

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA
22 | 2012

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 4/2012

Happi, a-klorofylli, saliniteetti, SiO₂, TIC ja TOC luonnonvesistä

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

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 4/2012

Happi, a-klorofylli, saliniteetti, SiO₂, TIC ja TOC luonnonvesistä

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





SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 22/2012
Suomen ympäristökeskus

Pätevyyskokeen järjestäjä
Profest SYKE, Suomen ympäristökeskus (SYKE)
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki Puh. 020 610 123
Faksi 09 448 320 Helsinki 2012

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

ISBN 978-952-11-4071-6 (PDF)
ISSN 1796-1726 (verkkokj.)

SISÄLLYSLUETTELO

| | |
|---|----|
| ALKUSANAT / PREFACE | 4 |
| 1 JOHDANTO | 5 |
| 2 TOTEUTUS | 5 |
| 2.1 Vastuutahot | 5 |
| 2.2 Osallistujat | 5 |
| 2.3 Näytteiden valmistus ja toimitus | 5 |
| 2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys | 6 |
| 2.5 Palaute pätevyyskokeesta | 6 |
| 2.6 Tulosten käsittely | 6 |
| 2.6.1 Tulosaineiston esitestaus | 6 |
| 2.6.2 Vertailuarvot | 7 |
| 2.5.3 Tulosten arvioinnissa käytetty kokonaishajonnan tavoitearvo ja z-arvo | 7 |
| 3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI | 8 |
| 3.1 Tulokset | 8 |
| 3.2 Analyysimenetelmät | 9 |
| 3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet | 9 |
| 4 PÄTEVYYDEN ARVIOINTI | 10 |
| 5 YHTEENVETO | 12 |
| 6 SUMMARY | 12 |
| KIRJALLISUUS | 13 |
| LIITTEET | |
| Liite 1 Osallistujat | 14 |
| Liite 2 Näytteiden valmistus | 15 |
| Liite 3 Homogeenisuuden testaus | 17 |
| Liite 4 Säilyvyyden testaus | 18 |
| Liite 5 Palaute pätevyyskokeesta | 19 |
| Liite 6 Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet | 20 |
| Liite 7 Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä | 21 |
| Liite 8 Laboratoriokohtaiset tulokset | 23 |
| Liite 9 Tulokset ja niiden mittausepävarmuudet | 27 |
| Liite 10 Yhteenveto z-arvoista | 32 |
| Liite 11.1 Analyysimenetelmät | 33 |
| Liite 11.2 Merkittävät erot eri menetelmillä saaduissa tuloksissa | 34 |
| Liite 11.3 Analyysimenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset | 35 |
| Liite 12 Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista mittausepävarmuuksista | 41 |
| KUVAILELLEHTI | 45 |
| DOCUMENTATION PAGE | 46 |
| PRESENTATIONSBLAD | 47 |

ALKUSANAT

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

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

Parhaat kiitokset yhteistyöstä kaikille osallistujille!


PREFACE

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

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

Thank you for your co-operation!

Helsingissä 3. syyskuuta 2012 / Helsinki 3 September 2012



Marja Luotola

Laboratorionjohtaja / Chief of Laboratory

1 JOHDANTO

Profstest SYKE järjesti pätevyyskokeen luonnonvesiä analysoiville laboratorioille toukokuussa 2012. Pätevyyskokeessa arvioitiin velvoitetarkkailuohjelmiin osallistuvien laboratorioiden tulosten vertailtavuutta. Myös muilla vesi- ja ympäristölaboratorioilla oli mahdollisuus osallistua pätevyyskokeeseen. Määritettävänä olivat a-klorofylli, happi, saliniteetti, SiO₂, TIC ja TOC järvi- ja rannikkovesistä.

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

2 TOTEUTUS

2.1 Vastuutahot

Järjestäjä: Profstest SYKE, Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki
puh. 020 610 123, faksi 09 448 320

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

Teemu Näykki, analytiikan asiantuntija, (a-klorofylli, happi)
Marketta Turunen, analytiikan asiantuntija (TIC, TOC)
Olli Järvinen, analytiikan asiantuntija (saliniteetti)
Mika Sarkkinen, analytiikan asiantuntija (SiO₂)

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 28 laboratoriota (liite 1). Suomalaisista osallistujista 67 % ilmoitti analysoivansa velvoitetarkkailuohjelmien tai muita ympäristöviranomaisten näytteitä. Kaikilla osallistujilla oli standardiin SFS-EN ISO/IEC 17025 perustuva laatu järjestelmä. Laboratorioista 75 % käytti ainakin joissakin määrittämissä akkreditoituja analyysimenetelmiä. Järjestävän laboratorion tunnukset tässä pätevyyskokeessa olivat 3 (SYKE, laboratoriokeskus, Helsinki), 19 (SYKE, laboratoriokeskus, Oulu) ja 20 (SYKE, laboratoriokeskus, Joensuu).

2.3 Näytteiden valmistus ja toimitus

Laboratorioille toimitettiin a-klorofylli-, SiO₂- ja TOC -määrittäykseen synteettinen näyte sekä järvi- ja rannikkovesinäytteet. Saliniteettimäärittystä varten toimitettiin synteettinen näyte ja rannikkovesinäyte sekä TIC-määrittystä varten synteettinen näyte ja järvivesinäyte. Lisäksi toimitettiin happimäärittystä varten järvi- ja rannikkovesinäyte. Näytteiden valmistus on esitetty liitteessä 2 ja yksityiskohtaisia tietoja saa tarvittaessa järjestäjältä.

Saliniteetti-, SiO₂-, TIC- ja TOC -astoiden puhtaustestissä ionittomalla vedellä täytettyjä näyteastioita säilytettiin huoneenlämmössä kolme vuorokautta, minkä jälkeen vedestä määritettiin säh-

könjohtavuus tai TOC. Määritetyt pitoisuudet olivat pienempiä kuin määrittämissä, joten näyteasiat täyttivät puhtaudelle asetetut kriteerit.

Näytteet lähetettiin 7.5.2012 iltapäivällä pikarahtina ja ne olivat perillä seuraavana päivänä. Näytteiden mukana toimitettiin lämpötilanäyte, josta osallistujat mittasivat lämpötilan heti näytteiden saavuttua. Mitatut lämpötilat olivat välillä 6,8–16 °C. Laboratorioiden 1, 9, 10, 12, 19, 22, 26 lämpötilanäytteen lämpötila oli ≥ 15 °C. Näytteiden lämpeneminen ja säilyvyydestin tulokset otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa. Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

- a-klorofylli, happi ja TIC 9.5.2012
- SiO₂, TOC ja saliniteetti 25.5.2012 mennessä

Osallistujat toimittivat analyysitulokset järjestäjälle viimeistään 28.5.2012. Profrest SYKE toimitti alustavat tuloslistat osallistujille sähköpostitse 29.5.2012.

2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys

Homogeenisuustestaus tehtiin jokaisen määrittävän analyysin avulla. Pääsääntöisesti näytteet täyttivät homogeenisuudelle asetetut kriteerit, joten niitä voitiin pitää homogeenisina (liite 3). Sekä rannikko- että järvesinäytteiden a-klorofyllimäärityksessä homogeenisuuskriteerit eivät täytyneet, mikä otettiin huomioon tulosten arvioinnissa (luku 4).

Happi-, a-klorofylli-, ja TIC-näytteiden säilyvyyttä tarkkailtiin säilyttämällä näytteitä kuljetuspäivänä kahdessa eri lämpötilassa (4 °C ja 25 °C). Eri lämpötilassa säilytetyistä näytteistä mitattiin happi-, a-klorofylli- ja TIC-pitoisuudet analysointipäivänä ja tuloksia verrattiin keskenään (liite 4). Testitulosten perusteella vesinäytteiden a-klorofylli ja happipitoisuudet sekä järveden N3T TIC-pitoisuus saattoivat muuttua, jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Tämä otettiin huomioon tulosten arvioinnissa (luku 4).

2.5 Palaute pätevyyskokeesta

Pätevyyskokeesta saatu palaute on koottu liitteeseen 5. Osallistujien palaute koski pääasiassa näytteiden vuotamisia. Järjestäjän kommentit osallistujille koskivat tuloslomakkeen täyttämistä.

2.6 Tulosten käsittely

2.6.1 Tulosaineiston esitelmä

Pätevyyskokeen tulosten 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 merkittävästi poikkeavat tulokset Hampel-testin avulla. Tämän testin hylkäävät tulokset on merkitty tulostaulukoissa H-kirjaimella.

SiO₂-, TIC ja TOC-määrityksistä pyydettiin raportoimaan rinnakkaistulokset. Yksittäisen laboratorion rinnakkaistulosten hajontaa (sisäinen hajonta) verrattiin Cochranin testillä kaikkien laboratorioiden rinnakkaistulosten keskimääräiseen hajontaan. Cochranin testi hylkää tuloksen normaalia suuremman sisäisen hajonnan perusteella, vaikka z-arvo olisikin hyväksyttävä. Cochranin testi hylkäsi ainoastaan yhden TIC-tuloksen, mikä on merkitty tulostaulukoissa C-kirjaimella.

Käytetyt harha-arvotestit ja tulosten tilastollinen käsittely on kuvattu Profrest-verkkosivulla olevassa SYKEN pätevyyskokeiden osallistumisohjeessa PK2 (www.ymparisto.fi/syke/profrest).

2.6.2 Vertailuarvot

Synteettisen näytteen silikaatti- ja TOC-pitoisuuden vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta. Saliniteettitulosten vertailuarvona käytettiin salinometrillä (referenssimenetelmä) mitattujen tulosten keskiarvoa. Alustavissa tuloslistoissa järvivesinäytteen N3P SiO₂-pitoisuudelle ei ilmoitettu vertailuarvoa, sillä ICP-OES:llä määritetyt tulokset poikkesivat huomattavasti spektrofotometrisesti määritetyistä tuloksista. Velvoitetarkkailussa ja vesistöseurannoissa pyritään mittaamaan ravinteiksi käyttökelpoisia silikaatteja ja silikaatit ilmoitetaan SiO₂-tuloksina. Vesistöseurannoissa SiO₂ on perinteisesti määritetty molybdaattivärjäyksen perustuvalla spektrofotometrisellä menetelmällä, jota pidettiin tulosten arvioinnissa referenssimenetelmänä ja järvi-veden N3P SiO₂-pitoisuuden vertailuarvoksi asetettiin spektrofotometrisesti määritettyjen tulosten keskiarvo. Muissa määrittelyissä vertailuarvona käytettiin osallistujien tulosten robusteja keskiarvoja (liite 6).

Lopullisessa tulostenkäsittelyssä synteettisen näytteen A1P SiO₂-pitoisuuden vertailuarvoksi asetettiin laskennallinen pitoisuus (3,74 mg/l), kun se alustavissa tuloslistoissa oli tulosten robusti keskiarvo (3,77 mg/l). Tällä ei ollut vaikutusta hyväksyttävien tulosten määrään. Muiden määrittelyjen vertailuarvoissa ei tapahtunut muutoksia lopullisessa tulostenkäsittelyssä.

Vertailuarvon mittausepävarmuus laskettiin näytteen valmistukseen liittyvien epävarmuustekijöiden avulla, kun vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta. Kun vertailuarvona käytettiin osallistujien tulosten robustia keskiarvoa tai referenssimenetelmän keskiarvoa, vertailuarvon mittausepävarmuus laskettiin robustin keskihajonnan avulla tai keskiarvon keskihajonnan avulla. Vertailuarvon mittausepävarmuus oli a-klorofyllimäärityksessä 1,1–9 %, happimäärityksessä 1,7–2,7 %, saliniteettimäärityksessä 0,6–1,1 %, silikaattimäärityksessä 0,6–4,4 % TIC-määrityksessä 7,6–9 % ja TOC-määrityksessä 1,2–4,6 % (liite 6).

Vertailuarvon mittausepävarmuus oli yleensä pienempi kuin $0,3 \times$ asetettu tavoitehajonta (s_p). TIC- ja TOC-määrityksissä tämä kriteeri ei täysin täytynyt, joten näiden tulosten arviointiin liittyy normaalia suurempi epävarmuus.

2.6.3 Tulosten arvioinnissa käytetty hajonnan tavoitearvo ja z-arvo

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioden tulokset arvioitiin z-arvon avulla, joka laskettiin asetetun tavoitehajonnan avulla. Tarvittaessa laboratorio voi itse laskea tulokselleen uuden z-arvon käyttäen muuta tavoitehajonta-arvoa. Esimerkki z-arvon laskemisesta on esitetty menetelyohjeen PK2 liitteessä 5 (www.ymparisto.fi/syke/proftest).

Arviointikriteerinä käytettyä tavoitehajontaa asetettaessa huomioitiin näytteen pitoisuus, homogeenisuus- ja säilyvyydestauksen tulokset, vertailuarvon mittausepävarmuus sekä laboratorioden ilmoittamat mittausepävarmuudet. Näytteestä ja määrittelyistä riippuen tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 3,5–25 % ($2 \times s_p$). Lopullisessa tulostenarvioinnissa homogeenisuus- ja säilyvyydestitulokset sekä tulosaineiston hajonta huomioiden rannikkovesinäytteen B2K a-klorofyllitulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 25 %. Alustavissa tuloslistoissa kokonaishajonta oli 20 %.

Arvioinnissa käytetyn tavoitehajonnan (s_p) luotettavuutta arvioitiin vertaamalla sitä osallistujien tulosten robustiin keskihajontaan. Mittaussuureen tulosten robusti keskihajonta oli yleensä pienempi kuin $1,2 \times s_p$, joten tulosaineiston yhtenevyyskriteeri täyttyi ja asetettuja tavoitehajontoja ja niiden avulla laskettuja z-arvoja voitiin pitää luotettavina. Yhtenevyyskriteeri ei täyttynyt TIC- ja TOC-määrityksissä, joten näissä määrittelyissä tulosten arvioinnin luotettavuus oli jonkin verran heikompi.

3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI

3.1 Tulokset

Tämän raportin tulostaulukoissa esiintyviä lyhenteitä ja käsitteitä on selitetty liitteessä 7. Laboratoriokohtaiset tulokset on esitetty liitteessä 8. Tulokset ja niiden mittausepävarmuudet on esitetty graafisesti liitteessä 9. Yhteenveto pätevyyskokeen kokonaistuloksista on taulukossa 1 ja yhteenveto z-arvoista liitteessä 10. SiO₂-, TIC ja TOC-määrittämisistä pyydettiin rinnakkaistulokset ja yhteenveto rinnakkaistuloksista on taulukossa 2.

Taulukko 1. Yhteenveto pätevyyskokeen SYKE 4/2012 tuloksista

Table 1. Summary of the results in the proficiency test SYKE 4/2012

| Analyte | Sample | Unit | Ass. val. | Mean | Mean rob. | Md | SD rob | SD rob, % | Num. of labs | 2*Targ SD% | Accepted z-val% |
|---------------|--------|--------|-----------|-------|-----------|-------|--------|-----------|--------------|------------|-----------------|
| a-chlorophyll | A1K | abs/cm | 0,199 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.004 | 1,8 | 20 | 10 | 85 |
| | B2K | µg/l | 9,08 | 9.33 | 9.08 | 9.59 | 1.37 | 15,1 | 18 | 25 | 89 |
| | N3K | µg/l | 14,5 | 14.42 | 14.53 | 14.80 | 1.37 | 9,4 | 19 | 20 | 89 |
| O2 | B2O | mg/l | 9,03 | 8.97 | 9.03 | 8.94 | 0.43 | 4,8 | 19 | 8 | 84 |
| | N3O | mg/l | 10,8 | 10.78 | 10.78 | 10.80 | 0.33 | 3,1 | 21 | 8 | 95 |
| Salinity | A1S | o/oo | 1,873 | 1.86 | 1.86 | 1.87 | 0.062 | 3,3 | 7 | 3,5 | 86 |
| | B2S | o/oo | 3,159 | 3.15 | 3.15 | 3.16 | 0.036 | 1,2 | 7 | 3,5 | 100 |
| SiO2 | A1P | mg/l | 3,74 | 3.82 | 3.77 | 3.72 | 0.24 | 6,4 | 10 | 10 | 80 |
| | B2S | mg/l | 5,97 | 5.98 | 5.97 | 5.95 | 0.23 | 3,8 | 9 | 10 | 89 |
| | N3P | mg/l | 8,47 | 10.11 | 8.47 | 8.95 | 0.34 | 4 | 9 | 10 | 56 |
| TIC | A1T | mg/l | 3,95 | 3.99 | 3.95 | 3.87 | 0.43 | 10,8 | 9 | 15 | 89 |
| | N3T | mg/l | 5,41 | 5.41 | 5.41 | 5.42 | 0.50 | 9,2 | 9 | 15 | 100 |
| TOC | A1C | mg/l | 3,34 | 3.35 | 3.37 | 3.36 | 0.18 | 5,4 | 18 | 10 | 83 |
| | B2C | mg/l | 7,34 | 7.34 | 7.34 | 7.15 | 0.52 | 7,1 | 15 | 10 | 93 |
| | N3C | mg/l | 10,6 | 10.61 | 10.63 | 10.60 | 0.83 | 7,8 | 18 | 10 | 89 |

Ass. val. = Vertailuarvo (*the assigned value*), Mean = Keskiarvo (*the mean value*), Mean rob = Robusti keskiarvo (*the robust mean value*), Md = Mediaani (*the median*), SD rob = Robusti keskihajonta (*the robust standard deviation*), SD rob, % = Robusti keskihajonta prosentteina (*the robust standard deviation as percents*), Num. of labs = Määrittämisessä käytettyjen laboratorioiden lukumäärä (*number of participants*), 2*Targ SD% = Arvioinnissa käytetty kokonaishajonta (*the total standard deviation for proficiency assessment*), Accepted z-val% = Niiden tulosten osuus (%), joissa $|z| \leq 2$ (*the results (%), where $|z| \leq 2$*).

Suurimmassa osassa määrittämisistä tulosten robusti keskiarvo oli alle 10 %. Synteettisen näytteen A1T TIC-tulosten robusti keskihajonta oli 10,8 % ja näytteen B2K a-klorofylli-määrittämisessä tulosten robusti keskihajonta oli 15,1 % (taulukko 1).

Taulukko 2. Yhteenveto rinnakkaismäärittäysten tuloksista (ANOVA-tilasto)

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

| Analyte | Sample | Unit | Ass. val. | Mean | Md | sw | sb | st | sw % | sb % | st % | 2*Targ SD % | Num of labs | Accepted. z-val % |
|---------|--------|------|-----------|------|------|--------|-------|-------|------|------|------|-------------|-------------|-------------------|
| SiO2 | A1P | mg/l | 3,74 | 3,82 | 3,72 | 0,0342 | 0,326 | 0,328 | 0,9 | 8,5 | 8,6 | 10 | 10 | 80 |
| | B2S | mg/l | 5,97 | 5,98 | 5,96 | 0,0352 | 0,212 | 0,215 | 0,59 | 3,5 | 3,6 | 10 | 9 | 89 |
| | N3P | mg/l | 8,47 | 10,1 | 8,95 | 0,0689 | 2,17 | 2,17 | 0,68 | 21 | 22 | 10 | 9 | 56 |
| TIC | A1T | mg/l | 3,95 | 3,99 | 3,96 | 0,0286 | 0,388 | 0,389 | 0,72 | 9,7 | 9,7 | 15 | 9 | 78 |
| | N3T | mg/l | 5,41 | 5,41 | 5,42 | 0,112 | 0,43 | 0,445 | 2,1 | 8 | 8,2 | 15 | 9 | 100 |
| TOC | A1C | mg/l | 3,34 | 3,34 | 3,36 | 0,0387 | 0,132 | 0,137 | 1,2 | 3,9 | 4,1 | 10 | 18 | 83 |
| | B2C | mg/l | 7,34 | 7,34 | 7,15 | 0,186 | 0,454 | 0,49 | 2,5 | 6,2 | 6,7 | 10 | 15 | 93 |
| | N3C | mg/l | 10,6 | 10,6 | 10,6 | 0,221 | 0,845 | 0,873 | 2,1 | 8 | 8,3 | 10 | 18 | 89 |

Tulosten hajonta laboratorioiden sisällä (s_w) kuvaa määrittämisessä toistettavuutta ja tulosten hajonta laboratorioiden välillä (s_b) kuvaa määrittämisessä uusittavuutta. Robusteja menetelmiä käytettäessä uusittavuus saisi olla korkeintaan 3 kertaa suurempi kuin määrittämisessä toistettavuus. Näytteen N3P SiO₂-määrittämisessä laboratorioiden välinen tulosten hajonta (s_b) yli 35 kertaa suurempi kuin laboratorioiden sisäinen tulosten hajonta (s_w), mikä selittyy pääosin menetelmäeroista (taulukko 2, liite 11.2).

3.2 Analyysimenetelmät

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioden käyttämät menetelmät on esitetty liitteessä 11.1. Tilastollinen tarkastelu voitiin tehdä SiO_2 -määrityksessä automaattisen ja manuaalisen spektrofotometrisen menetelmän kesken sekä happimäärityksessä standardin SFS-EN 25813 ja kumotun standardin SFS 3040 kesken.

Klorofylli a

Suurin osa määrittä a-klorofyllin spektrofotometrisesti käyttäen standardimenetelmää SFS 5772 tai sen sovellusta. Kaksi laboratorio käytti klorofyllimäärityksessä fluoresenssispektrofotometriä. Menetelmien välisiä eroja ei voitu tarkastella tilastollisesti tulosten vähyiden vuoksi. Graafisesta kuvaajasta päätelleen fluoresenssispektrofotometrillä määritetyt tulokset olivat vertailukelpoisia standardin SFS 5772 mukaisesti määritettyjen tulosten kanssa (liite 11.3).

Happi, O_2

Näytteestä riippuen 12–14 laboratoriota määrittä hapen standardimenetelmällä SFS-EN 25813 ja 7 laboratoriota käytti sisäistä menetelmää, joka pohjautui kumottuun standardiin SFS 3040. Menetelmien välillä ei todettu tilastollisesti merkitseviä eroja tuloksissa.

Saliniteetti

Kaksi laboratoriota määrittä saliniteetin suoraan salinometrillä. Kolme laboratoriota käytti määrittäykseen sähkönjohtavuusmittaria ja kaksi laboratoriota kloridimittausta. Menetelmien välisiä eroja ei voitu tarkastella tilastollisesti tulosten vähyiden vuoksi.

