

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 9/2009

Ravinteet, pH, sähköjohtavuus, kloridi ja sulfaatti jätevesistä

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

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA
8 | 2010

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 9/2009

Ravinteet, pH, sähköajohtavuus, kloridi ja sulfaatti jätevesistä

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

Helsinki 2010

Suomen ympäristökeskus



S Y K E

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 8|2010
Suomen ympäristökeskus

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

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

ISBN 978-952-11-3745-7(PDF)
ISSN 1796-1726 (verkkoj.)

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	5
2	TOTEUTUS	5
2.1	Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt	5
2.2	Osallistujat	5
2.3	Näytteet	5
2.3.1	Näytteiden valmistus ja toimitus	5
2.3.2	Näyteastioiden puhtaus	6
2.3.3	Näytteiden homogeenisuus	6
2.3.4	Näytteiden säilyvyys	6
2.4	Laboratorioilta saatu palaute	6
2.5	Analyysimenetelmät	6
2.6	Tulosten käsittely	8
2.6.1	Harha-arvotestit	8
2.6.2	Vertailuarvo ja sen mittausepävarmuus	8
2.6.3	Kokonaishajonnan tavoitearvo ja z-arvo	8
3	TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	9
3.1	Tulokset	9
3.2	Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet	9
3.3	Tulosten tarkastelu ja laboratorioiden pätevyyden arviointi	10
4	YHTEENVETO	12
5	SUMMARY	12
	KIRJALLISUUS	13

LIITTEET

Liite 1	Pätevyyskokeeseen 9/2009 osallistuneet laboratoriot	14
Liite 2	Näytteiden valmistus	16
Liite 3	Näytteiden homogeenisuuden testaus	17
Liite 4	Näytteiden säilyvyyden testaus	18
Liite 5	Laboratorioilta saatu palaute	19
Liite 6.1	Analyysimenetelmät	21
Liite 6.2	Merkitsevät erot eri menetelmillä saaduissa tuloksissa	22
Liite 6.3	Analyysimenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset	23
Liite 7	Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet	32
Liite 8	Tuloksissa esiintyviä käsittitteitä	33
Liite 9	Laboratoriokohtaiset tulokset	35
Liite 10	Laboratorioiden tulokset ja mittausepävarmuudet	53
Liite 11	Yhteenveto z-arvoista	61
Liite 12	Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet arviontitavan mukaan ryhmiteltyä	63
KUVAILULEHTI		72
DOCUMENTATION PAGE		73
PRESENTATIONSBLAD		74

1 JOHDANTO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti päävyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille marras - joulukuussa 2009. Testattavina suureina olivat ravinteet, pH, sähköjohtavuus, kloridi ja sulfaatti. Näytteinä olivat synteettinen vesinäyte, viemärilaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevedet.

Päävyyskokeen tarkoituksesta oli velvoitetarkkailuohjelmiin osallistuvien laboratorioiden tulosten vertailu. Myös muilla laboratorioilla oli mahdollisuus osallistua päävyyskokeeseen.

Suomen ympäristökeskus on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima vertailumittausten järjestäjä PT01, jonka toiminta täyttää oppaan ISO/IEC Guide 43-1 vaatimukset [1]. Oppaan ISO/IEC Guide 43 lisäksi järjestämisessä noudatettiin ILACin päävyyskokeiden järjestäjille antamia ohjeita [2] sekä tulosten tilastokäsittelyssä standardia ISO 13528 [3] ja IUPACin teknistä raporttia [4].

2 TOTEUTUS

2.1 Päävyyskokeen vastuuhenkilöt

Päävyyskokeen järjestämisessä vastuuhenkilönä olivat:

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

Analytiikan asiantuntijoina toimivat:

Teemu Näykki	fosfori- ja typpiyhdisteet, kloridi ja sulfaatti
Olli Järvinen	pH ja sähköjohtavuus

2.2 Osallistujat

Päävyyskokeeseen osallistui yhteensä 71 laboratoriota (liite 1). Laboratorioista 45 % käytti ainakin joissakin määritetyissä akkreditoituja analyysimenetelmiä. Suomalaisista osallistujista 51 laboratoriota ilmoitti tuottavansa velvoitetarkkailuun liittyviä analyysituloksia ympäristöviranomaisen käyttöön. Järjestävän laboratorion (SYKE) tunnus tässä päävyyskokeessa oli 1.

Osallistujista 46 laboratoriolla oli standardin SFS-EN ISO 17025 mukainen laatujärjestelmä ja 22 laboratoriolla ISO 9000 – mukainen laatujärjestelmä.

2.3 Näytteet

2.3.1 Näytteiden valmistus ja toimitus

Päävyyskokeeseen osallistujille toimitettiin synteettinen näyte, viemärilaitoksen jätevesinäyte sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäyte. Synteettinen näyte valmistettiin lisäämällä tunnettu määriä määritettävää yhdistettä ionittomaan veteen. Tarvittaessa jätevetä laimennettiin tai siihen lisättiin määritettävää yhdistettä. Näytteiden valmistus on esitetty liitteessä 2.

Näytteet lähetettiin laboratorioille 24.11.2009 postitse tai muulla erikseen sovitulla tavalla. Pääsääntöisesti laboratoriot saivat näytteet viimeistään seuraavan työpäivän aikana. Näytteiden toimitusongelmien vuoksi eräät laboratoriot saivat näytteensä vasta 1.12.2009 ja 4.12.2009. Näytteiden viivästyminen otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

N_{NH_4} , $N_{NO_2+NO_3}$, P_{PO_4}	26.11.2009
pH, sähköjohtavuus	26.11.2009
N_{tot} , P_{tot}	04.12.2009
kloridi, sulfaatti	04.12.2009 mennessä

Laboratorioita pyydettiin palauttamaan tulokset 4.12.2009 mennessä. Alustavat tuloslistat toimitettiin laboratorioille viikolla 51/2009.

2.3.2 Näyteastioiden puhtaus

Puhtaustarkistukseen satunnaisesti valitut näyteastiat täytettiin ionivapaalla vedellä. Kolmen vuorokauden kuluttua näyteastioiden puhtaus tarkistettiin määrittämällä vedestä P_{PO_4} (fosforiyhdisteet), N_{NH_4} (typpiyhdisteet) tai sähköjohtavuus (muut analyytit). Mittaustulokset osoittivat näyteastioiden täyttävän puhtaudelle asetetut kriteerit.

2.3.3 Näytteiden homogeenisuus

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

2.3.4 Näytteiden säilyvyys

Huonosti säilyvien analyyttien (N_{NH_4} , P_{PO_4} ja pH) säilyvyys testattiin säilyttämällä näytteitä vuorokauden ajan eri lämpötiloissa (4 °C ja huoneenlämpötila). Eri lämpötiloissa säilytetyistä näytteistä mitattiin analyyttien pitoisuudet analysointipäivänä ja tulokset arvioitiin (liite 4). Arvioinnin perusteella näytteet osoittautuivat stabiileiksi. Ainoastaan V3H-näytteen pH-arvo saattoi muuttua jonkin verran, jos näytteet lämpenevät kuljetuksen aikana. Näytteiden myöhästyneen saapumisen takia eräisiin laboratorioihin testisuureet määritettiin uudelleen 3.12.2009 (liite 4). Uusintamittausten mukaan A1N- ja V3N-näytteiden $N_{NH_4}^-$ pitoisuudessa on voinut tapahtua muutoksia yli viikon kestäneen kuljetuksen aikana. Tuloksia arvioitaessa huomioitiin mahdolliset muutokset näytteiden pitoisuksissa.

2.4 Laboratorioilta saatu palaute

Laboratorioilta saadut palautteet on koottu liitteeseen 5. Näytteisiin liittyvät palautteet koskivat lähinnä puuttuvian näytteitäjan näytepullojen vuotamista sekänäytteiden kuljetusongelmista johtuneita yhteydenottoja. Tuloksiin liittyvät kommentit olivat lähinnä poikkeavien tulosten syiden selvittelyä.

2.5 Analyysimenetelmät

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioiden käyttämät menetelmät on esitetty liitteessä 6.1. Eri analyysimenetelmissä saatujen tulosten välisiä eroja on esitetty liitteissä 6.2 ja 6.3.

Fosfaattifosfori

Noin puolet laboratorioista käytti fosfaattifosformäärityskseen kumottua suomalaista standardia SFS 3025. Viisi laboratoriota käytti standardia SFS-EN ISO 6878. Kuusi laboratoriota käytti ammoniummolybdaattivärjäykseen perustuvaa automaattista FIA-menetelmää (SFS-EN ISO 15681 tai vastaava) ja neljä laboratoriota Aquakem-laitteelle sovellettua ammoniummolybdaattimenetelmää. Kolme laboratoriota käytti valmisputkimenetelmää. Kolme laboratoriota käytti jotain muuta menetelmää, esimerkiksi IC-menetelmä tai standardin ISO 15681-1 mukaista menetelmää (meth 3).

Kokonaisfosfori

Noin kolmasosa laboratorioista käytti kokonaisfosformäärityskseen kumottua standardia SFS 3036 ja noin viidesosa käytti standardia SFS-EN ISO 6878. Kahdeksan laboratoriota käytti automaattista ammoniummolybdaattimenetelmää (SFS-EN ISO 15681 tai vastaava) ja neljä laboratoriota Aquakem-laitteelle sovellettua ammoniummolybdaattimenetelmää. Neljä laboratoriota käytti valmisputkimenetelmää. Yhdeksän laboratoriota käytti jotain muuta menetelmää, esimerkiksi märkäpolto + ICP-AES, persulfatihapetus+valmisputkimenetelmä, standardi SFS EN 1189, standardit EN ISO 6878 ja ISO 15681-1 (meth 3).

Ammoniumtyppi

Ammoniumtyppimäärityskseen noin puolet osallistujista käytti manuaalista indofenolisinimenetelmää (SFS 3032 tai vastaava) ja indofenolisinimenetelmän automaattista sovellusta käytti kuusi laboratoriota. Valmisputkimenetelmää käytti neljä laboratoriota ja Kjeldahl-tislausta kolme laboratoriota (SFS 5505). Muita menetelmiä olivat esimerkiksi standardien ISO 11732 ja ISO 13395 mukaiset menetelmät sekä ioniselektiivinen elektrodi.

Nitraatti- ja nitriittitypen summa

Nitraatti- ja nitriittitypen määrityskseen yli puolet käytti standardiin SFS-EN ISO 13395 perustuvaa automaattista FIA-menetelmää. Kolme laboratoriota käytti spektrofotometristä sulfaniliiniamidi-värjäykseen perustuvaa menetelmää Aquakem-laitteella. Yksi laboratorio käytti SFS 3029 standardia vastaavaa spektrofotomerista määritystä. Muissa menetelmissä oli mainittu mm. Langen valmisputkimenetelmä sekä standardi ISO 10304-2 IC-menetelmä.

Kokonaistyppi

Kokonaistyppimäärityskseen eniten (noin 50 %) käytettiin SFS 5505 perustuvaa Kjeldahl-menetelmää tai modifioitua Kjeldahl-menetelmää. Kahdeksantoista laboratorioita käytti standardiin SFS-EN ISO 11905 pohjautuvaa menetelmää. Valmisputkimenetelmää käytti yhdeksän laboratorioita. Muissa menetelmissä oli mainittu esimerkiksi märkäpolto + ICP-OES-määritys sekä Aquateclaitte.

pH

Suurin osa laboratorioista (noin 70 %) käytti pH-mittauksessa yleiselektrodia. Viidesosa laboratorioista käytti vähäionisille vesille tarkoitettua elektrodia ja neljä laboratoriota jotain muuta elektrodia.

Sähköjohtavuus

Suurin osa (noin 85 %) laboratorioista käytti sähköjohtavuusmäärityskseen standardimenetelmää SFS-EN 27888 ja näytteestä riippuen 2–6 laboratoriota kumottua standardimenetelmää SFS 3022. Kolme laboratoriota käytti määrityskissä muita menetelmiä, joita ei ollut yksilöity tarkemmin.

Kloridi

Kloridimäärityskseen suurin osa (60–75 % näytteestä riippuen) käytti standardimenetelmää SFS-EN ISO 10304 tai vastaavaa IC-menetelmää. Kolmesta kahdeksaan laboratoriota näytteestä riippuen käytti standardimenetelmää SFS 3006 tai vastaavaa potentiometrista titrausta. Yksi laboratorio käytti mittausta ioniselektiivisellä elektrodilla ja kolme laboratoriota käytti muuta menetelmää, joita ei ollut yksilöity tarkemmin.

Sulfaatti

Noin 70 % osallistuneista laboratorioista käytti sulfaattimäärityskessä standardimenetelmää SFS-EN ISO 10304 tai vastaavaa IC-menetelmää. Kaksi laboratoriota käytti sulfaattimäärityskessä turbidimetria, kolme laboratoriota nefelometria ja kaksi laboratoriota joitain muuta menetelmää, esimerkiksi gravimetrista määritystä.

2.6 Tulosten käsittely

2.6.1 Harha-arvotestit

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

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

2.6.2 Vertailuarvo ja sen mittausepävarmuus

Jätevesinäytteissä mittaussuureen vertailuarvoina käytettiin osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Synteettisissä näytteissä mittaussuureen vertailuarvoina käytettiin laskennallista arvoa (NH_4^+ , $\text{N}_{\text{NO}_2+\text{NO}_3^-}$, $\text{P}_{\text{PO}_4^{3-}}$, P_{tot} , Cl^- , SO_4^{2-}) tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa (N_{tot} , pH, sähköjohtavuus).

Vertailuarvon mittausepävarmuus arvioitiin näytteen valmistuksen perusteella, kun vertailuarvona käytettiin laskennallista arvoa. Vastaavasti vertailuarvon mittausepävarmuus arvioitiin robustin keskihajonnan avulla, kun vertailuarvona käytettiin robustia keskiarvoa. Laskennallisesti lasketun vertailuarvon laajennettu mittausepävarmuus 95 % luottamusväillä oli yleensä alle 1 % (liite 7). Ainoastaan synteettisen näytteen kokonaifosforipitoisuuden epävarmuus oli 1,4 %. Robustin keskiarvon avulla lasketun vertailuarvon laajennettu mittausepävarmuus oli pH- ja sähköjohtavuusmääritysissä 0,7 %, sekä fosfori- ja typpiyhdisteiden määritysissä alle 3,5 %. Kloridi- ja sulfaattimääritysten robustin keskiarvon laajennettu epävarmuus oli alle 2,6 %.

Liitteessä 7 on esitetty vertailuarvot sekä vertailuarvon määrittämistapa ja epävarmuus. Tulosten lopullisessa käsittelyssä vertailuarvoissa ei tapahtunut merkittäviä muutoksia alustaviin tuloksiin nähden.

2.6.3 Kokonaishajonnan tavoitearvo ja z-arvo

Kokonaishajonnan tavoitearvoa asetettaessa otettiin huomioon määritettävän analyytin pitoisuus, sen homogenisuus ja säilyvyys näytteessä, vertailuarvon mittausepävarmuus sekä laboratorioiden menestyminen aikaisemmissä pätevyyskokeissa. Kokonaishajonnan tavoitearvoksi asetettiin pH-arvolle 0,2 pH-yksikköä ja muille mittaussuureille 5–15 %. Lopullisessa tulosten käsittelyssä ei tehty muutoksia alustavien tulosten käsittelyssä käytettyihin tulosten kokonaishajontoihin.

Vertailuarvon mittausepävarmuuden ja asetetun tavoitehajonnan tulisi täyttää kriteeri $u/s_p \leq 0,3$, missä u on vertailuarvon standardiepävarmuus ja s_p on tavoitehajonta [4]. Tämä kriteeri täyttyi kaikkien määrityskien osalta.

Asetetun kokonaishajonnan luotettavuutta arvioitiin myös vertaamalla sitä tulosaineiston robustiin keskihajontaan, jonka pitäisi olla pienempi kuin $1.2 * \text{asetettu tavoitehajonta}$, s_p [4]. Myös tämä yhteneevyykskriteeri täyttyi kaikkien määrityskien osalta.

3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI

3.1 Tulokset

Yhteenveto pätevyyskokeen tuloksista on esitetty taulukossa 1. Tulostaulukoissa esiintyviä lyhenteitä ja käsitteitä on selitetty liitteessä 8. Laboratoriokohtaiset tulokset on esitetty liitteessä 9. Tulokset ja niiden mittausepävarmuudet on esitetty graafisesti liitteessä 10. Liitteissä 11 on yhteenveto osallistujien saamista z-arvoista.

Taulukko 1. Yhteenveto pätevyyskokeen 9/2009 tuloksista

Table 1 . Summary of the proficiency test 9/2009

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Mean rob.	Md	SD rob	SD rob, %	Num. of labs	2*Targ SD%	Accepted z-val%
Cl	A1S	mg/l	125	125.88	125.28	125.00	3.62	2,9	29	10	93
	P2S	mg/l	228	227.86	228.07	228.00	5.88	2,6	20	10	95
	V3S	mg/l	34,9	34.94	34.89	34.83	0.98	2,8	24	10	96
conductivity	A1J	mS/m	34	33.96	34.02	34.10	0.48	1,4	53	5	96
	P2H	mS/m	187	186.89	186.95	187.00	2.85	1,5	40	5	98
	V3H	mS/m	42,2	42.17	42.16	42.20	0.70	1,7	42	5	98
N-NH4	A1N	mg/l	0,78	0.77	0.77	0.77	0.049	6,4	45	10	74
	V3N	mg/l	0,95	0.96	0.95	0.96	0.073	7,6	42	15	90
N-NO2+NO3	A1N	mg/l	0,9	0.89	0.90	0.90	0.036	4	32	8	88
	V3N	mg/l	10,1	10.08	10.07	10.07	0.27	2,7	30	8	93
Ntot	A1N	mg/l	4,84	4.85	4.84	4.88	0.38	7,8	51	15	92
	P2N	mg/l	6,72	6.69	6.72	6.69	0.54	8,1	39	15	95
	V3N	mg/l	19,5	19.39	19.54	19.66	1.30	6,7	39	15	87
pH	A1H		7,27	7.26	7.27	7.27	0.042	0,6	53	2,8	92
	P2H		7,65	7.65	7.65	7.66	0.077	1	41	2,5	95
	V3H		6,87	6.87	6.87	6.87	0.12	1,8	43	3	88
P-PO4	A1P	mg/l	0,2	0.20	0.20	0.20	0.007	3,6	34	10	85
	V3P	mg/l	0,37	0.37	0.37	0.37	0.025	6,7	32	10	84
Ptot	A1P	mg/l	0,4	0.40	0.40	0.40	0.011	2,9	63	10	94
	P2P	mg/l	0,2	0.20	0.20	0.20	0.011	5,3	49	10	80
	V3P	mg/l	0,64	0.64	0.63	0.63	0.022	3,4	49	10	88
SO4	A1S	mg/l	220	221.15	221.15	223.00	8.68	3,9	25	8	96
	P2S	mg/l	335	337.57	336.33	332.90	13.60	4	19	10	89
	V3S	mg/l	77,1	76.97	77.05	77.19	2.26	2,9	22	10	91

Ass. val.	vertailuarvo (<i>the assigned value</i>)
Mean	keskiarvo (<i>the mean value</i>)
Mean rob	robusti keskiarvo (<i>the robust mean value</i>)
Md	mediaani (<i>the median</i>)
SD rob	robusti keskihajonta (<i>the robust standard deviation</i>)
SD rob, %	robusti keskihajonta prosentteina (<i>the robust standard deviation as percents</i>)
Num. of labs	määrityn tehneiden laboratorioiden lukumäärä (<i>number of participants</i>)
2*Targ SD%	kokonaishajonnan tavoitearvo 95 %:n luottamusväillä (<i>the total standard deviation for proficiency assessment at 95 % confidence interval</i>)
Accepted z-val%	niiden tulosten osuus (%), joissa $ z \leq 2$, <i>The results (%)</i> , where $ z \leq 2$.

3.2 Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet

Suurin osa (n. 75 %) osallistuneista laboratorioista ilmoitti mittausepävarmuuden ainakin osalle vertailtavina olleista määritysistä (liitteet 6.3, 10 ja 12).

Laboratorioid käyttivät mittausepävarmuuden arviointiin yleisimmin menettelyä 2, jossa arvio perustui sisäisen laadunohjauskorttien (X- ja r%-kortit) perusteella tehtyyn arviointiin. Toiseksi yleisimpinä menettelyinä olivat pelkästään X-korttien tulosten hajonnan avulla tapahtuva arviointi (menettely 1) ja arvointi validointi- ja sisäisen laadunohjausaineiston tulosten perusteella (menettely 3).

3.3 Tulosten tarkastelu ja laboratorioiden pätevyyden arviointi

Eri analyysimenetelmien välinen tilastollinen tarkastelu tehtiin, jos eri menetelmillä saatuja tuloksia oli vähintään kolme (liitteet 6.1 ja 6.2). Menetelmien tilastollista tarkastelua ei tehty ryhmään Muu menetelmä koodatuista tuloksista, sillä tähän ryhmään kuului useita menetelmiä eikä käytettyä menetelmää oltu kuvattu tarkemmin. Eri menetelmillä saatujen tulosten eroja esitetään graafisesti liitteessä 6.3.

Fosfaattifosfori

Fosfaattifosforituloksissa sallittiin kaikissa näytteissä 10 % poikkeama vertailuarvosta ja hyväksytäviä tuloksia oli 85 %. Edellisessä pätevyyskokeessa hyväksytäviä tuloksia oli 97 % [5]. Menetelmien välisessä tilastovertailussa ei todettu tilastollisesti merkitseviä eroja. Osallistujien fosfaattifosformääritysten mittausepävarmuudet vaihtelivat välillä 4–23 %. Tulosten robustit keskihajonnat vaihtelivat välillä 3,6–6,7 % (taulukko 1).

Kokonaisfosfori

Kokonaisfosforituloksista oli hyväksytäviä 87 %, kun vertailuarvosta sallittiin 10 % poikkeama. Edellisessä vertailussa hyväksytäviä tuloksia oli 90 % [5]. Menetelmävertailussa ei todettu luotettavia tilastollisia eroja menetelmien välillä.

Kokonaisfosformääritysten mittausepävarmuusarviot olivat välillä 0,3–30,9 %. Laajennettu mittausepävarmuus pyydettiin ilmoittamaan suhteellisena (prosentteina), mutta vaikuttaisi siltä, että osa laboratorioista ilmoitti sen absoluuttisena. Synteettisten vertailuliustosten valmistukseen liittyy jo noin puolentoista prosentin epävarmuus, joten alle prosentin epävarmuus on epärealistinen. Tulosten robustit keskihajonnat vaihtelivat 2,9–5,3 % välillä riippuen näytetyypistä (taulukko 1).

Ammoniumtyppi

Ammoniumtyppituloksissa sallittiin 10–15 %:n poikkeama vertailuarvosta ja hyväksytäviä tuloksia oli 82 %. Hyväksytäviä tuloksia oli hiukan vähemmän kuin edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa, jolloin niitä oli 88 % [5]. Menetelmävertailussa menetelmien välillä ei todettu tilastollisesti merkitseviä eroja. Yli viikon myöhässä näytteensä saaneiden laboratorioiden tuloksissa ei havaittu pitkittyneen kuljetuksen aiheuttamia pitoisuusmuutoksia. Täten näytteiden kuljetusajalla ei ole vaikutusta laboratorioiden menestymiseen.

Ammoniumtyppimääritysten epävarmuudeksi raportoitiin 2–21 %. Tulosten robustit keskihajonnat olivat välillä 6–8 %.

Nitraatti- ja nitriittitypen summa

Tässä määryksessä hyväksytäviä tuloksia oli 91 %, kun kokonaishajonnan tavoitearvo oli 8 %. Edellisessä vertailussa hyväksytäviä tuloksia oli 87 % [5]. Menetelmien välisiä tilastollisia eroja ei todettu.

Nitraatti+nitriittityppimääritysten mittausepävarmuudeksi arvioitiin yleensä 5–22 %. Tulosten robustit keskihajonnat olivat 2,7–4 % (taulukko 1).

