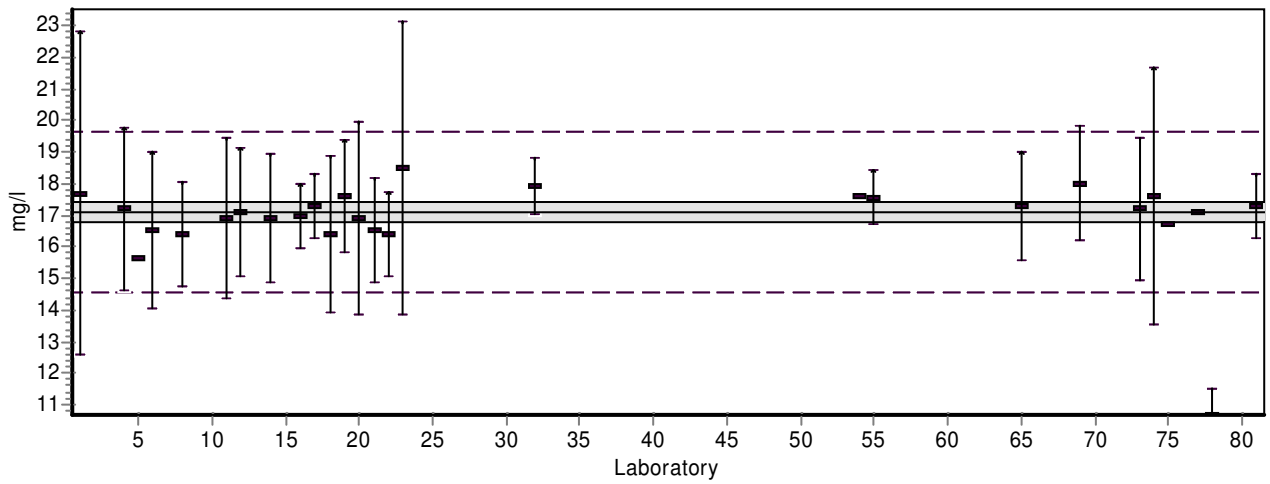
Analytytti (Analyte) **CODCr** Näyte (Sample) P3C



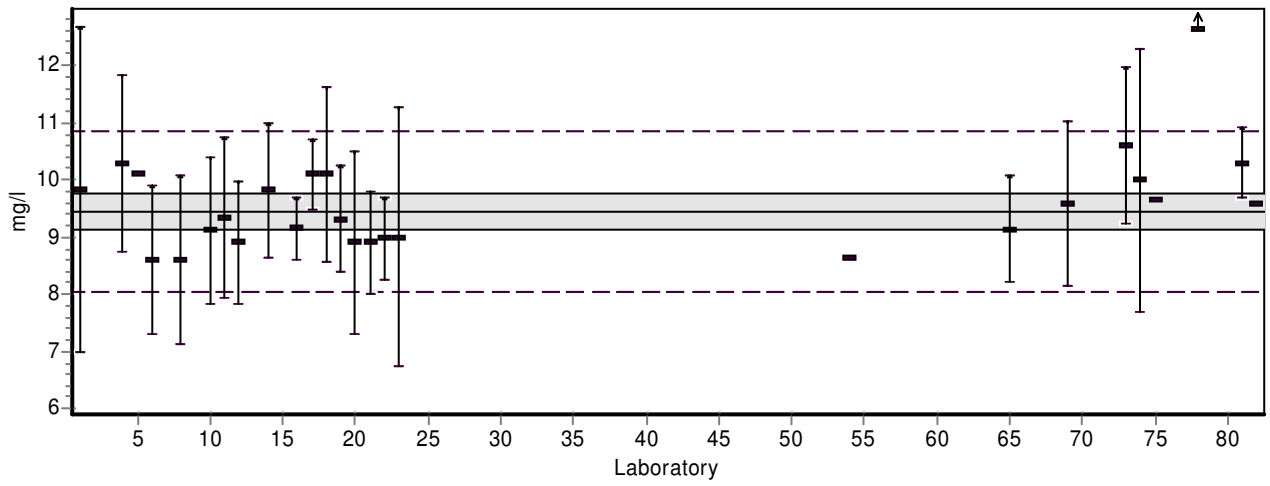
Analytytti (Analyte) **CODCr** Näyte (Sample) V2C



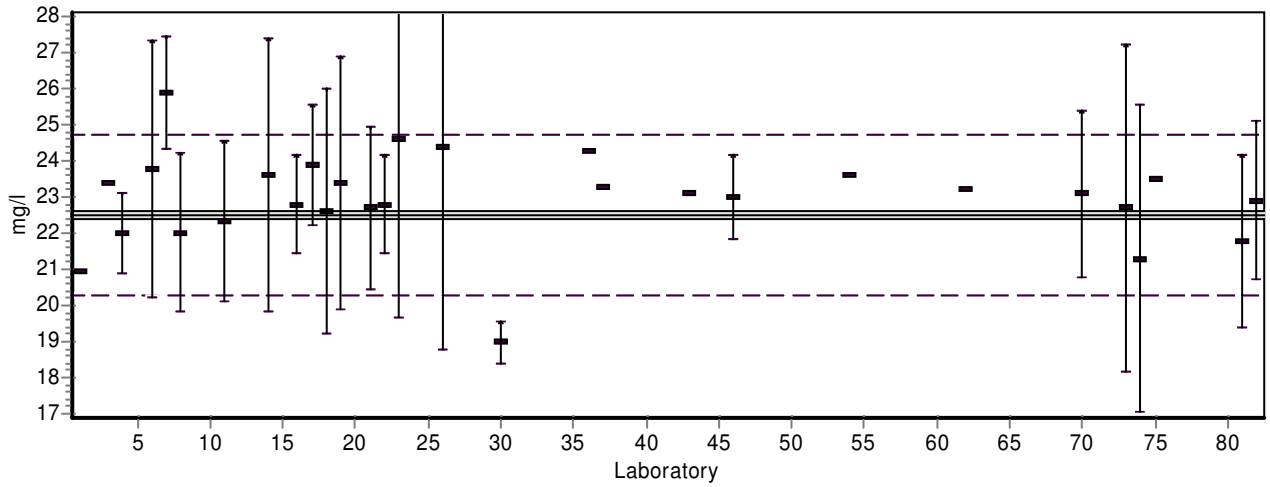
Analytytti (Analyte) **CODMn** Näyte (Sample) A1CM