SiO_2

Näytteestä riippuen 4–5 laboratoriota käytti SiO_2 -määrityksessä automaattista molybdaattivärykseen perustuvaa spektrofotometristä menetelmää ja 1–2 laboratoriota vastaavaa manuaalista menetelmää. Kolme laboratoriota määrittä silikaatin ICP-OES-tekniikalla. Kukaan ei ollut suodattanut tai hapettanut näytteitä ennen määrittäystä. Ainoastaan yksi laboratorio ilmoitti tehneensä näytteeseen happolisäyksen (kestävöinin) ennen ICP-OES-määrittäystä. Menetelmävertailussa järvi-vesinäytteestä N3P saatiin ICP-OES-tekniikalla merkitsevästi suurempia SiO_2 -tuloksia kuin spektrofotometrisellä menetelmällä (liitteet 11.1 ja 11.2). Spektrofotometrisellä menetelmällä määrittetään "molybdaatti-reaktiivinen" silikaatti ja ICP-tekniikoilla määrittetään "kokonaispiitä".

TIC

TIC-pitoisuuden määrittäysmenetelmät koodattiin SYKEssä laboratorioden ilmoittamien tietojen perusteella (liite 11.1). Kuusi laboratoriota määrittä TIC-pitoisuuden laitteella, joka määrittää vain vetykarbonaateista ja karbonaateista peräisin olevan hiilidioksin käyttäen reagenssihappona fosforihappoa. Kolme laboratoriota käytti laitetta, joka määrittää myös alkuainehiilestä, kokonashiilidioksidista, hiilimonoksidista, syanidista, syanaatista ja tiosyanaatista peräisin olevan hiilidioksidin. Näistä kaksi käytti reagenssihappona fosforihappoa ja yksi suolahappoa. Menetelmien välisiä eroja ei voitu tarkastella tilastollisesti tulosten vähyiden vuoksi, mutta graafisen kuvaajan perusteella huomattavia menetelmäeroja ei voitu todeta (liite 11.3).

TOC

Suurin osa osallistujista käytti TOC-määrityksessä lämpötilaa 600–800 °C. Ainoastaan yksi osallistuja käytti lämpötilaa 900–1000 °C. Myöskään tässä määrityksessä tilastollista menetelmävertailua ei voitu tehdä tulosten vähyiden vuoksi, mutta korkeassa lämpötilassa määrittetty tulos ei poikkea merkittävästi muista tuloksista (liite 11.3).

3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet

Laboratorioita pyydettiin ilmoittamaan mittaamiensa tulosten mittausepävarmuus prosentteina. Yhtä laboratoriota lukuun ottamatta kaikki (96 %) ilmoittivat mittausepävarmuuden ainakin osalle

tuloksistaan. Määrä oli suurempi kuin edellisessä vastaavassa vertailussa, jolloin 82 % osallistujista ilmoitti mittausepävarmuuden [4].

Taulukko 3. Osallistujien raportoimien mittausepävarmuuksien vaihteluvälit

Table 3. The ranges of the uncertainties reported by the participants

| Määrittäminen | Rannikkovesi (%) | Järvivesi (%) |
|------------------|------------------|---------------|
| a-klorofylli | 8–39 | 8–32 |
| happi | 5–15 | 5–15 |
| Saliniteetti | 0,3–20 | - |
| SiO ₂ | 6–20 | 6–20 |
| TIC | - | 10–35 |
| TOC | 10–26 | 10–26 |

Laboratoriot käyttivät mittausepävarmuuden arviointiin yleisimmin (40 %) menettelyä 2, jossa arvio perustui sisäisiin laadunohjaustuloksiin. Seuraavaksi yleisin menettely oli (27 %) menettely 3, jossa arvio perustui sisäisiin laadunohjaustuloksiin ja pätevyyskoetuloksiin. Menetelmävalidoinnista saadun tulosaineiston avulla epävarmuuden määrittäminen 17 % osallistujista. Arviointitavan mukaan ryhmitellyt mittausepävarmuudet on esitetty graafisesti liitteessä 11. Kuvaajista voi päätellä, että mittausepävarmuus ei riipu pelkästään arviointimenetelmästä, vaan laboratorion työskentelystä tai arviointiohjeen erilaisesta tulkinnasta.

4 PÄTEVYYDEN ARVIOINTI

Tuloksia arvioitiin z-arvojen perusteella käyttäen seuraavia kriteereitä:

- tulos hyväksyttävä, kun $|z| \leq 2$
- tulos kyseenalainen, kun $2 < |z| < 3$
- tulos ei-hyväksyttävä, kun $|z| \geq 3$.

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 28 laboratoriota. Koko tulosaineistossa hyväksyttäviä tuloksia oli yhteensä 88 %, kun tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 3,5–25 %. Akkreditoituilla menetelmillä saaduista tuloksista hyväksyttäviä oli 91 % (liite 10). Edellisessä vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 90 % [4].

Klorofylli a

Synteettisen a-klorofyllituloksen tuloksen sallittiin poiketa vertailuarvosta 10 %, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 85 %. Rannikkovesinäytteessä tuloksen sallittiin poiketa vertailuarvosta 25 % ja järvivesinäytteessä 20 %, jolloin molemmissa näytteissä hyväksyttäviä tuloksia oli 89 %. Vuoden 2011 pätevyyskokeessa synteettisen näytteen a-klorofyllituloksista oli hyväksyttäviä 86 % ja luonnonvesinäytteiden tuloksista 98 % [5].

Happi

Happimäärittämisessä hyväksyttäviä tuloksia oli 90 %, kun tulosten sallittiin poiketa 8 % tavoitearvosta. Tulosten robusti keskiarvo oli noin 5 %. Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet olivat välillä 4–20 %. Edellisen kerran happivertailu oli pätevyyskokeessa PK7/2012 ja silloin hyväksyttäviä tuloksia oli 92 % [6].

Saliniteetti

Saliniteettimäärittämisessä tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 3,5 % ja hyväksyttäviä tuloksia oli 93 %. Vuoden 2010 vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli saman verran eli 93 % [5].

SiO₂

Silikaattimäärityksessä tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 10 %, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 75 %. Vuoden 2010 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä silikaattituloksia oli 91 % [5]. Eniten ongelmia oli järvivesinäytteen SiO₂-määrityksessä, jossa molybdaattivärjäykseen perustuva spektrofotometrinen ja ICP-OES-menetelmät antoivat erilaisia tuloksia (8,5 mg/l ja 12,9 mg/l). Järvivedessä on enemmän hiukkasia, joissa on amorfista ja adsorboitunutta piitä, jotka ovat mukana ICP-määrityksessä. Spektrofotometrisessä määrityksessä mitataan ainoastaan liukoisessa muodossa olevaa "molybdaatti-reaktiivista" silikaattia. Kukaan osallistujista ei suodattanut näytteitä, joten tuloksista ei voida päätellä, olisiko suodatetuista näytteitä saatu eri menetelmillä vertailukelpoisia tuloksia.

TIC

TIC-määritys oli ensimmäistä kertaa mukana SYKEN pätevyyskokeessa. Näytteinä olivat synteettinen vesinäyte ja järvivesinäyte. Molemmissa näytteissä TIC-pitoisuuden sallittiin poiketa vertailuarvosta 15 %. Synteettisen näytteen tuloksista hyväksyttäviä oli 89 % ja järvivesinäytteen tuloksista 100 %.

TOC

TOC-määrityksessä tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 10 %, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 88 %. Vuoden 2010 vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 92 %.

Näytteen säilyvyyden vaikutus tuloksiin

Säilyvyydestin mukaan vesinäytteiden a-klorofyllipitoisuus saattoi muuttua, jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Laboratorioiden 1, 9, 10, 12, 19, 22 ja 26 näytteiden lämpötila nousi kuljetuksen aikana ≥ 15 °C. Laboratorioiden vesinäytteiden kaikki a-klorofyllitulokset olivat hyväksyttäviä.

Säilyvyydestin mukaan molempien näytteiden happipitoisuus saattoi muuttua, jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Laboratorioiden 1, 9, 10, 12, 19, 22 ja 26 näytteiden lämpötila nousi kuljetuksen aikana ≥ 15 °C. Yhtä virheellisesti raportoitua tulosta lukuun ottamatta näytteen N3O happitulokset olivat hyväksyttäviä. Näytteen B2O happituloksista laboratorioiden 10 ja 12 tulokset olivat ei-hyväksyttäviä. Muiden tulokset olivat hyväksyttäviä, vaikka myös laboratorioiden 1, 9, 19, 22 ja 26 happinäytteet olivat lämmenneet kuljetuksen aikana. Poikkeavat tulokset eivät yksiselitteisesti johdu näytteiden lämpenemisestä, mutta lopullinen arvio jää osallistujan tehtäväksi.

Säilyvyydestin mukaan myös järviveden N3T TIC-pitoisuus saattoi pienentyä kuljetuksen aikana, jos näytteet lämpenivät. Kuitenkin osallistujien kaikki TIC-tulokset olivat hyväksyttäviä, joten arviointikriteereitä ei muutettu lopullisessa tulostenkäsittelyssä.

5 YHTEENVETO

Profstest SYKE järjesti luonnonvesiä analysoiville laboratorioille pätevyyskokeen toukokuussa 2012. Pätevyyskokeessa määritettiin a-klorofylli, happi, saliniteetti, silikaatti (SiO_2), TIC ja TOC synteettisistä näytteistä ja luonnonvesinäytteistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 28 laboratoriota.

Synteettisten näytteiden SiO_2 - ja TOC-pitoisuuksien vertailuarvoina käytettiin laskennallisia pitoisuuksia. Muissa määrittelyissä vertailuarvoina käytettiin robusteja keskiarvoja tai referenssimenetelmällä määritettyjen pitoisuuksien keskiarvoja. Osallistujien pätevyyden arviointi tehtiin z-arvojen avulla ja z-arvon laskemisessa tarvittavan kokonaishajonnan tavoitearvoiksi 95 %:n merkitsevyystasolla asetettiin määrittelyksestä riippuen 3,5–25 %.

Tulosten robusti keskihajonta synteettisen näytteen TIC- ja rannikkoveden a-klorofyllimäärittelyssä lukuun ottamatta oli alle 10 %. Happi- ja saliniteettimäärittelyissä hajonnat olivat alle 5 %. Koko tulosaineistossa hyväksyttävien tulosten osuus oli 88 % ja akkreditoituilla menetelmillä saaduista tuloksista 91 %.

6 SUMMARY

Profstest SYKE carried out the proficiency test for analysis of chlorophyll a, oxygen, salinity, silicate (SiO_2), TIC and TOC in May 2012. One artificial sample, one lake water sample and one coastal water sample were distributed. In total 28 laboratories participated in this proficiency test.

The mean value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated after rejection of the outliers according to the Hampel test. Also a few results were rejected before calculation of robust mean value. The robust standard deviations of the results reported by the participants were below 5 % in oxygen and salinity determinations, below 10 % in the other determinations with exception 15.1 % in the chlorophyll determination from the coastal water sample and 10,8 % in the TIC determination from the synthetic sample.

The calculated value was chosen to be the assigned value for the concentrations of SiO_2 and TIC in the synthetic sample. In the other determinations the robust mean of the results or the mean of the results measured with the reference method was set to be the assigned value.

The performance of the participants was evaluated by using of z-scores. In this proficiency test 88 % of the data was regarded to be satisfactory when the deviations of 3,5–25 % from the assigned values were accepted. About 75 % of the laboratories used accredited method and 91 % of their results were satisfactory.

KIRJALLISUUS

- 1 SFS-EN ISO 17043, 2010. Conformity assessment – General requirements for Proficiency Testing.
- 2 ISO 13528, 2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- 3 Thompson, M., Ellison, S.L. R., Wood, R., 2006. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry laboratories (IUPAC Technical report). Pure Appl. Chem. 78: 145-196 (<http://www.iupac.org/publications/pac/2006/pdf/7801x0145.pdf>).
- 4 Korhonen, K., Järvinen, O., Näykki, T., Leivuori, M., Tervonen, K., Lanteri, S. ja Ilmakunnas, M., 2010. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 4/2010 Klorofylli a, saliniteetti, SiO₂, ja TOC luonnonvesistä. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 11/2010. ISBN 978-952-11-3775-4-0 (PDF), 45 s. www.ymparisto.fi/syke/proftest > Raportoidut pätevyyskokeet.
- 5 Korhonen-Ylönen, K., Näykki, T., Järvinen, O., Leivuori, M., Tervonen, K., Lanteri, S., Ilmakunnas, M. ja Väisänen, R., 2011. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2011 a-klorofylli, pH, ravinteet, sameus, sähkönjohtavuus ja väri luonnonvesistä. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 13/2011. ISBN 978-952-11-3885-0 (PDF), 67 s. www.ymparisto.fi/syke/proftest > Raportoidut pätevyyskokeet.
- 6 Korhonen, K., Leivuori, M., Näykki, T., Järvinen, O., Tervonen, K., Lanteri, S., Ilmakunnas, M. ja Väisänen, R. 2011. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 7/2010. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 2/2011. Helsinki. ISBN 978-952-11-3827-0 (PDF), 63 s. www.ymparisto.fi/syke/proftest > Raportoidut pätevyyskokeet.

OSALLISTUJAT

Participants

Etelä-Pohjanmaan Vesitutkijat Oy, Ilmajoki
Hortilab Oy Ab, Närpes
HSY/Vedenpuhdistus, käyttölaboratorio, Helsinki
ITM, Stockholms university, Stockholm, Sweden
Jyväskylän yliopisto, Ympäristöntutkimuskeskus, Jyväskylä
Kainuun elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Kajaani
KCL Kymen Laboratorio Oy, Kuusankoski
Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere
Lapin Vesitutkimus Oy, Rovaniemi
Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku
Metsäntutkimuslaitos, Rovaniemi
Metsäntutkimuslaitos, Vantaa
MetropoliLab Oy, Helsinki
Nab Labs Oy, Oulu
Novalab Oy, Karkkila
Ramboll Finland Oy/Ramboll Analytics, Lahti
Saimaan Vesi- ja Ympäristötutkimus Oy, Lappeenranta
Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Kuopio
SeiLab Oy, Seinäjoki
SGS Inspection Services Oy, Kotka
Suomen Ympäristöpalvelu Oy, Oulu
SYKE, laboratoriokeskus, Helsinki
SYKE, laboratoriokeskus, Joensuu
SYKE, laboratoriokeskus, Oulu
SYKE, merikeskus, Helsinki
Tampereen Vesi, Tampere
Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio, Vaasa
Viljavuuspalvelu Oy, Mikkeli

NÄYTTEIDEN VALMISTUS

Preparation of samples

| Näyte | | Klorofylli a | Klorofylli a | Happi | Saliniteetti | SiO ₂ |
|-------|--|---|--|---------------------|--|--------------------------|
| | | abs/cm | µg/l | mg/l | ‰ | mg/l |
| A1K | Lisäys <i>Addition</i> | a chlorophyll 4 mg / 1,6 lit- raan etanolia | | | | |
| | Vertailuarvo abs/cm <i>Assigned value</i> | 0,199 | | | | |
| B2K | Pohjapitoisuus µg/l <i>Initial concentration</i> | | Rannikkovesi, johon lisättiin SYKEN labora- toriossa kasva- tettua leväsus- pensiota. | | | |
| | Vertailuarvo µg/l <i>Assigned value</i> | | 9,08 | | | |
| N3K | Pohjapitoisuus µg/l <i>Initial concentration</i> | | Järvivesi, johon lisättiin SYKEN labora- toriossa kasva- tettua leväsus- pensiota. | | | |
| | Vertailuarvo µg/l <i>Assigned value</i> | | 14,5 | | | |
| B2O | Pohjapitoisuus mg/l <i>Initial concentration</i> | | | Rannikkovesi 7,0 | | |
| | Vertailuarvo mg/l <i>Assigned value</i> | | | 9,03 | | |
| N3O | Pohjapitoisuus mg/l <i>Initial concentration</i> | | | Järvivesi 10,8 | | |
| | Vertailuarvo mg/l <i>Assigned value</i> | | | 10,8 | | |
| A1S | Lisäys ‰ <i>Addition</i> | | | | IAPSO Standard Seawater S=35 ‰ 780 ml 15 lit- raksi 1,82 | |
| | Vertailuarvo ‰ <i>Assigned value</i> | | | | 1,873 | |
| A1P | Lisäys mg/l <i>Addition</i> | | | | | SiO ₂ 3,74 |
| | Vertailuarvo mg/l <i>Assigned value</i> | | | | | 3,74 |
| B2S | Pohjapitoisuus ‰ tai mg/l <i>Initial concentration</i> | | | | 3,01 | 6,1 |
| | Vertailuarvo ‰ tai mg/l <i>Assigned value</i> | | | | 3,159 | 5,97 |
| N3P | Pohjapitoisuus mg/l <i>Initial concentration</i> | | | | | 8,4 |
| | Vertailuarvo mg/l <i>Assigned value</i> | | | | | 8,47 |

NÄYTTEIDEN VALMISTUS

Preparation of samples

| Näyte | | TOC | TIC |
|------------|---|------|------|
| | | mg/l | mg/l |
| A1C | Lisäys mg/l <i>Addition</i> | 3,3 | |
| | Vertailuarvo mg/l <i>Assigned value</i> | 3,34 | |
| B2C | Pohjapitoisuus mg/l <i>Initial concentration</i> | 7,1 | |
| | Vertailuarvo mg/l <i>Assigned value</i> | 7,34 | |
| N3C | Pohjapitoisuus mg/l <i>Initial concentration</i> | 11,1 | |
| | Vertailuarvo mg/l <i>Assigned value</i> | 10,6 | |
| A1T | Lisäys mg/l <i>Addition</i> | | 3,2 |
| | Vertailuarvo mg/l <i>Assigned value</i> | | 3,95 |
| N3T | Pohjapitoisuus mg/l <i>Initial concentration</i> | | 6,9 |
| | Vertailuarvo mg/l <i>Assigned value</i> | | 5,41 |

HOMOGEENISUUDEN TESTAUS

Testing of homogeneity

| Analyytti/näyte Analyte/Sample | Pitoisuus Concentration mg/l or µg/l | s _p % | s _p | s _a | s _a /s _p | s _a /s _p <0,5? | s _{bb} | s _{bb} ² | c | s _{bb} ² <c? |
|-----------------------------------|--|---------------------|----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------|------------------------------|----------|----------------------------------|
| O ₂ /B2O | 7,96 | 4 | 0,3186 | 0,0218 | 0,0684 | Yes | 0,0949 | 0,009 | 0,0177 | Yes |
| O ₂ /N3O | 10,62 | 4 | 0,4249 | 0,0184 | 0,0433 | Yes | 0,0441 | 0,0019 | 0,0309 | Yes |
| Saliniteetti/B2S | 3,16 | 1,75 | 0,0553 | < 0,001 | < 0,001 | Yes | < 0,001 | < 0,0001 | 0,00055 | Yes |
| SiO ₂ /B2S | 5,88 | 5 | 0,2939 | 0,0142 | 0,0483 | Yes | 0,0097 | < 0,0001 | 0,015879 | Yes |
| SiO ₂ /N3P | 8,52 | 5 | 0,426 | 0,0169 | 0,0397 | Yes | 0,0271 | 0,000734 | 0,033185 | Yes |
| TIC/N3T | 6,11 | 7,5 | 0,4579 | 0,0597 | 0,1304 | Yes | 0,0827 | 0,00684 | 0,04238 | Yes |
| TOC/B2C | 7,53 | 5 | 0,3765 | 0,0554 | 0,1471 | Yes | 0,0392 | 0,00153 | 0,03338 | Yes |
| TOC/N3C | 11,38 | 5 | 0,5689 | 0,1135 | 0,1995 | Yes | 0,1337 | 0,01788 | 0,08615 | Yes |

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

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

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

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

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

missä:

s_{all}² = $(0,3 \cdot s_i)^2$

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

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

Johtopäätös: Homogeenisuustestin kaikki kriteerit täyttyivät, joten näytteitä voitiin pitää homogeenisina.

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

| Analyytti/näyte Analyte/sample | Pitoisuus Concentration | s _p % | 0,5 · s _p | Keskihajonta (s _{bb}) Standard deviation | s _{bb} < 0,5 · s _p ? |
|-----------------------------------|----------------------------|------------------|----------------------|---|--|
| a-klorofylli/B2K | 9,7 µg/l | 12,5 | 0,61 | 0,755 | No |
| a-klorofylli/N3K | 15,3 µg/l | 10 | 0,77 | 0,909 | No |

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

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

Johtopäätös: Kaikki testin homogeenisuuskriteerit eivät täyttyneet, mikä otettiin huomioon pätevyyden arvioinnissa.

Conclusion: All criteria of the homogenous test were not passed. This was taken into consideration in the performance evaluation.

SÄILYVYYDEN TESTAUS

Testing of stability

Näytteet toimitettiin 7.5.2012 ja ne olivat pääsääntöisesti perillä seuraavana päivänä.
Näytteiden analysointiajankohdat olivat seuraavat:

a-klorofylli, happi ja TIC 9.5.2012
SiO₂, TOC, saliniteetti 25.5.2012 mennessä

Säilyvyys testattiin a-klorofyllinäytteistä, jotka analysoitiin lähetyssajankohtana ja määritysajankohtana (säilytys kahdessa eri lämpötilassa). Tarkastelu tehtiin vertaamalla kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia.

a-klorofylli

| Näyte | Tulos, µg/l | | | Näyte | Tulos, µg/l | | | Näyte | Tulos, µg/l | | |
|--------------------|--|-----------------|----------------|---------------------------------------|-------------|-----------------|---------------------------------------|-------|-------------|-----------------|----------------|
| Pvm. | 8.5. | 9.5. (20 °C) | 9.5. (4 °C) | Pvm. | 8.5. | 9.5. (20 °C) | 9.5. (4 °C) | Pvm. | 8.5. | 9.5. (20 °C) | 9.5. (4 °C) |
| A1K | 0,4050 | 0,4043 | 0,4045 | B2K | 9,808 | 7,563 | 6,518 | N3K | 14,62 | 11,8 | 11,068 |
| D | 0,0003 | | | 1,045 | | | 0,733 | | | | |
| 0,3·s _p | 0,0061 | | | 0,244 | | | 0,332 | | | | |
| | D < 0,3 · s_p, YES | | | D < 0,3 · s_p, NO | | | D < 0,3 · s_p, NO | | | | |

Happi

| Näyte | Tulos, mg/l | | | Näyte | Tulos, mg/l | | |
|--------------------|---------------------------------------|-----------------|----------------|---------------------------------------|-------------|-----------------|----------------|
| Pvm. | 8.5. | 9.5. (20 °C) | 9.5. (4 °C) | Pvm. | 8.5. | 9.5. (20 °C) | 9.5. (4 °C) |
| B2O | 8,902 | 9,553 | 8,775 | N3O | 10,831 | 10,876 | 10,637 |
| D | 0,778 | | | 0,239 | | | |
| 0,3·s _p | 0,1053 | | | 0,128 | | | |
| | D < 0,3 · s_p, NO | | | D < 0,3 · s_p, NO | | | |

TIC

| Näyte | Tulos, abs/cm | | | Näyte | Tulos, mg/l | | |
|--------------------|--|-----------------|----------------|---------------------------------------|-------------|-----------------|----------------|
| Pvm. | 8.5. | 9.5. (20 °C) | 9.5. (4 °C) | Pvm. | 8.5. | 9.5. (20 °C) | 9.5. (4 °C) |
| A1T | 3,753 | 4,315 | 4,247 | N3T | 5,551 | 5,077 | 5,831 |
| D | 0,068 | | | 0,754 | | | |
| 0,3·s _p | 0,0956 | | | 0,131 | | | |
| | D < 0,3 · s_p, YES | | | D < 0,3 · s_p, NO | | | |

$D = | \text{Tulos säilytyslämpötilassa } 25 \text{ °C} - \text{tulos säilytyslämpötilassa } 4 \text{ °C} |$,
(/the result at 25 °C – the result at 4 °C/)

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

Johtopäätös: Testitulosten perusteella vesinäytteiden a-klorofylli ja happipitoisuudet sekä järiveden N3T TIC-pitoisuus saattoivat muuttua, jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Tämä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.