Kokonaistyppi

Kokonaistyppituloksista hyväksytäviä tuloksia oli 91 %, kun kokonaishajonnan tavoitearvona oli 15 %. Hyväksytäviä tuloksia oli enemmän kuin edellisessä vertailussa, jolloin niitä oli 81 % [5]. Kokonaistyppimääritysten mittausepävarmuusarvio oli välillä 4,1–30 %. Tulosten robustit keskihajonnat olivat välillä 7,3–8,1 % (taulukko 1).

Kokonaistyppimääritysissä havaittiin tilastollisesti merkitsevä ero synteettiselle näytteelle A1N standardien SFS-EN ISO 11905-1 ja SFS 5505 määritetyille tuloksiille.

Myös viemärlaitoksen jättevedelle V3H havaittiin tilastollisesti merkittävä ero standardin SFS-EN ISO 11905-1 sekä standardin SFS 5505 mukaisesti että modifioidulla Kjeldahl-menetelmällä määritettyjen tulosten välillä (liite 6.2). Samoin viemärlaitoksen jätteeden määritykssessä oli merkittävä ero modifioidulla Kjeldahl-menetelmällä ja valmisputkimenetelmillä saatujen tulosten välillä. Käytettäessä standardin SFS 5505 mukaista menetelmää ja Kjeldahl-menetelmää saatui merkittävästi pienempi tulos kuin muilla verratuilla menetelmillä (liitteet 6.2 ja 6.3).

pH

Kaikkien näytteiden pH-tuloksissa sallittiin 0,2 pH-yksikön poikkeama vertailuarvosta. Hyväksyttäviä tuloksia oli 92 %, mikä on vastaava kuin edellisen vuoden vertailussa [5]. Määritykseen mittausepävarmuusarviot vaihtelivat välillä 0,15–7 %. Viemärlaitoksen jätteesitulosten robusti keskihajonta oli 1,8 % ja muissa näytteissä hajonta oli $\leq 1\%$.

Säilyvyystestin mukaan näytteen viemärlaitoksen jätteeden V3H pH-arvossa saattoi tapahtua hiukan muutosta, jos näyte lämpeni kuljetuksen aikana. Laboratoriot 8, 42 ja 71 saivat näytteet yli viikon myöhässä. Laboratoriot 8 ja 71 määrittivät pH-arvon. Laboratorion 71 z-arvo V3H näytteelle on -0,01 (liite 1), joten pH-arvo ei ole muuttunut pitkittyneen kuljetuksen aikana. Samoin muiden näytteiden osalta laboratorio 71 menestyminen pH-arvon määrittämisessä on myös hyväksyttävä. Laboratoriolla 8 on kaikkien määritettyjen näytteiden pH-arvojen z-arvot > -3 , mikä viittaa systemaattiseen virheeseen. Säilyvyystestausten ja laboratorion 71 tulosten perusteella voidaan todeta, että pH-arvo ei ole muuttunut pitkittyneen kuljetuksen ja mahdollista näytteen lämpäämisen vuoksi.

Viemärlaitoksen jätteedestä VH3 vähäionisille vesille tarkoitettulla elektrodilla mitatut pH-arvot olivat merkitsevästi suurempia kuin yleiselektrodilla mitatut pH-arvot (liitteet 6.2 ja 6.3). Jätevesille suositellaan käytettävän yleiselektrodia tai jätevesille tarkoitettua erikoiselektrodia.

Kloridi

Kloridituloksista hyväksyttäviä tuloksia oli 95 %, kun kokonaishajonnan tavoitearvona oli 10 %. Hyväksyttäviä tuloksia oli enemmän kuin edellisessä vertailussa vuonna 2007, jolloin niitä oli 90 % [6]. Menetelmien välisessä tilastollisessa vertailussa ei todettu merkitseviä eroja. Mittausepävarmuusarviot olivat välillä 5–20 %. Tulosten robustit keskihajonat olivat alle 3 %.

SO₄

Sulfaattimäärityksselle sallittiin 8–10 % poikkeama vertailuarvosta, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 97 %. Edellisessä pätevyyskokeessa vuonna 2007, jolloin testattiin sulfaattimääritystä, hyväksyttäviä tuloksia oli 91 % [6]. Sulfaattipitoisuuden mittausepävarmuudeksi arvioitiin 5–22 %. Tulosten robustit keskihajonat olivat 2,9–4 %. Menetelmien välisiä tilastollisia eroja ei havaittu.

Sähköjohtavuus

Sähköjohtavuustuloksista hyväksyttäviä tuloksia oli 95 %, kun kokonaishajonnan tavoitearvona oli 5 %. Edellisen vuoden sähköjohtavuustuloksista oli hyväksyttäviä tuloksia 82 % [5]. Sähköjohtavuustulosten mittausepävarmuudeksi arvioitiin 0,6–15 %. Tulosten robusti keskihajonta oli alle 2 %. Menetelmien välisessä tilastollisessa tarkastelussa havaittiin merkitsevä ero standardin SFS-EN 27888 mukaisesti ja muilla menetelmillä määritettyjen tulosten välillä (liitteet 6.1–6.3).

4 YHTEENVETO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille marras - joulukuussa 2009. Testattavina suureina olivat ravinteet, pH, sähköjohtavuus, kloridi ja sulfaatti. Näytteenä olivat synteettinen vesinäyte, viemärilaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevedet. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 71 laboratoriota.

Pätevyyden arvioimisessa käytettiin z-arvoa ja sitä laskettaessa tulokselle sallittiin pH-määritysessä 0,2 pH-yksikön ja muissa määritysissä 2,5–15 %:n poikkeama vertailuarvosta. Mittaussuuren vertailuarvona käytettiin synteettisissä näytteissä laskennallista arvoa tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa ja jätevesissä osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Kokonaisuudessaan hyväksyttäviä tuloksia oli 91 %. Laboratorioista 45 % käytti akkreditoituja menetelmiä. Näiden laboratorioiden tuloksista hyväksyttäviä oli 92 %.

5 SUMMARY

The Finnish Environment Institute carried out the proficiency test for analysis of nutrients (N_{NH_4} , $N_{NO_3+NO_2}$, N_{tot} , P_{PO_4} , P_{tot}), pH-value, conductivity (γ_{25}), chloride (Cl) and sulphate (SO_4) in effluents from municipal waste water plants and from pulp and paper mills in November – December 2009. One artificial sample and two waste water samples were distributed. In total, 71 laboratories participated in the proficiency test.

The results of each participant are presented in Appendix 9 and the summary of the results is presented in Table 1.

The mean value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated after rejection of the outliers according to Hampel test. The results deviated more than 50 % of the robust mean were also rejected. Either the calculated concentration or the robust mean value was chosen to be the assigned value. The performance of the participants was evaluated by using z scores (Appendices 9 and 11).

The analytical methods are presented in Appendix 6.1. The differences of the results obtained by the various analytical methods were rather small and only in a few cases the differences were significant (Appendices 6.2 and 6.3).

Some of the participants received their samples over one week later than the others. The stability of samples was tested and noticed to be primarily good (Appendix 4). For pH- value in the sample V3H small deviation might have been possible with the sample warming during the transport. Based on the additional stability measurement on 3.12.2009 some minor changes might have been occurred for N_{NH_4} -concentrations in the case of delayed measurements. The delayed sample delivery and measurements were taken to account in the performance evaluation. There was no influence of the delayed sample measurements to the performance of these laboratories.

In this proficiency test 91 % of the results were regarded to be satisfactory when the standard deviation for performance assessment from the assigned value at 95 % confidence interval were 2,5–15 %. Less than a half of the participating laboratories (45 %) used accredited methods and 92 % of their results were satisfactory.

KIRJALLISUUS

- 1 ISO/IEC Guide 43-1: 1996. Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison – Part 1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes.
- 2 ILAC-G13:08: 2007. Guidelines for Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes.
- 3 ISO 13528, 2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison.
- 4 Thompson, M., Ellison, S.L. R., Wood, R., 2005. The international Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry laboratories (IUPAC Technical report). International Union of Pure and Applied Chemistry. Analytical, Applied and Clinical Chemistry Division, Interdivisional Working Party for Harmonization of Quality Assurance Schemes for Analytical Laboratories.
- 5 Korhonen, K., Näykki, T., Järvinen, O., Kervinen, L., Tervonen, K. Ilmakunnas, M. ja Lanteri, S. 2009. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 9/2008. AOX, pH, ravinteet, sameus, sähköjohtavuus ja väri jätevesistä. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 7/2009. Suomen ympäristökeskus, Helsinki.
- 6 Korhonen, K., Järvinen, O., Näykki, T., Eklin, T., Tervonen, K. ja Ilmakunnas, M. 2008. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 7/2007. Alkaliniteetti, kloridi, pH, sähköjohtavuus, sulfaatti ja ravinteet jätevesistä. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 6/2008. Suomen ympäristökeskus, Helsinki.

LIITE 1 PÄTEVYYSKOKEESEEN 9/2009 OSALLISTUNEET LABORATOROT*Appendix 1 Participants in the proficiency test 9/2009*

ALS Finland Oy, Kotka

Borealis Polymers Oy, Laboratoriopalvelut, analyyttinen ryhmä, Kulloo

Botnia, Fray Bentos, Uruguay

Ekokem Oy Ab, Riihimäki

Espoon Vesi, vesilaboratorio, Espoo

Etelä-Pohjanmaan Vesitutkijat Oy, Ilmajoki

Eurofins Scientific Finland Oy, Ympäristölaboratorio, Raisio

FCG Finnish Consulting Group Oy, Helsinki

Haapaveden kaupungin ympäristölaboratorio, Haapavesi

Oy Hortilab Ab, Närpes

Hyvinkään Vesi, Kaltevan jätevedenpuhdistamo, Hyvinkää

Jyväskylän yliopisto, Ympäristötutkimuskeskus, Jyväskylä

Kauttua Paper Mill Oy, Kauttua

KCL Kymen Laboratorio Oy, Kuusankoski

Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere

Kouvola Vesi, Kouvola

Laboratorio Ambiental, DINAMA, Montevideo, Uruguay

Laminating Papers Oy, Kotka

Lapin Vesitutkimus Oy, Rovaniemi

Lapin ympäristökeskus, Rovaniemi

Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku

Länsi-Suomen ympäristökeskus, ympäristölaboratorio, Vaasa

Länsi-Uudenmaan vesi ja ympäristö ry, Lohja

Maanpääniemen jätevedenpuhdistamo, Rauma

Maintpartner Oy, Laboratorio- ja ympäristöpalvelut, Kokkola

MetropoliLab, Helsinki

Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi

Metsä Tissue Oyj, ympäristölaboratorio, Mänttä

Mikkelin Vesilaitos, jätevedenpuhdistamo, Mikkeli

M-real Simpele, Simpele

MTT, Chemistry Laboratory, Jokioinen

Myllykoski Paper Oy, Myllykoski

Nab Labs Oy, Kaustinen

Nab Labs Oy, Rauma

Neste Oil Oyj, analytiikan laboratorio, vesilaboratorio, Porvoo

Norlisk Nickel Harjavala Oy, Harjavala

Oulun Vesi, jätevesilaboratorio, Oulu

Outokumpu Tornio Works, Tornio

Pohjois-Karjalan ympäristökeskus, Joensuu

Porilab, Pori

Pyhäsalmi Mine Oy, Pyhäsalmi

Rauman ympäristölaboratorio, Rauma

Rautaruukki Oyj, Ruukki Metals, Raahe

Rautaruukki Oyj, Ruukki Metals, kehitysasto, Hämeenlinna

Rovaniemen kaupungin elintarvikelaboratorio, Rovaniemi

Saimaan Vesi- ja Ympäristötutkimus, Lappeenranta

Savo-Karjalan ympäristötutkimus Oy, Kuopio

Savo-Karjalan ympäristötutkimus Oy, Joensuu

Seinäjoen elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Seinäjoki

**LIITE 1 PÄTEVYYSKOKEESEEN 9/2009 OSALLISTUNEET LABORATORIOT
(jatkuu)**

Appendix 1 Participants in the proficiency test 9/2009 (continues)

Stora Enso Oyj, Enocell Oy, Uimaharju
Stora Enso Oyj, Fine Paper, Oulu
Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas, Heinola
Stora Enso Oyj, Imatran Sellu, Imatra
Stora Enso Oyj, Publication Paper, Anjalankoski
Stora Enso Oyj, Tutkimuskeskus, vesi- ja hivenaineanalyysit, Imatra
Stora Enso Oyj, Veitsiluodon tehdas, Kemi
Sucros Oy, Säkylä
SYKE, laboratorio, Helsinki
SYKE, Suomenojan tutkimusasema, Espoo
Technical Uruguayan Laboratory, Fray Bentos, Uruguay
Tervakoski Oy, tutkimuslaboratorio, Tervakoski
UPM-Kymmene Oyj, Jämsänkoski
UPM-Kymmene Oyj, Kymi, käyttölaboratorio, Kuusankoski
UPM-Kymmene Oyj, laboratorio, Pietarsaari
UPM-Kymmene Oyj, Tervasaari, Valkeakoski
UPM-Kymmene Oyj, Tutkimuskeskus, Lappeenranta
Valio Oy, aluelaboratorio, Lapinlahti
Viljavuuspalvelu Oy/Savolab, Mikkeli
VTT, Asiantuntija- ja laboratoriopalvelut, Espoo
Yara Suomi Oy, Harjavalta-Uusikaupunki Site, Uusikaupunki
Ålands Miljö- och hälsoskyddsmyndighet Laboratoriet, Jomala

LIITE 2 NÄYTTEIDEN VALMISTUS*Appendix 2 Preparation of samples*

Näyte		γ_{25} mS/m	pH	N _{tot} mg/l	N _{NO2+NO3} mg/l	N _{NH4} mg/l	P _{tot} mg/l	P _{PO4} mg/l
A1J	Lisäys mS/m	KCl 31,97						
	Vertailuarvo	34						
	Lisäys		Na ₂ HPO ₄ / KH ₂ PO ₄ 7,25					
A1H	Vertailuarvo		7,27					
	Pohjapitoisuus	186	7,27					
P2H	Vertailuarvo	187	7,65					
	Pohjapitoisuus	42,3	6,46					
V3H	Vertailuarvo	42,2	6,87					
	Lisäys mg/l			Na ₂ EDTA 5,11	KNO ₃ 0,904	NH ₄ Cl 0,7765		
A1N	Vertailuarvo			4,83	0,9	0,78		
	Pohjapitoisuus			1,95	-	-		
	Lisäys mg/l			5,88	-	-		
P2N	Vertailuarvo			6,72	-	-		
	Pohjapitoisuus			10	8,75	0,04		
	Lisäys mg/l			8,82	-	0,93		
V3N	Vertailuarvo			19,5	10,1	0,95		
	Lisäys mg/l						Na-glysero fosfaatti 0,3956	KH ₂ PO ₄ 0,1956
	Vertailuarvo						0,4	0,2
P2P	Pohjapitoisuus						0,27	-
	Vertailuarvo						0,2	-
V3P	Pohjapitoisuus						0,21	0,14
	Lisäys mg/l						0,3	0,14
	Vertailuarvo						0,64	0,37

Näyte		Cl mg/l	SO ₄ mg/l
A1S	Lisäys mg/l	NaCl 125	Na ₂ SO ₄ 220
	Vertailuarvo	125	220
P2S	Pohjapitoisuus	229	337
	Vertailuarvo	228	336
V3S	Pohjapitoisuus	34,6	76,55
	Vertailuarvo	34,9	77,1

LIITE 3 NÄYTTEIDEN HOMOGEENISUUDEN TESTAUS

Appendix 3 Testing of homogeneity

Analyytti/näyte Analyte/Sample	Pitoisuus, mg/l Concentration	s_p %	s_p	s_a	s_a/s_p	Onko $s_a/s_p < 0,5?$	s_{bb}	s_{bb}^2	c	Onko $s_{bb}^2 < c?$
$N_{NH_4}/V3N$	0,9852	7,5	0,074	0,005	0,068	On	0,003	0,00001	0,00095	On
$N_{tot}/P2N$	6,4603	7,5	0,485	0,106	0,218	On	0,141	0,020	0,051	On
$N_{tot}/V3N$	18,6150	7,5	1,396	0,383	0,274	On	0,267	0,071	0,478	On
$P_{tot}/P2P$	0,1973	5	0,010	0,002	0,183	On	0,001	0,000001	0,00002	On
$P_{tot}/V3P$	0,6369	5	0,032	0,005	0,160	On	0,001	0,000002	0,00020	On
$Cl/P2S$	226,9084	5	11,35	2,30	0,20	On	2,42	5,85	29,90	On
$Cl/V3S$	34,1793	5	1,709	0,306	0,179	On	0,540	0,291	0,646	On

$s_p\%$ = arvioinnissa käytetty hajonta (tavoitehajonta)

(standard deviation for proficiency assessment)

s_p = tavoitehajonta, kokonaishajonnan tavoitearvo/2

(standard deviation for proficiency assessment, total standard deviation/2)

s_a = analyttinen hajonta, tulosten keskihajonta osanäytteessä

(analytical deviation, standard deviation of results in a sub sample)

s_{bb} = osanäytteiden välinen hajonta, eri osanäytteistä saatujen tulosten keskihajonta

(between-sample deviation, standard deviation of results between sub samples)

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

missä:

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

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

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

Analyttiselle vaihtelulle asetettu kriteeri $s_a/s_p < 0,5$ täytyi kaikkien mittauksuureiden osalta. Osanäytteiden väliselle hajonnalle asetettu kriteeri $s_{bb}^2 < c$ täytyi kaikkien mittauksuureiden osalta.

Analyytti/näyte Analyte/sample	Pitoisuus Concentration	s_p	$0,5 * s_p$	Keskihajonta (s_{bb})	Onko $s_{bb} < 0,5?$
pH/P2H	7,63	0,1	0,05	0,0158	On
pH/V3H	6,93	0,1	0,05	0,0169	On

s_p = tavoitehajonta, kokonaishajonnan tavoitearvo/2

(standard deviation for proficiency assessment, total standard deviation/2)

s_{bb} = osanäytteiden välinen hajonta, eri osanäytteistä saatujen tulosten keskihajonta

(between-sample deviation, standard deviation of results between sub samples)

Osanäytteiden välinen vaihtelu s_{bb} täytti asetetut kriteerit (keskihajonta $< 0,5 * s_p$)

Johtopäätös: Tulosten mukaan näytteet olivat homogeenisia.

Conclusion: The samples could be regarded as homogenous.

LIITE 4 NÄYTTEIDEN SÄILYVYYDEN TESTAUS*Appendix 4 Testing of stability*

Näytteet toimitettiin 24.11.2009 ja ne olivat perillä seuraavana päivänä.

Näytteiden analysointijankohdat olivat seuraavat:

N_{NH_4} , $N_{NO_3+NO_2}$, P_{PO_4}	26.11.2009
pH, sähköjohtavuus	26.11.2009
N_{tot} , P_{tot}	4.12.2009 mennessä
Cl , SO_4	4.12.2009 mennessä

Säilyvyys testattiin pH-, N_{NH_4} - ja P_{PO_4} -näytteistä, jotka analysoitiin lähetysajankohtana ja määritysajankohtana (säilytys kahdessa eri lämpötilassa). Tarkastelu tehtiin vertaamalla kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia.

 N_{NH_4} mg/l:

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
Pvm.	24.11.	26.11. (25 °C)	26.11. (4 °C)	Pvm.	24.11.	26.11. (25 °C)	26.11. (4 °C)
A1N	0,7252	0,7698	0,7692	V3N	0,9548	0,9711	0,9636
D	0,0007				0,0075		
$0,3 \cdot s_p$	0,01154				0,01445		
	$D < 0,3 \cdot s_p$ YES				$D < 0,3 \cdot s_p$ YES		

Lisämääritys myöhästyneestä näytteiden saapumisesta johtuen/Additional measurement due to the delayed sample delivery: on 3.12.2009 A1N: 0.790, V3N: 1.017 (4 °C). Vähäinen näytteen muuntuminen mahdollista/ Some minor changes possible in the samples.

pH

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
Pvm.	24.11.	26.11. (25 °C)	26.11. (4 °C)	Pvm.	24.11.	26.11. (25 °C)	26.11. (4 °C)	Pvm.	24.11.	26.11. (25 °C)	26.11. (4 °C)
A1H	7,30	7,29	7,28	P2H	7,60	7,58	7,57	V3H	6,93	6,88	6,92
D	0,015				0,012				0,043		
$0,3 \cdot s_p$	0,03				0,03				0,03		
	$D < 0,3 \cdot s_p$ YES				$D < 0,3 \cdot s_p$ YES				$D < 0,3 \cdot s_p$, NO		

Lisämääritys myöhästyneestä näytteiden saapumisesta johtuen/Additional measurement due to the delayed sample delivery: on 3.12.2009 A1H: 7.31, PH2: 7.56, V3H: 6.92 (4 °C).

 P_{PO_4} mg/l

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
Pvm.	24.11.	26.11. (25 °C)	26.11. (4 °C)	Pvm.	24.11.	26.11. (25 °C)	26.11. (4 °C)
A1P	0,2025	0,2025	0,2013	V3P	0,3264	0,3263	0,3254
D	0,0011				0,0009		
$0,3 \cdot s_p$	0,0030				0,00488		
	$D < 0,3 \cdot s_p$ YES				$D < 0,3 \cdot s_p$ YES		

Lisämääritys myöhästyneestä näytteiden saapumisesta johtuen/Additional measurement due to the delayed sample delivery: on 3.12.2009 A1P: 0.2016, V3P: 0.3266 (4 °C).

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

/the result at 25 °C – the result at 4 °C/

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

Johtopäätös: Näytteiden stabiilisuus on hyvä. Ainoastaan näytteen V3H pH-arvo on voinut muuttua näytteen lämmittessä kuljetuksen yhteydessä. Uusintamittauksien 3.12.2009 perusteella vähäisiä muutoksia on voinut tapahtua N_{NH_4} -pitoisuuksille, jos määritykset tehtiin myöhässä.

Conclusion: The stability of samples is good. For pH-value in the sample V3H small deviation might have been possible with sample warming during the transport. Based on the additional measurement on 3.12.2009 some minor changes might have occurred for N_{NH_4} -concentrations in the case of delayed measurements.

LIITE 5 LABORATORIOILTA SAATU PALAUTE

Appendix 5 Comments sent by the participants

Laboratorio	Kommentit näytteistä	SYKE:n toimenpide
Kaikki	V3N-pullo oli näytekirjeessä näytetun uksella V3P.	Asia korjattiin pätevyyskoejärjestäjän kotisivulla olevaan kirjeeseen.
4	Näytteet saapuivat asiakkaalle vuorokauden myöhässä.	Myöhästyminen on huomioitu tuloksia arvioitaessa. Näytteiden myöhästyminen ei ole vaikuttanut laboratorion menestymiseen.
8	Näytteet saapuivat asiakkaalle myöhässä.	Myöhästyminen on huomioitu tuloksia arvioitaessa. Näytteiden myöhästyminen ei ole vaikuttanut laboratorion menestymiseen.
9	P2H-pullo oli rikkoutunut.	Pätevyyskoejärjestäjä tarjoutui lähettämään uuden näytteen, jota asiakas ei halunnut.
16	P2H-näyte puuttui.	Pätevyyskoejärjestäjä tarjoutui lähettämään uuden näytteen, jota asiakas ei halunnut.
21	V3N-pullo oli vuotanut.	Asiaan kiinnitetään huomiota näytteitä pullotetaessa.
22	A1N-pullo oli vuotanut.	
24	V3N-pullo oli rikkoutunut.	Asiakkaalle lähetettiin uusi näyte.
36	Näytteet saapuivat asiakkaan varastolle 25.11., josta ne toimitettiin laboratorioon seuraavana päivänä.	Näytteet oli lähetetty asiakkaan ilmoittamaan jakeluosoitteeseen. Myöhästyminen on huomioitu tuloksia arvioitaessa. Näytteiden myöhästyminen ei ole vaikuttanut laboratorion menestymiseen.
42	Näytteet saapuivat asiakkaalle myöhässä.	Myöhästyminen on huomioitu tuloksia arvioitaessa. Näytteiden myöhästyminen ei ole vaikuttanut laboratorion menestymiseen.
60	Tuplapullo näytteestä V3N oli unohdettu lähetää asiakkaalle.	Lähetettiin kyseinen näyte asiakkaalle.
60	A1N-pullo oli vuotanut.	Asiaan kiinnitetään huomiota näytteitä pullotetaessa.
63	Kuljetuspalvelun toimintahäiriön vuoksi asiakas sai näytteet myöhässä.	Toimintahäiriöstä tehtiin asiakaspalaute Itellaan. Myöhästyminen on huomioitu tuloksia arvioitaessa. Näytteiden myöhästyminen ei ole vaikuttanut laboratorion menestymiseen.
71	Asiakas oli ilmoittanut kaksi eri laboratoriota tälle kierrokselle. Toinen ilmoittautumislomake ei saapunut. Näytteet saapuivat asiakkaalle myöhässä.	Lomake oli lähetetty väärään faksinumeroon. Asiakkaalle lähetettiin pyydetyt näytteet myöhässä. Myöhästyminen on huomioitu tuloksia arvioitaessa. Näytteiden myöhästyminen ei ole vaikuttanut laboratorion menestymiseen.