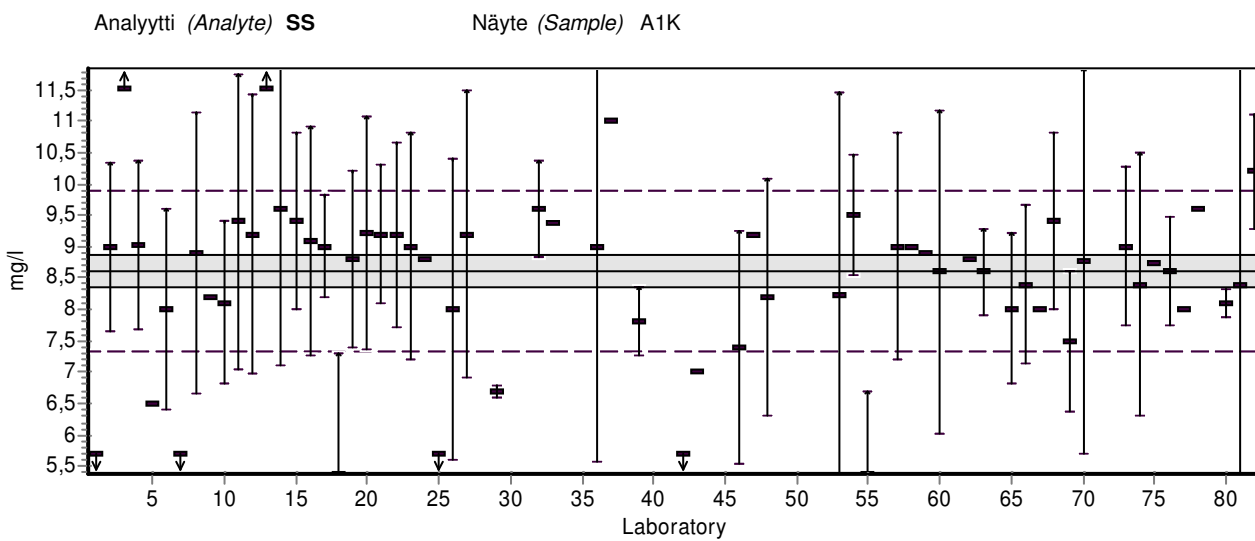
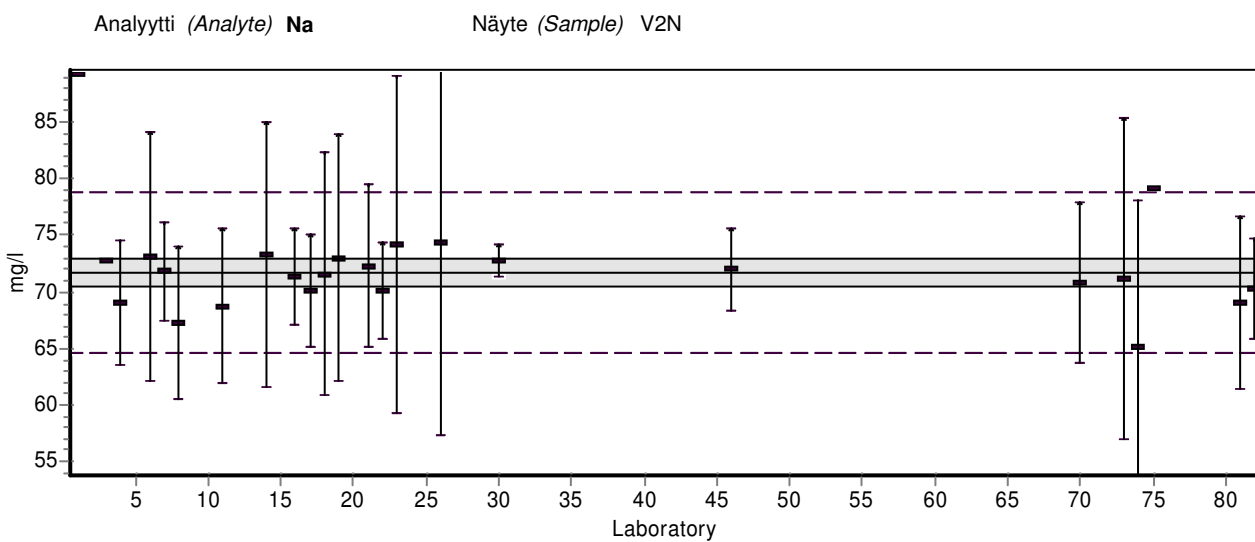
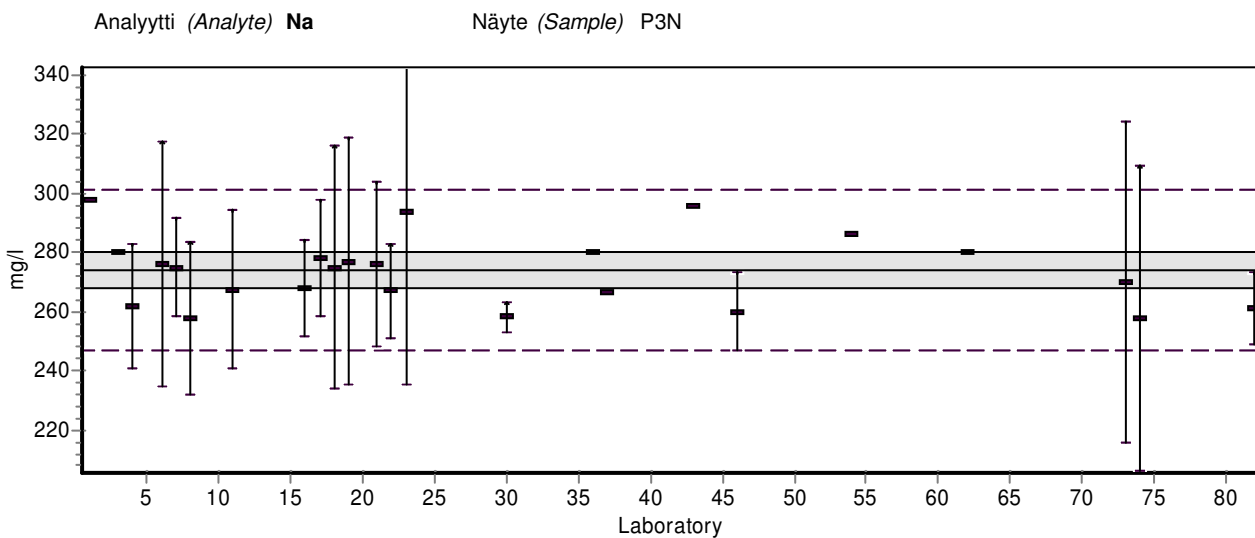