Conclusion: According the stability test the concentrations of chlorophyll and oxygen in water samples as well as TIC concentration in lake water sample N3T could slightly change if the temperature of the samples increased during the transport. This was taken into consideration in the performance evaluation.

PALAUTE PÄTEVYYSKOKEESTA

Feedback from the proficiency test

OSALLISTUJILTA SAATU PALAUTE

Feedback from the participants

| Laboratorio | Kommentit teknisestä toteutuksesta | SYKE:n vastine |
|-------------|---|--|
| 11, 24 | Molemmissa happinäytteissä oli pieni ilmakupla. | Kaikkiin happipulloihin muodostuu pieni tyhjiö (ilmakupla) johtuen lämpötilaerosta pullotuksen ja säilytyksen välillä. |

| Laboratorio | Kommentit tuloksista | SYKE:n vastine |
|-------------|--|---|
| 1 | Näytteen A1K a-klorofyllitulos oli raportoitu yksikössä milliabs/cm. Oikea tulos olisi ollut 0,187 abs/cm. | Tulosta käsiteltiin harha-arvona. Oikein raportoituna tulos olisi ollut hyväksyttävä. |
| 3 | Näytteen N3O happituloksi oli raportoitu näytteen B2O tulos. Näytteen N3O oikea tulos olisi ollut 10,7 mg/l. | Tulosta käsiteltiin harha-arvona. Oikein raportoituna tulos olisi ollut hyväksyttävä. |

JÄRJESTÄJÄN PALAUTE OSALLISTUJILLE

Feedback to the participants

| Laboratorio | Järjestäjän palaute |
|-------------|--|
| 24 | Laboratorio on ilmoittanut a-klorofylli- ja happitulosten epävarmuudeksi 0 % ja epävarmuuden määrittäminenmenettelyksi Meth 7 (Ei mittausepävarmuuden arviointimenettelyä). Järjestäjä on tulkinut vastauksen, että epävarmuutta ei ole arvioitu (taulukko 3). |
| 26 | Ennen tuloslomakkeen tallennusta SYKEssä poistettiin Bottle No. - ja UC%-sarakkeista kirjoitetut kommentit, sillä tulostenkäsittelyohjelma hyväksyy näissä sarakkeissa ainoastaan numerotietoa. |

VERTAILUARVOT JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUUKSET*Evaluation of the assigned values and their uncertainties*

| Määrittäminen <i>Measurement</i> | Näyte <i>Sample</i> | Vertailuarvo <i>Assigned value</i> | Yksikkö <i>Unit</i> | Vertailuarvon määrittäminen <i>Evaluation of the assigned value</i> | U % |
|---|-------------------------------|--|-------------------------------|---|------------|
| a-klorofylli <i>Chlorophyll a</i> | A1K | 0,199 | abs/cm | Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i> | 1,1 |
| | B2K | 9,08 | µg/l | Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i> | 8,9 |
| | N3K | 14,5 | µg/l | Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i> | 5,6 |
| O₂ | B2O | 9,03 | mg/l | Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i> | 2,7 |
| | N3O | 10,8 | mg/l | Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i> | 1,7 |
| Saliniteetti <i>Salinity</i> | A1S | 1,873 | o/oo | Keskiarvo / <i>Mean</i> | 1,1 |
| | B2S | 3,159 | o/oo | Keskiarvo / <i>Mean</i> | 0,6 |
| SiO₂ | A1P | 3,74 | mg/l | Laskennallinen arvo / <i>Calculated value</i> | 0,6 |
| | B2S | 5,97 | mg/l | Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i> | 3,2 |
| | N3P | 8,47 | mg/l | Keskiarvo / <i>Mean</i> | 3,6 |
| TIC | A1T | 3,95 | mg/l | Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i> | 9,0 |
| | N3T | 5,41 | mg/l | Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i> | 7,6 |
| TOC | A1C | 3,34 | mg/l | Laskennallinen arvo / <i>Calculated value</i> | 1,2 |
| | B2C | 7,34 | mg/l | Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i> | 4,5 |
| | N3C | 10,6 | mg/l | Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i> | 4,6 |

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

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

VA = Vertailuarvo / *Assigned value*

n = Tulosten lukumäärä / *Number of the results*

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

TULOSTAULUKOISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

Explanations for the result sheets

Laboratoriokohtaiset tulokset

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

Yhteenveto z-arvoista

S – hyväksyttävä ($-2 \leq z \leq 2$)

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

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

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

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

Robusti laskenta vertailuarvon määrittämisessä

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

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

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

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

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

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

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

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

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

TULOSTAULUKOISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

Explanations for the result sheets

Results of each participant

Results of each participants

| | |
|-----------------------|--|
| Sample | the code of the sample |
| z-Graphics | z score - the graphical presentation |
| z value | calculated as follows: $z = (x_i - X)/s_p$, where x_i = the result of the individual laboratory X = the reference value (<i>the assigned value</i>) s_p = the target value of the standard deviation for proficiency assessment |
| Outl test OK | yes - the result passed the outlier test H = Hampel test (test for the mean value) C = Cochran test (replicate test) |
| Assigned value | the reference value |
| 2* Targ SD % | the target value of total standard deviation for proficiency assessment (s_p) at the 95 % confidence level, equal $2 \cdot s_p$ |
| Lab's result | the result reported by the participant (the mean value of the replicates) |
| Md. | Median |
| Mean | Mean |
| SD | Standard deviation |
| SD% | Standard deviation, % |
| Passed | The results passed the outlier test |
| Outl. failed | The results not passed the outlier test |
| Missing | i.e. < DL |
| Num of labs | the total number of the participants |

Summary on the z scores

S – satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$)

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

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

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

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

Robust analysis

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

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

$$s^* = 1.134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p-1)}$$

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

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

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

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

LIITE 8. LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET

APPENDIX 8. Results of each participant

| Analyte | Unit | Sample | z-Graphics | | | | | | Z- value | Outl test OK | Assigned value | 2* Targ SD% | Lab's result | Md. | Mean | SD | SD% | Pas-sed | Outl. fai-led | Mis-sing | Num of labs |
|---------------------|--------|--------|------------|----|----|---|----|---------|----------|--------------|----------------|-------------|--------------|--------|---------|------|-----|---------|---------------|----------|-------------|
| | | | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | +2 | | | | | | | | | | | | | |
| Laboratory 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | 18770,0 | H | 0,199 | 10 | 187 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 | |
| | µg/l | B2K | | | | | | 0,952 | yes | 9,08 | 25 | 10,16 | 9,66 | 9,33 | 1,015 | 10,8 | 16 | 2 | 0 | 18 | |
| | µg/l | N3K | | | | | | 0,952 | yes | 14,5 | 20 | 15,88 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 | |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | -1,052 | yes | 9,03 | 8 | 8,65 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 | |
| | mg/l | N3O | | | | | | -0,880 | yes | 10,8 | 8 | 10,42 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 | |
| TIC | mg/l | A1T | | | | | | -1,576 | yes | 3,95 | 15 | 3,483 | 3,962 | 3,988 | 0,3755 | 9,4 | 8 | 1 | 0 | 9 | |
| | mg/l | N3T | | | | | | -0,372 | yes | 5,41 | 15 | 5,259 | 5,415 | 5,408 | 0,4323 | 8 | 9 | 0 | 0 | 9 | |
| TOC | mg/l | A1C | | | | | | 0,671 | yes | 3,34 | 10 | 3,452 | 3,36 | 3,342 | 0,1353 | 4 | 15 | 3 | 0 | 18 | |
| | mg/l | B2C | | | | | | -1,492 | yes | 7,34 | 10 | 6,793 | 7,155 | 7,344 | 0,4828 | 6,6 | 15 | 0 | 0 | 15 | |
| | mg/l | N3C | | | | | | -1,973 | yes | 10,6 | 10 | 9,555 | 10,6 | 10,58 | 0,8617 | 8,1 | 18 | 0 | 0 | 18 | |
| Laboratory 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | 59,030 | H | 0,199 | 10 | 0,7863 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 | |
| | µg/l | B2K | | | | | | 0,529 | yes | 9,08 | 25 | 9,68 | 9,66 | 9,33 | 1,015 | 10,8 | 16 | 2 | 0 | 18 | |
| | µg/l | N3K | | | | | | -0,069 | yes | 14,5 | 20 | 14,4 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 | |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | 0,360 | yes | 9,03 | 8 | 9,16 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 | |
| | mg/l | N3O | | | | | | 0,810 | yes | 10,8 | 8 | 11,15 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 | |
| TOC | mg/l | A1C | | | | | | 4,174 | H | 3,34 | 10 | 4,037 | 3,36 | 3,342 | 0,1353 | 4 | 15 | 3 | 0 | 18 | |
| | mg/l | B2C | | | | | | 1,579 | yes | 7,34 | 10 | 7,92 | 7,155 | 7,344 | 0,4828 | 6,6 | 15 | 0 | 0 | 15 | |
| | mg/l | N3C | | | | | | 1,594 | yes | 10,6 | 10 | 11,45 | 10,6 | 10,58 | 0,8617 | 8,1 | 18 | 0 | 0 | 18 | |
| Laboratory 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | 0,402 | yes | 0,199 | 10 | 0,203 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 | |
| | µg/l | B2K | | | | | | -1,656 | yes | 9,08 | 25 | 7,2 | 9,66 | 9,33 | 1,015 | 10,8 | 16 | 2 | 0 | 18 | |
| | µg/l | N3K | | | | | | -1,724 | yes | 14,5 | 20 | 12 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 | |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | -0,914 | yes | 9,03 | 8 | 8,7 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 | |
| | mg/l | N3O | | | | | | -4,398 | H | 10,8 | 8 | 8,9 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 | |
| Salinity | o/oo | A1S | | | | | | -0,092 | yes | 1,873 | 3,5 | 1,87 | 1,874 | 1,861 | 0,05762 | 3,1 | 7 | 0 | 0 | 7 | |
| | o/oo | B2S | | | | | | 0,018 | yes | 3,159 | 3,5 | 3,16 | 3,158 | 3,151 | 0,03214 | 1 | 7 | 0 | 0 | 7 | |
| Laboratory 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| TOC | mg/l | A1C | | | | | | -1,886 | yes | 3,34 | 10 | 3,025 | 3,36 | 3,342 | 0,1353 | 4 | 15 | 3 | 0 | 18 | |
| | mg/l | N3C | | | | | | -1,340 | yes | 10,6 | 10 | 9,89 | 10,6 | 10,58 | 0,8617 | 8,1 | 18 | 0 | 0 | 18 | |
| Laboratory 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | -0,498 | yes | 9,03 | 8 | 8,85 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 | |
| | mg/l | N3O | | | | | | 0,162 | yes | 10,8 | 8 | 10,87 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 | |
| TIC | mg/l | A1T | | | | | | -1,063 | C | 3,95 | 15 | 3,635 | 3,962 | 3,988 | 0,3755 | 9,4 | 8 | 1 | 0 | 9 | |
| | mg/l | N3T | | | | | | -1,639 | yes | 5,41 | 15 | 4,745 | 5,415 | 5,408 | 0,4323 | 8 | 9 | 0 | 0 | 9 | |
| TOC | mg/l | A1C | | | | | | -5,719 | H | 3,34 | 10 | 2,385 | 3,36 | 3,342 | 0,1353 | 4 | 15 | 3 | 0 | 18 | |
| | mg/l | B2C | | | | | | -0,804 | yes | 7,34 | 10 | 7,045 | 7,155 | 7,344 | 0,4828 | 6,6 | 15 | 0 | 0 | 15 | |
| | mg/l | N3C | | | | | | 0,141 | yes | 10,6 | 10 | 10,68 | 10,6 | 10,58 | 0,8617 | 8,1 | 18 | 0 | 0 | 18 | |
| Laboratory 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| TIC | mg/l | A1T | | | | | | 0,422 | yes | 3,95 | 15 | 4,075 | 3,962 | 3,988 | 0,3755 | 9,4 | 8 | 1 | 0 | 9 | |
| | mg/l | N3T | | | | | | 1,282 | yes | 5,41 | 15 | 5,93 | 5,415 | 5,408 | 0,4323 | 8 | 9 | 0 | 0 | 9 | |
| TOC | mg/l | A1C | | | | | | 0,060 | yes | 3,34 | 10 | 3,35 | 3,36 | 3,342 | 0,1353 | 4 | 15 | 3 | 0 | 18 | |
| | mg/l | B2C | | | | | | -1,444 | yes | 7,34 | 10 | 6,81 | 7,155 | 7,344 | 0,4828 | 6,6 | 15 | 0 | 0 | 15 | |
| | mg/l | N3C | | | | | | -1,943 | yes | 10,6 | 10 | 9,57 | 10,6 | 10,58 | 0,8617 | 8,1 | 18 | 0 | 0 | 18 | |
| Laboratory 7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | 0,000 | yes | 0,199 | 10 | 0,199 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 | |
| | µg/l | B2K | | | | | | 1,122 | yes | 9,08 | 25 | 10,353 | 9,66 | 9,33 | 1,015 | 10,8 | 16 | 2 | 0 | 18 | |
| | µg/l | N3K | | | | | | 1,079 | yes | 14,5 | 20 | 16,065 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 | |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | -0,969 | yes | 9,03 | 8 | 8,68 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 | |
| | mg/l | N3O | | | | | | -0,972 | yes | 10,8 | 8 | 10,38 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 | |
| Salinity | o/oo | A1S | | | | | | 0,214 | yes | 1,873 | 3,5 | 1,88 | 1,874 | 1,861 | 0,05762 | 3,1 | 7 | 0 | 0 | 7 | |
| | o/oo | B2S | | | | | | 0,380 | yes | 3,159 | 3,5 | 3,18 | 3,158 | 3,151 | 0,03214 | 1 | 7 | 0 | 0 | 7 | |
| SiO2 | mg/l | A1P | | | | | | 0,909 | yes | 3,74 | 10 | 3,91 | 3,72 | 3,816 | 0,318 | 8,3 | 9 | 1 | 0 | 10 | |
| | mg/l | B2S | | | | | | 0,570 | yes | 5,97 | 10 | 6,14 | 5,96 | 5,976 | 0,2078 | 3,5 | 8 | 1 | 0 | 9 | |
| | mg/l | N3P | | | | | | 1,133 | yes | 8,47 | 10 | 8,95 | 8,95 | 10,11 | 2,109 | 20,8 | 9 | 0 | 0 | 9 | |
| TIC | mg/l | A1T | | | | | | 2,228 | yes | 3,95 | 15 | 4,61 | 3,962 | 3,988 | 0,3755 | 9,4 | 8 | 1 | 0 | 9 | |
| | mg/l | N3T | | | | | | -1,220 | yes | 5,41 | 15 | 4,915 | 5,415 | 5,408 | 0,4323 | 8 | 9 | 0 | 0 | 9 | |
| TOC | mg/l | A1C | | | | | | 1,467 | yes | 3,34 | 10 | 3,585 | 3,36 | 3,342 | 0,1353 | 4 | 15 | 3 | 0 | 18 | |
| | mg/l | B2C | | | | | | -0,654 | yes | 7,34 | 10 | 7,1 | 7,155 | 7,344 | 0,4828 | 6,6 | 15 | 0 | 0 | 15 | |
| | mg/l | N3C | | | | | | -0,726 | yes | 10,6 | 10 | 10,21 | 10,6 | 10,58 | 0,8617 | 8,1 | 18 | 0 | 0 | 18 | |