LIITE 5 LABORATORIOILTA SAATU PALAUTE (jatkuu)*Appendix 5 Comments sent by the participants (continues)*

Laboratorio	Kommentit tuloksista	SYKE:n toimenpide
23	Asiakas raportoi sähköjohtavuustulokset ristiin. Oikein raportoituina olisivat olleet: A1J: 33,9 mS/m P2H: 184,5 mS/m V3H: 42,0 mS/m	Oikein raportoituna tulokset olisivat olleet hyväksyttäviä.
67	Asiakas raportoi kokonaifosforitulokset ristiin. Oikein raportoituina olisivat olleet: P2P: 0,201 mg/l V3P: 0,620 mg/l	Oikein raportoituna tulokset olisivat olleet hyväksyttäviä.

LIITE 6.1 ANALYYSIMENETELMÄT

Appendix 6.1 Analytical methods

Analyytti	Koodi	Menetelmä
N_{NH_4}	1	SFS 3032 tai vastaava manuaalinen indofenolisinimenetelmä
	2	SFS-EN ISO 11732 tai vastaava automaattinen indofenolisinimenetelmä
	3	Valmisputkimenetelmä (esim. Hach, Lange)
	4	Kjeldahl-tislaus
	5	Muu menetelmä
$N_{NO_2+NO_3}$	1	SFS 3029 tai vastaava spektrofotometrin määritys
	2	SFS-EN ISO 13395 tai vastaava FIA tai CFA-menetelmä
	3	Sulfaniiliamidi-värjäykseen perustuva Aquachem-menetelmä
	4	Muu menetelmä
N_{tot}	1	SFS-EN ISO 11905-1
	2	SFS 5505
	3	Modifioitu Kjeldahl
	4	Valmisputkimenetelmä (esim. Hach, Lange)
	5	Muu menetelmä
P_{PO_4}	1	SFS-EN ISO 6878 (korvannut SFS-EN 1189)
	2	SFS 3025 (kumottu)
	3	SFS-EN ISO 15681 tai vastaava automaattinen ammoniummolybdaattimenetelmä (FIA, CFA)
	4	Ammoniummolybdaattimenetelmä, Aquakem
	5	Valmisputkimenetelmä (esim. Hach, Lange)
	6	Muu menetelmä
P_{tot}	1	SFS-EN ISO 6878 (korvannut SFS-EN 1189)
	2	SFS 3026 (kumottu)
	3	SFS-EN ISO 15681 tai vastaava automaattinen ammoniummolybdaattimenetelmä (FIA, CFA)
	4	Ammoniummolybdaattimenetelmä, Aquakem
	5	Valmisputkimenetelmä (esim. Hach, Lange)
	6	Muu menetelmä
pH	1	Vähäionisille vesille tarkoitettu elektrodi, mikä?
	2	Yleiselektrodi, mikä?
	3	Muu menetelmä
Sähköjohtavuus (Conductivity)	1	SFS-EN 27888
	2	SFS 3022 (kumottu)
	3	Muu menetelmä
Cl	1	SFS-EN ISO 10304 tai vastaava IC-menetelmä
	2	SFS 3006 tai vastaava potentiometrin titraus
	3	Mittaus ioniselektiivisellä elektrodilla
	4	Muu menetelmä
SO_4	1	SFS-EN ISO 10304 tai vastaava IC-menetelmä
	2	Turbidimetria
	3	Nefelometria
	4	Muu menetelmä

LIITE 6.2 MERKITSEVÄT EROT ERI MENETELMILLÄ SAADUISSA TULOKSISSA

Appendix 6.2 *Significant differences between the results obtained by different methods*

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

Analytti Analyte	Näyte Sample	Menetelmä Method	X mg/l	s mg/l	n	Merkitsevä ero Significant dif- ference
pH	V3H	1. Vähäionisille vesille tarkoitettu elektrodi	6,96	0,23	11	X:men 1-2
		2. Yleiselekroodi	6,84	0,14	31	
N_{tot}	V3N	1. SFS-EN ISO 11905-1	20,1	1,22	12	X: men 1-2 X: men 1-3 X: men 3-4
		2. SFS 5505	18,4	2,05	9	
		3. Modifioitu Kjeldahl	18,3	1,22	5	
		4. Valmisputkimenetelmä (esim. Hach, Lange)	20,1	1,21	7	
Sähkönjohtavuus/ Conductivity	A1N	1. SFS-EN ISO 11905-1	5,05	0,44	13	X:men 1-2
		2. SFS 5505	4,68	0,47	19	
	A1J	1. SFS-EN 27888	34	0,61	44	X: men 1-3
		3. Muu menetelmä	35	0,35	5	

X: keskiarvo/average

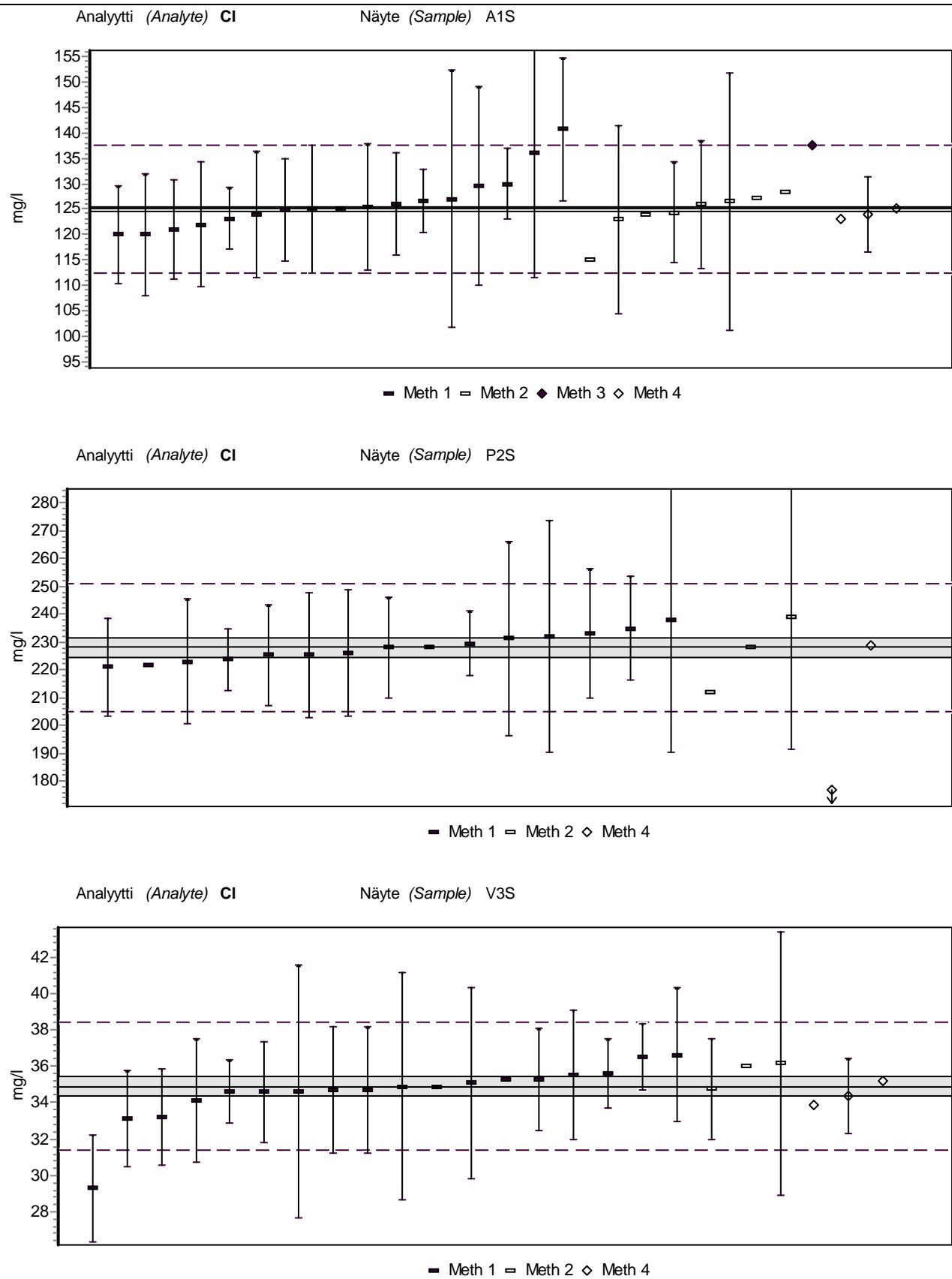
s: standardipoikkeama/ standard deviation

n: Osallistujien lukumäärä/ the number of the result

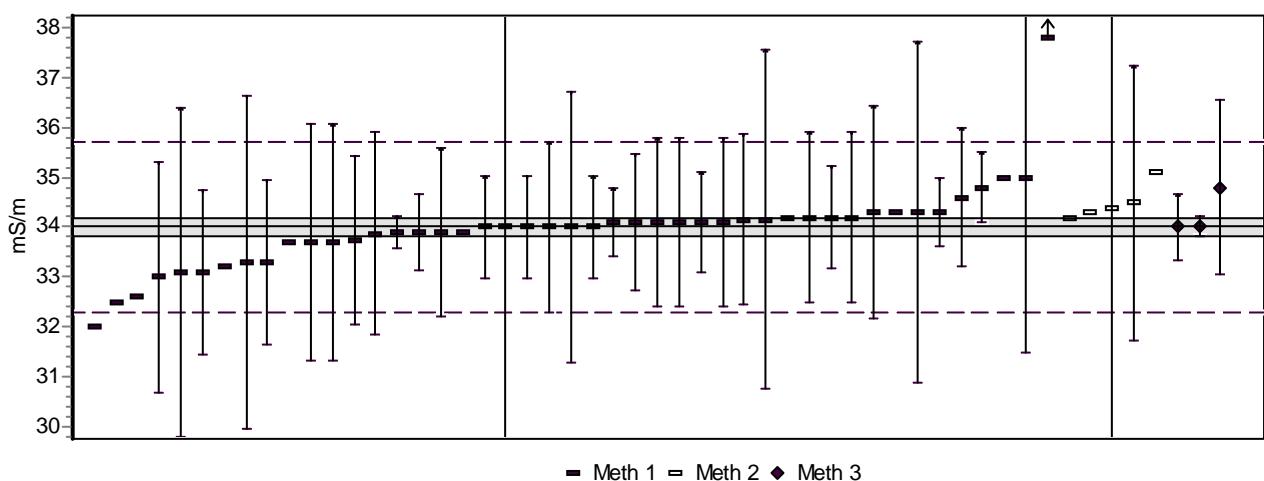
LIITE 6.3 ANALYYSIMENETELMIEN MUKAAN RYHMITELLYT TULOKSET

Appendix 6.3 *Results grouped according to the analytical methods*

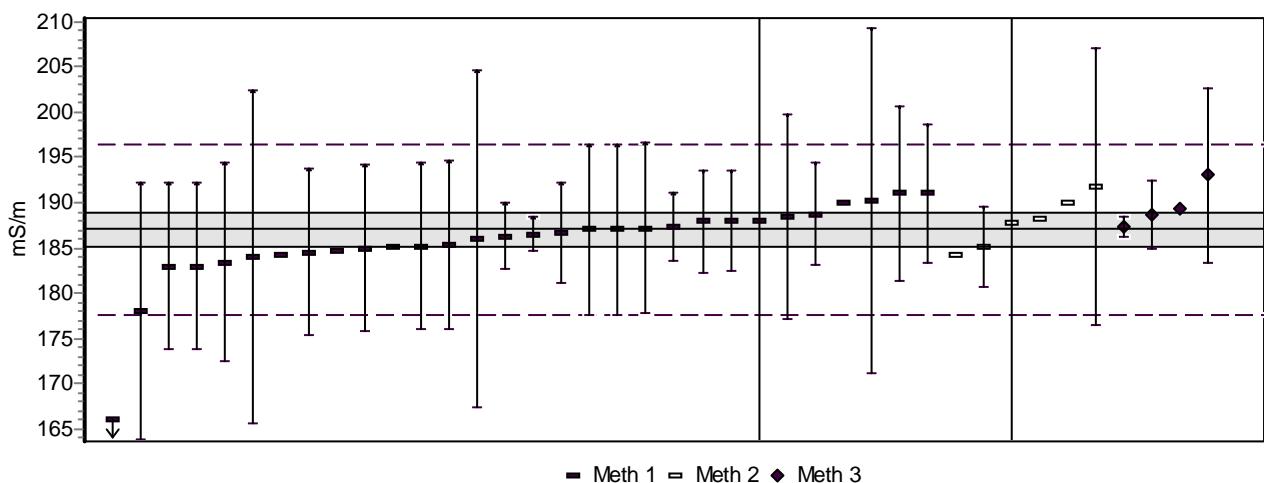
Menetelmien koodit on esitetty liitteessä 6.1.

LIITE 6.3.*Appendix 6.3.*

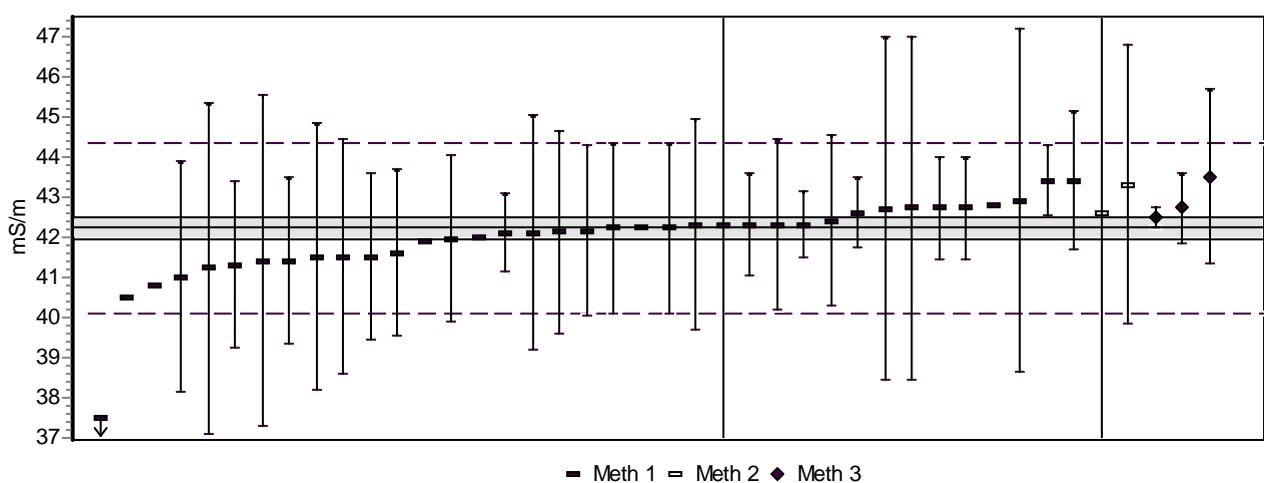
Analyytti (Analyte) conductivity Näyte (Sample) A1J

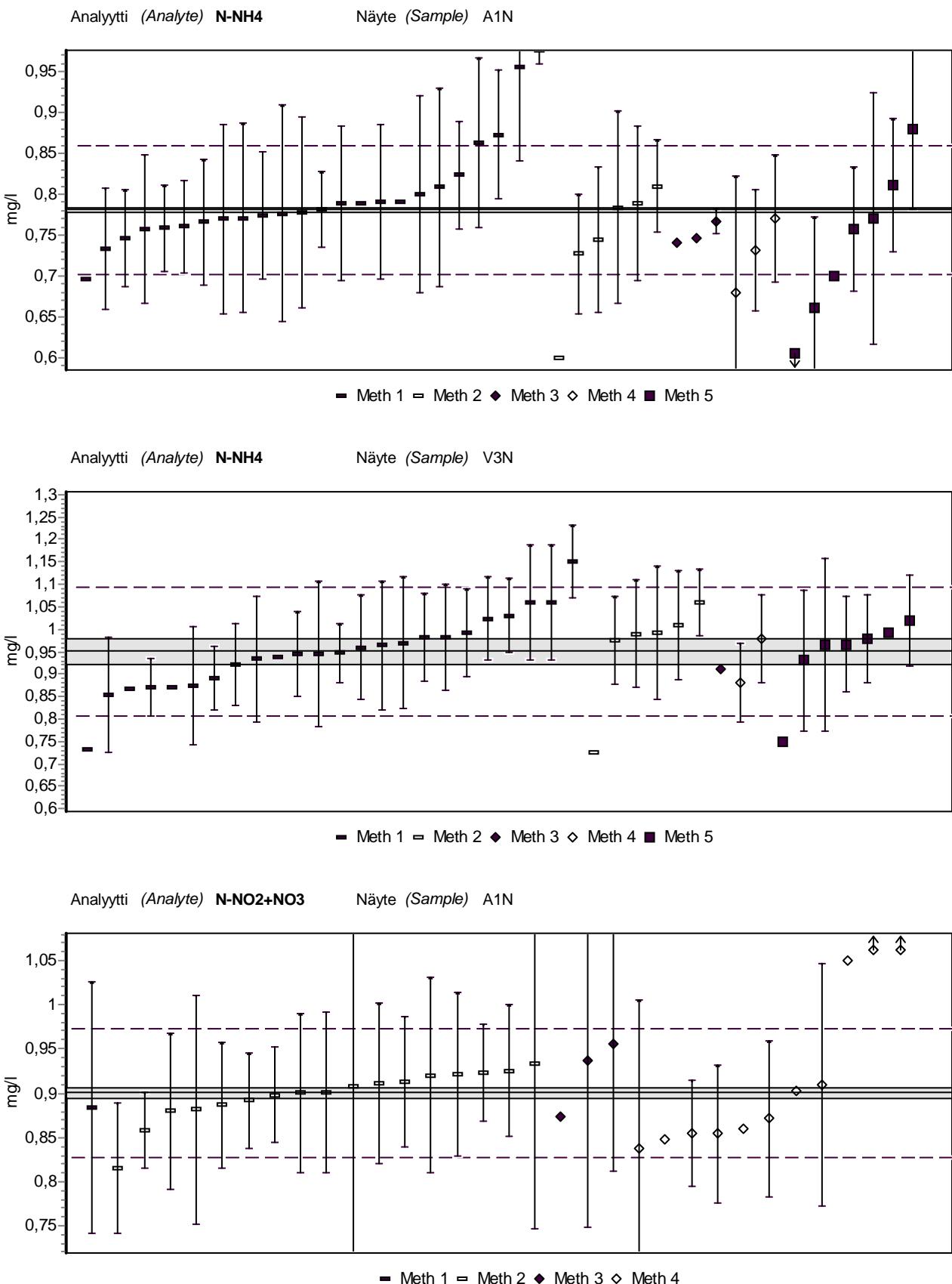


Analyytti (Analyte) conductivity Näyte (Sample) P2H

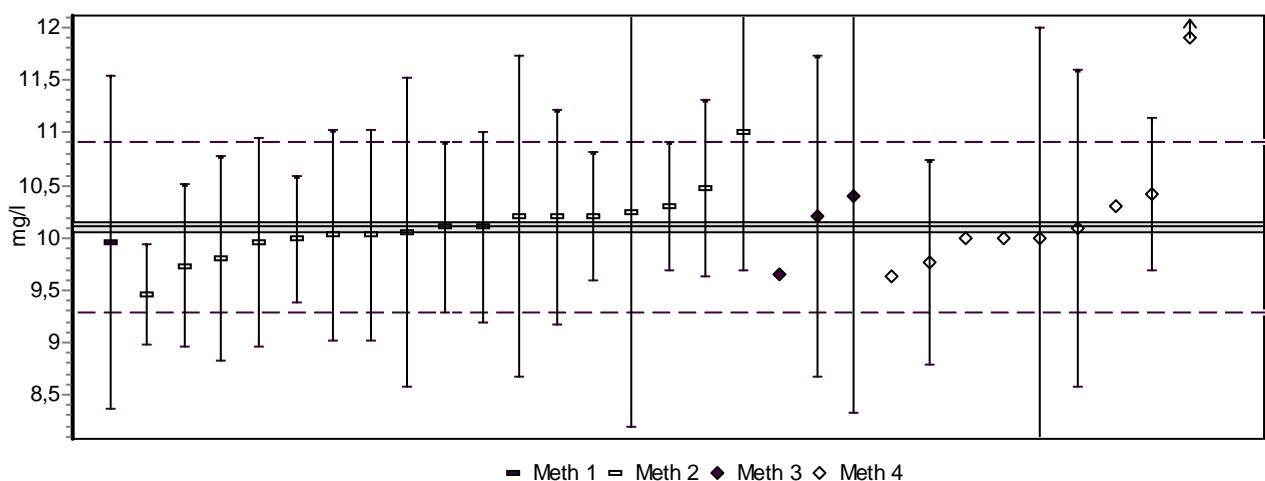


Analyytti (Analyte) conductivity Näyte (Sample) V3H

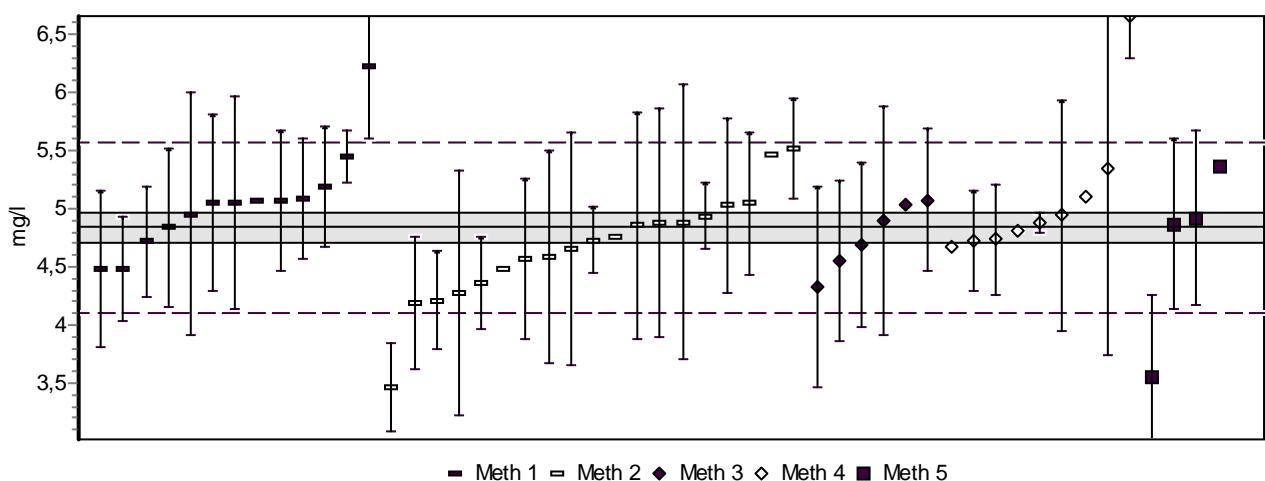




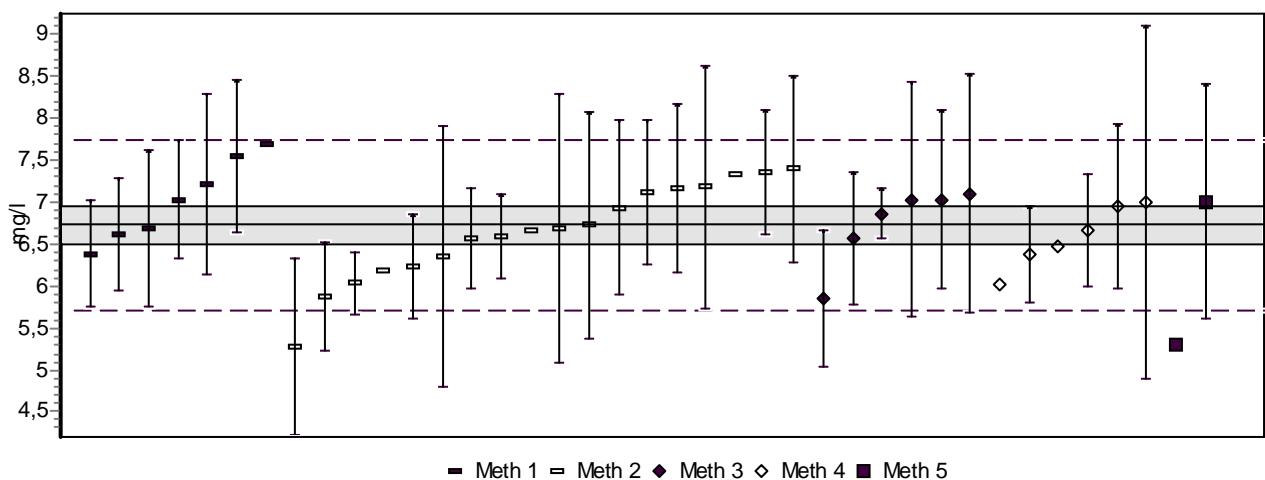
Analyytti (Analyte) N-NO₂+NO₃ Näyte (Sample) V3N