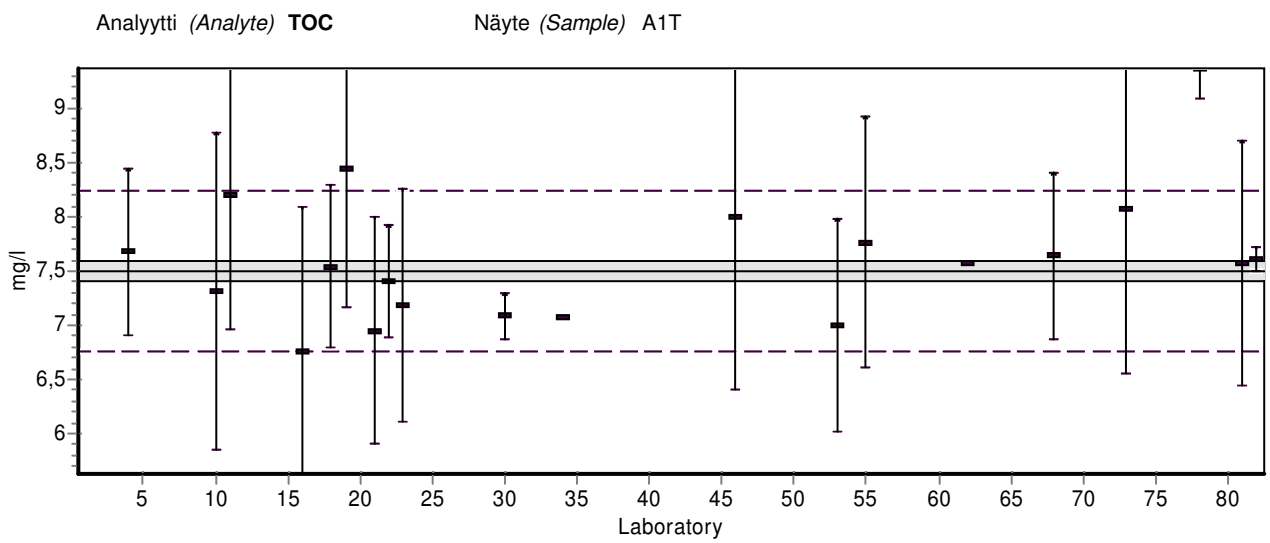
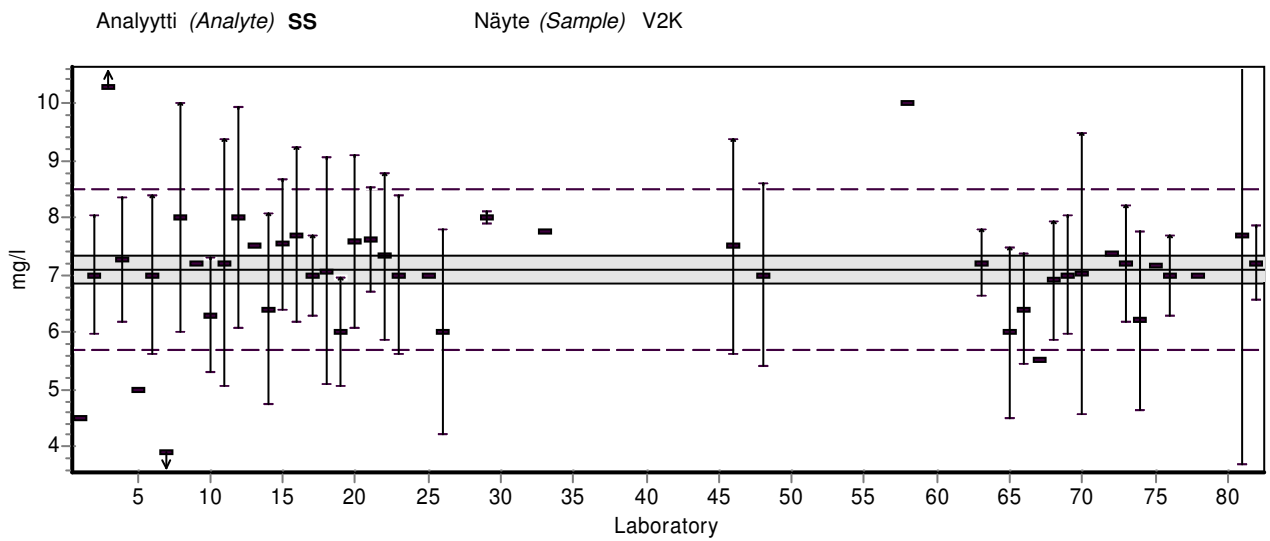
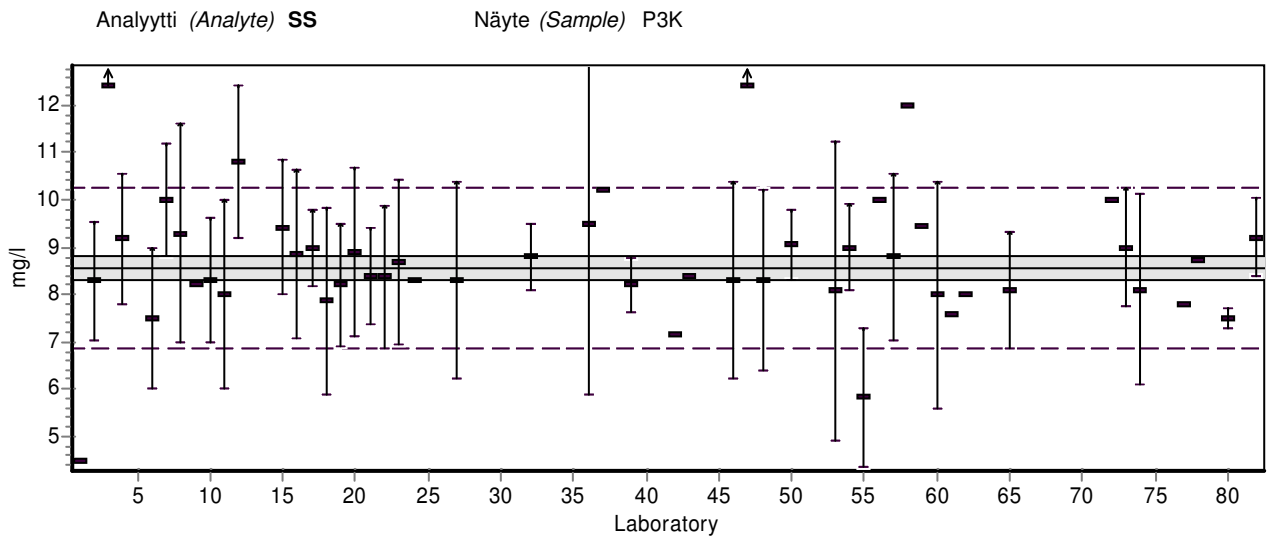
Analytytti (Analyte) **CODMn** Näyte (Sample) V2C