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

SYKE - Interlaboratory comparison test 4/2012

| Analyte | Unit | Sample | z-Graphics | | | | | Z- value | Outl test OK | Assigned value | 2* Targ SD% | Lab's result | Md. | Mean | SD | SD% | Pas-sed | Outl-fai-led | Mis-sing | Num of labs |
|----------------------|--------|--------|------------|----|----|---|----|----------|--------------|----------------|-------------|--------------|-------|--------|---------|------|---------|--------------|----------|-------------|
| | | | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | | | | | | | | | | | | | |
| Laboratory 8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | -1,024 | yes | 9,03 | 8 | 8,66 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 |
| | mg/l | N3O | | | | | | 0,000 | yes | 10,8 | 8 | 10,80 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 |
| Salinity | o/oo | A1S | | | | | | 1,434 | yes | 1,873 | 3,5 | 1,92 | 1,874 | 1,861 | 0,05762 | 3,1 | 7 | 0 | 0 | 7 |
| | o/oo | B2S | | | | | | -0,886 | yes | 3,159 | 3,5 | 3,11 | 3,158 | 3,151 | 0,03214 | 1 | 7 | 0 | 0 | 7 |
| TOC | mg/l | A1C | | | | | | -0,689 | yes | 3,34 | 10 | 3,225 | 3,36 | 3,342 | 0,1353 | 4 | 15 | 3 | 0 | 18 |
| | mg/l | B2C | | | | | | -0,422 | yes | 7,34 | 10 | 7,185 | 7,155 | 7,344 | 0,4828 | 6,6 | 15 | 0 | 0 | 15 |
| | mg/l | N3C | | | | | | 0,283 | yes | 10,6 | 10 | 10,75 | 10,6 | 10,58 | 0,8617 | 8,1 | 18 | 0 | 0 | 18 |
| Laboratory 9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | -0,301 | yes | 0,199 | 10 | 0,196 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 |
| | µg/l | N3K | | | | | | 0,338 | yes | 14,5 | 20 | 14,99 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 |
| O2 | mg/l | N3O | | | | | | -0,741 | yes | 10,8 | 8 | 10,48 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 |
| Laboratory 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | -0,402 | yes | 0,199 | 10 | 0,195 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 |
| | µg/l | B2K | | | | | | 0,811 | yes | 9,08 | 25 | 10,0 | 9,66 | 9,33 | 1,015 | 10,8 | 16 | 2 | 0 | 18 |
| | µg/l | N3K | | | | | | 0,759 | yes | 14,5 | 20 | 15,6 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | 5,454 | H | 9,03 | 8 | 11,0 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 |
| | mg/l | N3O | | | | | | 0,926 | yes | 10,8 | 8 | 11,2 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 |
| Laboratory 11 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | 0,231 | yes | 0,199 | 10 | 0,2013 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 |
| | µg/l | B2K | | | | | | -3,507 | H | 9,08 | 25 | 5,1 | 9,66 | 9,33 | 1,015 | 10,8 | 16 | 2 | 0 | 18 |
| | µg/l | N3K | | | | | | 0,207 | yes | 14,5 | 20 | 14,8 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | 0,222 | yes | 9,03 | 8 | 9,11 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 |
| | mg/l | N3O | | | | | | 0,579 | yes | 10,8 | 8 | 11,05 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 |
| Salinity | o/oo | A1S | | | | | | -3,447 | yes | 1,873 | 3,5 | 1,76 | 1,874 | 1,861 | 0,05762 | 3,1 | 7 | 0 | 0 | 7 |
| | o/oo | B2S | | | | | | -0,163 | yes | 3,159 | 3,5 | 3,15 | 3,158 | 3,151 | 0,03214 | 1 | 7 | 0 | 0 | 7 |
| SiO2 | mg/l | A1P | | | | | | -1,337 | yes | 3,74 | 10 | 3,49 | 3,72 | 3,816 | 0,318 | 8,3 | 9 | 1 | 0 | 10 |
| | mg/l | B2S | | | | | | -0,938 | yes | 5,97 | 10 | 5,69 | 5,96 | 5,976 | 0,2078 | 3,5 | 8 | 1 | 0 | 9 |
| | mg/l | N3P | | | | | | -0,815 | yes | 8,47 | 10 | 8,125 | 8,95 | 10,11 | 2,109 | 20,8 | 9 | 0 | 0 | 9 |
| TIC | mg/l | A1T | | | | | | -1,401 | yes | 3,95 | 15 | 3,535 | 3,962 | 3,988 | 0,3755 | 9,4 | 8 | 1 | 0 | 9 |
| | mg/l | N3T | | | | | | 0,012 | yes | 5,41 | 15 | 5,415 | 5,415 | 5,408 | 0,4323 | 8 | 9 | 0 | 0 | 9 |
| TOC | mg/l | A1C | | | | | | 0,270 | yes | 3,34 | 10 | 3,385 | 3,36 | 3,342 | 0,1353 | 4 | 15 | 3 | 0 | 18 |
| | mg/l | B2C | | | | | | 1,240 | yes | 7,34 | 10 | 7,795 | 7,155 | 7,344 | 0,4828 | 6,6 | 15 | 0 | 0 | 15 |
| | mg/l | N3C | | | | | | 0,566 | yes | 10,6 | 10 | 10,9 | 10,6 | 10,58 | 0,8617 | 8,1 | 18 | 0 | 0 | 18 |
| Laboratory 12 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | 0,000 | yes | 0,199 | 10 | 0,199 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 |
| | µg/l | B2K | | | | | | -0,714 | yes | 9,08 | 25 | 8,27 | 9,66 | 9,33 | 1,015 | 10,8 | 16 | 2 | 0 | 18 |
| | µg/l | N3K | | | | | | -1,655 | yes | 14,5 | 20 | 12,1 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | 4,070 | H | 9,03 | 8 | 10,5 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 |
| | mg/l | N3O | | | | | | -0,232 | yes | 10,8 | 8 | 10,7 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 |
| TOC | mg/l | A1C | | | | | | -0,569 | yes | 3,34 | 10 | 3,245 | 3,36 | 3,342 | 0,1353 | 4 | 15 | 3 | 0 | 18 |
| | mg/l | B2C | | | | | | -1,117 | yes | 7,34 | 10 | 6,93 | 7,155 | 7,344 | 0,4828 | 6,6 | 15 | 0 | 0 | 15 |
| | mg/l | N3C | | | | | | 0,000 | yes | 10,6 | 10 | 10,6 | 10,6 | 10,58 | 0,8617 | 8,1 | 18 | 0 | 0 | 18 |
| Laboratory 13 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | 0,402 | yes | 0,199 | 10 | 0,203 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 |
| | µg/l | B2K | | | | | | 1,110 | yes | 9,08 | 25 | 10,34 | 9,66 | 9,33 | 1,015 | 10,8 | 16 | 2 | 0 | 18 |
| | µg/l | N3K | | | | | | 0,848 | yes | 14,5 | 20 | 15,73 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | -0,692 | yes | 9,03 | 8 | 8,78 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 |
| | mg/l | N3O | | | | | | 0,394 | yes | 10,8 | 8 | 10,97 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 |
| Laboratory 14 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | 0,301 | yes | 0,199 | 10 | 0,202 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 |
| | µg/l | B2K | | | | | | 0,493 | yes | 9,08 | 25 | 9,64 | 9,66 | 9,33 | 1,015 | 10,8 | 16 | 2 | 0 | 18 |
| | µg/l | N3K | | | | | | 0,276 | yes | 14,5 | 20 | 14,9 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | -1,135 | yes | 9,03 | 8 | 8,62 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 |
| | mg/l | N3O | | | | | | -1,157 | yes | 10,8 | 8 | 10,3 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 |
| Salinity | o/oo | A1S | | | | | | -1,922 | yes | 1,873 | 3,5 | 1,81 | 1,874 | 1,861 | 0,05762 | 3,1 | 7 | 0 | 0 | 7 |
| | o/oo | B2S | | | | | | 0,561 | yes | 3,159 | 3,5 | 3,19 | 3,158 | 3,151 | 0,03214 | 1 | 7 | 0 | 0 | 7 |
| SiO2 | mg/l | A1P | | | | | | -0,107 | yes | 3,74 | 10 | 3,72 | 3,72 | 3,816 | 0,318 | 8,3 | 9 | 1 | 0 | 10 |
| | mg/l | B2S | | | | | | 1,307 | yes | 5,97 | 10 | 6,36 | 5,96 | 5,976 | 0,2078 | 3,5 | 8 | 1 | 0 | 9 |
| | mg/l | N3P | | | | | | 10,460 | yes | 8,47 | 10 | 12,9 | 8,95 | 10,11 | 2,109 | 20,8 | 9 | 0 | 0 | 9 |
| TIC | mg/l | A1T | | | | | | -0,422 | yes | 3,95 | 15 | 3,825 | 3,962 | 3,988 | 0,3755 | 9,4 | 8 | 1 | 0 | 9 |
| | mg/l | N3T | | | | | | 1,010 | yes | 5,41 | 15 | 5,82 | 5,415 | 5,408 | 0,4323 | 8 | 9 | 0 | 0 | 9 |
| TOC | mg/l | A1C | | | | | | 0,030 | yes | 3,34 | 10 | 3,345 | 3,36 | 3,342 | 0,1353 | 4 | 15 | 3 | 0 | 18 |
| | mg/l | B2C | | | | | | -1,049 | yes | 7,34 | 10 | 6,955 | 7,155 | 7,344 | 0,4828 | 6,6 | 15 | 0 | 0 | 15 |
| | mg/l | N3C | | | | | | 0,000 | yes | 10,6 | 10 | 10,6 | 10,6 | 10,58 | 0,8617 | 8,1 | 18 | 0 | 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 | SD | SD% | Pas-sed | Outl. fai-led | Mis-sing | Num of labs |
|----------------------|--------|--------|------------|----|----|---|----|----------|--------------|----------------|-------------|--------------|-------|--------|---------|------|---------|---------------|----------|-------------|
| | | | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | | | | | | | | | | | | | |
| Laboratory 15 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | -0,101 | yes | 0,199 | 10 | 0,198 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 |
| | µg/l | B2K | | | | | | 0,546 | yes | 9,08 | 25 | 9,7 | 9,66 | 9,33 | 1,015 | 10,8 | 16 | 2 | 0 | 18 |
| | µg/l | N3K | | | | | | 0,276 | yes | 14,5 | 20 | 14,9 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | 0,443 | yes | 9,03 | 8 | 9,19 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 |
| | mg/l | N3O | | | | | | 0,718 | yes | 10,8 | 8 | 11,11 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 |
| Salinity | o/oo | A1S | | | | | | 1,312 | yes | 1,873 | 3,5 | 1,916 | 1,874 | 1,861 | 0,05762 | 3,1 | 7 | 0 | 0 | 7 |
| | o/oo | B2S | | | | | | -0,959 | yes | 3,159 | 3,5 | 3,106 | 3,158 | 3,151 | 0,03214 | 1 | 7 | 0 | 0 | 7 |
| SiO2 | mg/l | A1P | | | | | | -0,187 | yes | 3,74 | 10 | 3,705 | 3,72 | 3,816 | 0,318 | 8,3 | 9 | 1 | 0 | 10 |
| | mg/l | B2S | | | | | | -0,050 | yes | 5,97 | 10 | 5,955 | 5,96 | 5,976 | 0,2078 | 3,5 | 8 | 1 | 0 | 9 |
| | mg/l | N3P | | | | | | -0,024 | yes | 8,47 | 10 | 8,46 | 8,95 | 10,11 | 2,109 | 20,8 | 9 | 0 | 0 | 9 |
| TIC | mg/l | A1T | | | | | | 0,827 | yes | 3,95 | 15 | 4,195 | 3,962 | 3,988 | 0,3755 | 9,4 | 8 | 1 | 0 | 9 |
| | mg/l | N3T | | | | | | -0,850 | yes | 5,41 | 15 | 5,065 | 5,415 | 5,408 | 0,4323 | 8 | 9 | 0 | 0 | 9 |
| TOC | mg/l | A1C | | | | | | 0,569 | yes | 3,34 | 10 | 3,435 | 3,36 | 3,342 | 0,1353 | 4 | 15 | 3 | 0 | 18 |
| | mg/l | B2C | | | | | | 2,398 | yes | 7,34 | 10 | 8,22 | 7,155 | 7,344 | 0,4828 | 6,6 | 15 | 0 | 0 | 15 |
| | mg/l | N3C | | | | | | -3,736 | yes | 10,6 | 10 | 8,62 | 10,6 | 10,58 | 0,8617 | 8,1 | 18 | 0 | 0 | 18 |
| Laboratory 16 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | 0,151 | yes | 0,199 | 10 | 0,2005 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 |
| | µg/l | B2K | | | | | | 0,546 | yes | 9,08 | 25 | 9,7 | 9,66 | 9,33 | 1,015 | 10,8 | 16 | 2 | 0 | 18 |
| | µg/l | N3K | | | | | | -0,138 | yes | 14,5 | 20 | 14,3 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | 1,384 | yes | 9,03 | 8 | 9,53 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 |
| | mg/l | N3O | | | | | | -0,046 | yes | 10,8 | 8 | 10,78 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 |
| SiO2 | mg/l | A1P | | | | | | 1,471 | yes | 3,74 | 10 | 4,015 | 3,72 | 3,816 | 0,318 | 8,3 | 9 | 1 | 0 | 10 |
| | mg/l | B2S | | | | | | 0,234 | yes | 5,97 | 10 | 6,04 | 5,96 | 5,976 | 0,2078 | 3,5 | 8 | 1 | 0 | 9 |
| | mg/l | N3P | | | | | | -0,153 | yes | 8,47 | 10 | 8,405 | 8,95 | 10,11 | 2,109 | 20,8 | 9 | 0 | 0 | 9 |
| TIC | mg/l | A1T | | | | | | 1,266 | yes | 3,95 | 15 | 4,325 | 3,962 | 3,988 | 0,3755 | 9,4 | 8 | 1 | 0 | 9 |
| | mg/l | N3T | | | | | | 0,616 | yes | 5,41 | 15 | 5,66 | 5,415 | 5,408 | 0,4323 | 8 | 9 | 0 | 0 | 9 |
| TOC | mg/l | A1C | | | | | | 0,180 | yes | 3,34 | 10 | 3,37 | 3,36 | 3,342 | 0,1353 | 4 | 15 | 3 | 0 | 18 |
| | mg/l | B2C | | | | | | 0,804 | yes | 7,34 | 10 | 7,635 | 7,155 | 7,344 | 0,4828 | 6,6 | 15 | 0 | 0 | 15 |
| | mg/l | N3C | | | | | | 0,245 | yes | 10,6 | 10 | 10,73 | 10,6 | 10,58 | 0,8617 | 8,1 | 18 | 0 | 0 | 18 |
| Laboratory 17 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | 0,201 | yes | 0,199 | 10 | 0,201 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 |
| | µg/l | B2K | | | | | | 0,247 | yes | 9,08 | 25 | 9,36 | 9,66 | 9,33 | 1,015 | 10,8 | 16 | 2 | 0 | 18 |
| | µg/l | N3K | | | | | | -0,972 | yes | 14,5 | 20 | 13,09 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | -0,249 | yes | 9,03 | 8 | 8,94 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 |
| | mg/l | N3O | | | | | | -0,394 | yes | 10,8 | 8 | 10,63 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 |
| Laboratory 18 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | -0,040 | yes | 0,199 | 10 | 0,1986 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 |
| | µg/l | B2K | | | | | | -2,934 | H | 9,08 | 25 | 5,75 | 9,66 | 9,33 | 1,015 | 10,8 | 16 | 2 | 0 | 18 |
| | µg/l | N3K | | | | | | -5,793 | H | 14,5 | 20 | 6,10 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | -1,190 | yes | 9,03 | 8 | 8,6 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 |
| | mg/l | N3O | | | | | | -1,157 | yes | 10,8 | 8 | 10,3 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 |
| SiO2 | mg/l | A1P | | | | | | -0,989 | yes | 3,74 | 10 | 3,555 | 3,72 | 3,816 | 0,318 | 8,3 | 9 | 1 | 0 | 10 |
| | mg/l | B2S | | | | | | -0,586 | yes | 5,97 | 10 | 5,795 | 5,96 | 5,976 | 0,2078 | 3,5 | 8 | 1 | 0 | 9 |
| | mg/l | N3P | | | | | | 10,460 | yes | 8,47 | 10 | 12,9 | 8,95 | 10,11 | 2,109 | 20,8 | 9 | 0 | 0 | 9 |
| TOC | mg/l | A1C | | | | | | -0,898 | yes | 3,34 | 10 | 3,19 | 3,36 | 3,342 | 0,1353 | 4 | 15 | 3 | 0 | 18 |
| | mg/l | B2C | | | | | | -0,368 | yes | 7,34 | 10 | 7,205 | 7,155 | 7,344 | 0,4828 | 6,6 | 15 | 0 | 0 | 15 |
| | mg/l | N3C | | | | | | -0,726 | yes | 10,6 | 10 | 10,21 | 10,6 | 10,58 | 0,8617 | 8,1 | 18 | 0 | 0 | 18 |
| Laboratory 19 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | -0,221 | yes | 0,199 | 10 | 0,1968 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 |
| | µg/l | B2K | | | | | | 0,361 | yes | 9,08 | 25 | 9,49 | 9,66 | 9,33 | 1,015 | 10,8 | 16 | 2 | 0 | 18 |
| | µg/l | N3K | | | | | | -0,028 | yes | 14,5 | 20 | 14,46 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | -0,526 | yes | 9,03 | 8 | 8,84 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 |
| | mg/l | N3O | | | | | | 0,000 | yes | 10,8 | 8 | 10,80 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 |
| SiO2 | mg/l | A1P | | | | | | -0,642 | yes | 3,74 | 10 | 3,62 | 3,72 | 3,816 | 0,318 | 8,3 | 9 | 1 | 0 | 10 |
| | mg/l | B2S | | | | | | -0,502 | yes | 5,97 | 10 | 5,82 | 5,96 | 5,976 | 0,2078 | 3,5 | 8 | 1 | 0 | 9 |
| | mg/l | N3P | | | | | | -0,142 | yes | 8,47 | 10 | 8,41 | 8,95 | 10,11 | 2,109 | 20,8 | 9 | 0 | 0 | 9 |

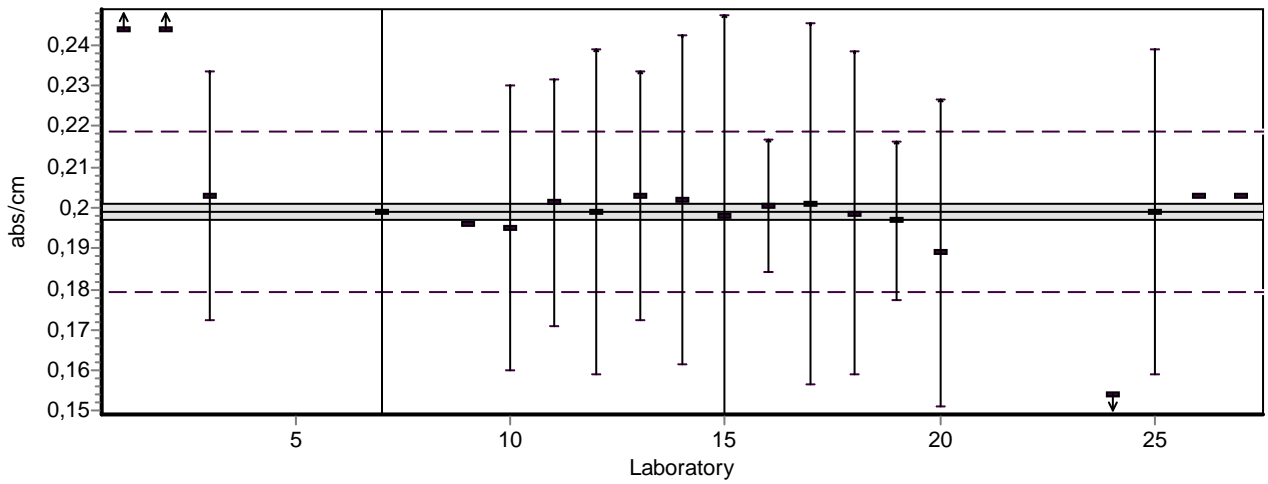
Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

| Analyte | Unit | Sample | z-Graphics | | | | | Z- value | Outl test OK | Assigned value | 2* Targ SD% | Lab's result | Md. | Mean | SD | SD% | Pas-sed | Outl. fai-led | Mis-sing | Num of labs |
|----------------------|--------|--------|------------|----|----|---|----|----------|--------------|----------------|-------------|--------------|-------|--------|---------|------|---------|---------------|----------|-------------|
| | | | -3 | -2 | -1 | 0 | +1 | | | | | | | | | | | | | |
| Laboratory 20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | -1,005 | yes | 0,199 | 10 | 0,189 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 |
| | µg/l | B2K | | | | | | 0,397 | yes | 9,08 | 25 | 9,53 | 9,66 | 9,33 | 1,015 | 10,8 | 16 | 2 | 0 | 18 |
| | µg/l | N3K | | | | | | 0,828 | yes | 14,5 | 20 | 15,7 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | 0,581 | yes | 9,03 | 8 | 9,24 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 |
| | mg/l | N3O | | | | | | 0,232 | yes | 10,8 | 8 | 10,9 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 |
| TIC | mg/l | A1T | | | | | | -0,309 | yes | 3,95 | 15 | 3,859 | 3,962 | 3,988 | 0,3755 | 9,4 | 8 | 1 | 0 | 9 |
| | mg/l | N3T | | | | | | 1,109 | yes | 5,41 | 15 | 5,86 | 5,415 | 5,408 | 0,4323 | 8 | 9 | 0 | 0 | 9 |
| TOC | mg/l | A1C | | | | | | -0,150 | yes | 3,34 | 10 | 3,315 | 3,36 | 3,342 | 0,1353 | 4 | 15 | 3 | 0 | 18 |
| | mg/l | B2C | | | | | | 1,281 | yes | 7,34 | 10 | 7,81 | 7,155 | 7,344 | 0,4828 | 6,6 | 15 | 0 | 0 | 15 |
| | mg/l | N3C | | | | | | 1,179 | yes | 10,6 | 10 | 11,23 | 10,6 | 10,58 | 0,8617 | 8,1 | 18 | 0 | 0 | 18 |
| Laboratory 21 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SiO2 | mg/l | A1P | | | | | | 0,107 | yes | 3,74 | 10 | 3,76 | 3,72 | 3,816 | 0,318 | 8,3 | 9 | 1 | 0 | 10 |
| | mg/l | B2S | | | | | | 0,134 | yes | 5,97 | 10 | 6,01 | 5,96 | 5,976 | 0,2078 | 3,5 | 8 | 1 | 0 | 9 |
| | mg/l | N3P | | | | | | 10,700 | yes | 8,47 | 10 | 13 | 8,95 | 10,11 | 2,109 | 20,8 | 9 | 0 | 0 | 9 |
| Laboratory 22 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| TOC | mg/l | A1C | | | | | | 3,713 | H | 3,34 | 10 | 3,96 | 3,36 | 3,342 | 0,1353 | 4 | 15 | 3 | 0 | 18 |
| | mg/l | N3C | | | | | | 3,066 | yes | 10,6 | 10 | 12,23 | 10,6 | 10,58 | 0,8617 | 8,1 | 18 | 0 | 0 | 18 |
| Laboratory 23 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| TOC | mg/l | A1C | | | | | | 0,719 | yes | 3,34 | 10 | 3,46 | 3,36 | 3,342 | 0,1353 | 4 | 15 | 3 | 0 | 18 |
| | mg/l | N3C | | | | | | 1,604 | yes | 10,6 | 10 | 11,45 | 10,6 | 10,58 | 0,8617 | 8,1 | 18 | 0 | 0 | 18 |
| Laboratory 24 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | -7,487 | H | 0,199 | 10 | 0,1245 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 |
| | µg/l | B2K | | | | | | -1,850 | yes | 9,08 | 25 | 6,98 | 9,66 | 9,33 | 1,015 | 10,8 | 16 | 2 | 0 | 18 |
| | µg/l | N3K | | | | | | -2,207 | yes | 14,5 | 20 | 11,30 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | 2,519 | yes | 9,03 | 8 | 9,94 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 |
| | mg/l | N3O | | | | | | 0,949 | yes | 10,8 | 8 | 11,21 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 |
| TOC | mg/l | A1C | | | | | | 0,509 | yes | 3,34 | 10 | 3,425 | 3,36 | 3,342 | 0,1353 | 4 | 15 | 3 | 0 | 18 |
| | mg/l | B2C | | | | | | 1,335 | yes | 7,34 | 10 | 7,83 | 7,155 | 7,344 | 0,4828 | 6,6 | 15 | 0 | 0 | 15 |
| | mg/l | N3C | | | | | | 1,972 | yes | 10,6 | 10 | 11,64 | 10,6 | 10,58 | 0,8617 | 8,1 | 18 | 0 | 0 | 18 |
| Laboratory 25 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | 0,000 | yes | 0,199 | 10 | 0,199 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 |
| | µg/l | B2K | | | | | | 0,758 | yes | 9,08 | 25 | 9,94 | 9,66 | 9,33 | 1,015 | 10,8 | 16 | 2 | 0 | 18 |
| | µg/l | N3K | | | | | | 0,690 | yes | 14,5 | 20 | 15,5 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 |
| O2 | mg/l | B2O | | | | | | -0,166 | yes | 9,03 | 8 | 8,97 | 8,85 | 8,968 | 0,3635 | 4,1 | 17 | 2 | 0 | 19 |
| | mg/l | N3O | | | | | | 0,232 | yes | 10,8 | 8 | 10,9 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 |
| Laboratory 26 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | 0,402 | yes | 0,199 | 10 | 0,203 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 |
| | µg/l | N3K | | | | | | -0,434 | yes | 14,5 | 20 | 13,87 | 14,85 | 14,42 | 1,43 | 9,9 | 18 | 1 | 0 | 19 |
| O2 | mg/l | N3O | | | | | | -0,463 | yes | 10,8 | 8 | 10,6 | 10,8 | 10,78 | 0,2952 | 2,7 | 20 | 1 | 0 | 21 |
| SiO2 | mg/l | A1P | | | | | | 4,439 | yes | 3,74 | 10 | 4,57 | 3,72 | 3,816 | 0,318 | 8,3 | 9 | 1 | 0 | 10 |
| | mg/l | N3P | | | | | | 3,259 | yes | 8,47 | 10 | 9,85 | 8,95 | 10,11 | 2,109 | 20,8 | 9 | 0 | 0 | 9 |
| Laboratory 27 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | abs/cm | A1K | | | | | | 0,402 | yes | 0,199 | 10 | 0,203 | 0,199 | 0,1992 | 0,00366 | 1,8 | 17 | 3 | 0 | 20 |
| | µg/l | B2K | | | | | | -0,121 | yes | 9,08 | 25 | 8,943 | 9,66 | 9,33 | 1,015 | 10,8 | 16 | 2 | 0 | 18 |
| Salinity | o/oo | A1S | | | | | | 0,031 | yes | 1,873 | 3,5 | 1,874 | 1,874 | 1,861 | 0,05762 | 3,1 | 7 | 0 | 0 | 7 |
| | o/oo | B2S | | | | | | -0,018 | yes | 3,159 | 3,5 | 3,158 | 3,158 | 3,151 | 0,03214 | 1 | 7 | 0 | 0 | 7 |
| SiO2 | mg/l | A1P | | | | | | -11,120 | H | 3,74 | 10 | 1,66 | 3,72 | 3,816 | 0,318 | 8,3 | 9 | 1 | 0 | 10 |
| | mg/l | B2S | | | | | | -10,800 | H | 5,97 | 10 | 2,745 | 5,96 | 5,976 | 0,2078 | 3,5 | 8 | 1 | 0 | 9 |
| Laboratory 28 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| TOC | mg/l | A1C | | | | | | 0,270 | yes | 3,34 | 10 | 3,385 | 3,36 | 3,342 | 0,1353 | 4 | 15 | 3 | 0 | 18 |
| | mg/l | B2C | | | | | | -1,131 | yes | 7,34 | 10 | 6,925 | 7,155 | 7,344 | 0,4828 | 6,6 | 15 | 0 | 0 | 15 |
| | mg/l | N3C | | | | | | 0,094 | yes | 10,6 | 10 | 10,65 | 10,6 | 10,58 | 0,8617 | 8,1 | 18 | 0 | 0 | 18 |