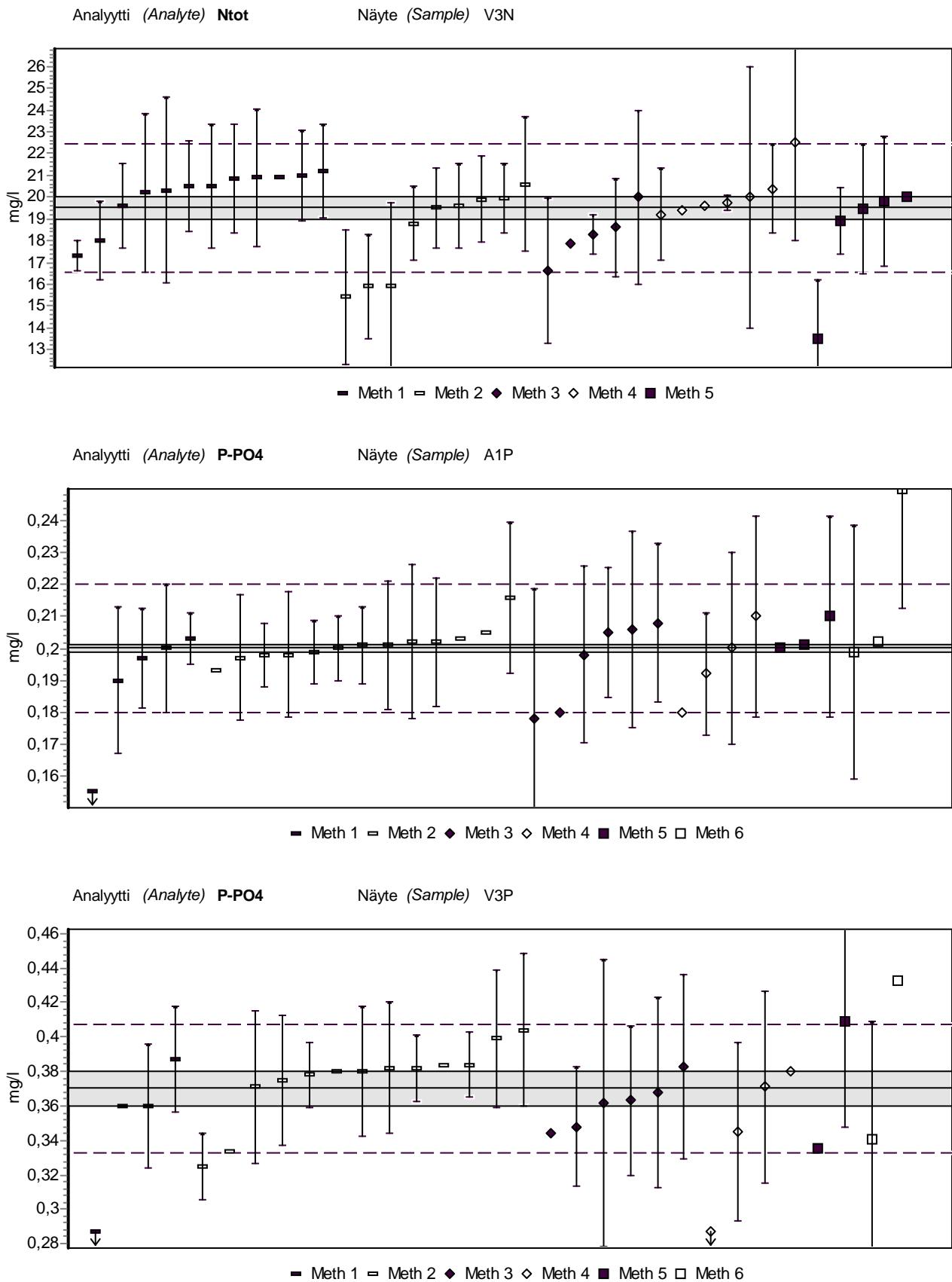


Analyytti (Analyte) Ntot Näyte (Sample) A1N



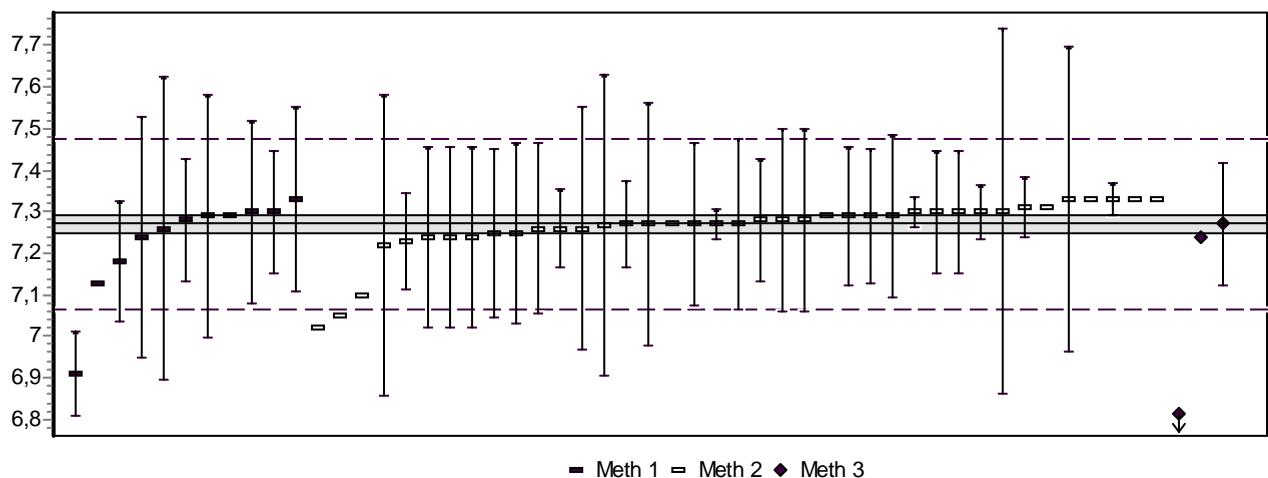
Analyytti (Analyte) Ntot Näyte (Sample) P2N





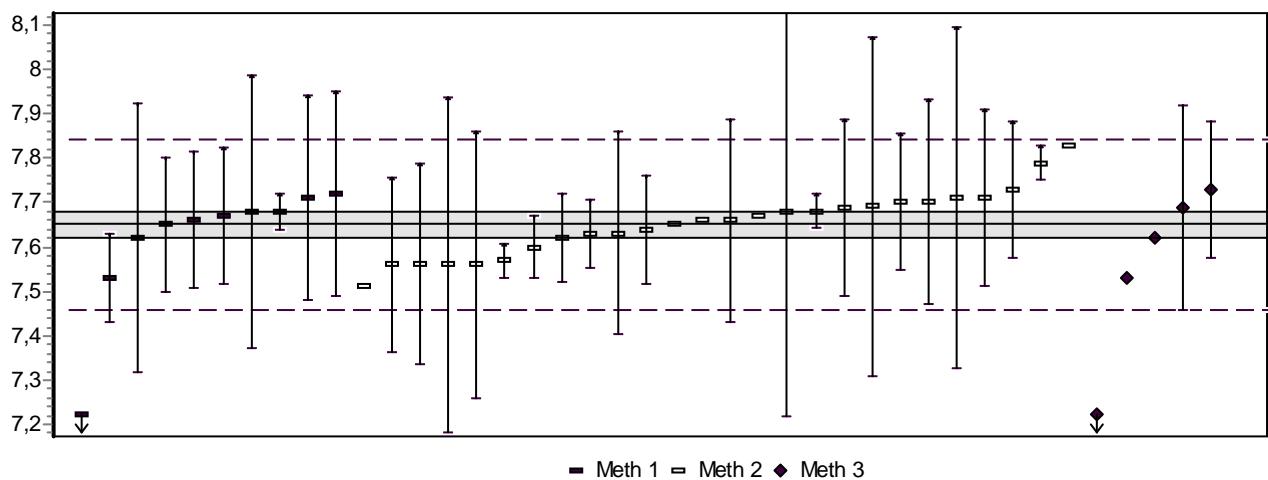
Analyytti (Analyte) pH

Näyte (Sample) A1H



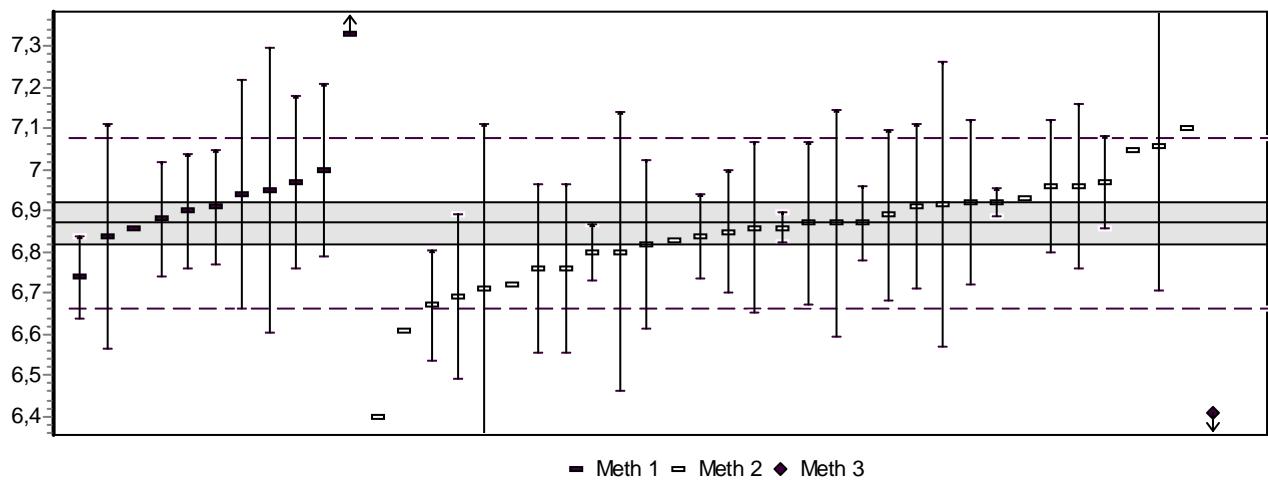
Analyytti (Analyte) pH

Näyte (Sample) P2H



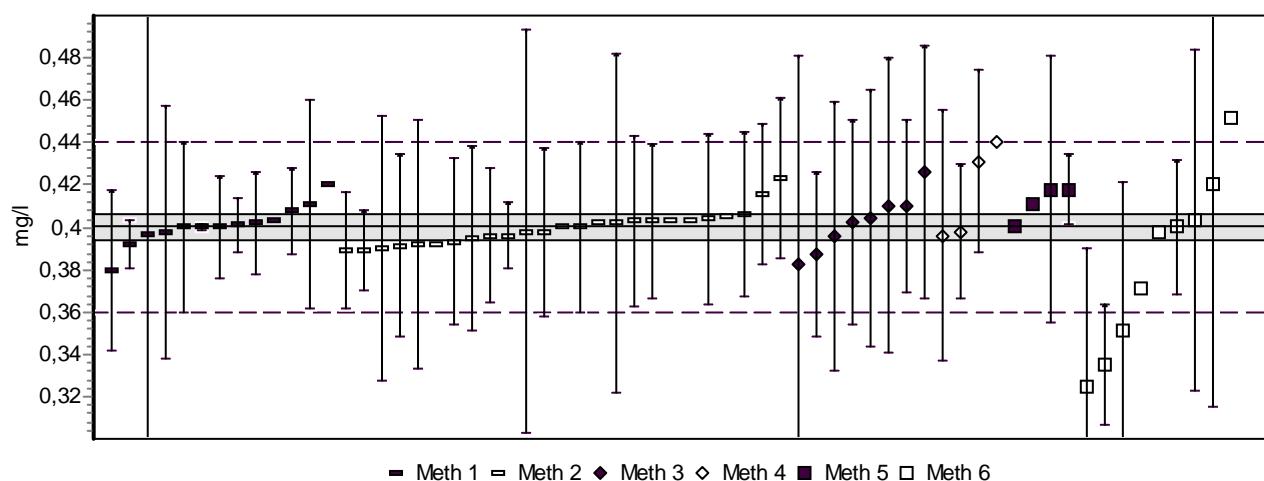
Analyytti (Analyte) pH

Näyte (Sample) V3H



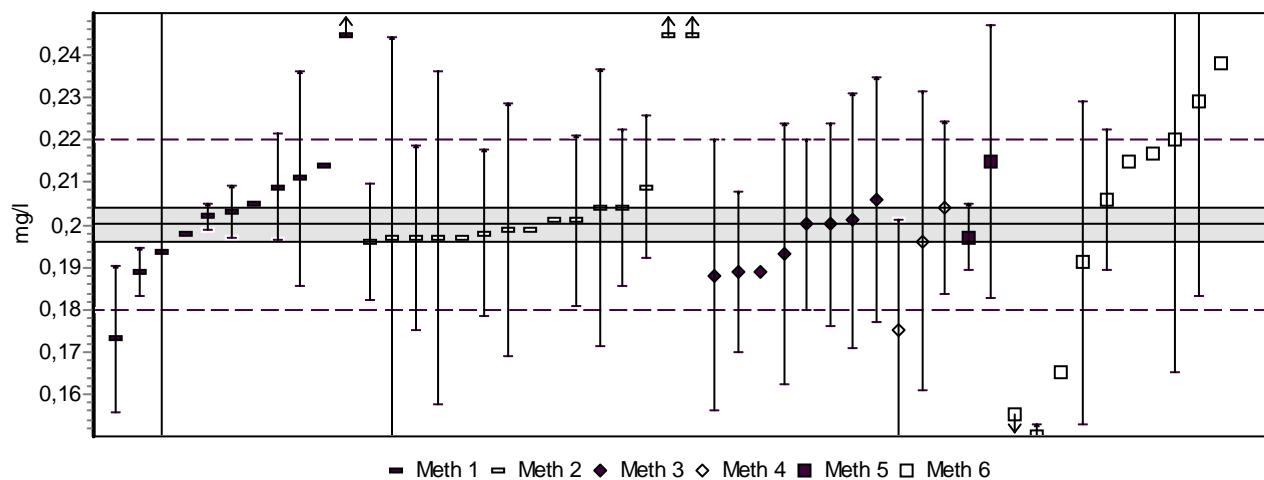
Analyytti (Analyte) Ptot

Näyte (Sample) A1P



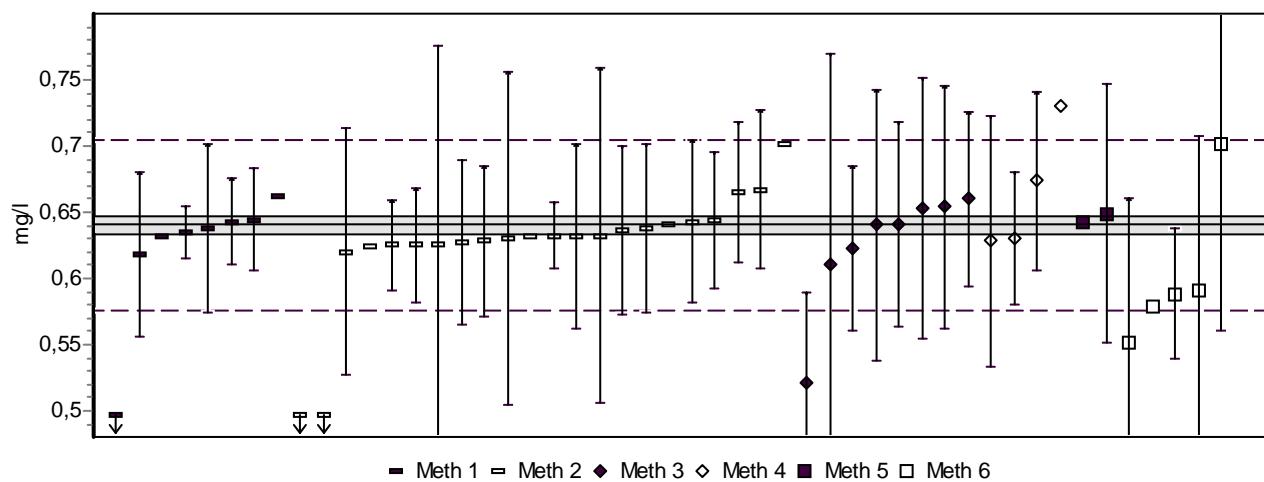
Analyytti (Analyte) Ptot

Näyte (Sample) P2P



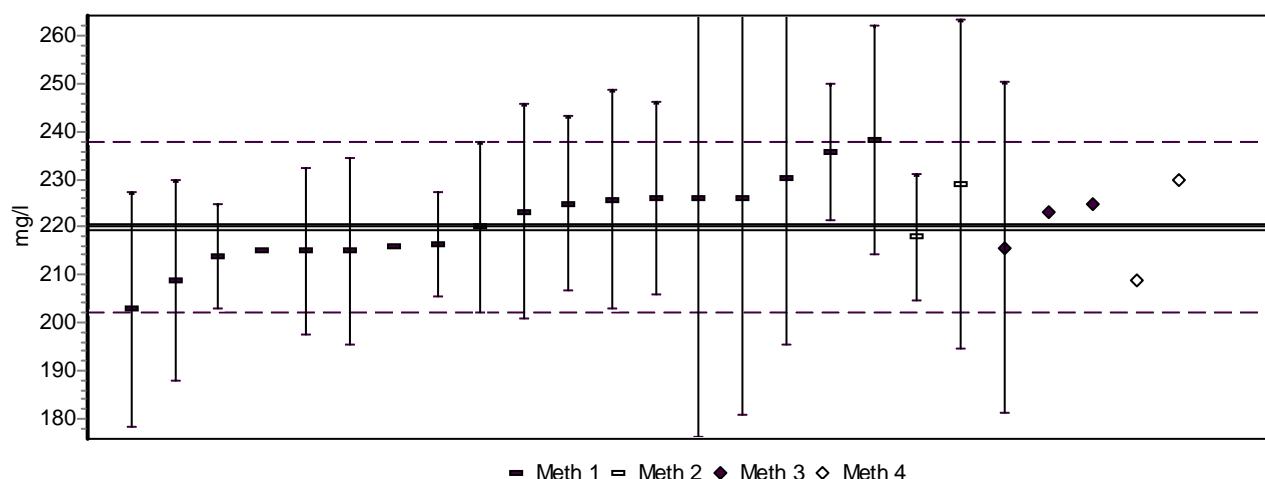
Analyytti (Analyte) Ptot

Näyte (Sample) V3P



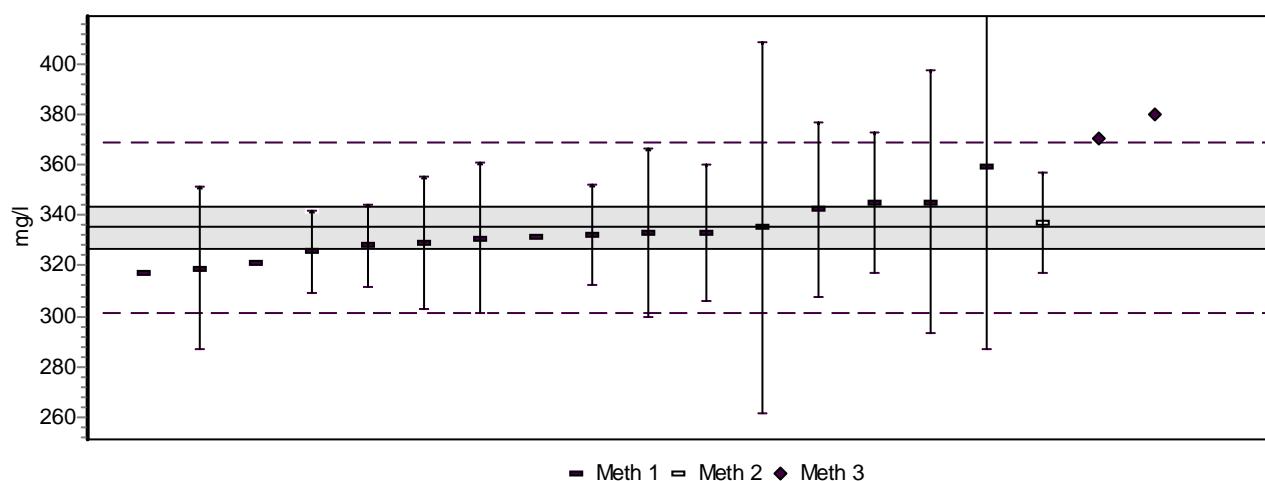
Analyytti (Analyte) SO4

Näyte (Sample) A1S



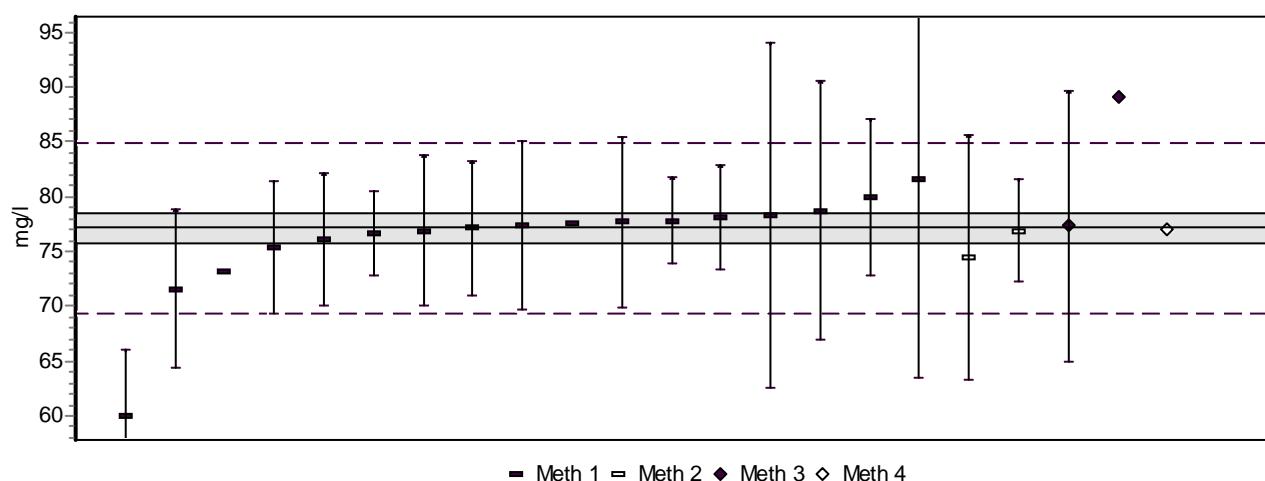
Analyytti (Analyte) SO4

Näyte (Sample) P2S



Analyytti (Analyte) SO4

Näyte (Sample) V3S



LIITE 7 VERTAILUARVOT JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUUDETAppendix 7 *Evaluation of the assigned values and their uncertainties*