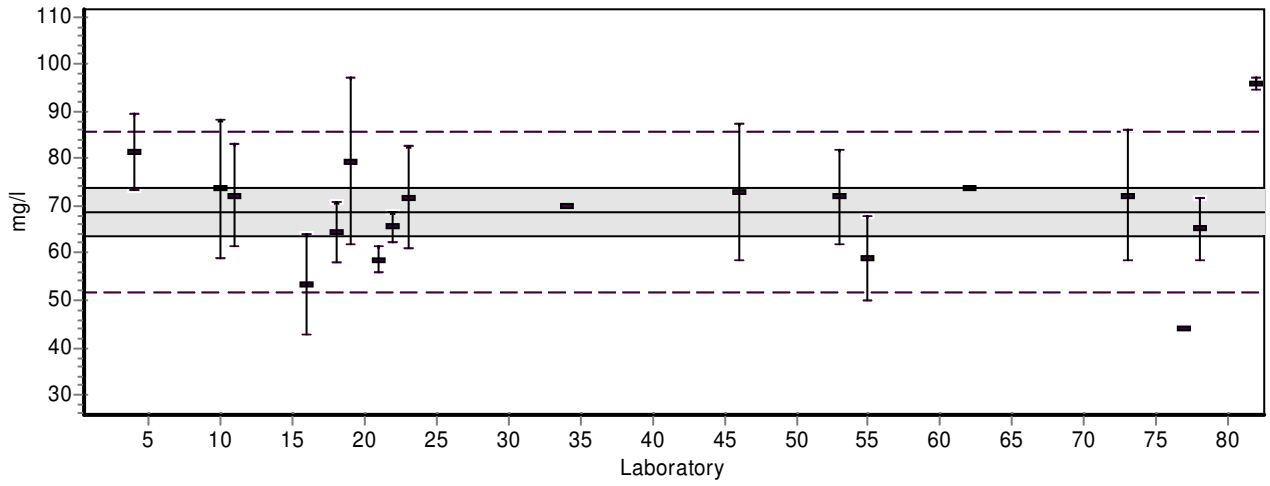
Analytytti (Analyte) **Na** Näyte (Sample) A1N