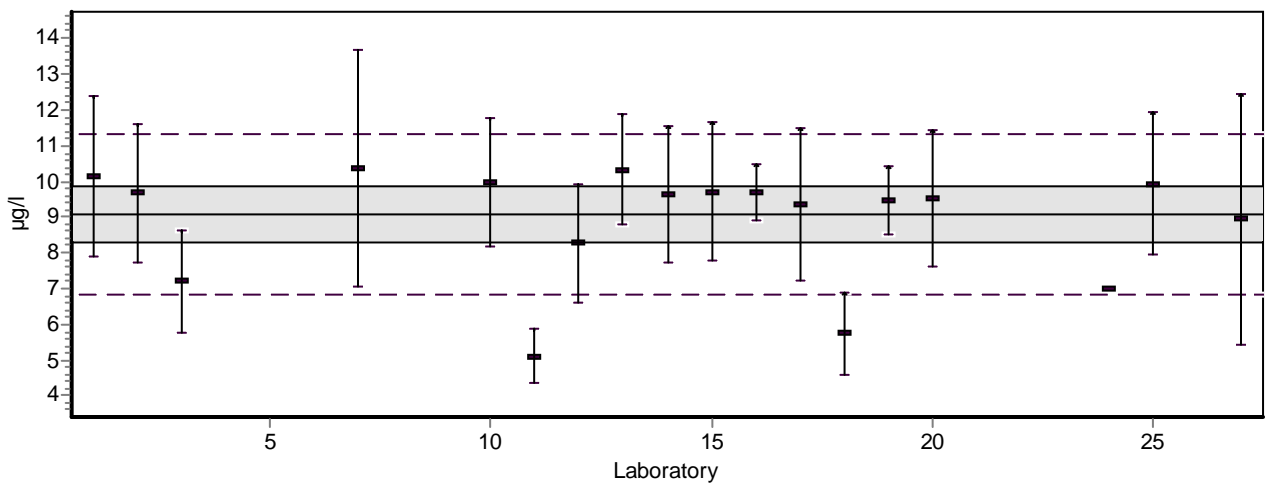
Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

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

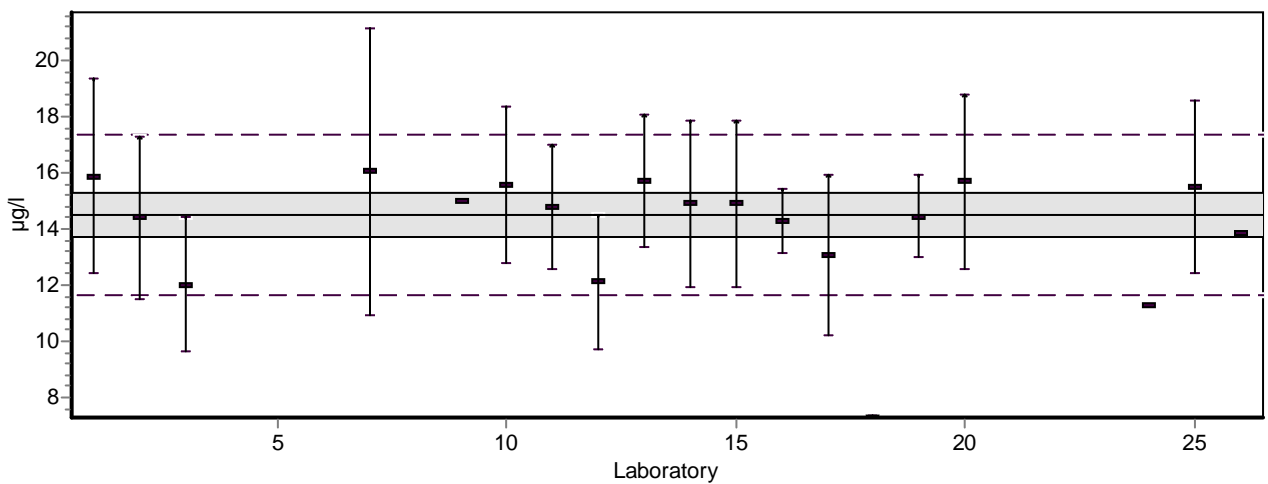
Analyytti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) A1K

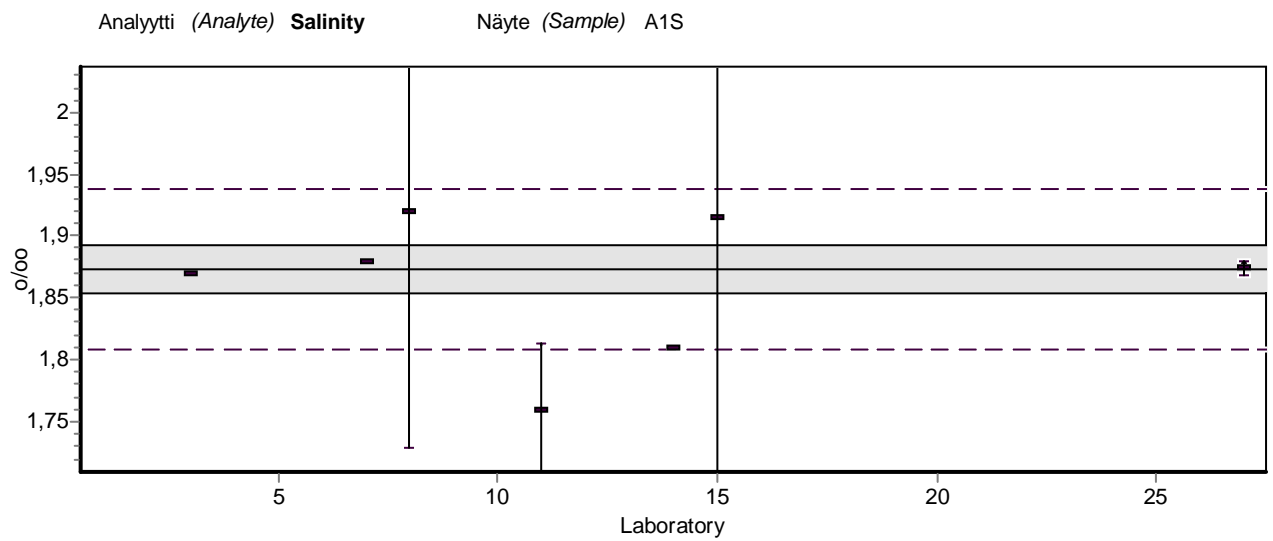
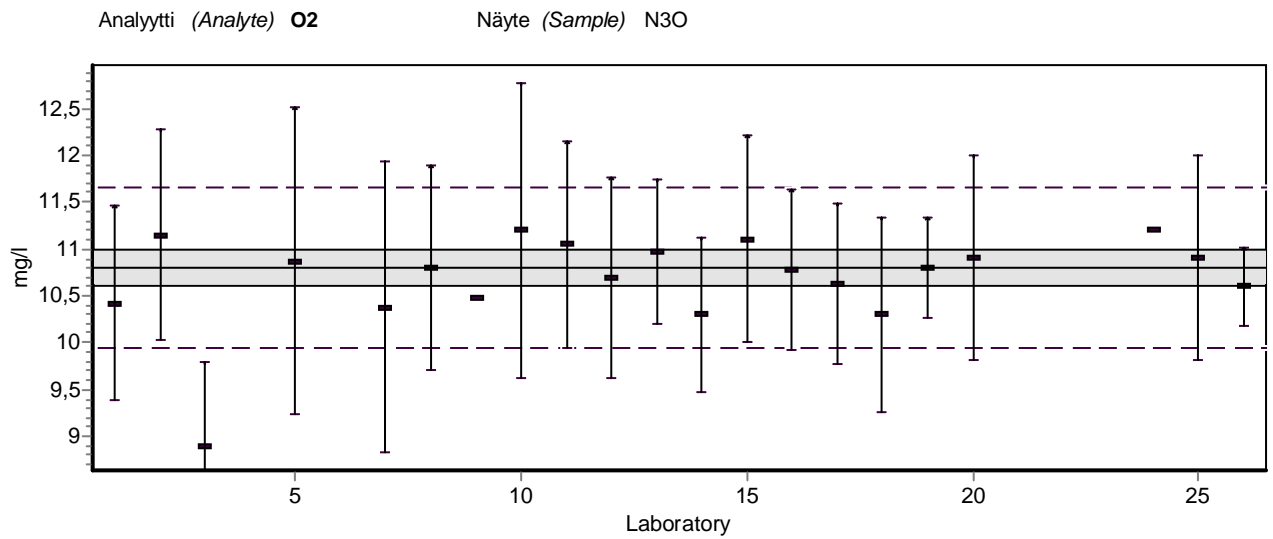
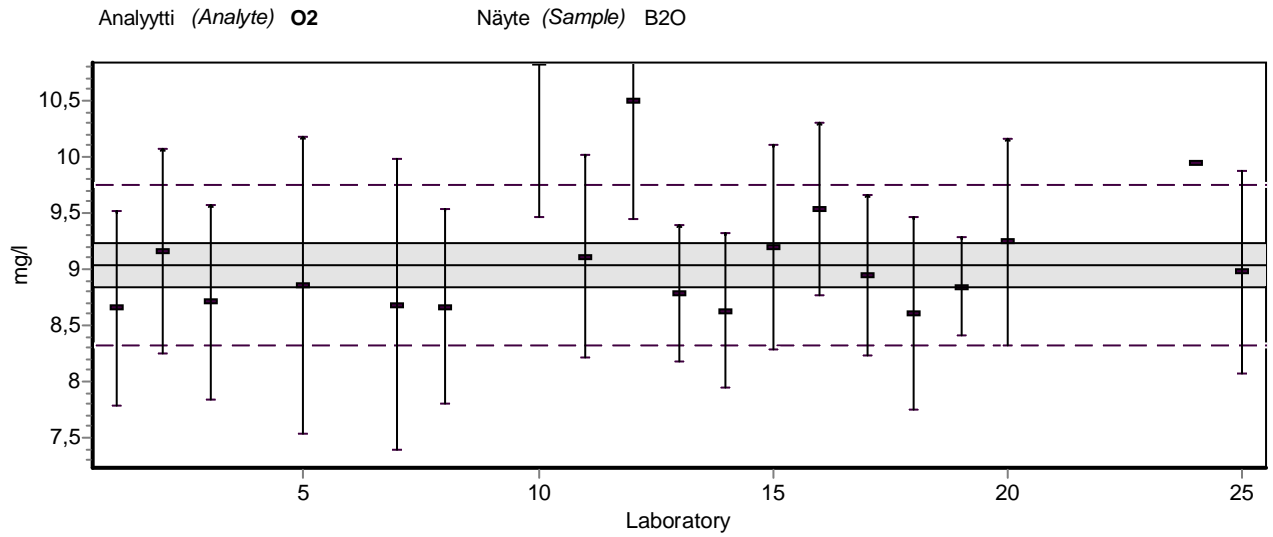


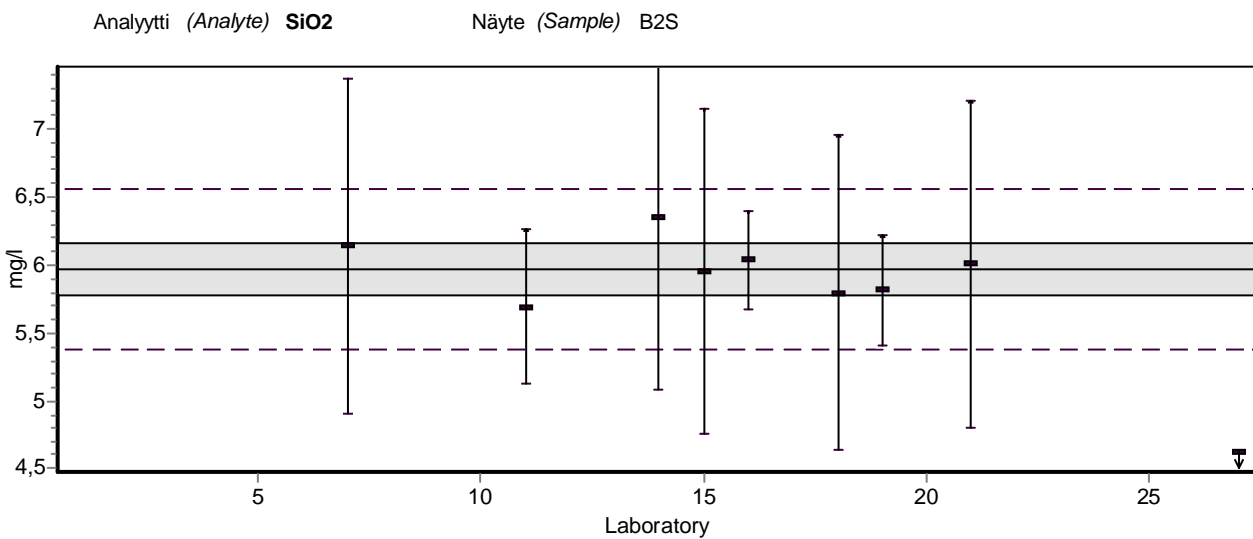
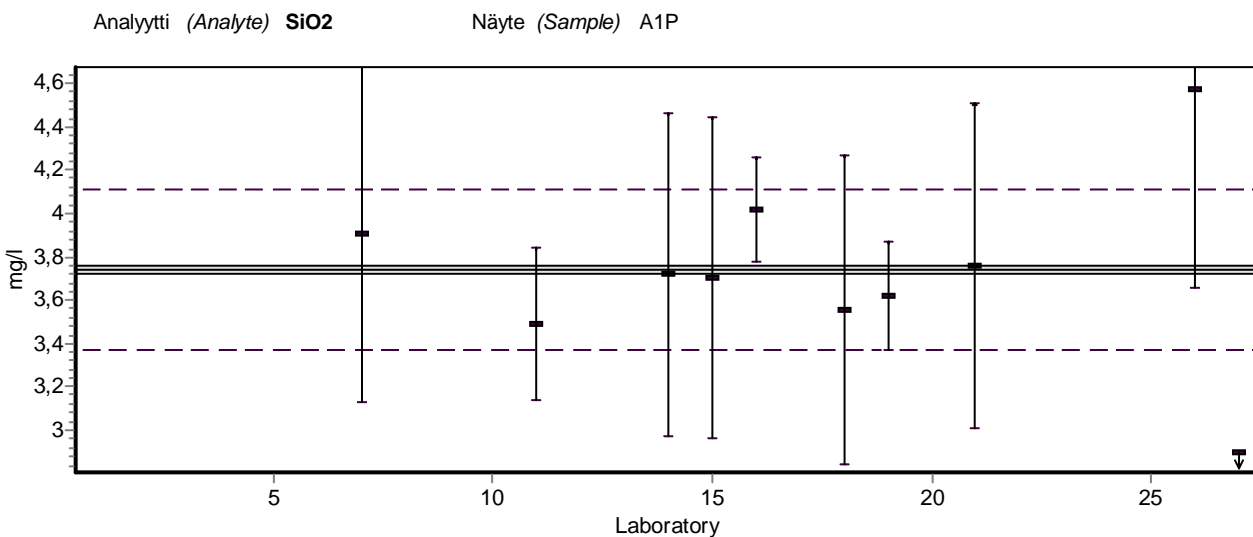
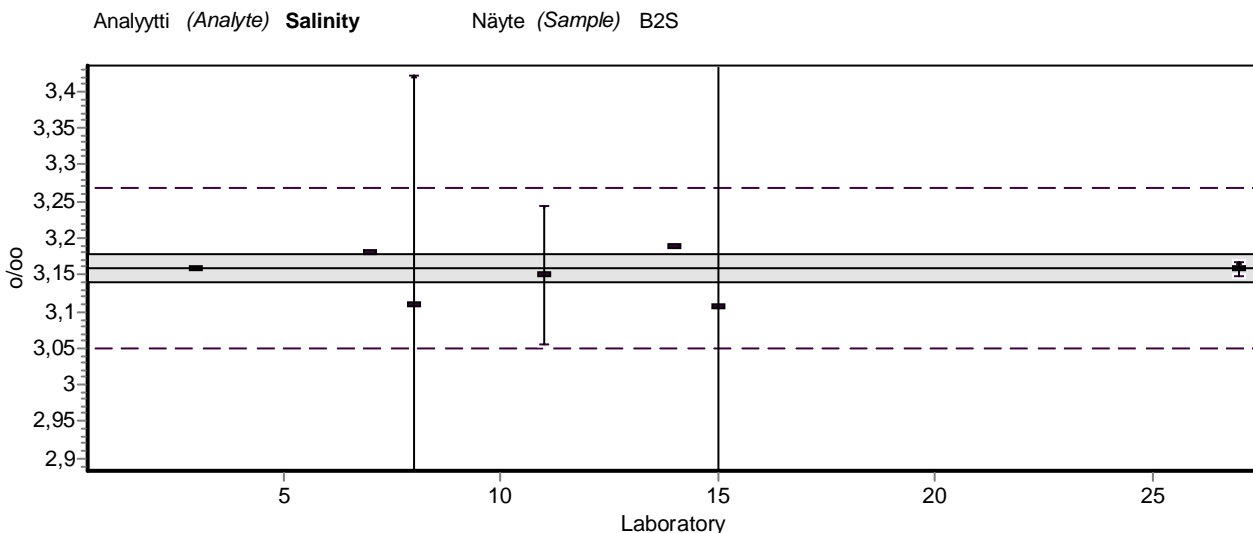
Analyytti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) B2K

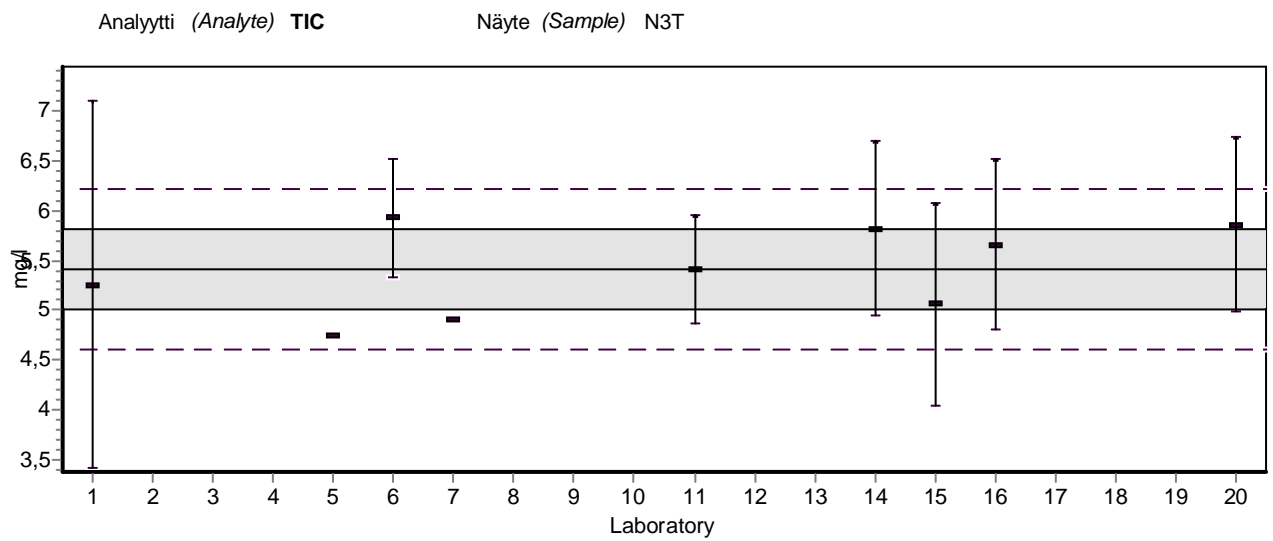
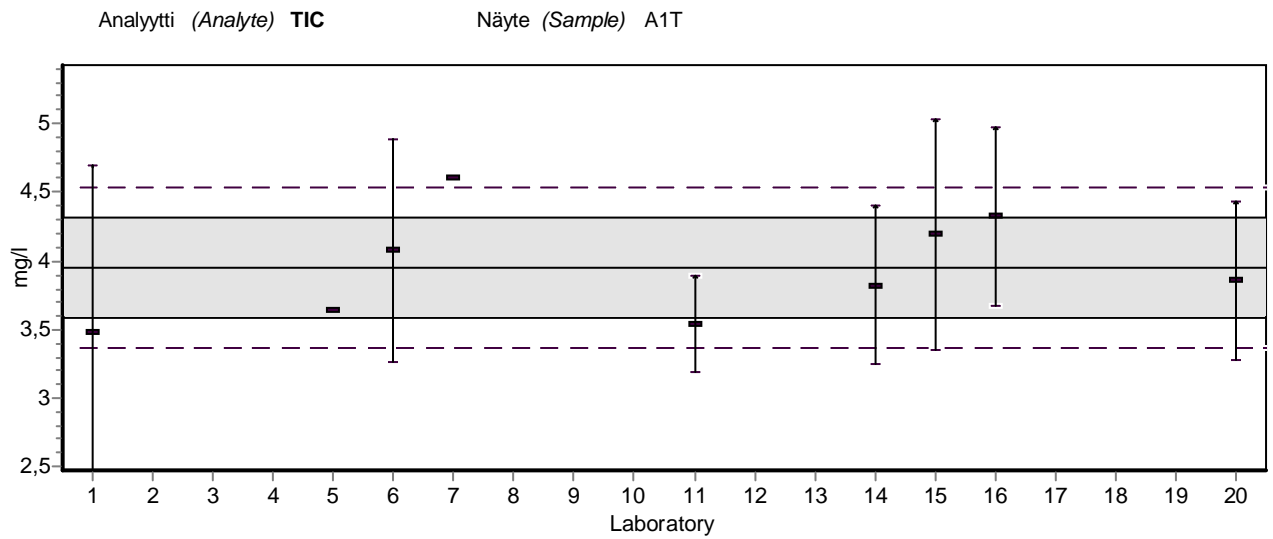
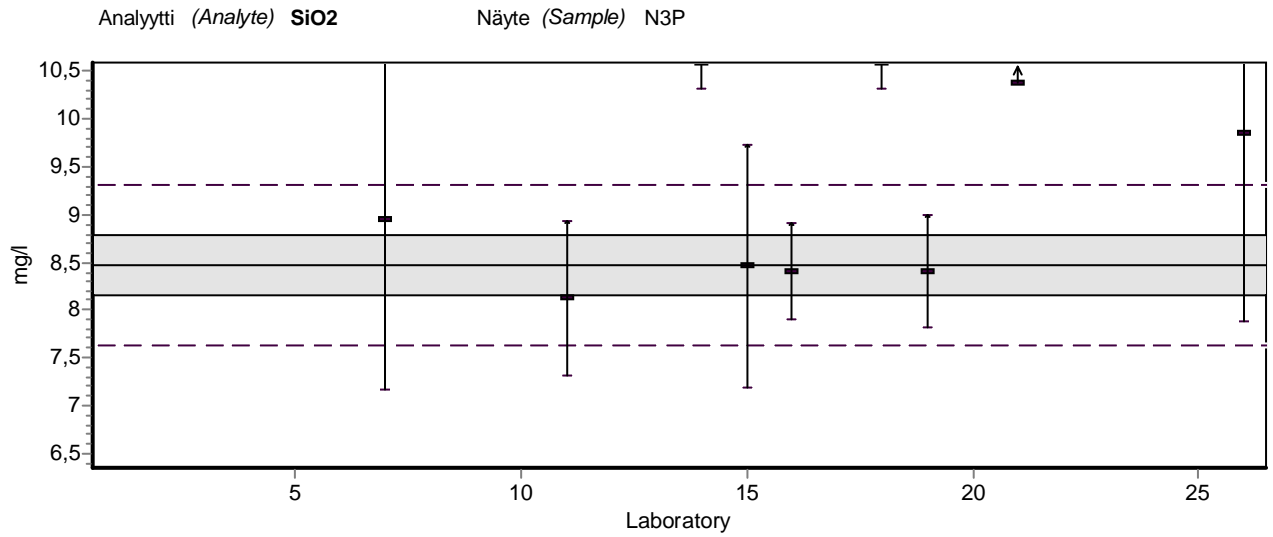