Analytti Analyte	Näyte Sample	Vertailuarvo Assigned value	Vertailuarvon määrittäminen Evaluation of the assigned values	U% %
Cl (mg/l)	A1S	125	Laskettu arvo/Calculated value	0.3
	P2S	228	Robusti keskiarvo/Robust mean	1.6
	V3S	34.9	Robusti keskiarvo/Robust mean	1.6
Conductivity (mS/m)	A1J	34	Robusti keskiarvo/Robust mean	0.5
	P2J	187	Robusti keskiarvo/Robust mean	1.0
	V3J	42.2	Robusti keskiarvo/Robust mean	0.7
N-NH ₄ (mg/l)	A1N	0.78	Laskettu arvo/Calculated value	0.3
	V3N	0.95	Robusti keskiarvo/Robust mean	3.0
N-NO ₂ +NO ₃ (mg/l)	A1N	0.90	Laskettu arvo/Calculated value	0.7
	V3N	10.1	Robusti keskiarvo/Robust mean	0.4
N _{tot} (mg/l)	A1N	4.84	Robusti keskiarvo/Robust mean	2.8
	P2N	6.72	Robusti keskiarvo/Robust mean	3.2
	V3N	19.5	Robusti keskiarvo/Robust mean	2.7
pH	A1H	7.27	Robusti keskiarvo/Robust mean	0.2
	P2H	7.65	Robusti keskiarvo/Robust mean	0.4
	V3H	6.87	Robusti keskiarvo/Robust mean	0.7
P-PO ₄ (mg/l)	A1P	0.20	Laskettu arvo/Calculated value	0.6
	V3P	0.37	Robusti keskiarvo/Robust mean	2.9
P _{tot} (mg/l)	A1P	0.40	Laskettu arvo/Calculated value	1.4
	P2P	0.20	Robusti keskiarvo/Robust mean	1.9
	V3P	0.64	Robusti keskiarvo/Robust mean	1.2
SO ₄ (mg/l)	A1S	220	Laskettu arvo/Calculated value	0.3
	P2S	335	Robusti keskiarvo/Robust mean	2.5
	V3S	77.1	Robusti keskiarvo/Robust mean	1.7

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

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

jossa:

VA = Vertailuarvo (*VA = Assigned value*)n = Tulosten lukumäärä (*n = Number of the results*)s_{rob} = Robusti keskihajonta (*Robust standard deviation*)

LIITE 8 TULOKSISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

Appendix 8 Explanations for the result sheets

Laboratoriokohtaiset tulokset (liite 8)

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

Yhteenvetö z-arvoista (liite 12)

A – hyväksyttävä ($-2 \leq z \leq 2$)

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

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

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

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

Robusti laskenta vertailuarvon määrittämisessä

Robustin keskiarvon ja keskihajonnan laskeminen:

Suuruusjärjestysessä olevista tuloksista ($x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$) lasketaan ensimmäinen robusti keskiarvo ja –keskihajonta x^* ja s^*

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

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

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

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

Uusi robusti keskiarvo ja –keskihajonta x^* ja s^* lasketaan seuraavasti:

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

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

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

LIITE 8 TULOKSISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ (jatkuu)

Appendix 8 Explanations for the result sheets (continues)

Results of each participant (Appendix 8)

Analyte

Unit

Sample

the code of the sample

z-Graphics

z score – the graphical presentation

z-value

$z = (x - X)/s_p$, where

x = the result of the individual participant

X = the reference value, the assigned value

s_p = the standard deviation for proficiency assessment

Outl test OK

the result of the outlier test

yes – the result passed the outlier test

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

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

Assigned value

the reference value

2* Targ SD %

2 * (the standard deviation for proficiency assessment)

Lab's result

the result reported by the participant (the mean value of the replicates)

Md.

Median

Mean

Mean

SD

Standard deviation

SD%

Standard deviation, %

Passed

The number of the results passed the outlier tests

Missing

The number of the missing results i.e. the result below the determination limit

Num of labs

the total number of the participants

Summary on the z scores (Appendix 12)

A - satisfactory result (accepted) (-2 ≤ z ≤ 2)

p - questionable result (2 < z ≤ 3), positive error, the deviation from the assigned value is greater than 2*Targ SD

n - questionable result (-3 ≤ z < -2), negative error, the deviation from the assigned value is greater than 2*Targ SD

P - unsatisfactory result (z > 3), positive error, the deviation from the assigned value is significantly greater than 2*Targ SD

N - unsatisfactory result (non-accepted) (z < -3), negative error, the deviation from the assigned value is significantly greater than 2*Targ SD

Robust analysis/Calculation of the assigned values:

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

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

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

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

For each x_i is calculated:

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

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

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

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

$$X^* = 3 x_i^* / p$$

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

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

LIITE 9. LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET

Appendix 9. Results of each participant

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics -3 -2 -1 0 +1 +2 +3						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Passed	Outl failed	Missing	Num of labs
Laboratory 1																					
Cl	mg/l	A1S			-0,290	yes	125	10	123,19	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	0	29			
	mg/l	P2S			-0,368	yes	228	10	223,80	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	0	20			
	mg/l	V3S			-0,178	yes	34,9	10	34,59	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	0	24			
conductivity	mS/m	A1J			0,706	yes	34	5	34,6	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	0	53			
	mS/m	P2H			0,856	yes	187	5	191	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	0	40			
	mS/m	V3H			1,137	yes	42,2	5	43,4	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	0	42			
N-NH4	mg/l	A1N			-0,282	yes	0,78	10	0,769	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	2	45			
	mg/l	V3N			0,197	yes	0,95	15	0,964	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	2	42			
N-NO ₂ +NO ₃	mg/l	A1N			-1,167	yes	0,9	8	0,858	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	0	32			
	mg/l	V3N			-1,584	yes	10,1	8	9,46	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	0	30			
Ntot	mg/l	A1N			-0,992	yes	4,84	15	4,48	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	0	51			
P-PO ₄	mg/l	A1P			0,100	yes	0,2	10	0,201	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	0	34			
	mg/l	V3P			-2,432	yes	0,37	10	0,325	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	0	32			
pH		A1H			0,000	yes	7,27	2,8	7,27	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	0	53			
		P2H			-0,941	yes	7,65	2,5	7,56	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	0	41			
		V3H			0,873	yes	6,87	3	6,96	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	0	43			
Ptot	mg/l	A1P			-0,550	yes	0,4	10	0,389	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	0	63			
	mg/l	P2P			-0,400	yes	0,2	10	0,196	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	0	49			
	mg/l	V3P			-0,469	yes	0,64	10	0,625	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	0	49			
SO ₄	mg/l	A1S			-0,401	yes	220	8	216,47	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	0	25			
	mg/l	P2S			-0,565	yes	335	10	325,53	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	0	19			
	mg/l	V3S			-0,104	yes	77,1	10	76,70	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	0	22			
Laboratory 2																					
Cl	mg/l	A1S			-0,800	yes	125	10	120	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	0	29			
	mg/l	P2S			-0,439	yes	228	10	223	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	0	20			
	mg/l	V3S			-0,459	yes	34,9	10	34,1	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	0	24			
conductivity	mS/m	A1J			0,188	yes	34	5	34,16	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	0	53			
	mS/m	P2H			-0,214	yes	187	5	186,0	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	0	40			
	mS/m	V3H			0,465	yes	42,2	5	42,69	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	0	42			
N-NH4	mg/l	A1N			H	0,78	10	<2	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	2	45				
	mg/l	V3N			H	0,95	15	<2	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	2	42				
N-NO ₂ +NO ₃	mg/l	A1N			1,000	yes	0,9	8	0,936	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	0	32			
	mg/l	V3N			0,743	yes	10,1	8	10,4	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	0	30			
Ntot	mg/l	A1N			-0,744	yes	4,84	15	4,57	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	0	51			
	mg/l	P2N			0,417	yes	6,72	15	6,93	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	0	39			
	mg/l	V3N			-2,462	yes	19,5	15	15,9	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	0	39			
P-PO ₄	mg/l	A1P			-0,200	yes	0,2	10	0,198	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	0	34			
	mg/l	V3P			0,649	yes	0,37	10	0,382	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	0	32			
pH		A1H			-0,020	yes	7,27	2,8	7,268	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	0	53			
		P2H			0,429	yes	7,65	2,5	7,691	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	0	41			
		V3H			0,456	yes	6,87	3	6,917	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	0	43			
Ptot	mg/l	A1P			-0,400	yes	0,4	10	0,392	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	0	63			
	mg/l	P2P			-0,100	yes	0,2	10	0,199	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	0	49			
	mg/l	V3P			-0,625	yes	0,64	10	0,620	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	0	49			
SO ₄	mg/l	A1S			-1,250	yes	220	8	209	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	0	25			
	mg/l	P2S			-0,955	yes	335	10	319	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	0	19			
	mg/l	V3S			-1,427	yes	77,1	10	71,6	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	0	22			
Laboratory 3																					
conductivity	mS/m	A1J			0,353	yes	34	5	34,3	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	0	53			
	mS/m	V3H			0,379	yes	42,2	5	42,6	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	0	42			
N-NH4	mg/l	A1N			0,795	yes	0,78	10	0,811	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	2	45			
	mg/l	V3N			0,983	yes	0,95	15	1,02	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	2	42			
P-PO ₄	mg/l	A1P			-0,100	yes	0,2	10	0,199	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	0	34			
	mg/l	V3P			0,432	yes	0,37	10	0,378	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	0	32			
pH		A1H			-0,295	yes	7,27	2,8	7,24	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	0	53			
		V3H			-0,097	yes	6,87	3	6,86	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	0	43			
Ptot	mg/l	A1P			-0,200	yes	0,4	10	0,396	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	0	63			
	mg/l	V3P			-0,250	yes	0,64	10	0,632	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	0	49			

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

SYKE - Interlaboratory comparison test 9/2009

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics		Z-value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Passed	Outl. failed	Missing	Num of labs
Laboratory 4																	
Cl	mg/l	A1S		—	0,525	yes	125	10	128,28	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29
	mg/l	V3S		—	0,642	yes	34,9	10	36,02	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	24
conductivity	mS/m	A1J		—	-0,118	yes	34	5	33,9	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	V3H		—	-0,095	yes	42,2	5	42,1	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42
N-NH4	mg/l	A1N		—	0,282	yes	0,78	10	0,791	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45
	mg/l	V3N		—	-1,095	yes	0,95	15	0,872	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42
N-NO2+NO3	mg/l	A1N		—	-0,500	yes	0,9	8	0,882	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32
	mg/l	V3N		—	-0,111	yes	10,1	8	10,055	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30
Ntot	mg/l	A1N		—	0,220	yes	4,84	15	4,920	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	V3N		—	-0,014	yes	19,5	15	19,480	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39
P-PO4	mg/l	A1P		—	-2,200	yes	0,2	10	0,178	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34
	mg/l	V3P		—	-0,432	yes	0,37	10	0,362	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32
pH		A1H		—	-0,098	yes	7,27	2,8	7,26	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		V3H		—	0,000	yes	6,87	3	6,87	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43
Ptot	mg/l	A1P		—	-0,900	yes	0,4	10	0,382	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	V3P		—	-0,906	yes	0,64	10	0,611	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49
SO4	mg/l	A1S		—	1,136	yes	220	8	230	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	25
	mg/l	V3S		—	-0,026	yes	77,1	10	77	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	22
Laboratory 5																	
Cl	mg/l	A1S		—	0,800	yes	125	10	130	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29
	mg/l	V3S		—	0,401	yes	34,9	10	35,6	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	24
conductivity	mS/m	A1J		—	0,000	yes	34	5	34,0	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	P2H		—	0,214	yes	187	5	188	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40
	mS/m	V3H		—	0,095	yes	42,2	5	42,3	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42
N-NH4	mg/l	A1N		—	6,410	H	0,78	10	1,03	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45
	mg/l	V3N		—	2,807	yes	0,95	15	1,15	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42
Ntot	mg/l	A1N		—	0,138	yes	4,84	15	4,89	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N		—	-0,079	yes	6,72	15	6,68	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
	mg/l	V3N		—	-2,462	yes	19,5	15	15,9	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39
pH		A1H		—	-0,295	yes	7,27	2,8	7,24	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		P2H		—	-0,314	yes	7,65	2,5	7,62	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41
		V3H		—	-0,291	yes	6,87	3	6,84	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43
Ptot	mg/l	A1P		—	-0,250	yes	0,4	10	0,395	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P		—	-0,300	yes	0,2	10	0,197	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
	mg/l	V3P		—	-0,250	yes	0,64	10	0,632	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49
SO4	mg/l	A1S		—	0,682	yes	220	8	226	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	25
	mg/l	V3S		—	0,726	yes	77,1	10	79,9	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	22
Laboratory 6																	
conductivity	mS/m	P2H		—	0,299	yes	187	5	188,4	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40
Ntot	mg/l	P2N		—	1,270	yes	6,72	15	7,36	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
pH		P2H		—	0,418	yes	7,65	2,5	7,69	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41
Laboratory 7																	
Cl	mg/l	A1S		—	2,029	yes	125	10	137,68	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29
conductivity	mS/m	A1J		—	-0,941	yes	34	5	33,2	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	V3H		—	-1,327	yes	42,2	5	40,8	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42
N-NH4	mg/l	A1N		—	-2,051	yes	0,78	10	0,700	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45
	mg/l	V3N		—	0,575	yes	0,95	15	0,991	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42
N-NO2+NO3	mg/l	A1N		—	-1,444	yes	0,9	8	0,848	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32
	mg/l	V3N		—	-0,255	yes	10,1	8	9,997	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30
Ntot	mg/l	A1N		—	0,625	yes	4,84	15	5,067	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	V3N		—	0,969	yes	19,5	15	20,917	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39
P-PO4	mg/l	A1P		—	-0,700	yes	0,2	10	0,193	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34
	mg/l	V3P		—	-1,946	yes	0,37	10	0,334	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32
pH		A1H		—	0,393	yes	7,27	2,8	7,31	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		V3H		—	1,747	yes	6,87	3	7,05	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43
Ptot	mg/l	A1P		—	0,000	yes	0,4	10	0,400	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	V3P		—	1,937	yes	0,64	10	0,702	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics				Z- value	Outl test OK	Assign- ed value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. failed	Miss- ing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3										
Laboratory 8																			
conductivity	mS/m	A1J					0,941	yes	34	5	34,8	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	P2H					1,283	yes	187	5	193	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40
	mS/m	V3H					1,232	yes	42,2	5	43,5	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42
N-NH4	mg/l	A1N					-0,590	yes	0,78	10	0,757	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45
	mg/l	V3N					0,407	yes	0,95	15	0,979	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42
N-NO2+NO3	mg/l	A1N					0,083	yes	0,9	8	0,903	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32
	mg/l	V3N					-0,247	yes	10,1	8	10,0	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30
P-PO4	mg/l	A1P					0,200	yes	0,2	10	0,202	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34
	mg/l	V3P					3,405	yes	0,37	10	0,433	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32
pH		A1H					-9,236	H	7,27	2,8	6,33	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		P2H					-5,229	H	7,65	2,5	7,15	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41
		V3H					-7,084	H	6,87	3	6,14	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43
Ptot	mg/l	A1P					-1,450	yes	0,4	10	0,371	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P					-3,500	H	0,2	10	0,165	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
	mg/l	V3P					-1,906	yes	0,64	10	0,579	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49
Laboratory 9																			
Cl	mg/l	A1S					-0,800	yes	125	10	120	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29
	mg/l	P2S					-0,614	yes	228	10	221	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	20
	mg/l	V3S					-1,032	yes	34,9	10	33,1	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	24
conductivity	mS/m	A1J					0,118	yes	34	5	34,1	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	V3H					0,190	yes	42,2	5	42,4	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42
N-NH4	mg/l	A1N					-1,359	yes	0,78	10	0,727	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45
	mg/l	V3N					0,351	yes	0,95	15	0,975	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42
N-NO2+NO3	mg/l	A1N					-0,361	yes	0,9	8	0,887	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32
	mg/l	V3N					0,000	yes	10,1	8	10,1	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30
Ntot	mg/l	A1N					-0,331	yes	4,84	15	4,72	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N					-0,218	yes	6,72	15	6,61	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
	mg/l	V3N					0,068	yes	19,5	15	19,6	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39
P-PO4	mg/l	A1P					-0,800	yes	0,2	10	0,192	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34
	mg/l	V3P					-15,970	H	0,37	10	0,0745	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32
pH		A1H					-0,098	yes	7,27	2,8	7,26	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		V3H					0,000	yes	6,87	3	6,87	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43
Ptot	mg/l	A1P					1,550	yes	0,4	10	0,431	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P					0,400	yes	0,2	10	0,204	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
	mg/l	V3P					1,063	yes	0,64	10	0,674	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49
SO4	mg/l	A1S					0,000	yes	220	8	220	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	25
	mg/l	P2S					-0,358	yes	335	10	329	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	19
	mg/l	V3S					0,000	yes	77,1	10	77,1	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	22
Laboratory 10																			
Cl	mg/l	A1S					0,000	yes	125	10	125	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29
	mg/l	P2S					0,088	yes	228	10	229	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	20
	mg/l	V3S					-0,573	yes	34,9	10	33,9	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	24
conductivity	mS/m	A1J					0,353	yes	34	5	34,3	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	P2H					-0,578	yes	187	5	184,3	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40
	mS/m	V3H					-0,284	yes	42,2	5	41,9	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42
N-NH4	mg/l	A1N					0,231	yes	0,78	10	0,789	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45
	mg/l	V3N					-1,179	yes	0,95	15	0,866	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42
N-NO2+NO3	mg/l	A1N					4,167	H	0,9	8	1,05	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32
	mg/l	V3N					0,495	yes	10,1	8	10,3	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30
Ntot	mg/l	A1N					0,303	yes	4,84	15	4,95	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N					0,456	yes	6,72	15	6,95	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
	mg/l	V3N					-0,205	yes	19,5	15	19,2	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39
P-PO4	mg/l	A1P					0,500	yes	0,2	10	0,205	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34
	mg/l	V3P					0,757	yes	0,37	10	0,384	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32
pH		A1H					0,197	yes	7,27	2,8	7,29	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		P2H					-7,529	H	7,65	2,5	6,93	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41
		V3H					7,181	H	6,87	3	7,61	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43
Ptot	mg/l	A1P					-0,400	yes	0,4	10	0,392	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P					-0,300	yes	0,2	10	0,197	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
	mg/l	V3P					-0,500	yes	0,64	10	0,624	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49
SO4	mg/l	A1S					0,341	yes	220	8	223	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	25
	mg/l	P2S					2,687	yes	335	10	380	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	19
	mg/l	V3S					3,087	H	77,1	10	89	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	22

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z-value	Outl test	Assig-ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pass-ed	Outl. failed	Mis-sing	Num of labs
Laboratory 11																						
Cl	mg/l	A1S			-0,016	yes	125	10	124,9	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	0	29				
	mg/l	P2S			-0,237	yes	228	10	225,3	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	0	20				
	mg/l	V3S			0,229	yes	34,9	10	35,3	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	0	24				
conductivity	mS/m	A1J			0,000	yes	34	5	34,0	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	0	53				
	mS/m	P2H			-0,150	yes	187	5	186,3	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	0	40				
	mS/m	V3H			0,095	yes	42,2	5	42,3	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	0	42				
N-NH4	mg/l	A1N			-0,077	yes	0,78	10	0,777	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	2	45				
	mg/l	V3N			-1,333	yes	0,95	15	0,855	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	2	42				
N-NO2+NO3	mg/l	A1N			0,639	yes	0,9	8	0,923	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	0	32				
	mg/l	V3N			0,495	yes	10,1	8	10,3	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	0	30				
Ntot	mg/l	A1N			-0,771	yes	4,84	15	4,56	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	0	51				
	mg/l	P2N			-1,726	yes	6,72	15	5,85	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	0	39				
	mg/l	V3N			-0,410	yes	19,5	15	18,9	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	1	39				
P-PO4	mg/l	A1P			0,200	yes	0,2	10	0,202	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	0	34				
	mg/l	V3P			0,054	yes	0,37	10	0,371	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	1	32				
pH		A1H			0,197	yes	7,27	2,8	7,29	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	0	53				
		P2H			1,882	yes	7,65	2,5	7,83	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	0	41				
		V3H			2,232	yes	6,87	3	7,10	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	0	43				
Ptot	mg/l	A1P			0,150	yes	0,4	10	0,403	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	0	63				
	mg/l	P2P			0,400	yes	0,2	10	0,204	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	0	49				
	mg/l	V3P			-0,375	yes	0,64	10	0,628	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	0	49				
SO4	mg/l	A1S			0,659	yes	220	8	225,8	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	0	25				
	mg/l	P2S			-0,125	yes	335	10	332,9	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	0	19				
	mg/l	V3S			0,156	yes	77,1	10	77,7	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	0	22				
Laboratory 12																						
Cl	mg/l	A1S			-0,160	yes	125	10	124	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	0	29				
	mg/l	P2S			0,439	yes	228	10	233	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	0	20				
	mg/l	V3S			-0,115	yes	34,9	10	34,7	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	0	24				
conductivity	mS/m	A1J			-1,176	yes	34	5	33,0	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	0	53				
	mS/m	V3H			-1,137	yes	42,2	5	41,0	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	0	42				
N-NH4	mg/l	A1N			0,744	yes	0,78	10	0,809	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	2	45				
	mg/l	V3N			1,544	yes	0,95	15	1,06	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	2	42				
N-NO2+NO3	mg/l	A1N			0,306	yes	0,9	8	0,911	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	0	32				
	mg/l	V3N			0,247	yes	10,1	8	10,2	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	0	30				
Ntot	mg/l	A1N			3,802	H	4,84	15	6,22	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	0	51				
	mg/l	V3N			1,162	yes	19,5	15	21,2	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	1	39				
P-PO4	mg/l	A1P			0,500	yes	0,2	10	0,205	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	0	34				
	mg/l	V3P			-1,189	yes	0,37	10	0,348	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	1	32				
pH		A1H			-1,670	yes	7,27	2,8	7,1	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	0	53				
		V3H			-4,561	H	6,87	3	6,4	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	0	43				
Ptot	mg/l	A1P			0,100	yes	0,4	10	0,402	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	0	63				
	mg/l	P2P			0,000	yes	0,2	10	0,200	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	0	49				
	mg/l	V3P			0,031	yes	0,64	10	0,641	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	0	49				
SO4	mg/l	A1S			-0,227	yes	220	8	218	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	0	25				
	mg/l	P2S			0,119	yes	335	10	337	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	0	19				
	mg/l	V3S			-0,052	yes	77,1	10	76,9	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	0	22				