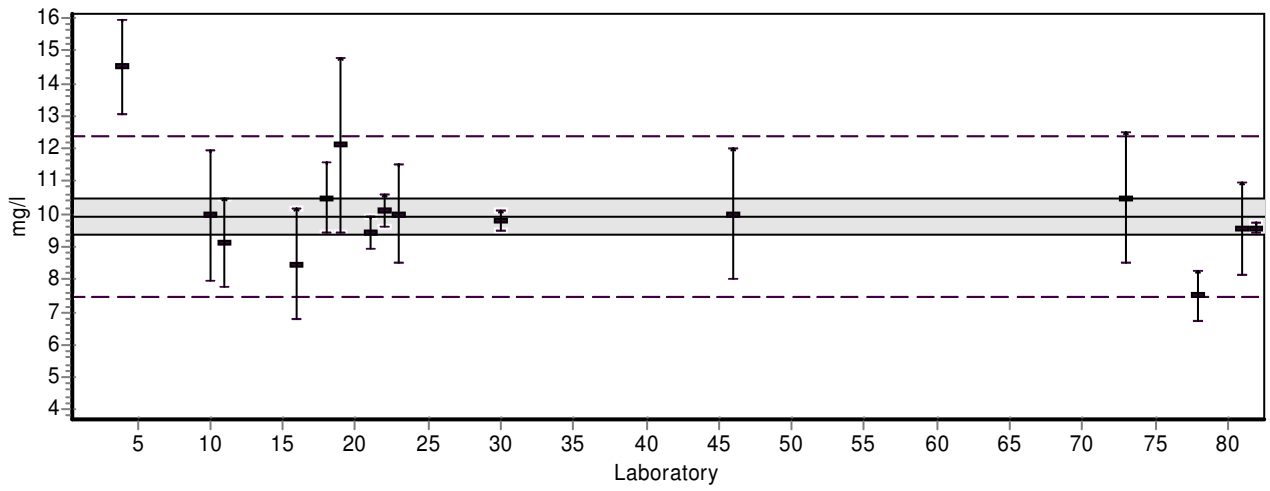




Analyytti (Analyte) TOC Näyte (Sample) P3T



Analyytti (Analyte) TOC Näyte (Sample) V2T



LIITE 12. ILMOITETUT MITTAUSEPÄVARMUUDET ARVIOINTITAVAN MUKAAN RYHMITELTYINÄ*Appendix 12. Reported uncertainties grouped according to the evaluation procedure*

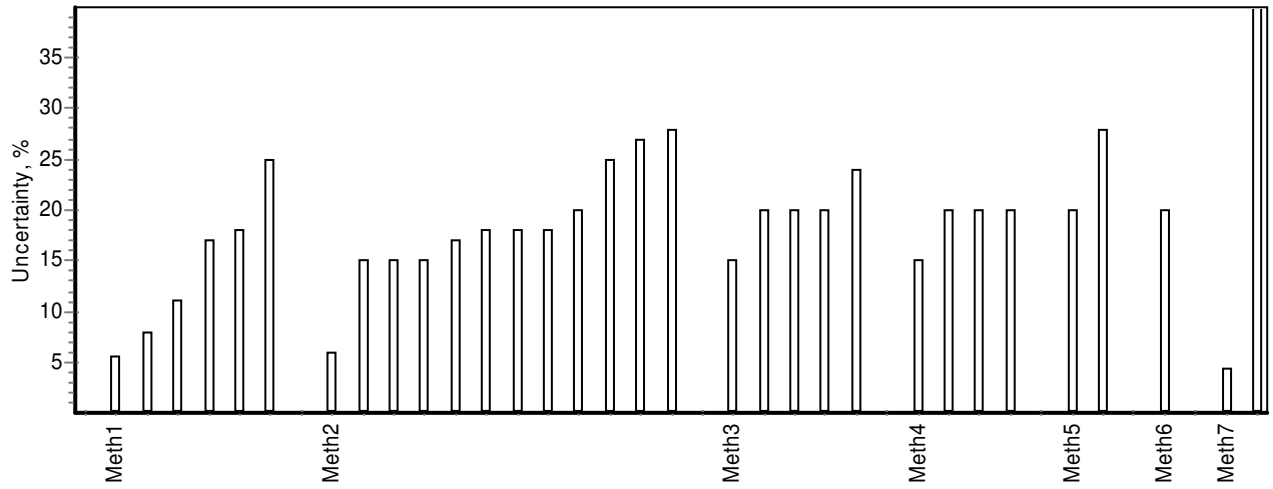
Mittausepävarmuuden arvioinnissa oli käytetty alla lueteltuja menettelyjä. Kuvissa on käytetty vastaavia menetelmänumeroita.

1. IQC: pelkästään X-kortin tulosten hajonnan avulla (synteettisten näytteiden tulosten hajonta)
2. IQC: X-kortin tulosten ja luonnonnäytteiden rinnakkaisten (R-kortin tai r%-kortin) tulosten avulla
3. validointitulosten ja IQC-tulosten avulla, kts. mm. NORDTEST TR 537 ¹⁾
4. vertailumateriaalin tulosten ja IQC tulosten avulla, kts. mm. NORDTEST TR 537 ¹⁾
5. IQC-tulosten ja pätevyyskoetulosten avulla, kts. mm. NORDTEST TR 537 ¹⁾
6. mallintamalla (GUM-ohje tai EURACHEM/CITAC -ohje “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements”) ²⁾
7. muu menettely
8. laboratorio ei arvioi mittausepävarmuutta