Analyytti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) N3K

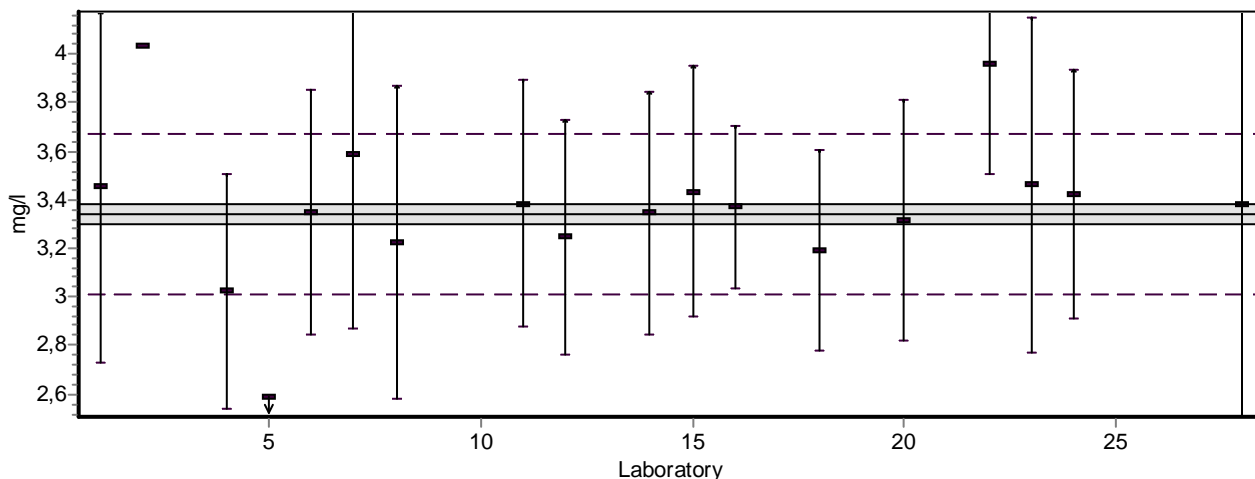




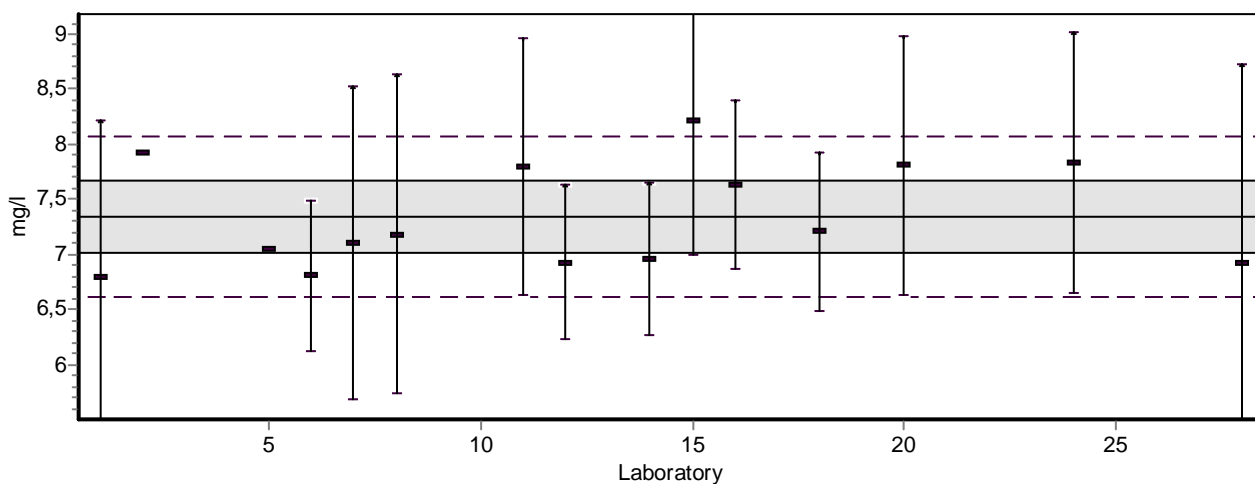




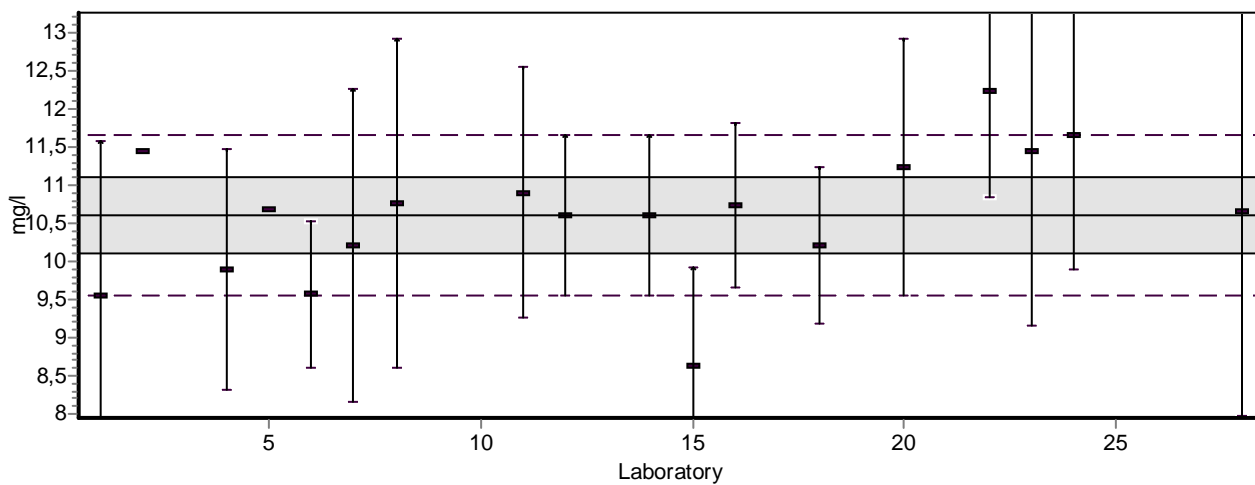
Analyytti (Analyte) TOC Näyte (Sample) A1C



Analyytti (Analyte) TOC Näyte (Sample) B2C



Analyytti (Analyte) TOC Näyte (Sample) N3C



LIITE 10. YHTEENVETO z - ARVOISTA

APPENDIX 10.Summary of the z scores

| Analyte | Sample\Lab | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | |
|---------------|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|----|-----|-----|---|
| a-chlorophyll | A1K | U | U | S | . | . | . | S | . | S | S | S | S | S | S | S | S | S | S | S | S | . | . | . | |
| | B2K | S | S | S | . | . | . | S | . | . | S | u | S | S | S | S | S | S | q | S | S | . | . | . | |
| | N3K | S | S | S | . | . | . | S | . | S | S | S | S | S | S | S | S | S | u | S | S | . | . | . | |
| O2 | B2O | S | S | S | . | S | . | S | S | . | U | S | U | S | S | S | S | S | S | S | S | S | . | . | . |
| | N3O | S | S | u | . | S | . | S | S | S | S | S | S | S | S | S | S | S | S | S | S | S | . | . | . |
| Salinity | A1S | . | . | S | . | . | . | S | S | . | . | u | . | . | S | S | . | . | . | . | . | . | . | . | . |
| | B2S | . | . | S | . | . | . | S | S | . | . | S | . | . | S | S | . | . | . | . | . | . | . | . | . |
| SiO2 | A1P | . | . | . | . | . | . | S | . | . | . | S | . | . | S | S | S | . | S | S | . | S | . | . | |
| | B2S | . | . | . | . | . | . | S | . | . | . | S | . | . | S | S | S | . | S | S | . | S | . | . | |
| | N3P | . | . | . | . | . | . | S | . | . | . | S | . | . | U | S | S | . | U | S | . | U | . | . | |
| TIC | A1T | S | . | . | . | S | S | Q | . | . | . | S | . | . | S | S | S | . | . | . | S | . | . | . | |
| | N3T | S | . | . | . | S | S | S | . | . | . | S | . | . | S | S | S | . | . | . | S | . | . | . | |
| TOC | A1C | S | U | . | S | u | S | S | S | . | . | S | S | . | S | S | S | . | S | . | S | . | U | S | |
| | B2C | S | S | . | . | S | S | S | S | . | . | S | S | . | S | Q | S | . | S | . | S | . | . | . | |
| | N3C | S | S | . | S | S | S | S | S | . | . | S | S | . | S | u | S | . | S | . | S | . | U | S | |
| % Accredited | | 90 | 75 | 86 | 100 | 86 | 100 | 93 | 100 | 100 | 80 | 87 | 88 | 100 | 93 | 87 | 100 | 100 | 73 | 100 | 100 | 67 | 0 | 100 | |
| | | yes | | yes | yes | yes | | yes | yes | | yes | yes | yes | yes | yes | yes | yes | yes | | yes | yes | | yes | yes | |
| Analyte | Sample\Lab | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | % | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| a-chlorophyll | A1K | u | S | S | S | . | 85 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | B2K | S | S | . | S | . | 89 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | N3K | q | S | S | . | . | 89 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| O2 | B2O | Q | S | . | . | . | 84 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | N3O | S | S | S | . | . | 95 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Salinity | A1S | . | . | . | S | . | 86 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | B2S | . | . | . | S | . | 100 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SiO2 | A1P | . | . | U | u | . | 80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | B2S | . | . | . | u | . | 89 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | N3P | . | . | U | . | . | 56 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| TIC | A1T | . | . | . | . | . | 89 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | N3T | . | . | . | . | . | 100 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| TOC | A1C | S | . | . | . | S | 83 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | B2C | S | . | . | . | S | 93 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | N3C | S | . | . | . | S | 89 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| % Accredited | | 62 | 100 | 60 | 67 | 100 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | yes | | yes | yes | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

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

%* - percentage of satisfactory results

Totally satisfactory, % In all: 88 In accredited: 91 In non-accredited: 74

ANALYYSIMENETELMÄT

Analytical methods

| Määrittäminen | Koodi | Menetelmä |
|------------------------|----------|---|
| a-klorofylli | 1 | SFS 5772 tai vastaava (etanoliuutto+spektrofotometrinen määrittäminen) |
| | 2 | Muu menetelmä |
| Happi | 1 | SFS-EN 25813 |
| | 2 | SFS 3040 |
| | 3 | Muu menetelmä. |
| Saliniteetti | 1 | Salinometri |
| | 2 | Sähkönjohtavuusmittari |
| | 3 | Cl ⁻ titraus |
| | 4 | Muu menetelmä |
| SiO₂ | 1 | Molybdaattivärijäys, automaattinen spektrofotometrinen |
| | 2 | Molybdaattivärijäys, manuaalinen spektrofotometrinen |
| | 3 | ICP/AES tai ICP/OES |
| | 4 | Muu menetelmä |
| TIC | 1 | Laite määrittää vain vetykarbonaateista ja karbonaateista peräisin olevan hiilidioksidin. Reagenssihappo H ₃ PO ₄ . |
| | 2 | Laite määrittää myös alkuainehiilestä, kokonaishiilidioksidista, hiilimonoksidista, syanidista, syanaatista ja tiosyanaatista peräisin olevan hiilidioksidin. Reagenssihappo H ₃ PO ₄ . |
| | 3 | Laite määrittää myös alkuainehiilestä, kokonaishiilidioksidista, hiilimonoksidista, syanidista, syanaatista ja tiosyanaatista peräisin olevan hiilidioksidin. Reagenssihappo HCl. |
| TOC | 1 | Polttolämpötila 600–800°C |
| | 2 | Polttolämpötila 900–1000°C |
| | 3 | UV-hapetus, persulfaattihapetus 70-100°C |
| | 4 | Muu menetelmä |

MERKITSEVÄT EROT ERI MENETELMILLÄ SAADUISSA TULOKSISSA

Significant differences between the results obtained by different methods

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

| Analyytti <i>Analyte</i> | Näyte <i>Sample</i> | Menetelmä <i>Method</i> | X mg/l | s mg/l | n | Merkitsevä ero <i>Significant difference</i> |
|-----------------------------|------------------------|--|-----------|-----------|---|---|
| SiO ₂ | N3P | 1. Automaattinen spektrofotometria, silikamolybdaattivärjäys | 8,473 | 0,32 | 4 | X: Meth. 1-3 |
| | | 3. ICP-OES tai ICP-AES | 12,93 | 0,10 | 3 | |

ANALYYSIMENETELMIEN MUKAAN RYHMITELLYT TULOKSET

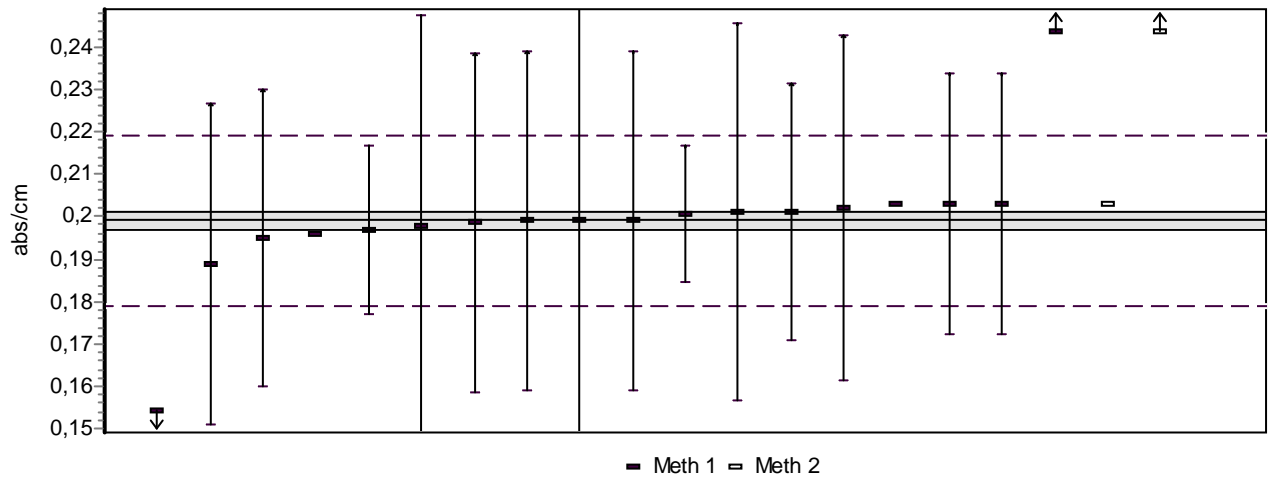
Results grouped according to the analytical methods

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

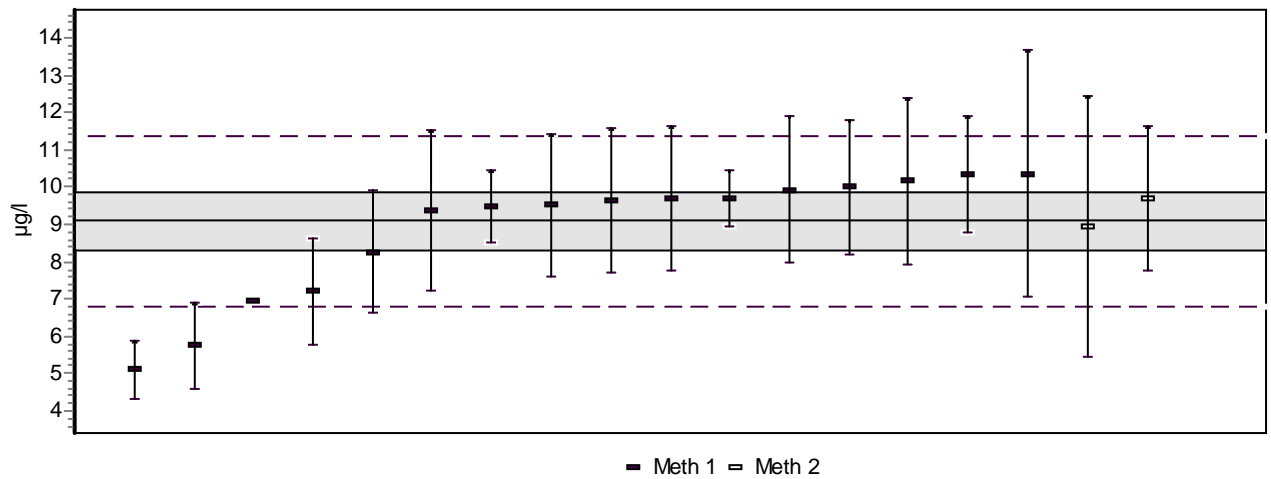
Method code – see Appendix 11.1

LIITE 11.3. ANALYYSIMENETELMIEN MUKAAN RYHMITELLYT TULOKSET
 APPENDIX 11.3. Results grouped according to the methods

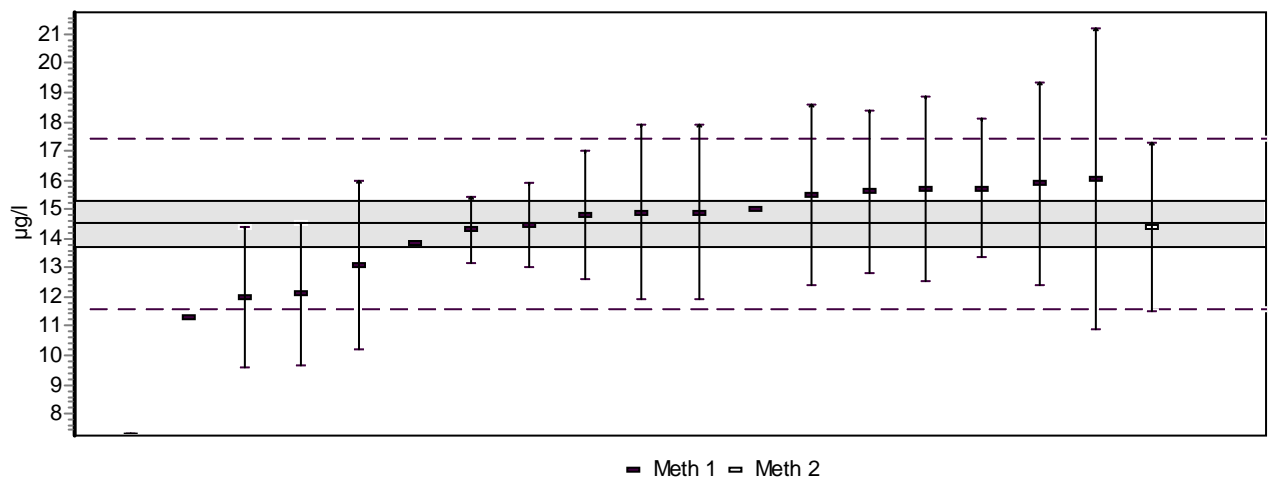
Analytiti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) A1K