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

SYKE - Interlaboratory comparison test 9/2009

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z-value	Outl test	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Passed	Outl. failed	Missing	Num of labs
Laboratory 13																						
Cl	mg/l	A1S			-0,640	yes	125	10	121	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	0	29				
	mg/l	P2S			0,000	yes	228	10	228	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	0	20				
	mg/l	V3S			-0,172	yes	34,9	10	34,6	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	0	24				
conductivity	mS/m	A1J			0,118	yes	34	5	34,1	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	0	53				
	mS/m	P2H			-0,856	yes	187	5	183	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	0	40				
	mS/m	V3H			0,000	yes	42,2	5	42,2	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	0	42				
N-NH4	mg/l	A1N			-0,923	yes	0,78	10	0,744	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	2	45				
	mg/l	V3N			0,561	yes	0,95	15	0,990	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	2	42				
N-NO2+NO3	mg/l	A1N			0,694	yes	0,9	8	0,925	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	0	32				
	mg/l	V3N			0,916	yes	10,1	8	10,47	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	0	30				
Ntot	mg/l	A1N			0,579	yes	4,84	15	5,05	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	0	51				
	mg/l	P2N			0,794	yes	6,72	15	7,12	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	0	39				
	mg/l	V3N			0,274	yes	19,5	15	19,9	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	1	39				
P-PO4	mg/l	A1P			0,800	yes	0,2	10	0,208	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	0	34				
	mg/l	V3P			-0,378	yes	0,37	10	0,363	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	1	32				
pH		A1H			0,590	yes	7,27	2,8	7,33	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	0	53				
		P2H			0,627	yes	7,65	2,5	7,71	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	0	41				
		V3H			0,970	yes	6,87	3	6,97	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	0	43				
Ptot	mg/l	A1P			-0,650	yes	0,4	10	0,387	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	0	63				
	mg/l	P2P			-1,100	yes	0,2	10	0,189	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	0	49				
	mg/l	V3P			-0,531	yes	0,64	10	0,623	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	0	49				
SO4	mg/l	A1S			-0,568	yes	220	8	215	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	0	25				
	mg/l	P2S			-0,119	yes	335	10	333	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	0	19				
	mg/l	V3S			-0,259	yes	77,1	10	76,1	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	0	22				
Laboratory 14																						
Cl	mg/l	A1S			2,512	yes	125	10	140,7	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	0	29				
	mg/l	V3S			-3,209	H	34,9	10	29,3	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	0	24				
conductivity	mS/m	A1J			0,941	yes	34	5	34,8	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	0	53				
	mS/m	V3H			1,137	yes	42,2	5	43,4	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	0	42				
N-NH4	mg/l	A1N			-0,103	yes	0,78	10	0,776	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	2	45				
	mg/l	V3N			-0,070	yes	0,95	15	0,945	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	2	42				
N-NO2+NO3	mg/l	A1N			0,944	yes	0,9	8	0,934	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	0	32				
	mg/l	V3N			0,371	yes	10,1	8	10,25	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	0	30				
Ntot	mg/l	A1N			0,331	yes	4,84	15	4,96	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	0	51				
	mg/l	V3N			0,554	yes	19,5	15	20,31	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	1	39				
P-PO4	mg/l	A1P			1,600	yes	0,2	10	0,216	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	0	34				
	mg/l	V3P			1,838	yes	0,37	10	0,404	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	1	32				
pH		A1H			-1,376	yes	7,27	2,8	7,13	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	0	53				
		V3H			-0,097	yes	6,87	3	6,86	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	0	43				
Ptot	mg/l	A1P			1,150	yes	0,4	10	0,423	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	0	63				
	mg/l	V3P			0,844	yes	0,64	10	0,667	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	0	49				
SO4	mg/l	A1S			2,045	yes	220	8	238	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	0	25				
	mg/l	V3S			-4,436	H	77,1	10	60,0	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	0	22				

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

SYKE - Interlaboratory comparison test 9/2009

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z-value	Outl test	Assig-ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pass-ed	Outl. failed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3												
Laboratory 15																					
Cl	mg/l	A1S							0,000	yes	125	10	125	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29
	mg/l	P2S							-0,175	yes	228	10	226	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	20
	mg/l	V3S							-0,115	yes	34,9	10	34,7	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	24
conductivity	mS/m	A1J							0,235	yes	34	5	34,2	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	P2H							0,000	yes	187	5	187	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40
	mS/m	V3H							0,095	yes	42,2	5	42,3	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42
N-NH4	mg/l	A1N							-0,872	yes	0,78	10	0,746	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45
	mg/l	V3N							-0,814	yes	0,95	15	0,892	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42
N-NO2+NO3	mg/l	A1N							0,028	yes	0,9	8	0,901	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32
	mg/l	V3N							-0,346	yes	10,1	8	9,96	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30
Ntot	mg/l	A1N							-0,496	yes	4,84	15	4,66	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N							0,873	yes	6,72	15	7,16	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
	mg/l	V3N							0,068	yes	19,5	15	19,6	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39
P-PO4	mg/l	A1P							0,200	yes	0,2	10	0,202	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34
	mg/l	V3P							0,540	yes	0,37	10	0,38	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32
pH		A1H							0,197	yes	7,27	2,8	7,29	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		P2H							0,418	yes	7,65	2,5	7,69	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41
		V3H							0,485	yes	6,87	3	6,92	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43
Ptot	mg/l	A1P							0,800	yes	0,4	10	0,416	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P							0,900	yes	0,2	10	0,209	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
	mg/l	V3P							0,781	yes	0,64	10	0,665	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49
SO4	mg/l	A1S							-0,568	yes	220	8	215	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	25
	mg/l	P2S							-0,239	yes	335	10	331	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	19
	mg/l	V3S							-0,052	yes	77,1	10	76,9	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	22
Laboratory 16																					
Cl	mg/l	A1S							-0,104	yes	125	10	124,35	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29
	mg/l	V3S							-0,086	yes	34,9	10	34,75	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	24
conductivity	mS/m	A1J							-0,353	yes	34	5	33,7	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	V3H							-0,095	yes	42,2	5	42,1	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42
N-NH4	mg/l	A1N							0,205	yes	0,78	10	0,788	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45
	mg/l	V3N							0,449	yes	0,95	15	0,982	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42
N-NO2+NO3	mg/l	A1N							0,000	yes	0,9	8	0,900	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32
	mg/l	V3N							-0,173	yes	10,1	8	10,03	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30
Ntot	mg/l	A1N							0,964	yes	4,84	15	5,19	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	V3N							1,026	yes	19,5	15	21,00	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39
P-PO4	mg/l	A1P							-0,300	yes	0,2	10	0,197	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34
	mg/l	V3P							1,568	yes	0,37	10	0,399	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32
pH		A1H							0,098	yes	7,27	2,8	7,28	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		V3H							-1,747	yes	6,87	3	6,69	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43
Ptot	mg/l	A1P							0,200	yes	0,4	10	0,404	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	V3P							-0,125	yes	0,64	10	0,636	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49
SO4	mg/l	A1S							-0,483	yes	220	8	215,75	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	25
	mg/l	V3S							0,048	yes	77,1	10	77,285	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	22

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	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Passed	Outl. failed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3									
Laboratory 17																		
Cl	mg/l	A1S				0,064	yes	125	10	125,4	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29
	mg/l	P2S				-0,228	yes	228	10	225,4	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	20
	mg/l	V3S				0,986	yes	34,9	10	36,62	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	24
conductivity	mS/m	A1J				-0,118	yes	34	5	33,9	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	P2H				-0,342	yes	187	5	185,4	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40
	mS/m	V3H				0,000	yes	42,2	5	42,2	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42
N-NH4	mg/l	A1N				0,077	yes	0,78	10	0,783	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45
	mg/l	V3N				0,604	yes	0,95	15	0,993	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42
N-NO2+NO3	mg/l	A1N				1,556	yes	0,9	8	0,956	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32
	mg/l	V3N				0,247	yes	10,1	8	10,2	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30
Ntot	mg/l	A1N				0,523	yes	4,84	15	5,03	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N				1,329	yes	6,72	15	7,39	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
	mg/l	V3N				0,752	yes	19,5	15	20,6	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39
P-PO4	mg/l	A1P				1,000	yes	0,2	10	0,210	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34
	mg/l	V3P				0,054	yes	0,37	10	0,371	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32
pH		A1H				0,098	yes	7,27	2,8	7,28	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		P2H				-0,941	yes	7,65	2,5	7,56	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41
		V3H				-1,067	yes	6,87	3	6,76	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43
Ptot	mg/l	A1P				-0,200	yes	0,4	10	0,396	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P				-2,500	yes	0,2	10	0,175	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
	mg/l	V3P				-0,375	yes	0,64	10	0,628	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49
SO4	mg/l	A1S				0,364	yes	220	8	223,2	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	25
	mg/l	P2S				0,430	yes	335	10	342,2	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	19
	mg/l	V3S				0,067	yes	77,1	10	77,36	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	22
Laboratory 18																		
conductivity	mS/m	A1J				0,000	yes	34	5	34,0	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	P2H				-1,925	yes	187	5	178	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40
	mS/m	V3H				-0,663	yes	42,2	5	41,5	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42
N-NH4	mg/l	A1N				2,513	yes	0,78	10	0,878	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45
	mg/l	V3N				0,225	yes	0,95	15	0,966	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42
N-NO2+NO3	mg/l	A1N				-0,222	yes	0,9	8	0,892	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32
	mg/l	V3N				0,247	yes	10,1	8	10,2	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30
Ntot	mg/l	A1N				-0,386	yes	4,84	15	4,70	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N				0,615	yes	6,72	15	7,03	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
	mg/l	V3N				-0,821	yes	19,5	15	18,3	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39
P-PO4	mg/l	A1P				0,000	yes	0,2	10	0,200	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34
	mg/l	V3P				-1,351	yes	0,37	10	0,345	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32
pH		A1H				-0,295	yes	7,27	2,8	7,24	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		P2H				0,105	yes	7,65	2,5	7,66	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41
		V3H				0,194	yes	6,87	3	6,89	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43
Ptot	mg/l	A1P				-0,100	yes	0,4	10	0,398	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P				-0,400	yes	0,2	10	0,196	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
	mg/l	V3P				-0,313	yes	0,64	10	0,630	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics		Z-value	Outl test	Assig-ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. failed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3								
Laboratory 19																	
Cl	mg/l	A1S			-0,480	yes	125	10	122	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29
	mg/l	P2S			-0,526	yes	228	10	222	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	20
	mg/l	V3S			0,344	yes	34,9	10	35,5	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	24
conductivity	mS/m	A1J			0,118	yes	34	5	34,1	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	P2H			0,214	yes	187	5	188	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40
	mS/m	V3H			0,474	yes	42,2	5	42,7	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42
N-NH4	mg/l	A1N			0,205	yes	0,78	10	0,788	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45
	mg/l	V3N			0,842	yes	0,95	15	1,01	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42
N-NO2+NO3	mg/l	A1N			0,194	yes	0,9	8	0,907	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32
	mg/l	V3N			0,247	yes	10,1	8	10,2	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30
Ntot	mg/l	A1N			0,689	yes	4,84	15	5,09	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N			0,615	yes	6,72	15	7,03	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
	mg/l	V3N			0,684	yes	19,5	15	20,5	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39
P-PO4	mg/l	A1P			0,600	yes	0,2	10	0,206	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34
	mg/l	V3P			-0,108	yes	0,37	10	0,368	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32
pH		A1H			0,295	yes	7,27	2,8	7,3	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		P2H			0,732	yes	7,65	2,5	7,72	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41
		V3H			1,262	yes	6,87	3	7	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43
Ptot	mg/l	A1P			0,500	yes	0,4	10	0,41	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P			0,000	yes	0,2	10	0,2	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
	mg/l	V3P			0,625	yes	0,64	10	0,66	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49
SO4	mg/l	A1S			-0,682	yes	220	8	214	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	25
	mg/l	P2S			-0,418	yes	335	10	328	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	19
	mg/l	V3S			0,182	yes	77,1	10	77,8	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	22
Laboratory 20																	
Cl	mg/l	A1S			-0,160	yes	125	10	124	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29
	mg/l	V3S			-0,286	yes	34,9	10	34,4	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	24
conductivity	mS/m	A1J			0,118	yes	34	5	34,1	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	V3H			-0,663	yes	42,2	5	41,5	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42
N-NH4	mg/l	A1N			-0,564	yes	0,78	10	0,758	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45
	mg/l	V3N			-0,042	yes	0,95	15	0,947	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42
N-NO2+NO3	mg/l	A1N			-2,333	yes	0,9	8	0,816	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32
	mg/l	V3N			0,000	yes	10,1	8	10,1	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30
Ntot	mg/l	A1N			0,606	yes	4,84	15	5,06	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	V3N			0,479	yes	19,5	15	20,2	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39
P-PO4	mg/l	A1P			-0,200	yes	0,2	10	0,198	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34
	mg/l	V3P			0,757	yes	0,37	10	0,384	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32
pH		A1H			0,098	yes	7,27	2,8	7,28	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		V3H			-1,941	yes	6,87	3	6,67	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43
Ptot	mg/l	A1P			-0,200	yes	0,4	10	0,396	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	V3P			0,125	yes	0,64	10	0,644	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49
SO4	mg/l	A1S			1,023	yes	220	8	229	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	25
	mg/l	V3S			-0,700	yes	77,1	10	74,4	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	22

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

SYKE - Interlaboratory comparison test 9/2009

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z-value	Outl test	Assig-ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fail-ed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3													
Laboratory 21																						
Cl	mg/l	A1S								1,760	yes	125	10	136	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29
	mg/l	P2S								0,351	yes	228	10	232	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	20
	mg/l	V3S								0,000	yes	34,9	10	34,9	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	24
conductivity	mS/m	A1J								0,176	yes	34	5	34,15	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	P2H								-0,385	yes	187	5	185,2	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40
	mS/m	V3H								-0,047	yes	42,2	5	42,15	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42
N-NH4	mg/l	A1N								-0,359	yes	0,78	10	0,766	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45
	mg/l	V3N								0,435	yes	0,95	15	0,981	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42
N-NO2+NO3	mg/l	A1N								0,611	yes	0,9	8	0,922	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32
	mg/l	V3N								-0,173	yes	10,1	8	10,03	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30
Ntot	mg/l	A1N								0,165	yes	4,84	15	4,9	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N								0,754	yes	6,72	15	7,1	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
	mg/l	V3N								0,342	yes	19,5	15	20,0	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39
P-PO4	mg/l	A1P								0,100	yes	0,2	10	0,201	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34
	mg/l	V3P								0,270	yes	0,37	10	0,375	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32
pH		A1H								0,000	yes	7,27	2,8	7,27	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		P2H								0,627	yes	7,65	2,5	7,71	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41
		V3H								0,388	yes	6,87	3	6,91	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43
Ptot	mg/l	A1P								0,200	yes	0,4	10	0,404	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P								0,100	yes	0,2	10	0,201	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
	mg/l	V3P								0,406	yes	0,64	10	0,653	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49
SO4	mg/l	A1S								0,682	yes	220	8	226	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	25
	mg/l	P2S								0,000	yes	335	10	335	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	19
	mg/l	V3S								1,141	yes	77,1	10	81,5	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	22
Laboratory 22																						
conductivity	mS/m	A1J								0,235	yes	34	5	34,2	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	P2H								-0,856	yes	187	5	183	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40
	mS/m	V3H								-0,569	yes	42,2	5	41,6	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42
N-NH4	mg/l	A1N								1,103	yes	0,78	10	0,823	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45
	mg/l	V3N								1,123	yes	0,95	15	1,03	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42
N-NO2+NO3	mg/l	A1N								-0,056	yes	0,9	8	0,898	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32
	mg/l	V3N								-0,272	yes	10,1	8	9,99	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30
Ntot	mg/l	A1N								0,606	yes	4,84	15	5,06	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N								0,972	yes	6,72	15	7,21	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
	mg/l	V3N								0,957	yes	19,5	15	20,9	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39
P-PO4	mg/l	A1P								0,000	yes	0,2	10	0,200	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34
	mg/l	V3P								0,649	yes	0,37	10	0,382	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32
pH		A1H								0,098	yes	7,27	2,8	7,28	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		P2H								0,105	yes	7,65	2,5	7,66	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41
		V3H								0,388	yes	6,87	3	6,91	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43
Ptot	mg/l	A1P								-0,350	yes	0,4	10	0,393	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P								-0,200	yes	0,2	10	0,198	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
	mg/l	V3P								-0,406	yes	0,64	10	0,627	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49

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

SYKE - Interlaboratory comparison test 9/2009

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z-value	Outl. test	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Passed	Outl. failed	Missing	Num of labs
Laboratory 23																						
Cl	mg/l	A1S			0,256	yes	125	10	126,6	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	0	29				
	mg/l	P2S			0,132	yes	228	10	229,5	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	0	20				
	mg/l	V3S			0,917	yes	34,9	10	36,5	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	0	24				
conductivity	mS/m	A1J			177,100	H	34	5	184,5	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	0	53				
	mS/m	P2H			-31,020	H	187	5	42,0	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	0	40				
	mS/m	V3H			-7,867	H	42,2	5	33,9	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	0	42				
N-NH4	mg/l	A1N			-1,205	yes	0,78	10	0,733	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	2	45				
	mg/l	V3N			-0,084	yes	0,95	15	0,944	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	2	42				
N-NO2+NO3	mg/l	A1N			-0,556	yes	0,9	8	0,88	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	0	32				
	mg/l	V3N			-0,743	yes	10,1	8	9,80	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	0	30				
Ntot	mg/l	A1N			-0,964	yes	4,84	15	4,49	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	0	51				
	mg/l	P2N			-0,675	yes	6,72	15	6,38	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	0	39				
	mg/l	V3N			-0,998	yes	19,5	15	18,04	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	1	39				
P-PO4	mg/l	A1P			0,000	yes	0,2	10	0,20	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	0	34				
	mg/l	V3P			-0,540	yes	0,37	10	0,36	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	1	32				
pH		A1H			0,295	yes	7,27	2,8	7,30	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	0	53				
		P2H			0,000	yes	7,65	2,5	7,65	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	0	41				
		V3H			0,097	yes	6,87	3	6,88	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	0	43				
Ptot	mg/l	A1P			-1,000	yes	0,4	10	0,380	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	0	63				
	mg/l	P2P			-2,700	yes	0,2	10	0,173	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	0	49				
	mg/l	V3P			-0,688	yes	0,64	10	0,618	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	0	49				
SO4	mg/l	A1S			1,761	yes	220	8	235,5	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	0	25				
	mg/l	P2S			-0,149	yes	335	10	332,5	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	0	19				
	mg/l	V3S			0,259	yes	77,1	10	78,10	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	0	22				
Laboratory 24																						
conductivity	mS/m	A1J			-0,153	yes	34	5	33,87	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	0	53				
	mS/m	P2H			-0,770	yes	187	5	183,4	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	0	40				
	mS/m	V3H			-0,085	yes	42,2	5	42,11	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	0	42				
N-NH4	mg/l	A1N			0,256	yes	0,78	10	0,790	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	2	45				
	mg/l	V3N			0,140	yes	0,95	15	0,960	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	2	42				
N-NO2+NO3	mg/l	A1N			0,361	yes	0,9	8	0,913	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	0	32				
	mg/l	V3N			-0,916	yes	10,1	8	9,730	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	0	30				
Ntot	mg/l	A1N			0,634	yes	4,84	15	5,07	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	0	51				
	mg/l	P2N			1,647	yes	6,72	15	7,55	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	0	39				
	mg/l	V3N			0,916	yes	19,5	15	20,84	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	1	39				
P-PO4	mg/l	A1P			-0,200	yes	0,2	10	0,198	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	0	34				
	mg/l	V3P			0,703	yes	0,37	10	0,383	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	1	32				
pH		A1H			-0,098	yes	7,27	2,8	7,26	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	0	53				
		P2H			-0,941	yes	7,65	2,5	7,56	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	0	41				
		V3H			0,000	yes	6,87	3	6,87	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	0	43				
Ptot	mg/l	A1P			-0,200	yes	0,4	10	0,396	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	0	63				
	mg/l	P2P			-0,700	yes	0,2	10	0,193	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	0	49				
	mg/l	V3P			0,000	yes	0,64	10	0,640	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	0	49				
Laboratory 25																						
Cl	mg/l	A1S			0,240	yes	125	10	126,5	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	0	29				
	mg/l	P2S			0,974	yes	228	10	239,1	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	0	20				
	mg/l	V3S			0,716	yes	34,9	10	36,15	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	0	24				
conductivity	mS/m	A1J			0,471	yes	34	5	34,4	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	0	53				
	mS/m	P2H			0,171	yes	187	5	187,8	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	0	40				
	mS/m	V3H			0,379	yes	42,2	5	42,6	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	0	42				
N-NH4	mg/l	A1N			-1,256	yes	0,78	10	0,731	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	2	45				
	mg/l	V3N			-0,954	yes	0,95	15	0,882	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	2	42				
N-NO2+NO3	mg/l	A1N			-0,806	yes	0,9	8	0,871	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	0	32				
	mg/l	V3N			-0,817	yes	10,1	8	9,77	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	0	30				
Ntot	mg/l	A1N			-0,276	yes	4,84	15	4,74	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	0	51				
	mg/l	P2N			-0,119	yes	6,72	15	6,66	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	0	39				
	mg/l	V3N			0,615	yes	19,5	15	20,40	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	1	39				
P-PO4	mg/l	A1P			1,000	yes	0,2	10	0,210	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	0	34				
	mg/l	V3P			2,108	yes	0,37	10	0,409	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	1	32				
pH		A1H			0,590	yes	7,27	2,8	7,33	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	0	53				
		P2H			0,627	yes	7,65	2,5	7,71	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	0	41				
		V3H			1,844	yes	6,87	3	7,06	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	0	43				
Ptot	mg/l	A1P			0,900	yes	0,4	10	0,418	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	0	63				
	mg/l	P2P			1,500	yes	0,2	10	0,215	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	0	49				
	mg/l	V3P			0,281	yes	0,64	10	0,649	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	0	49				

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%	Passed	Outl. failed	Missing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3													
Laboratory 26																						
conductivity	mS/m	A1J				0,118	yes	34	5	34,10	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53				
	mS/m	P2H				0,090	yes	187	5	187,42	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40				
N-NH4	mg/l	A1N				-2,590	yes	0,78	10	0,679	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45				
N-NO2+NO3	mg/l	A1N				-1,278	yes	0,9	8	0,854	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32				
P-PO4	mg/l	A1P				0,300	yes	0,2	10	0,203	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34				
pH		A1H				0,295	yes	7,27	2,8	7,30	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53				
		P2H				0,837	yes	7,65	2,5	7,73	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41				
Ptot	mg/l	A1P				-0,400	yes	0,4	10	0,392	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63				
	mg/l	P2P				-1,100	yes	0,2	10	0,189	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49				
Laboratory 27																						
Cl	mg/l	A1S				0,736	yes	125	10	129,6	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29				
	mg/l	P2S				0,289	yes	228	10	231,3	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	20				
	mg/l	V3S				0,109	yes	34,9	10	35,09	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	24				
conductivity	mS/m	A1J				-1,059	yes	34	5	33,1	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53				
	mS/m	P2H				0,684	yes	187	5	190,2	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40				
	mS/m	V3H				-0,948	yes	42,2	5	41,2	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42				
N-NH4	mg/l	A1N				0,487	yes	0,78	10	0,799	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45				
	mg/l	V3N				-1,053	yes	0,95	15	0,875	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42				
P-PO4	mg/l	A1P				5,000	H	0,2	10	0,250	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34				
	mg/l	V3P				H	0,37	10	<0,16	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32					
pH		A1H				-0,491	yes	7,27	2,8	7,22	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53				
		P2H				-0,941	yes	7,65	2,5	7,56	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41				
		V3H				-0,679	yes	6,87	3	6,80	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43				
Ptot	mg/l	A1P				0,150	yes	0,4	10	0,403	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63				
	mg/l	P2P				2,900	yes	0,2	10	0,229	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49				
	mg/l	V3P				1,906	yes	0,64	10	0,701	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49				
SO4	mg/l	A1S				1,148	yes	220	8	230,1	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	25				
	mg/l	P2S				0,615	yes	335	10	345,3	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	19				
	mg/l	V3S				0,425	yes	77,1	10	78,74	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	22				
Laboratory 28																						
N-NH4	mg/l	A1N				-0,256	yes	0,78	10	0,77	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45				
	mg/l	V3N				0,421	yes	0,95	15	0,98	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42				
Laboratory 29																						
N-NH4	mg/l	A1N				-0,513	yes	0,78	10	0,760	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45				
	mg/l	V3N				-1,123	yes	0,95	15	0,870	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42				
Ntot	mg/l	A1N				0,110	yes	4,84	15	4,88	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51				
	mg/l	V3N				0,157	yes	19,5	15	19,73	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39				
Ptot	mg/l	A1P				0,400	yes	0,4	10	0,408	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63				
	mg/l	V3P				0,094	yes	0,64	10	0,643	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49				
Laboratory 30																						
Cl	mg/l	A1S				-1,600	yes	125	10	115	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29				
	mg/l	P2S				-1,404	yes	228	10	212	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	20				
conductivity	mS/m	A1J				0,000	yes	34	5	34,0	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53				
	mS/m	P2H				0,193	yes	187	5	187,9	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40				
pH		A1H				0,295	yes	7,27	2,8	7,3	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53				
		P2H				0,523	yes	7,65	2,5	7,7	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41				
SO4	mg/l	A1S				0,568	yes	220	8	225	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	25				
	mg/l	P2S				2,090	yes	335	10	370	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	19				
Laboratory 31																						
Cl	mg/l	A1S				-0,320	yes	125	10	123	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29				
N-NH4	mg/l	A1N				H	0,78	10	<1	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45					
	mg/l	V3N				H	0,95	15	<1	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42					
Ntot	mg/l	A1N				0,083	yes	4,84	15	4,87	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51				
	mg/l	V3N				0,205	yes	19,5	15	19,8	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39				
Ptot	mg/l	A1P				0,000	yes	0,4	10	0,400	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63				
	mg/l	V3P				-0,063	yes	0,64	10	0,638	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49				