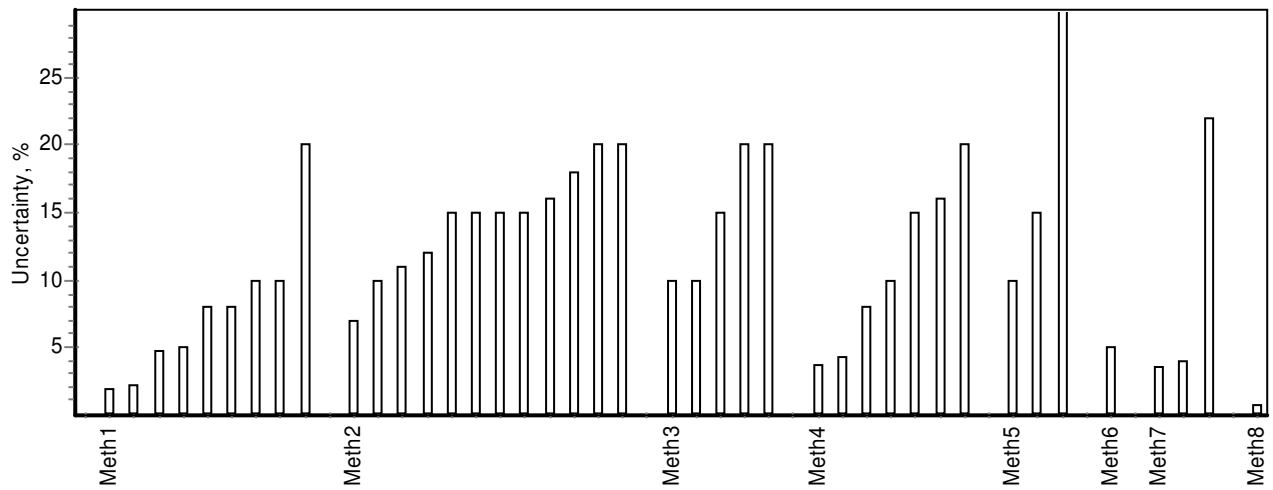
IQC = sisäinen laadunohjaus

LIITE 12.
Appendix 12.

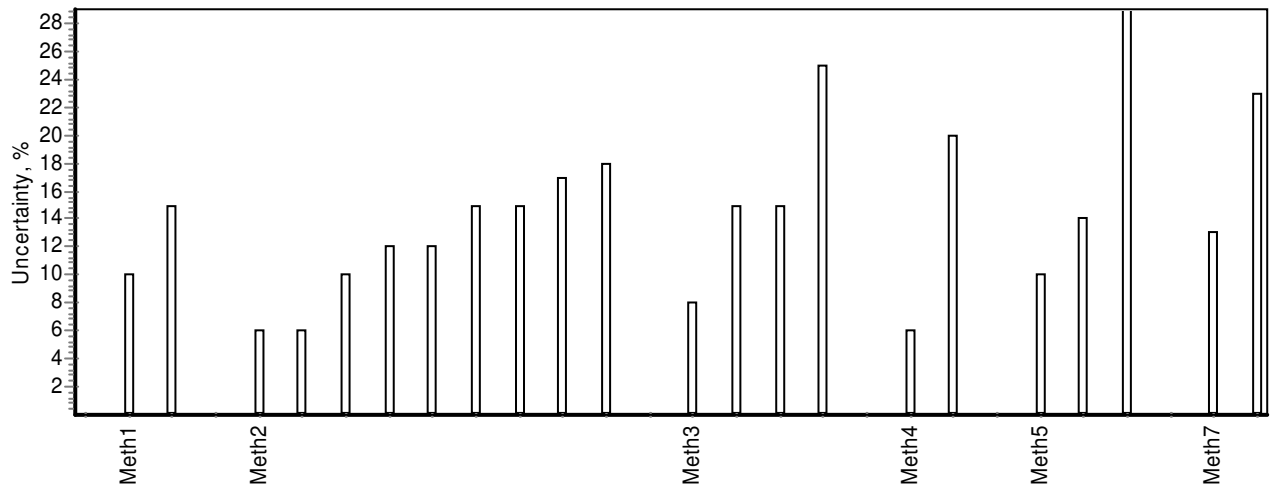
Analyytti (Analyte) **BOD7** Näyte (Sample) P3B