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

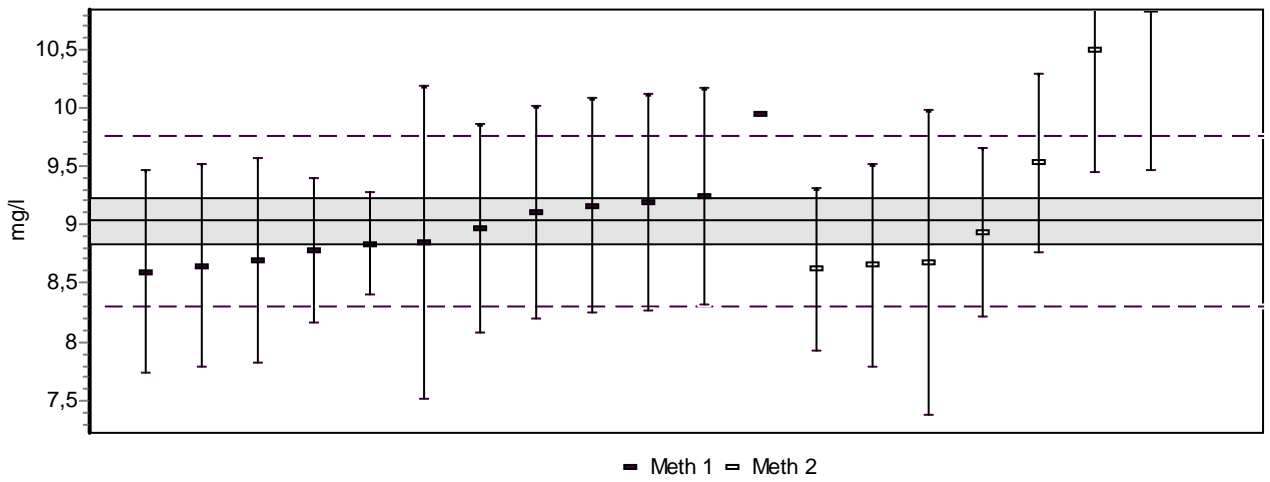


Analytiti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) N3K



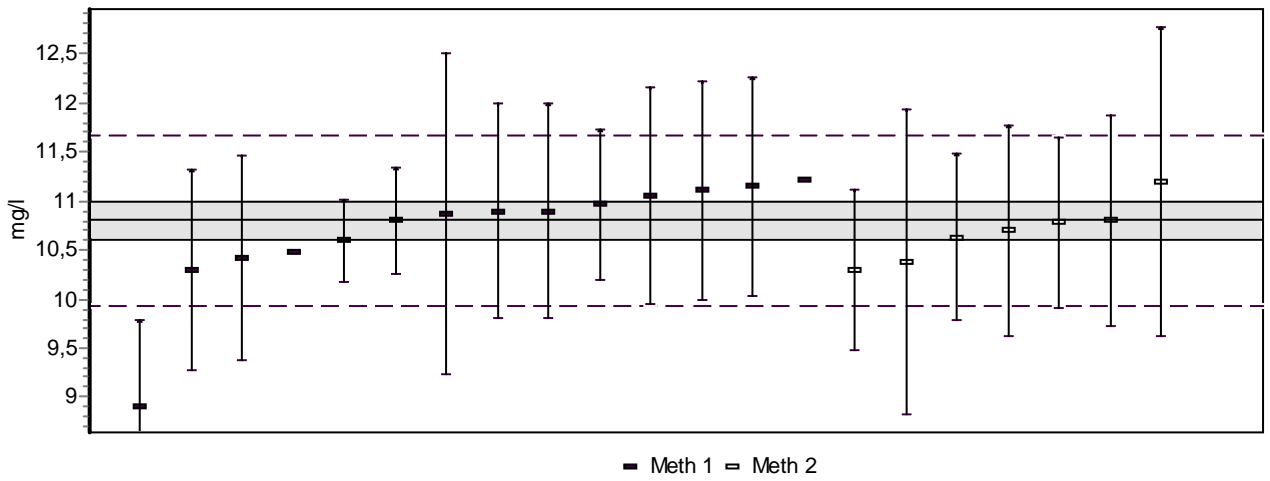
Analyytti (Analyte) **O2**

Näyte (Sample) B2O



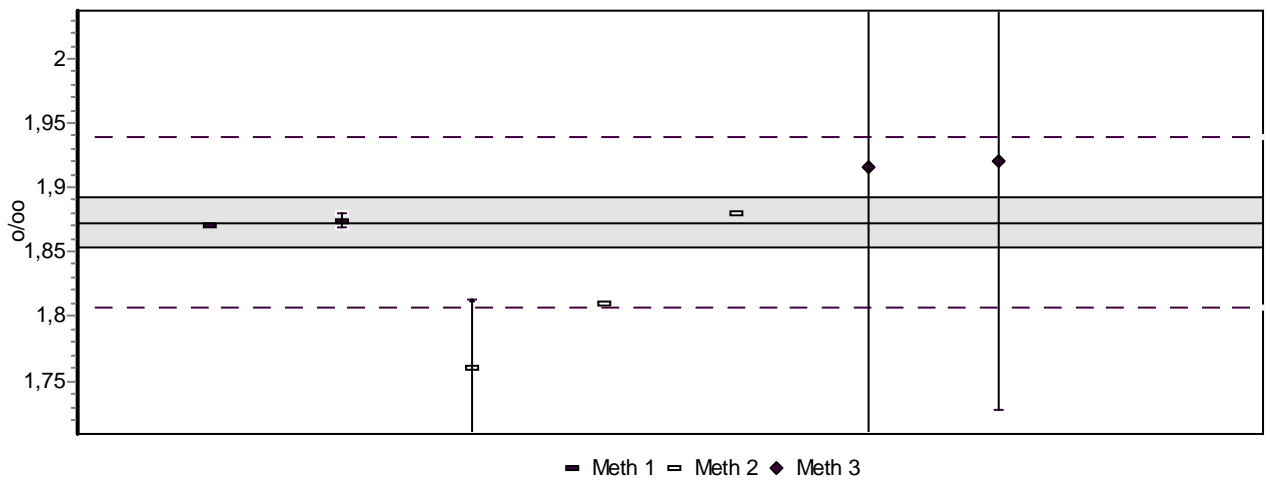
Analyytti (Analyte) **O2**

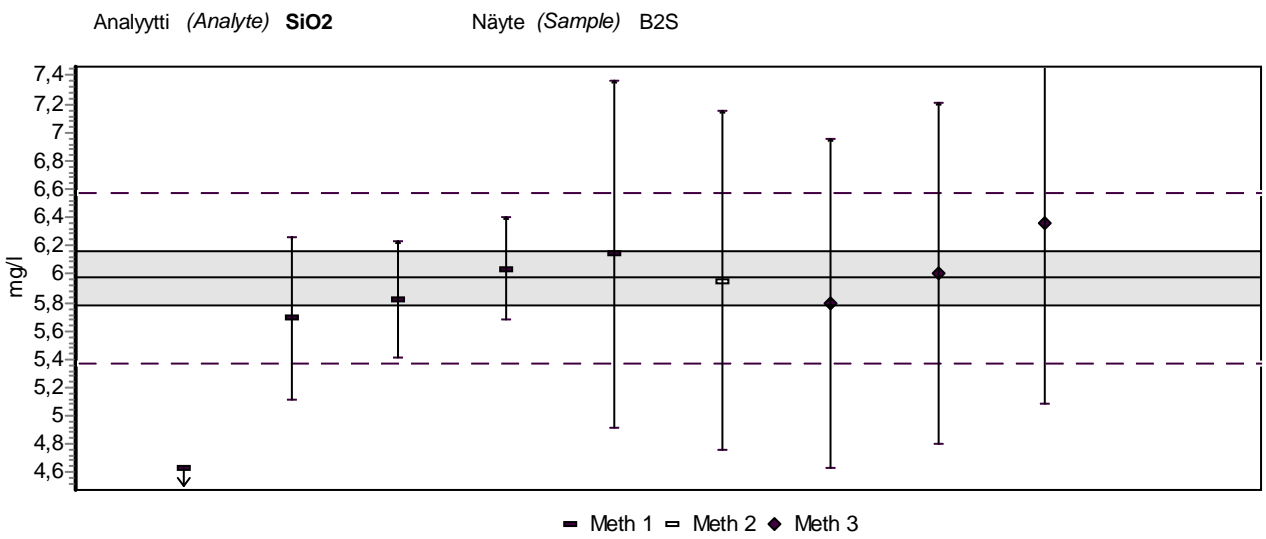
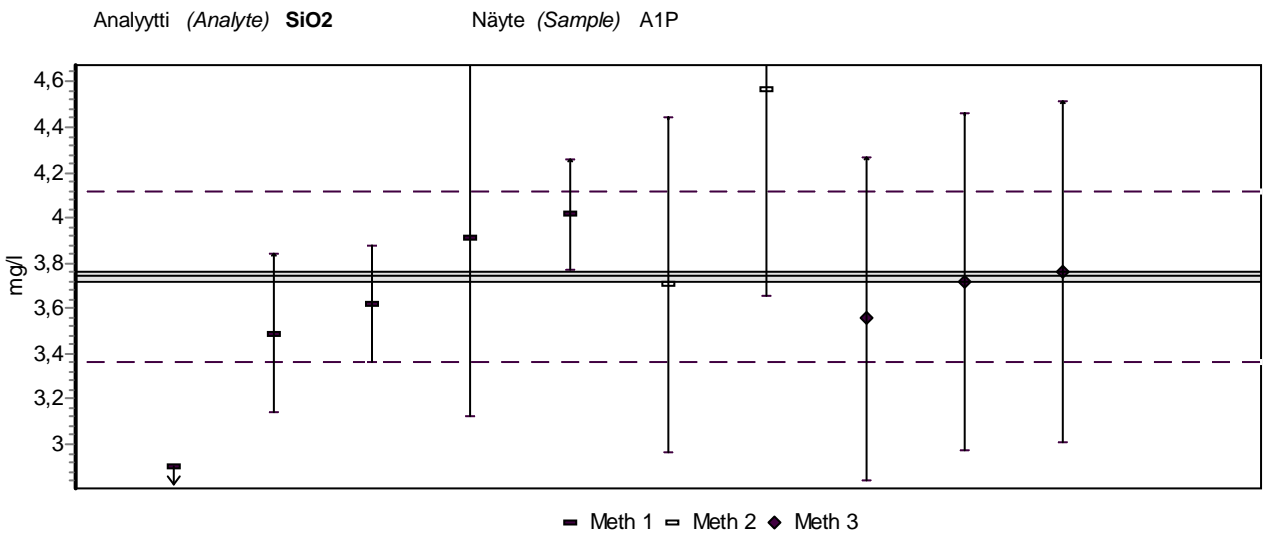
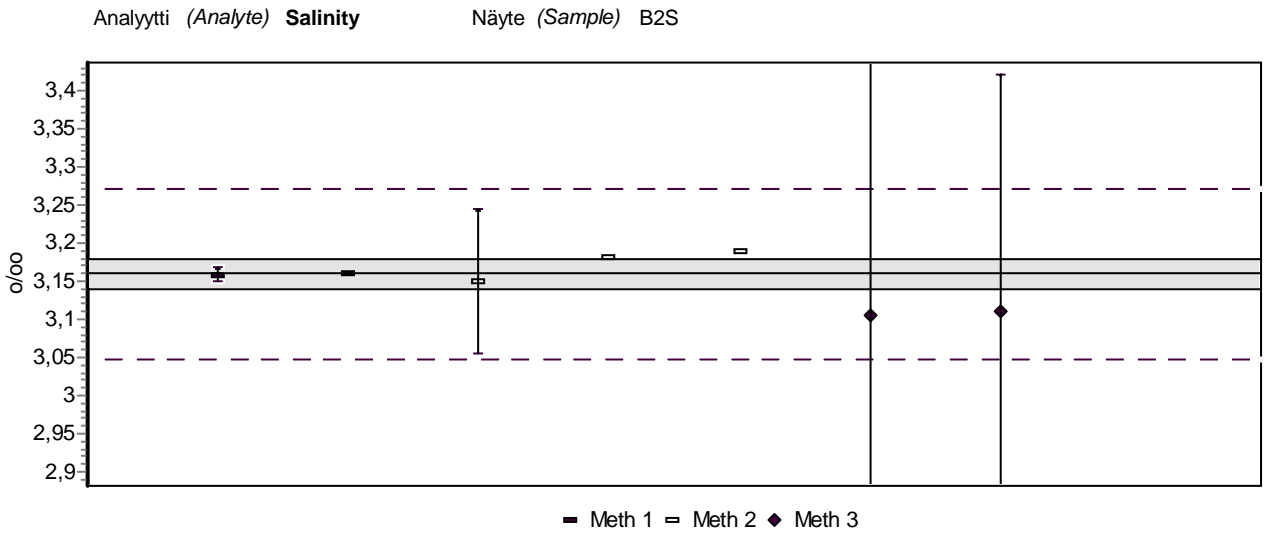
Näyte (Sample) N3O

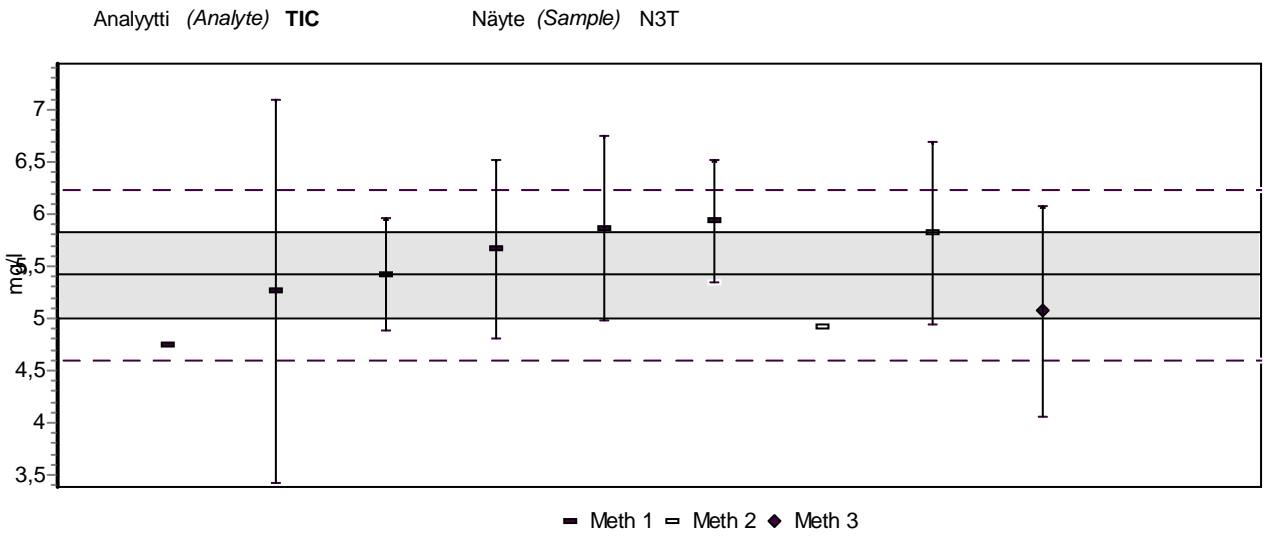
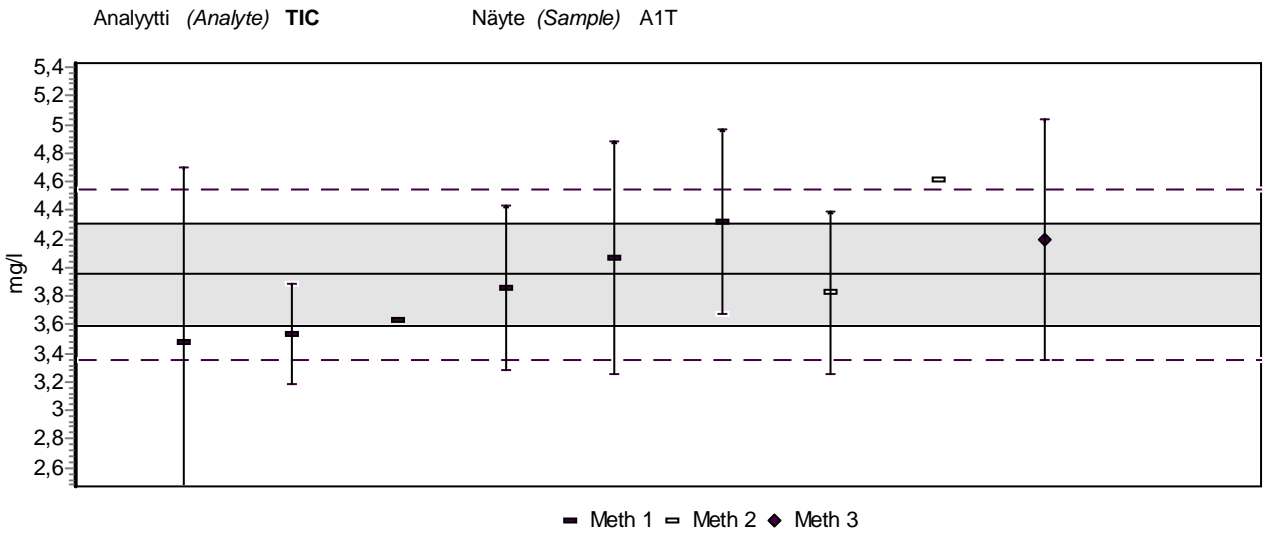
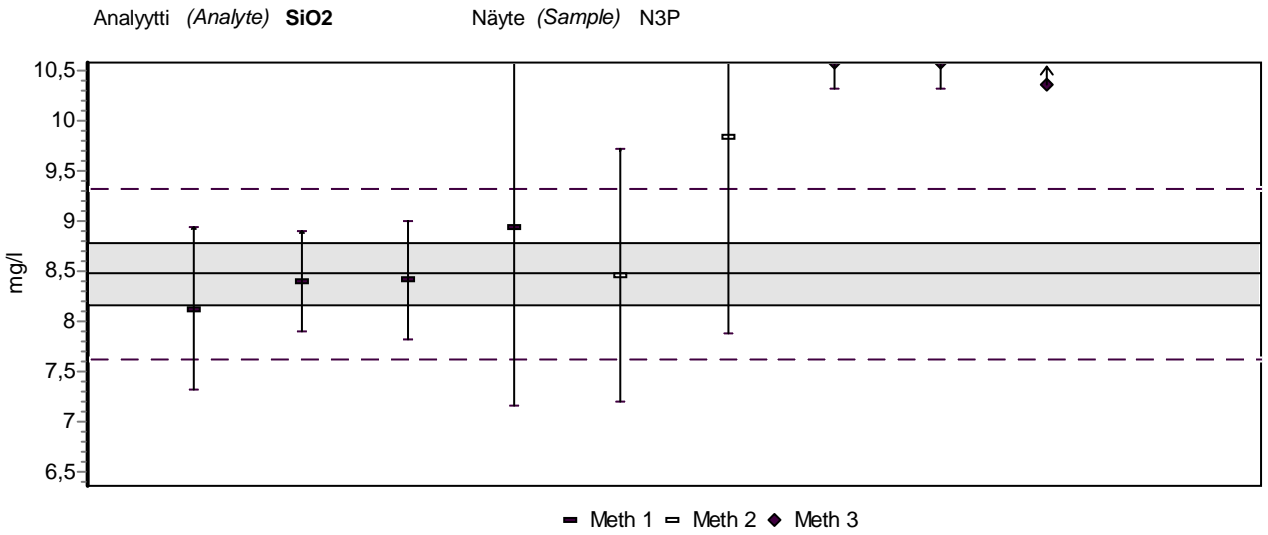


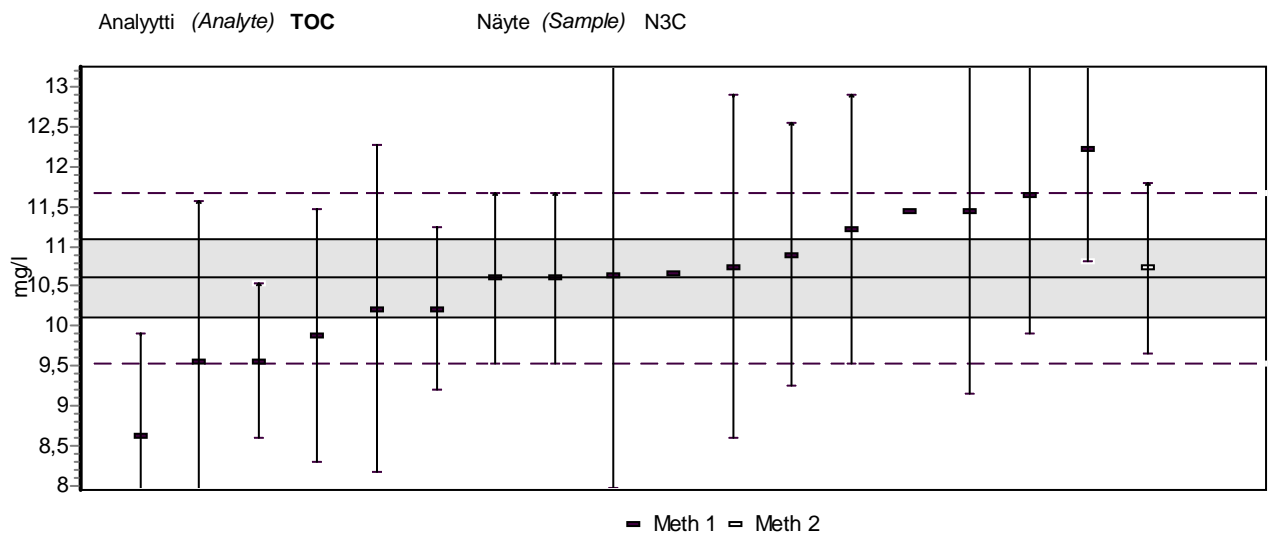
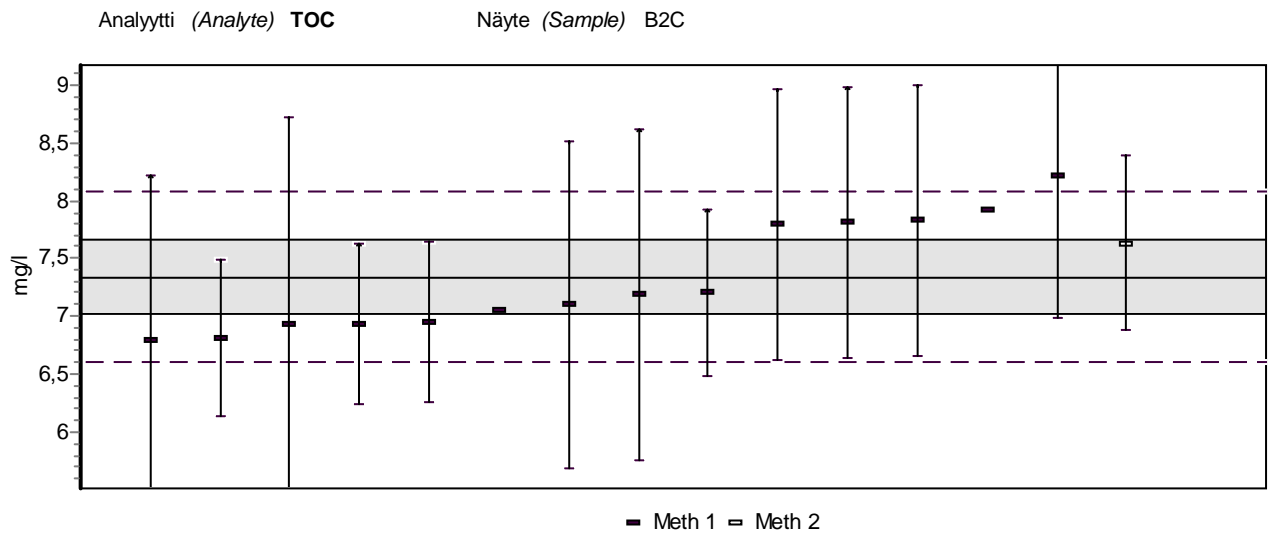
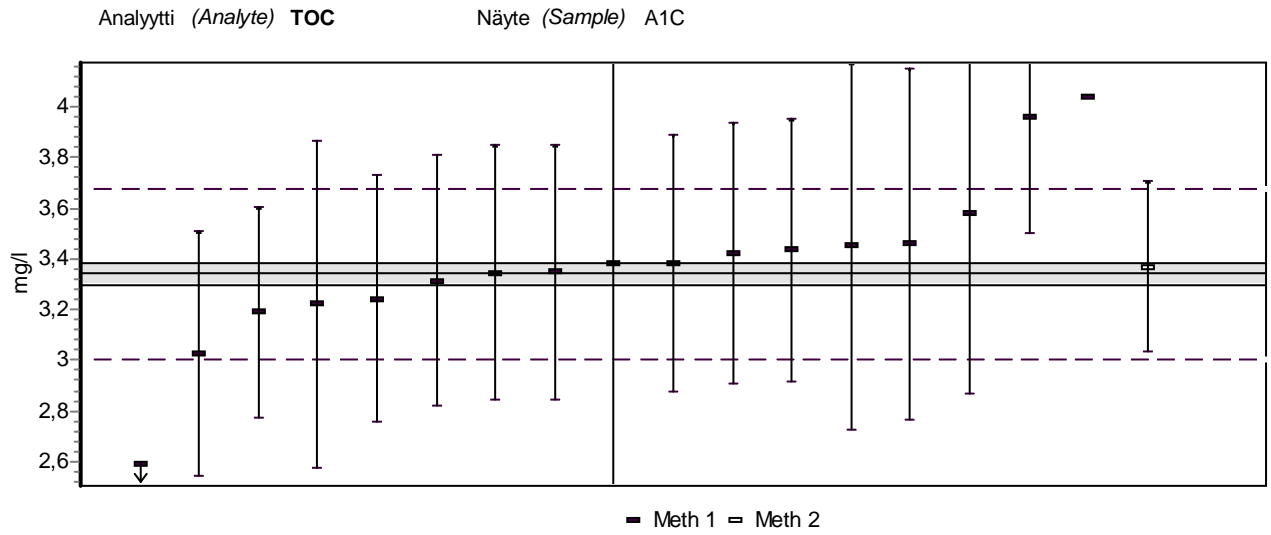
Analyytti (Analyte) **Salinity**

Näyte (Sample) A1S









ESIMERKKEJÄ OSALLISTUJIEN ILMOITTAMISTA MITTAUS-EPÄVARMUUKSISTA

Examples of measurement uncertainties reported by the laboratories

Kuvissa esitetyt mittausepävarmuudet on ryhmitelty arviointitavan mukaisesti.