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%	Passed	Outl failed	Missing	Num of labs
Laboratory 32																						
conductivity	mS/m	A1J		—			-0,353	yes	34	5	35,0	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53			
	mS/m	V3H		—			-0,663	yes	42,2	5	41,5	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42			
N-NH4	mg/l	A1N		—			-0,256	yes	0,78	10	0,77	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45			
	mg/l	V3N		—			-0,281	yes	0,95	15	0,97	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42			
N-NO2+NO3	mg/l	A1N		—			0,278	yes	0,9	8	0,91	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32			
	mg/l	V3N		—			-0,025	yes	10,1	8	10,09	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30			
pH		A1H		—			-0,197	yes	7,27	2,8	7,25	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53			
		V3H		—			-1,067	yes	6,87	3	6,76	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43			
Ptot	mg/l	A1P		—			0,000	yes	0,4	10	0,40	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63			
	mg/l	V3P		—			-0,313	yes	0,64	10	0,63	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49			
Laboratory 33																						
Ntot	mg/l	A1N		—			-1,399	yes	4,84	15	4,332	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51			
	mg/l	P2N		—			0,609	yes	6,72	15	7,027	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39			
	mg/l	V3N		—			-1,962	yes	19,5	15	16,63	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39			
Ptot	mg/l	A1P		—			-2,450	yes	0,4	10	0,351	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63			
	mg/l	P2P		—			-0,900	yes	0,2	10	0,191	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49			
	mg/l	V3P		—			-1,563	yes	0,64	10	0,590	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49			
Laboratory 34																						
Ptot	mg/l	A1P		—			-3,250	H	0,4	10	0,335	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63			
	mg/l	P2P		—			-5,900	H	0,2	10	0,141	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49			
	mg/l	V3P		—			-1,625	yes	0,64	10	0,588	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49			
Laboratory 35																						
pH		A1H		—			-0,393	yes	7,27	2,8	7,23	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53			
		P2H		—			-0,105	yes	7,65	2,5	7,64	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41			
		V3H		—			0,970	yes	6,87	3	6,97	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43			
Ptot	mg/l	A1P		—			0,050	yes	0,4	10	0,401	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63			
	mg/l	P2P		—			0,300	yes	0,2	10	0,203	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49			
	mg/l	V3P		—			-0,156	yes	0,64	10	0,635	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49			
Laboratory 36																						
Cl	mg/l	A1S		—			-0,160	yes	125	10	124	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29			
conductivity	mS/m	A1J		—			-2,353	yes	34	5	32,0	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53			
N-NH4	mg/l	A1N		—			-1,026	yes	0,78	10	0,74	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45			
N-NO2+NO3	mg/l	A1N		—			-1,111	yes	0,9	8	0,86	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32			
Ntot	mg/l	A1N		—			0,716	yes	4,84	15	5,1	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51			
P-PO4	mg/l	A1P		—			0,000	yes	0,2	10	0,20	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34			
pH		A1H		—			0,000	yes	7,27	2,8	7,27	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53			
Ptot	mg/l	A1P		—			0,000	yes	0,4	10	0,40	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63			
SO4	mg/l	A1S		—			-1,250	yes	220	8	209	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	25			
Laboratory 37																						
Cl	mg/l	A1S		—			0,368	yes	125	10	127,3	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29			
conductivity	mS/m	A1J		—			1,176	yes	34	5	35,0	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53			
Ptot	mg/l	A1P		—			0,150	yes	0,4	10	0,403	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63			
	mg/l	P2P		—			0,500	yes	0,2	10	0,205	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49			
	mg/l	V3P		—			-0,281	yes	0,64	10	0,631	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49			
Laboratory 38																						
conductivity	mS/m	A1J		—			-0,353	yes	34	5	33,7	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53			
	mS/m	V3H		—			-0,663	yes	42,2	5	41,5	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42			
N-NH4	mg/l	A1N		—			-4,641	H	0,78	10	0,599	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45			
	mg/l	V3N		—			-3,172	H	0,95	15	0,724	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42			
N-NO2+NO3	mg/l	A1N		—			-0,750	yes	0,9	8	0,873	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32			
	mg/l	V3N		—			-1,114	yes	10,1	8	9,65	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30			
Ntot	mg/l	A1N		—			1,433	yes	4,84	15	5,36	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51			
	mg/l	V3N		—			0,342	yes	19,5	15	20	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39			
P-PO4	mg/l	A1P		—			-2,000	yes	0,2	10	0,18	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34			
	mg/l	V3P		—			0,540	yes	0,37	10	0,38	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32			
pH		A1H		—			0,197	yes	7,27	2,8	7,29	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53			
		V3H		—			0,873	yes	6,87	3	6,96	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43			
Ptot	mg/l	A1P		—			2,000	yes	0,4	10	0,44	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63			
	mg/l	V3P		—			2,812	yes	0,64	10	0,73	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49			

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%	Passed	Outl. failed	Missing	Num of labs
Laboratory 39																		
Ntot	mg/l	A1N				-0,441	yes	4,84	15	4,68	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N				-0,476	yes	6,72	15	6,48	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
	mg/l	V3N				-0,068	yes	19,5	15	19,4	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39
Ptot	mg/l	A1P				1,000	yes	0,4	10	0,420	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P				1,400	yes	0,2	10	0,214	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
	mg/l	V3P				0,688	yes	0,64	10	0,662	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49
Laboratory 40																		
Ntot	mg/l	A1N				-0,193	yes	4,84	15	4,77	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N				-0,139	yes	6,72	15	6,65	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
Ptot	mg/l	A1P				0,100	yes	0,4	10	0,402	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P				-0,100	yes	0,2	10	0,199	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
Laboratory 41																		
Ntot	mg/l	A1N				-0,995	yes	4,84	15	4,479	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N				-1,058	yes	6,72	15	6,187	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
Ptot	mg/l	A1P				-0,100	yes	0,4	10	0,398	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P				1,700	yes	0,2	10	0,217	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
Laboratory 42																		
N-NH4	mg/l	A1N				-0,359	yes	0,78	10	0,766	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45
Ntot	mg/l	A1N				-0,303	yes	4,84	15	4,73	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N				-0,694	yes	6,72	15	6,37	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
	mg/l	V3N				H 19,5	---			19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1		39
Ptot	mg/l	A1P				0,900	yes	0,4	10	0,418	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P				-0,300	yes	0,2	10	0,197	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
Laboratory 43																		
conductivity	mS/m	A1J				-0,118	yes	34	5	33,9	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	P2H				-0,107	yes	187	5	186,5	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40
Ntot	mg/l	A1N				-1,534	yes	4,84	15	4,283	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N				-0,724	yes	6,72	15	6,355	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
pH		A1H				0,295	yes	7,27	2,8	7,3	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		P2H				-0,523	yes	7,65	2,5	7,6	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41
Ptot	mg/l	A1P				-0,145	yes	0,4	10	0,3971	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P				-0,630	yes	0,2	10	0,1937	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
Laboratory 44																		
Cl	mg/l	A1S				0,000	yes	125	10	125	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29
	mg/l	P2S				0,000	yes	228	10	228	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	20
	mg/l	V3S				0,000	yes	34,9	10	34,9	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	24
conductivity	mS/m	A1J				-0,306	yes	34	5	33,74	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	P2H				-0,428	yes	187	5	185,0	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40
	mS/m	V3H				-0,237	yes	42,2	5	41,95	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42
N-NH4	mg/l	A1N				-5,128	H	0,78	10	0,58	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45
	mg/l	V3N				-2,807	yes	0,95	15	0,75	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42
Ntot	mg/l	A1N				0,000	yes	4,84	15	4,84	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N				-0,060	yes	6,72	15	6,69	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
	mg/l	V3N				0,684	yes	19,5	15	20,5	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39
P-PO4	mg/l	A1P				-2,000	yes	0,2	10	0,180	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34
	mg/l	V3P				-1,405	yes	0,37	10	0,344	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32
pH		A1H				0,295	yes	7,27	2,8	7,30	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		P2H				0,314	yes	7,65	2,5	7,68	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41
		V3H				-1,553	yes	6,87	3	6,71	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43
Ptot	mg/l	A1P				1,300	yes	0,4	10	0,426	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P				0,600	yes	0,2	10	0,206	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
	mg/l	V3P				0,438	yes	0,64	10	0,654	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49
SO4	mg/l	A1S				-0,568	yes	220	8	215	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	25
	mg/l	P2S				-0,836	yes	335	10	321	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	19
	mg/l	V3S				-1,038	yes	77,1	10	73,1	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	22
Laboratory 45																		
Ntot	mg/l	P2N				1,901	yes	6,72	15	7,678	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
Ptot	mg/l	P2P				-0,200	yes	0,2	10	0,198	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics -3 -2 -1 0 +1 +2 +3							Z-value	Outl. test OK	Assig- ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. failed	Mis- sing	Num of labs
Laboratory 46																						
conductivity	mS/m	A1J			-0,118	yes	34	5	33,9	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53					
	mS/m	P2H			-0,513	yes	187	5	184,6	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40					
	mS/m	V3H			0,000	yes	42,2	5	42,2	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42					
Ntot	mg/l	A1N			11,460	H	4,84	15	9,0	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51					
	mg/l	P2N			0,556	yes	6,72	15	7,0	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39					
	mg/l	V3N			0,342	yes	19,5	15	20,0	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39					
pH		A1H			-2,456	yes	7,27	2,8	7,02	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53					
		P2H			0,209	yes	7,65	2,5	7,67	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41					
		V3H			-1,456	yes	6,87	3	6,72	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43					
Ptot	mg/l	A1P			-0,435	yes	0,4	10	0,3913	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63					
	mg/l	P2P			42,740	H	0,2	10	0,6274	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49					
	mg/l	V3P			-13,920	H	0,64	10	0,1945	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49					
Laboratory 47																						
Ptot	mg/l	A1P			0,150	yes	0,4	10	0,403	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63					
	mg/l	P2P			0,100	yes	0,2	10	0,201	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49					
Laboratory 48																						
Cl	mg/l	A1S			0,160	yes	125	10	126	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29					
	mg/l	P2S			0,614	yes	228	10	235	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	20					
	mg/l	V3S			-0,974	yes	34,9	10	33,2	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	24					
conductivity	mS/m	A1J			0,235	yes	34	5	34,2	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53					
	mS/m	P2H			0,364	yes	187	5	188,7	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40					
	mS/m	V3H			0,474	yes	42,2	5	42,7	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42					
pH		A1H			0,000	yes	7,27	2,8	7,27	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53					
		P2H			-0,314	yes	7,65	2,5	7,62	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41					
		V3H			-0,291	yes	6,87	3	6,84	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43					
SO4	mg/l	A1S			0,568	yes	220	8	225	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	25					
	mg/l	P2S			0,597	yes	335	10	345	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	19					
	mg/l	V3S			-0,441	yes	77,1	10	75,4	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	22					
Laboratory 49																						
conductivity	mS/m	A1J			-1,647	yes	34	5	32,6	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53					
	mS/m	P2H			-0,406	yes	187	5	185,1	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40					
pH		A1H			0,590	yes	7,27	2,8	7,33	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53					
		P2H			-1,464	yes	7,65	2,5	7,51	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41					
Laboratory 50																						
conductivity	mS/m	A1J			0,000	yes	34	5	34	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53					
	mS/m	P2H			0,000	yes	187	5	187	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40					
Ntot	mg/l	A1N			-1,708	yes	4,84	15	4,22	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51					
	mg/l	P2N			-0,972	yes	6,72	15	6,23	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39					
pH		A1H			-0,197	yes	7,27	2,8	7,25	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53					
		P2H			0,523	yes	7,65	2,5	7,70	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41					
Ptot	mg/l	A1P			-0,500	yes	0,4	10	0,390	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63					
	mg/l	P2P			0,400	yes	0,2	10	0,204	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49					
Laboratory 51																						
conductivity	mS/m	A1J			1,294	yes	34	5	35,1	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53					
	mS/m	P2H			0,663	yes	187	5	190,1	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40					
Ntot	mg/l	A1N			-0,689	yes	4,84	15	4,59	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51					
	mg/l	P2N			-2,857	yes	6,72	15	5,28	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39					
pH		A1H			0,590	yes	7,27	2,8	7,33	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53					
		P2H			0,000	yes	7,65	2,5	7,65	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41					
Ptot	mg/l	A1P			1,000	yes	0,4	10	0,42	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63					
	mg/l	P2P			2,000	yes	0,2	10	0,22	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49					
Laboratory 52																						
conductivity	mS/m	P2H			-0,406	yes	187	5	185,1	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40					
Ntot	mg/l	P2N			0,278	yes	6,72	15	6,86	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39					
pH		P2H			0,314	yes	7,65	2,5	7,68	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41					
Ptot	mg/l	P2P			-1,100	yes	0,2	10	0,189	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49					

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%	Passed	Outl failed	Mis-sing	Num of labs
Laboratory 53																
conductivity	mS/m	A1J	-	0,235	yes	34	5	34,2	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	P2H	-	0,278	yes	187	5	188,3	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40
Ntot	mg/l	A1N	-	-0,303	yes	4,84	15	4,73	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N	-	-1,369	yes	6,72	15	6,03	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
pH		A1H	-	0,000	yes	7,27	2,8	7,27	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		P2H	-	0,837	yes	7,65	2,5	7,73	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41
Ptot	mg/l	A1P	-	0,000	yes	0,4	10	0,400	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P	-	0,900	yes	0,2	10	0,209	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
Laboratory 54																
conductivity	mS/m	A1J	-	0,118	yes	34	5	34,1	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	P2H	-	0,043	yes	187	5	187,2	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40
Ntot	mg/l	A1N	-	0,055	yes	4,84	15	4,86	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N	-	0,000	yes	6,72	15	6,72	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
pH		A1H	-	0,590	yes	7,27	2,8	7,33	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		P2H	-	1,464	yes	7,65	2,5	7,79	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41
Ptot	mg/l	A1P	-	0,000	yes	0,4	10	0,400	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P	-	0,600	yes	0,2	10	0,206	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
Laboratory 55																
Ntot	mg/l	A1N	-	-1,791	yes	4,84	15	4,190	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N	-	-0,270	yes	6,72	15	6,584	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
Ptot	mg/l	A1P	-	0,000	yes	0,4	10	0,400	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P	-	0,200	yes	0,2	10	0,202	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
SO4	mg/l	A1S	-	-0,458	yes	220	8	215,97	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	25
	mg/l	P2S	-	-0,216	yes	335	10	331,38	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	19
Laboratory 56																
conductivity	mS/m	P2H	-	0,513	yes	187	5	189,4	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40
Ntot	mg/l	P2N	-	-2,798	yes	6,72	15	5,31	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
pH		P2H	-	-1,255	yes	7,65	2,5	7,53	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41
Ptot	mg/l	P2P	-	1,500	yes	0,2	10	0,215	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
Laboratory 57																
conductivity	mS/m	A1J	-	-0,824	yes	34	5	33,3	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	P2H	-	-0,535	yes	187	5	184,5	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40
	mS/m	V3H	-	-0,853	yes	42,2	5	41,3	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42
Ntot	mg/l	A1N	-	0,127	yes	4,84	15	4,886	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N	-	0,903	yes	6,72	15	7,175	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
	mg/l	V3N	-	-2,784	yes	19,5	15	15,428	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39
pH		A1H	-	-0,295	yes	7,27	2,8	7,24	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		P2H	-	-0,209	yes	7,65	2,5	7,63	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41
		V3H	-	-0,485	yes	6,87	3	6,82	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43
Ptot	mg/l	A1P	-	0,100	yes	0,4	10	0,402	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P	-	-0,300	yes	0,2	10	0,197	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
	mg/l	V3P	-	-0,250	yes	0,64	10	0,632	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49
Laboratory 58																
conductivity	mS/m	A1J	-	0,000	yes	34	5	34,00	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	P2H	-	-0,064	yes	187	5	186,7	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40
	mS/m	V3H	-	0,095	yes	42,2	5	42,30	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42
Ntot	mg/l	A1N	-	-3,774	H	4,84	15	3,47	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N	-	-1,667	yes	6,72	15	5,88	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
pH		A1H	-	-3,537	H	7,27	2,8	6,91	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		P2H	-	-1,255	yes	7,65	2,5	7,53	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41
		V3H	-	-1,262	yes	6,87	3	6,74	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43
Ptot	mg/l	A1P	-	0,550	yes	0,4	10	0,411	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P	-	1,100	yes	0,2	10	0,211	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49
Laboratory 59																
conductivity	mS/m	A1J	-	0,353	yes	34	5	34,3	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53
	mS/m	P2H	-	-0,599	yes	187	5	184,2	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40
Ntot	mg/l	A1N	-	1,708	yes	4,84	15	5,460	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51
	mg/l	P2N	-	1,202	yes	6,72	15	7,326	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39
pH		A1H	-	-0,295	yes	7,27	2,8	7,24	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53
		P2H	-	-0,314	yes	7,65	2,5	7,62	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41
Ptot	mg/l	A1P	-	2,600	yes	0,4	10	0,452	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63
	mg/l	P2P	-	3,800	H	0,2	10	0,238	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics -3 -2 -1 0 +1 +2 +3							Z- value	Outl test OK	Assig- ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. failed	Mis- sing	Num of labs
Laboratory 60																						
conductivity	mS/m	A1J			-0,353	yes	34	5	34,3	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53					
	mS/m	V3H			-0,095	yes	42,2	5	42,3	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42					
N-NH4	mg/l	A1N			-4,487	H	0,78	10	0,955	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45					
	mg/l	V3N			-1,558	yes	0,95	15	1,061	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42					
N-NO2+NO3	mg/l	A1N			-76,390	H	0,9	8	3,650	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32					
	mg/l	V3N			-81,780	H	10,1	8	43,141	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30					
Ntot	mg/l	A1N			-1,873	yes	4,84	15	5,52	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51					
	mg/l	V3N			-0,308	yes	19,5	15	19,95	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39					
pH		A1H			-0,197	yes	7,27	2,8	7,29	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53					
		V3H			-0,194	yes	6,87	3	6,85	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43					
Ptot	mg/l	A1P			-0,300	yes	0,4	10	0,406	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63					
	mg/l	V3P			-0,094	yes	0,64	10	0,643	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49					
Laboratory 61																						
conductivity	mS/m	A1J			-0,353	yes	34	5	33,7	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53					
	mS/m	V3H			-0,190	yes	42,2	5	42,0	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42					
N-NH4	mg/l	A1N			-0,872	yes	0,78	10	0,746	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45					
	mg/l	V3N			-0,561	yes	0,95	15	0,910	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42					
P-PO4	mg/l	A1P			-0,100	yes	0,2	10	0,201	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34					
	mg/l	V3P			-1,892	yes	0,37	10	0,335	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32					
pH		A1H			-2,162	yes	7,27	2,8	7,05	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53					
		V3H			-2,523	yes	6,87	3	6,61	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43					
Ptot	mg/l	A1P			-0,550	yes	0,4	10	0,411	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63					
	mg/l	V3P			-0,094	yes	0,64	10	0,643	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49					
Laboratory 62																						
Ptot	mg/l	A1P			-0,150	yes	0,4	10	0,403	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63					
	mg/l	V3P			-0,000	yes	0,64	10	0,640	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49					
Laboratory 63																						
conductivity	mS/m	A1J			-1,765	yes	34	5	32,5	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53					
	mS/m	V3H			-1,611	yes	42,2	5	40,5	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42					
N-NH4	mg/l	A1N			-2,179	yes	0,78	10	0,695	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45					
	mg/l	V3N			-3,060	H	0,95	15	0,732	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42					
Ntot	mg/l	A1N			-0,523	yes	4,84	15	5,03	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51					
	mg/l	V3N			-1,094	yes	19,5	15	17,9	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39					
pH		A1H			-0,590	yes	7,27	2,8	7,33	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53					
		V3H			-0,388	yes	6,87	3	6,83	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43					
Ptot	mg/l	A1P			-0,250	yes	0,4	10	0,405	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63					
	mg/l	V3P			-0,250	yes	0,64	10	0,632	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49					
Laboratory 64																						
N-NH4	mg/l	A1N			-0,026	yes	0,78	10	0,781	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45					
	mg/l	V3N			-0,407	yes	0,95	15	0,921	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42					
Ntot	mg/l	A1N			-0,276	yes	4,84	15	4,94	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51					
	mg/l	V3N			-0,000	yes	19,5	15	19,5	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39					
Ptot	mg/l	A1P			-0,550	yes	0,4	10	0,389	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63					
	mg/l	V3P			-0,469	yes	0,64	10	0,625	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49					
Laboratory 65																						
conductivity	mS/m	A1J			-1,059	yes	34	5	33,1	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53					
	mS/m	P2H			0,856	yes	187	5	191	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40					
	mS/m	V3H			-0,758	yes	42,2	5	41,4	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42					
N-NH4	mg/l	A1N			-2,103	yes	0,78	10	0,862	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45					
	mg/l	V3N			-1,544	yes	0,95	15	1,06	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42					
Ntot	mg/l	A1N			-0,661	yes	4,84	15	5,08	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51					
	mg/l	P2N			-0,318	yes	6,72	15	6,56	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39					
	mg/l	V3N			-0,615	yes	19,5	15	18,6	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39					
pH		A1H			-0,197	yes	7,27	2,8	7,29	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53					
		P2H			-0,314	yes	7,65	2,5	7,68	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41					
		V3H			-0,679	yes	6,87	3	6,94	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43					
Ptot	mg/l	A1P			-0,100	yes	0,4	10	0,398	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63					
	mg/l	P2P			0,100	yes	0,2	10	0,201	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49					
	mg/l	V3P			-0,094	yes	0,64	10	0,637	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49					