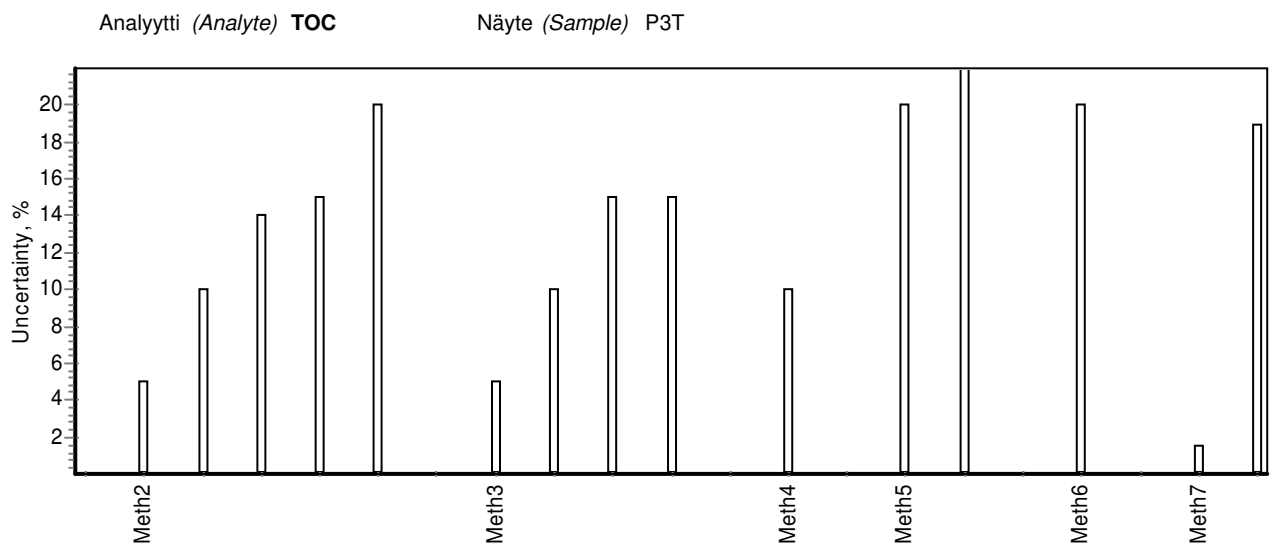
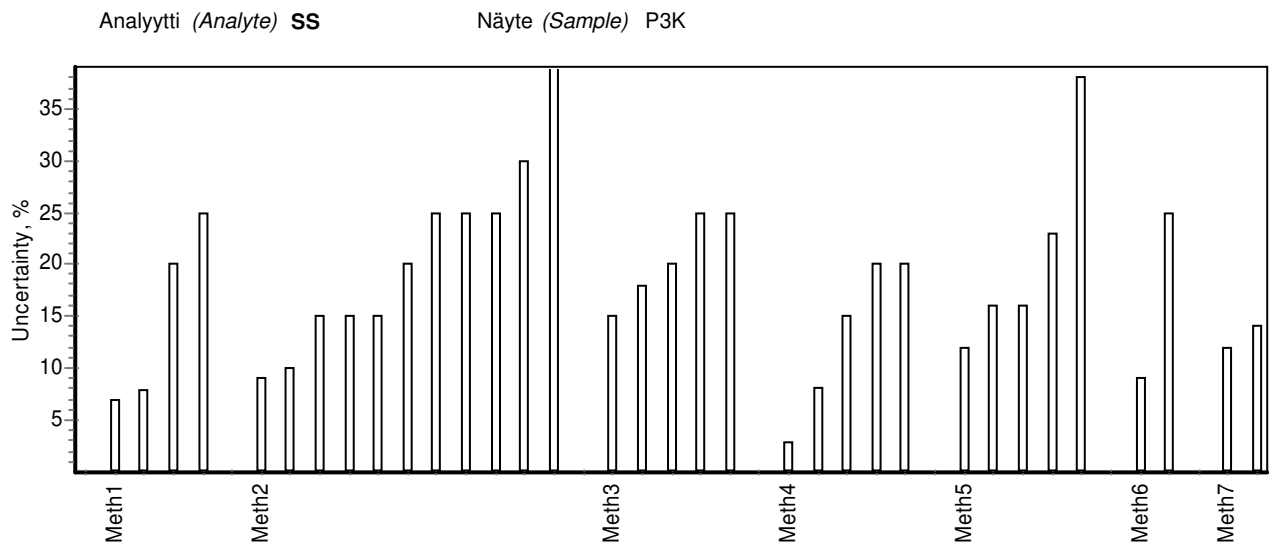
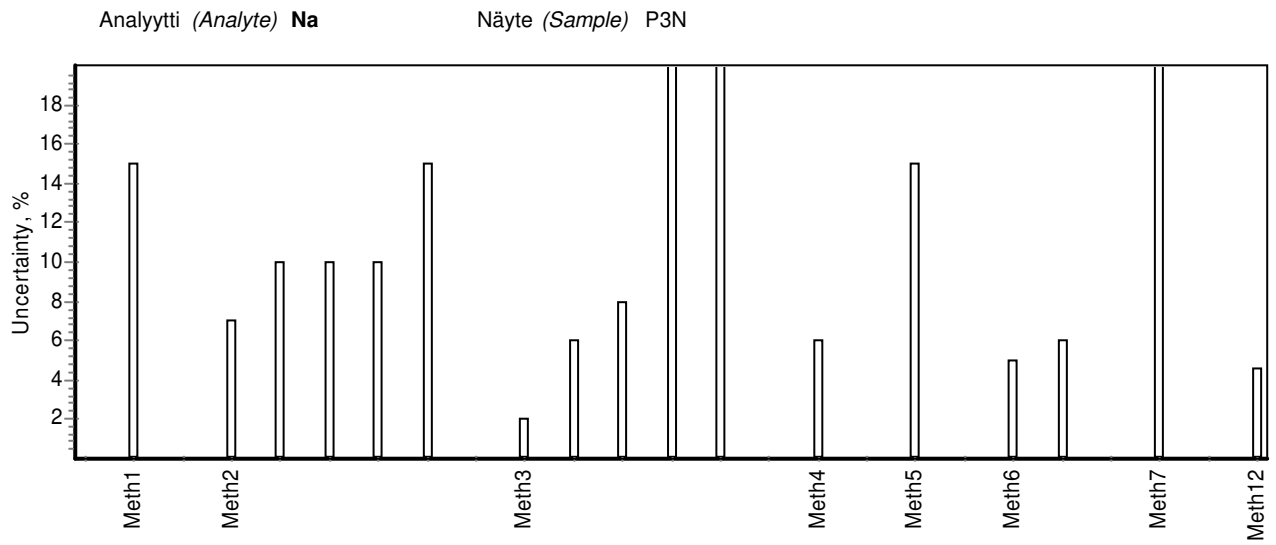