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

1. Käyttäen IQC-dataa vain synteettisestä kontrollinäytteestä ja/tai CRM-materiaalista (X-kortti), katso esim. NORDTEST opas TR 537 ¹⁾
2. Käyttäen IQC-dataa synteettisestä näytteestä (X-kortti) yhdessä rutiininäytteiden rinnakkaistulosten IQC-datan kanssa (R-kortti tai r%-kortti), katso esim. NORDTEST TR 537 ¹⁾
3. Käyttäen IQC-dataa ja pätevyyskokeiden tulosdataa, katso esim. NORDTEST TR 537¹⁾
4. Käyttäen menetelmävalidoinnista saatua dataa
5. Mallintamalla käyttäen GUM-ohjetta tai EURACHEM-ohjetta "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement" ²⁾
6. Muu menettely, kuvaa menettely
7. Ei mittausepävarmuuden arvioimismenettelyä

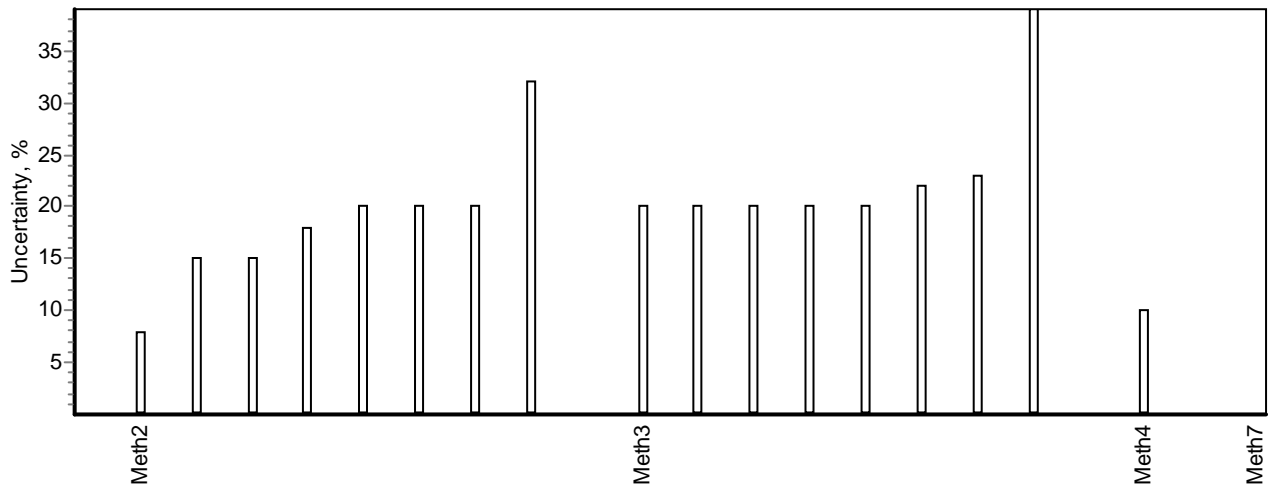
IQC = sisäinen laadunohjaus, *internal quality control*

¹⁾<http://www.nordtest.info>

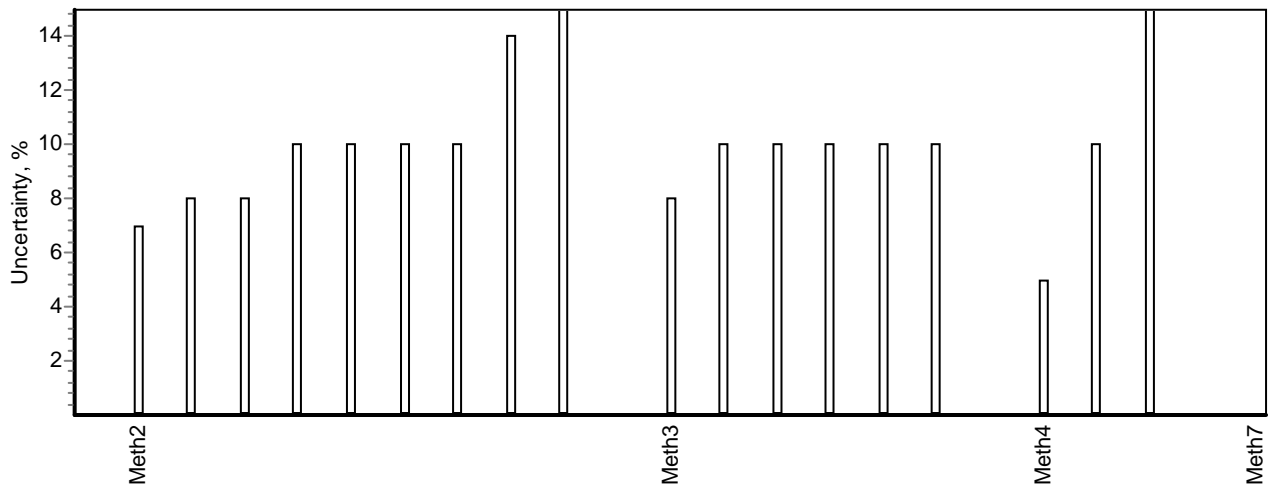
²⁾<http://www.eurachem.org>

LIITE 12.
APPENDIX 12.

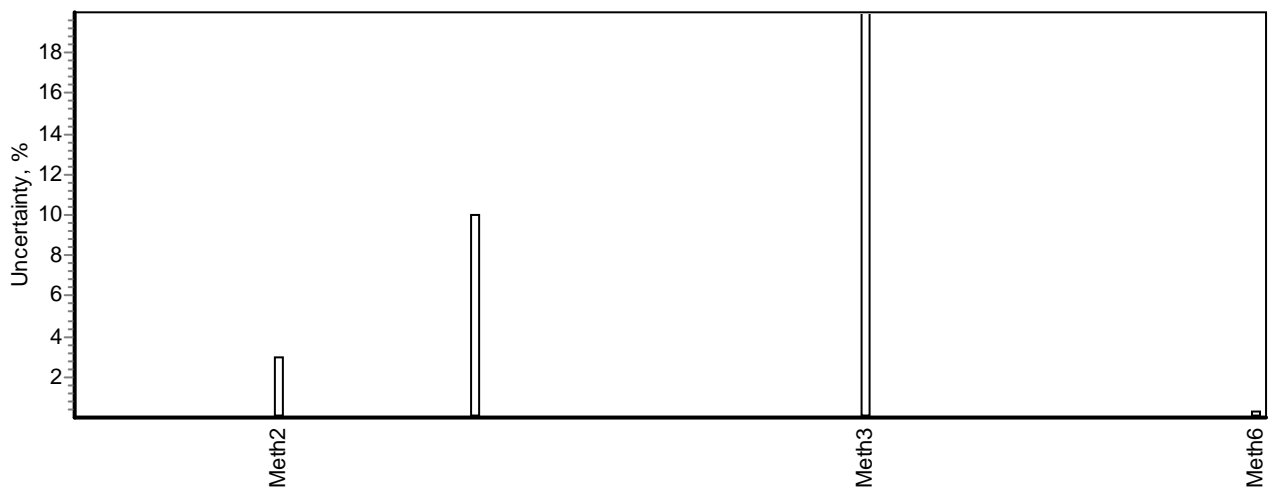
Analyytti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) B2K



Analyytti (Analyte) **O2** Näyte (Sample) B2O

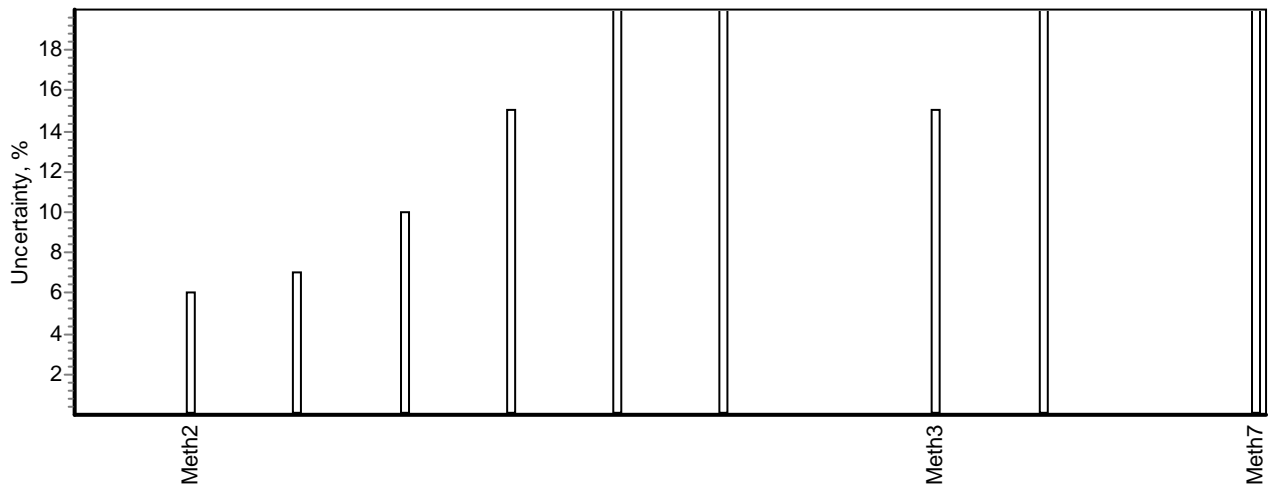


Analyytti (Analyte) **Salinity** Näyte (Sample) B2S

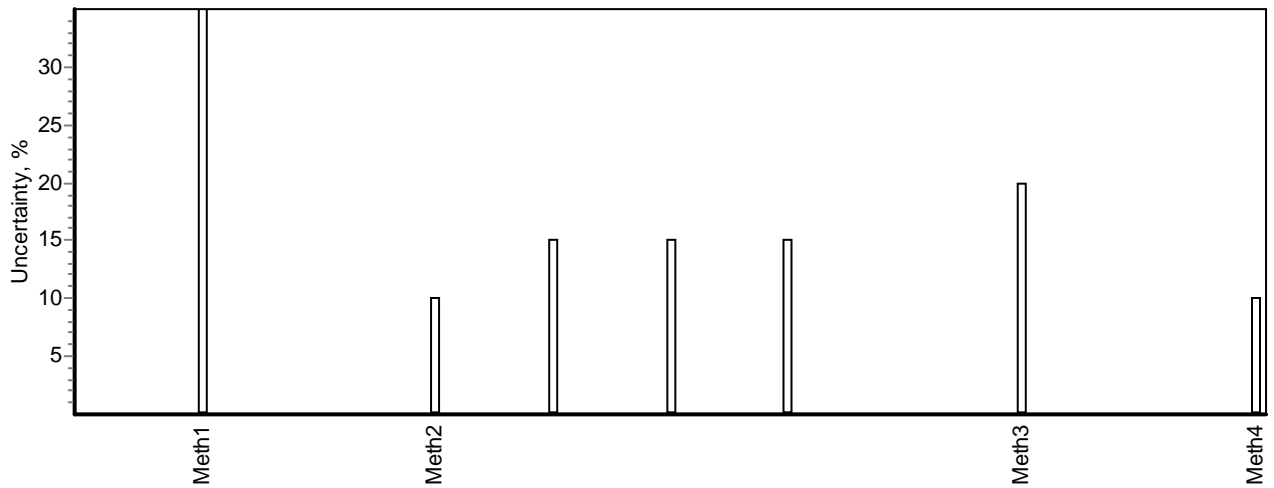


Analyytti (Analyte) **SiO2**

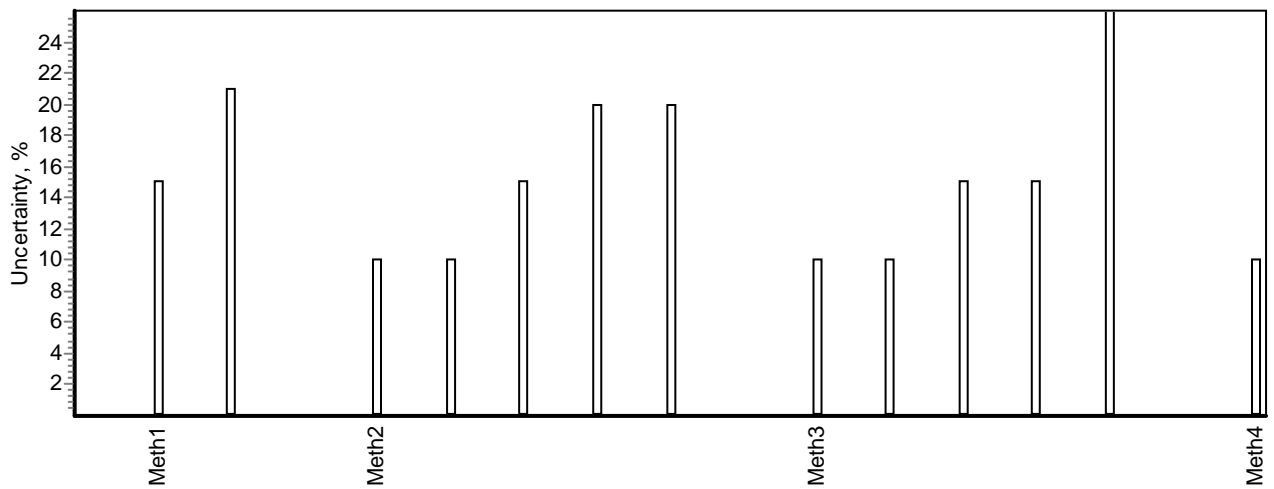
Näyte (Sample) N3P

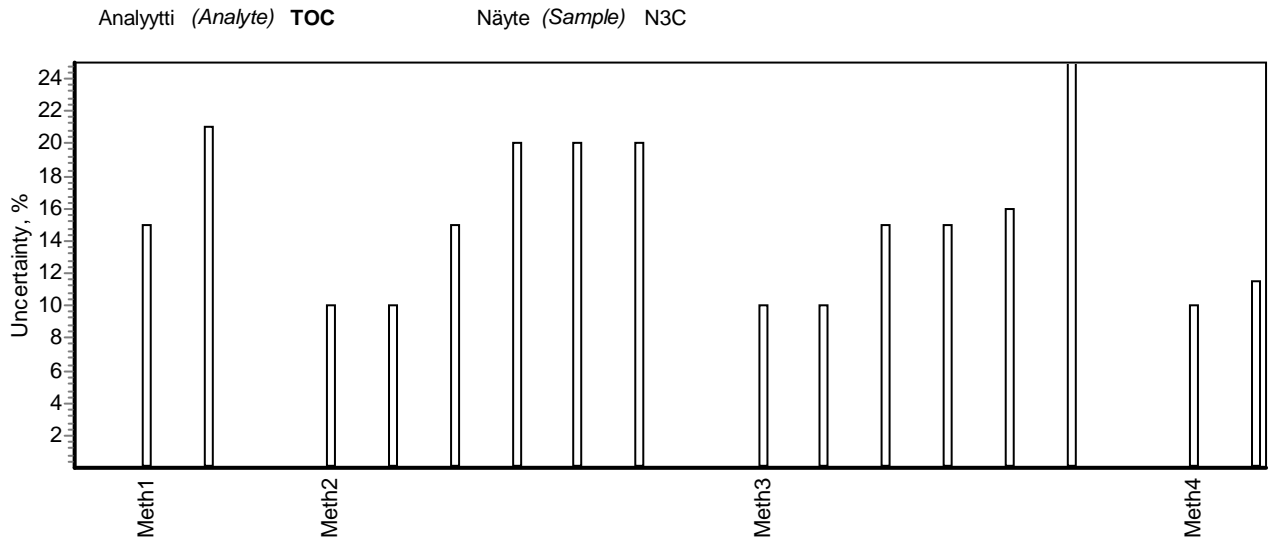
Analyytti (Analyte) **TIC**

Näyte (Sample) N3T

Analyytti (Analyte) **TOC**

Näyte (Sample) B2C





Kuvailulehti

| | | |
|--|---|---------------------------------|
| Julkaisija | Suomen ympäristökeskus (SYKE) | Julkaisu-aika Syyskuu 2012 |
| Tekijä(t) | Kaija Korhonen-Ylönen, Mirja Leivuori, Marketta Turunen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Mika Sarkkinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas ja Ritva Väisänen | |
| Julkaisun nimi | Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 4/2012 Happi, a-klorofylli, saliniteetti, SiO ₂ , TIC ja TOC luonnonvesistä | |
| Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut | Julkaisu on saatavana vain internetistä: www.ymparisto.fi/julkaisut | |
| Tiivistelmä | <p>Proftest SYKE järjesti pätevyyskokeen toukokuussa 2012 luonnonveden a-klorofylli-, happi-, saliniteetti-, SiO₂-, TIC- ja TOC -määrityksistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 28 laboratoriota.</p> <p>Mittausuureen vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta (syntetisen näytteen SiO₂ ja TOC), tulosten keskiarvoa (järviveden SiO₂ ja saliniteetti) tai robustia keskiarvoa (muut määritykset). Tulosten arviointi tehtiin z-arvon perusteella ja tuloksissa sallittiin 3,5–25 % :n poikkeama vertailuarvosta. Hyväksyttäviä tuloksia kokoa aineistossa oli 88 %.</p> | |
| Asiasanat | vesianalyysi, a-klorofylli, happi, saliniteetti, silikaatti, TIC, TOC, ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailumittaus | |
| Julkaisusarjan nimi ja numero | Suomen ympäristökeskuksen raportteja 22/2012 | |
| Julkaisun teema | | |
| Projektihankkeen nimi ja projektinumero | | |
| Rahoittaja/ toimeksiantaja | | |
| Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot | | |
| | ISSN 1796-1726 (verkkoj.) | ISBN 978-952-11-4071-6 (PDF) |
| | Sivuja 47 | Kieli suomi |
| | Luottamuksellisuus Julkinen | Hinta |
| Julkaisun myynti/ jakaja | Suomen ympäristökeskus, asiakaspalvelu Sähköpostiosoite: neuvonta.syke@ymparisto.fi puh. 020 610 183 faksi 09 5490 2190 | |
| Julkaisun kustantaja | Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki | |
| Painopaikka ja -aika | Helsinki 2012 | |
| Muut tiedot | | |

Documentation page

| | | |
|--|--|---------------------------------|
| Publisher | Finnish Environment Institute (SYKE) | Date September 2012 |
| Author(s) | Kaija Korhonen-Ylönen, Mirja Leivuori, Marketta Turunen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Mika Sarkkinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas and Ritva Väisänen | |
| Title of publication | Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 4/2012 Happi, a-klorofylli, saliniteetti, SiO ₂ , TIC ja TOC luonnonvesistä | |
| Parts of publication/ other project publications | The publication is available only on the internet: www.ymparisto.fi/julkaisut . | |
| Abstract | <p>Profest SYKE carried out the proficiency test for the determination of chlorophyll <i>a</i>, oxygen, salinity, silicate, TIC and TOC in natural waters in June 2012. In total, 28 laboratories participated in this proficiency test.</p> <p>The robust mean of the results reported by the participants was chosen to be the assigned value for the measurand, except in the salinity determination the mean of the results measured with salinometer was used as the assigned value. The performance of the participants was evaluated by using z scores. In this proficiency test 90 % of the results were satisfactory when the deviation of 3,5-20 from the assigned value was accepted.</p> | |
| Keywords | water analysis, <i>a</i> chlorophyll, oxygen, salinity, , silicate, TIC, TOC, environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons | |
| Publication series and number | Suomen ympäristökeskuksen raportteja 22/2012 | |
| Theme of publication | | |
| Project name and number, if any | | |
| Financier/ commissioner | | |
| Project organization | | |
| | ISSN 1796-1726 (online) | ISBN 978-952-11-4071-6 (PDF) |
| | No. of pages 47 | Language Finnish |
| | Restrictions Public | Price |
| For sale at/ distributor | Finnish Environment Institute, Customer service E-mail: neuvonta.syke@ymparisto.fi Phone +358 20 610 183 Fax +358 9 5490 2190 | |
| Financier of publication | Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland | |
| Printing place and year | Helsinki 2012 | |
| Other information | | |

Presentationsblad

| | | |
|--|---|---------------------------------|
| Utgivare | Finlands Miljöcentral (SYKE) | Datum September 2012 |
| Författare | Kaija Korhonen-Ylönen, Mirja Leivuori, Marketta Turunen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Mika Sarkkinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas och Ritva Väisänen | |
| Publikationens titel | Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 4/2012 Happi, a-klorofylli, saliniteetti, SiO ₂ , TIC ja TOC luonnonvesistä | |
| Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt | Publikationen finns tillgänglig endast på internet: www.ymparisto.fi/julkaisut . | |
| Sammandrag | <p>Under september 2012 genomförde Proftest SYKE en provningsjämförelse, som omfattade bestämningen av klorofyll a, oxygen, salinitet, silikat, TIC och TOC från naturvatten. Tillsammans 28 laboratorier deltog i denna jämförelsen.</p> <p>Som referensvärde av analytens koncentration användes robust medelvärdet av deltagarnas resultat, utom i bestämningen av salinitet användes medelvärdet bestämt med salinometry. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. I jämförelsen var 88 % av alla resultaten tillfredsställande, när 3,5–25 % totalavvikelsen från referensvärdet accepterades.</p> | |
| Nyckelord | vattenanalyser, klorofyll a, oxygen, salinitet, silikat, TIC, TOC, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier | |
| Publikationsserie och nummer | Suomen ympäristökeskuksen raportteja 22/2012 | |
| Publikationens tema | | |
| Projektets namn och nummer | | |
| Finansiär/ uppgångsgivare | | |
| Organisationer i projektgruppen | | |
| | ISSN 1796-1726 (online) | ISBN 978-952-11-4071-6 (PDF) |
| | Sidantal 47 | Språk Finska |
| | Offentlighet Offentlig | Pris |
| Beställningar/ distribution | Finlands miljöcentral, informationstjänsten neuvonta.syke@ymparisto.fi Tfn 020 610 183 Fax 09 5490 2190 | |
| Förläggare | Finlands Miljöcentral, PB 140, 00251 Helsingfors | |
| Tryckeri/ tryckningsort och -år | Helsingfors 2012 | |
| Övriga uppgifter | | |



ISBN 978-952-11-4071-6 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkokj.)