Analyytti (Analyte) **CODCr** Näyte (Sample) P3C



Analyytti (Analyte) **CODMn** Näyte (Sample) V2C





Kuvailulehti

| | | |
|--|---|---------------------------------|
| Julkaisija | Suomen ympäristökeskus (SYKE) | Julkaisu-aika Syyskuu 2008 |
| Tekijä(t) | Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Timo Sara-Aho, Keijo Tervonen ja Markku Ilmakunnas | |
| Julkaisun nimi | Laboratorioiden välinen pätevyyskoe SYKE 3/2008 BOD ₇ , COD _{Cr} , COD _{Mn} , kiintoaine, Na ja TOC jätevesistä. | |
| Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut | Julkaisu on saatavana vain internetissä: www.ymparisto.fi/julkaisut | |
| Tiivistelmä | <p>Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen maaliskuussa 2008. Pätevyysko- keessa määritettiin BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na ja TOC jätevesistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 82 laboratoriota.</p> <p>Mittausuureen pitoisuuden vertailuarvona käytettiin teoreettista (laskennallista) pitoisuutta tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Tuloksissa sallittiin yleensä 10–40 % poikkeama vertai- luarvosta. Koko aineistossa hyväksyttäviä tuloksia oli 89 %.</p> | |
| Asiasanat | vesianalyysi, BOD, COD, kiintoaine, Na, TOC, vesi- ja ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailukoe | |
| Julkaisusarjan nimi ja numero | Suomen ympäristökeskuksen raportteja 25/2008 | |
| Julkaisun teema | | |
| Projektihankkeen nimi ja projektinnumero | | |
| Rahoittaja/ toimeksiantaja | | |
| Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot | | |
| | ISSN 1796-1718 (pain.) 1796-1726 (verkkok.) | ISBN 978-952-11-3192-9 (PDF) |
| | Sivuja 55 | Kieli suomi |
| | Luottamuksellisuus Julkinen | Hinta |
| Julkaisun myynti/ jakaja | Suomen ympäristökeskus, asiakaspalvelu Sähköpostiosoite: neuvonta.syke@ymparisto.fi puh. 020 610 123 faksi 09 495 913 | |
| Julkaisun kustantaja | Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki | |
| Painopaikka ja -aika | Helsinki 2008 | |
| Muut tiedot | | |

Documentation page

| | | | |
|--|--|---------------------------------|----------------|
| Publisher | Finnish Environment Institute (SYKE) | Date | September 2008 |
| Author(s) | Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Timo Sara-Aho, Keijo Tervonen and Markku Ilmakunnas | | |
| Title of publication | Proficiency test SYKE 3/2008 BOD ₇ , COD _{Cr} , COD _{Mn} , Na, suspended solids and TOC in waste waters. | | |
| Parts of publication/ other project publications | The publication is available only in the internet www.ymparisto.fi/julkaisut | | |
| Abstract | <p>Finnish Environment Institute carried out the proficiency test for analysis of BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspended solids and TOC in waste waters. In total, 82 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 concentration of the determinant. The performance of the participants was evaluated by using z-scores. The results were satisfactory if they deviated less than 10–40 % from the assigned value at the 95 % confidence level. In this proficiency test 89 % of the results were satisfactory.</p> | | |
| Keywords | water analysis, BOD ₇ , COD _{Cr} , COD _{Mn} , Na, suspended solids, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons | | |
| Publication series and number | Suomen ympäristökeskuksen raportteja 25/2008 | | |
| Theme of publication | | | |
| Project name and number, if any | | | |
| Financier/ commissioner | | | |
| Project organization | | | |
| | ISSN 1796-1718 (print) 1796-1726 (online) | ISBN 978-952-11-3192-9 (PDF) | |
| | No. of pages 55 | Language Finnish | |
| | Restrictions Public | Price | |
| For sale at/ distributor | Finnish Environment Institute, Customer service E-mail: neuvonta.syke@ymparisto.fi Phone +358 20 610 123 Fax +358 9 495 913 | | |
| Financier of publication | Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FIN-00251 Helsinki, Finland | | |
| Printing place and year | Helsinki 2008 | | |
| Other information | | | |

Presentationsblad

| | | | |
|--|--|-------------------------|----------------|
| Utgivare | Finlands Miljöcentral (SYKE) | Datum | September 2008 |
| Författare | Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Timo Sara-Aho, Keijo Tervonen och Markku Ilmakunnas | | |
| Publikationens titel | Provningsjämförelse SYKE 3/2008 BOD ₇ , COD _{Cr} , COD _{Mn} , Na, suspenderat material och TOC i avloppsvatten. | | |
| Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt | Publikationen finns tillgänglig på internet www.ymparisto.fi/julkaisut | | |
| Sammandrag | <p>Under mars 2008 genomförde Finlands Miljöcentral en provningsjämförelse, som omfattade bestämningen av BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspenderat material och TOC i avloppsvatten. Sammanlagt 82 laboratorier deltog i jämförelsen.</p> <p>Som referensvärde av analytens koncentration användes det teoretiska värdet eller robust-medelvärde av deltagarnas resultat. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. I jämförelsen var 89 % av alla resultaten tillfredsställande, när 10–40 % totalavvikelsen från referensvärdet accepterades.</p> | | |
| Nyckelord | vattenanalyser, BOD, COD, Na, suspenderat material, TOC, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier | | |
| Publikationsserie och nummer | Suomen ympäristökeskuksen raportteja 25/2008 | | |
| Publikationens tema | | | |
| Projektets namn och nummer | | | |
| Finansiär/ uppdragsgivare | | | |
| Organisationer i projektgruppen | | | |
| | ISSN | ISBN | |
| | 1796-1718 (print) | 978-952-11-3192-9 (PDF) | |
| | 1796-1726 (online) | | |
| | Sidantal | Språk | |
| | 55 | Finska | |
| | Offentlighet | Pris | |
| | Offentlig | | |
| Beställningar/ distribution | Finlands miljöcentral, informationstjänsten neuvonta.syke@ymparisto.fi Tfn 020 610 123 Fax 09 495 913 | | |
| Förläggare | Finlands Miljöcentral, PB 140, 00251 Helsingfors | | |
| Tryckeri/ tryckningsort och -år | Helsingfors 2008 | | |
| Övriga uppgifter | | | |



ISBN 978-952-11-3192-9 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkokoj.)