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

SYKE - Interlaboratory comparison test 9/2009

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics	Z-value	Outl. test OK	Assigned value	2 nd Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Passed	Outl. failed	Missing	Num of labs
Laboratory 66																
conductivity	mS/m	A1J	-0,824	yes	34	5	33,3	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53	
	mS/m	P2H	-0,642	yes	187	5	184,0	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40	
	mS/m	V3H	-0,758	yes	42,2	5	41,4	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42	
N-NH4	mg/l	A1N	2,359	yes	0,78	10	0,872	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45	
	mg/l	V3N	1,039	yes	0,95	15	1,024	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N	242,800	H	0,9	8	9,64	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32	
	mg/l	V3N	0,767	yes	10,1	8	10,41	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30	
Ntot	mg/l	A1N	-1,295	yes	4,84	15	4,37	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51	
	mg/l	P2N	-0,318	yes	6,72	15	6,56	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39	
	mg/l	V3N	-0,479	yes	19,5	15	18,80	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39	
P-PO4	mg/l	A1P	0,300	yes	0,2	10	0,203	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34	
	mg/l	V3P	0,540	yes	0,37	10	0,380	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32	
pH		A1H	0,393	yes	7,27	2,8	7,31	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53	
		P2H	-0,209	yes	7,65	2,5	7,63	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41	
		V3H	-0,679	yes	6,87	3	6,80	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43	
Ptot	mg/l	A1P	0,150	yes	0,4	10	0,403	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63	
	mg/l	P2P	42,800	H	0,2	10	0,628	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49	
	mg/l	V3P	-13,720	H	0,64	10	0,201	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49	
Laboratory 67																
Cl	mg/l	A1S	-0,160	yes	125	10	126	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29	
	mg/l	P2S	0,000	yes	228	10	228	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	20	
	mg/l	V3S	0,229	yes	34,9	10	35,3	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	24	
conductivity	mS/m	A1J	0,588	yes	34	5	34,5	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53	
	mS/m	P2H	1,027	yes	187	5	191,8	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40	
	mS/m	V3H	1,043	yes	42,2	5	43,3	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42	
N-NH4	mg/l	A1N	-0,590	yes	0,78	10	0,757	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45	
	mg/l	V3N	-0,168	yes	0,95	15	0,938	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N	-1,278	yes	0,9	8	0,854	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32	
	mg/l	V3N	-1,139	yes	10,1	8	9,64	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30	
Ntot	mg/l	A1N	-0,055	yes	4,84	15	4,82	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51	
	mg/l	P2N	-1,409	yes	6,72	15	6,01	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39	
	mg/l	V3N	0,068	yes	19,5	15	19,6	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39	
P-PO4	mg/l	A1P	-1,000	yes	0,2	10	0,190	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34	
	mg/l	V3P	-0,540	yes	0,37	10	0,360	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32	
pH		A1H	0,000	yes	7,27	2,8	7,27	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53	
		P2H	0,105	yes	7,65	2,5	7,66	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41	
		V3H	0,582	yes	6,87	3	6,93	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43	
Ptot	mg/l	A1P	-0,100	yes	0,4	10	0,398	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63	
	mg/l	P2P	42,000	H	0,2	10	0,620	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49	
	mg/l	V3P	-13,720	H	0,64	10	0,201	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49	
SO4	mg/l	A1S	-1,932	yes	220	8	203	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	25	
	mg/l	P2S	-1,075	yes	335	10	317	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	19	
	mg/l	V3S	0,130	yes	77,1	10	77,6	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	22	
Laboratory 68																
Cl	mg/l	A1S	-0,320	yes	125	10	123	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29	
	mg/l	P2S	-17,920	H	228	10	23,7	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	20	
	mg/l	V3S	0,172	yes	34,9	10	35,2	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	24	
conductivity	mS/m	A1J	0,235	yes	34	5	34,2	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53	
	mS/m	P2H	0,642	yes	187	5	190	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40	
	mS/m	V3H	0,569	yes	42,2	5	42,8	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42	
N-NH4	mg/l	A1N	0,718	yes	0,78	10	0,808	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45	
	mg/l	V3N	-0,225	yes	0,95	15	0,934	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42	
N-NO2+NO3	mg/l	A1N	-0,444	yes	0,9	8	0,884	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32	
	mg/l	V3N	-0,371	yes	10,1	8	9,95	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30	
pH		A1H	-0,884	yes	7,27	2,8	7,18	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53	
		P2H	0,209	yes	7,65	2,5	7,67	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41	
		V3H	0,291	yes	6,87	3	6,90	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43	
Ptot	mg/l	A1P	-0,100	yes	0,4	10	0,398	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63	
	mg/l	P2P	-0,300	yes	0,2	10	0,197	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49	
	mg/l	V3P	-0,438	yes	0,64	10	0,626	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49	

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

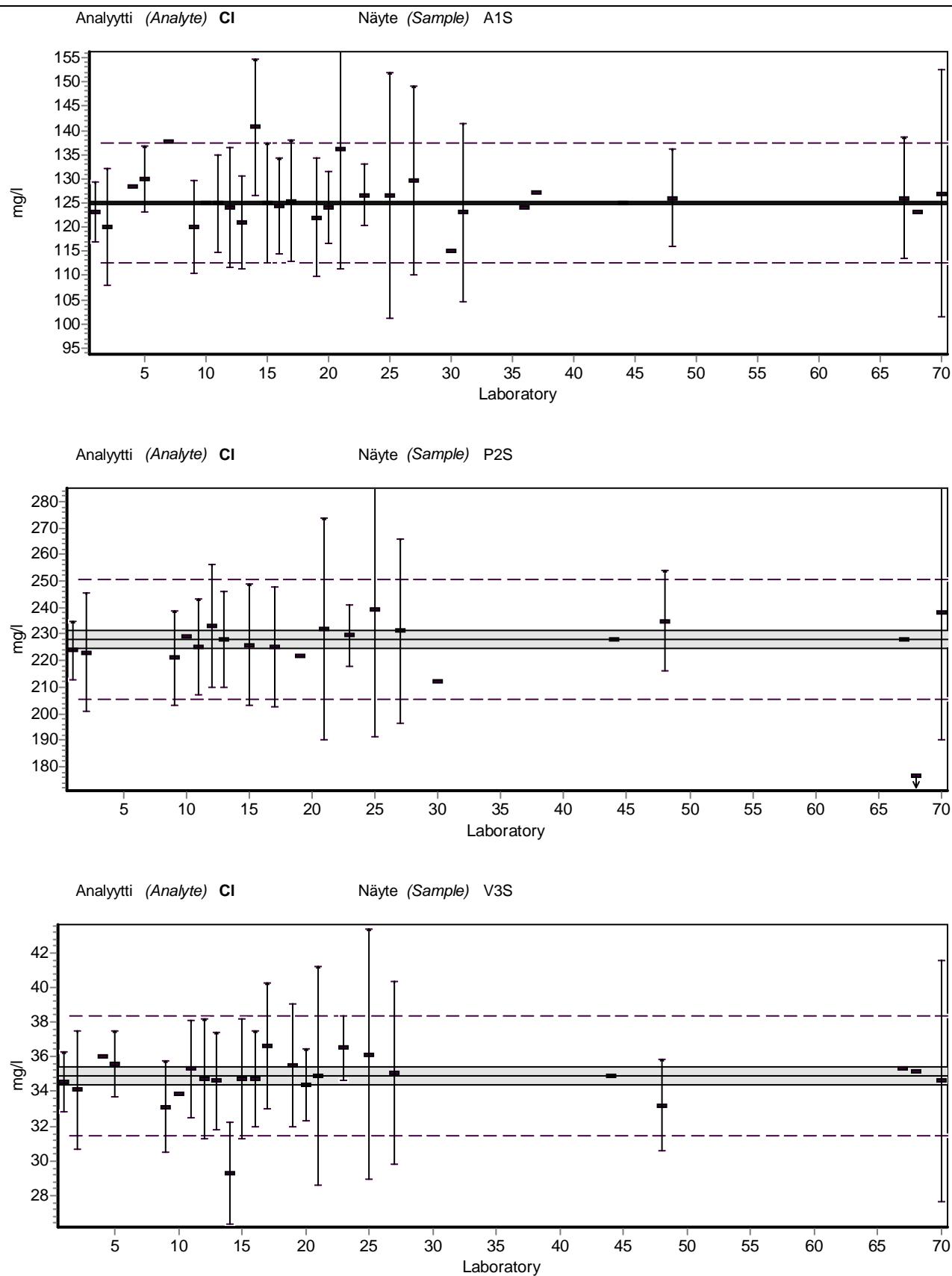
Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z-value	Outl. test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Passed	Outl. failed	Missing	Num of labs
Laboratory 69																						
conductivity	mS/m	A1J			-0,353	yes	34	5	34,3	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53					
	mS/m	V3H			0,663	yes	42,2	5	42,9	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42					
N-NH4	mg/l	A1N			-0,154	yes	0,78	10	0,774	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45					
	mg/l	V3N			0,590	yes	0,95	15	0,992	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42					
Ntot	mg/l	A1N			1,405	yes	4,84	15	5,35	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51					
	mg/l	V3N			2,051	yes	19,5	15	22,5	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39					
P-PO4	mg/l	A1P			-0,300	yes	0,2	10	0,197	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34					
	mg/l	V3P			0,919	yes	0,37	10	0,387	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32					
pH		A1H			-0,098	yes	7,27	2,8	7,26	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53					
		V3H			0,776	yes	6,87	3	6,95	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43					
Ptot	mg/l	A1P			0,100	yes	0,4	10	0,402	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63					
	mg/l	V3P			0,125	yes	0,64	10	0,644	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49					
Laboratory 70																						
Cl	mg/l	A1S			-0,320	yes	125	10	127	125	125,9	5,24	4,2	29	0	0	29					
	mg/l	P2S			0,877	yes	228	10	238	228	227,9	6,363	2,8	19	1	0	20					
	mg/l	V3S			-0,172	yes	34,9	10	34,6	34,9	34,94	0,9042	2,6	23	1	0	24					
conductivity	mS/m	A1J			0,000	yes	34	5	34,0	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53					
	mS/m	P2H			0,364	yes	187	5	188,7	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40					
	mS/m	V3H			0,474	yes	42,2	5	42,7	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42					
N-NH4	mg/l	A1N			-0,256	yes	0,78	10	0,770	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45					
	mg/l	V3N			0,197	yes	0,95	15	0,964	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42					
N-NO2+NO3	mg/l	A1N			-1,750	yes	0,9	8	0,837	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32					
	mg/l	V3N			-0,247	yes	10,1	8	10,0	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30					
Ntot	mg/l	A1N			-3,526	H	4,84	15	3,56	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51					
	mg/l	P2N			0,556	yes	6,72	15	7,00	6,69	6,692	0,5586	8,3	39	0	0	39					
	mg/l	V3N			-4,103	H	19,5	15	13,5	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39					
P-PO4	mg/l	A1P			-0,100	yes	0,2	10	0,199	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34					
	mg/l	V3P			-1,568	yes	0,37	10	0,341	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32					
pH		A1H			0,000	yes	7,27	2,8	7,27	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53					
		P2H			0,314	yes	7,65	2,5	7,68	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41					
		V3H			0,485	yes	6,87	3	6,92	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43					
Ptot	mg/l	A1P			-3,750	H	0,4	10	0,325	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63					
	mg/l	P2P			-8,100	H	0,2	10	0,119	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49					
	mg/l	V3P			-2,781	yes	0,64	10	0,551	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49					
SO4	mg/l	A1S			0,682	yes	220	8	226	223	221,2	8,46	3,8	25	0	0	25					
	mg/l	P2S			1,433	yes	335	10	359	332,9	337,6	16,59	4,9	19	0	0	19					
	mg/l	V3S			0,311	yes	77,1	10	78,3	77,19	76,97	2,187	2,8	20	2	0	22					
Laboratory 71																						
conductivity	mS/m	A1J			0,012	yes	34	5	34,01	34,05	33,96	0,607	1,8	52	1	0	53					
	mS/m	P2H			0,086	yes	187	5	187,4	187	186,9	2,899	1,6	39	1	0	40					
	mS/m	V3H			0,246	yes	42,2	5	42,46	42,2	42,17	0,7026	1,7	41	1	0	42					
N-NH4	mg/l	A1N			-3,077	yes	0,78	10	0,66	0,77	0,7703	0,0459	6	37	6	2	45					
	mg/l	V3N			-0,281	yes	0,95	15	0,93	0,965	0,9588	0,07201	7,5	36	4	2	42					
N-NO2+NO3	mg/l	A1N			0,556	yes	0,9	8	0,92	0,898	0,8916	0,0328	3,7	29	3	0	32					
	mg/l	V3N			2,228	yes	10,1	8	11	10,05	10,08	0,2999	3	29	1	0	30					
Ntot	mg/l	A1N			1,680	yes	4,84	15	5,45	4,88	4,851	0,3213	6,6	47	4	0	51					
	mg/l	V3N			-1,491	yes	19,5	15	17,32	19,73	19,39	1,575	8,1	36	2	1	39					
P-PO4	mg/l	A1P			-9,100	H	0,2	10	0,109	0,2	0,1992	0,00832	4,2	32	2	0	34					
	mg/l	V3P			-6,378	H	0,37	10	0,252	0,375	0,3713	0,02424	6,5	28	3	1	32					
pH		A1H			0,295	yes	7,27	2,8	7,30	7,27	7,263	0,06455	0,9	51	2	0	53					
		P2H			-0,837	yes	7,65	2,5	7,57	7,66	7,653	0,07033	0,9	39	2	0	41					
		V3H			-0,097	yes	6,87	3	6,86	6,87	6,869	0,107	1,6	40	3	0	43					
Ptot	mg/l	A1P			0,500	yes	0,4	10	0,410	0,4	0,4021	0,015	3,7	61	2	0	63					
	mg/l	P2P			-1,200	yes	0,2	10	0,188	0,2	0,2007	0,01073	5,3	42	7	0	49					
	mg/l	V3P			-3,719	H	0,64	10	0,521	0,635	0,6374	0,03018	4,7	45	4	0	49					

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

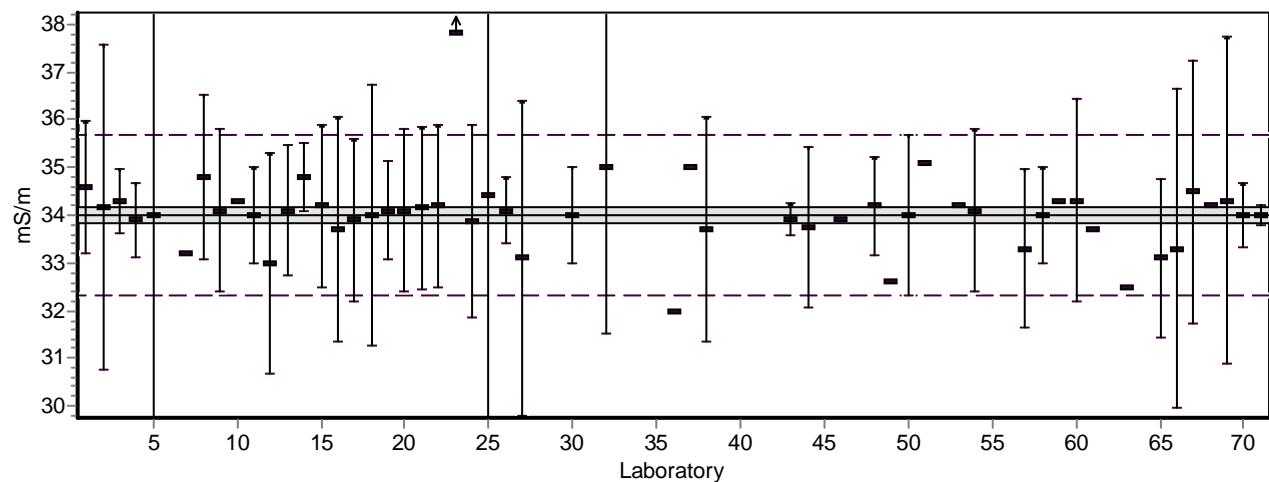
SYKE - Interlaboratory comparison test 9/2009

LIITE 10. LABORATORIOIDEN TULOKSET JA MITTAUSEPÄVARMUUDET

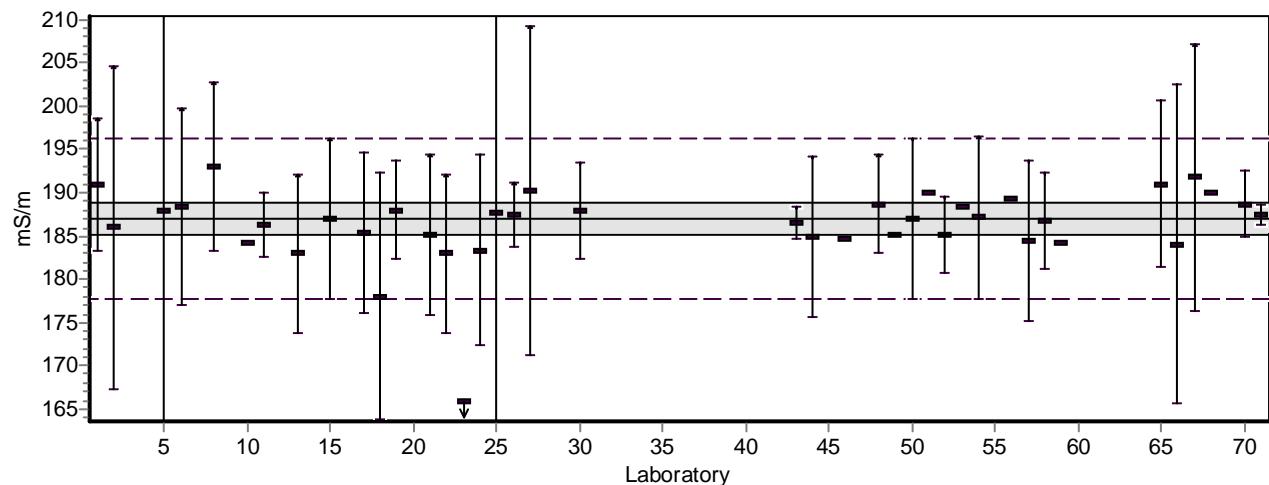
Appendix 10. Results and uncertainty estimates reported by the laboratories



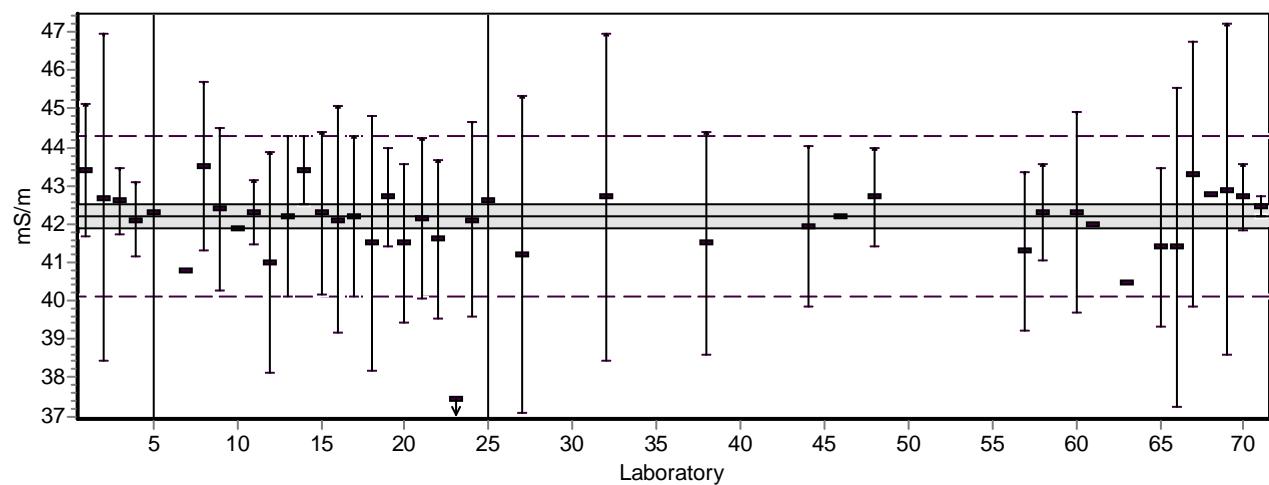
Analyytti (Analyte) conductivity Näyte (Sample) A1J



Analyytti (Analyte) conductivity Näyte (Sample) P2H

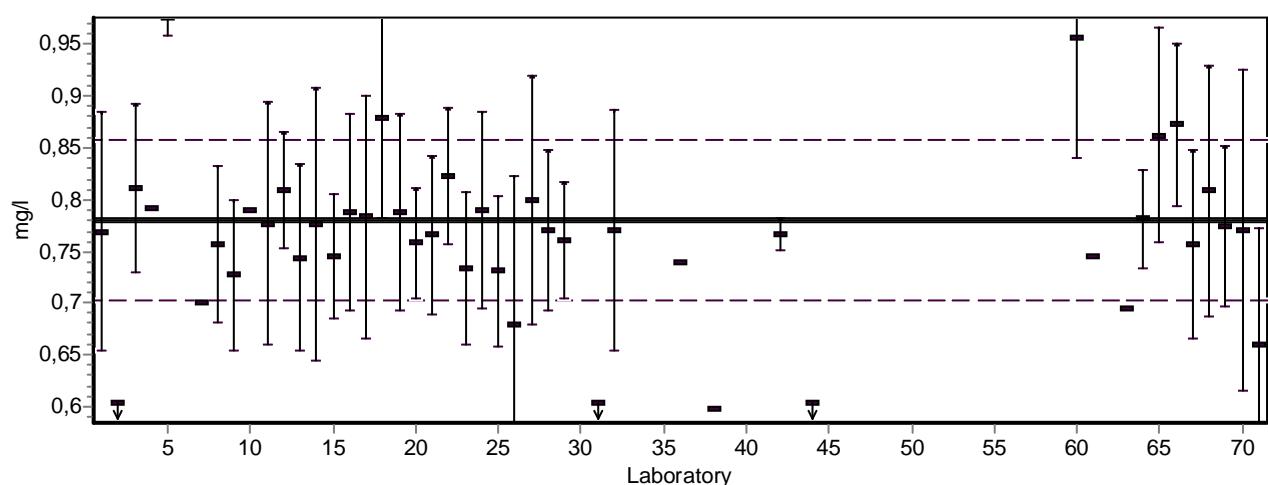


Analyytti (Analyte) conductivity Näyte (Sample) V3H



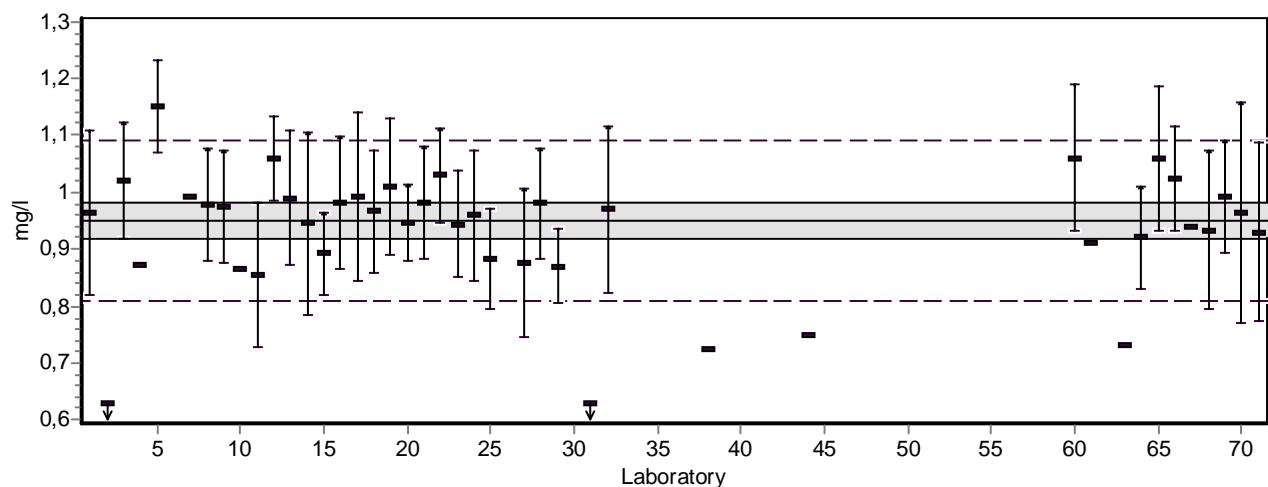
Analyytti (Analyte) N-NH4

Näyte (Sample) A1N



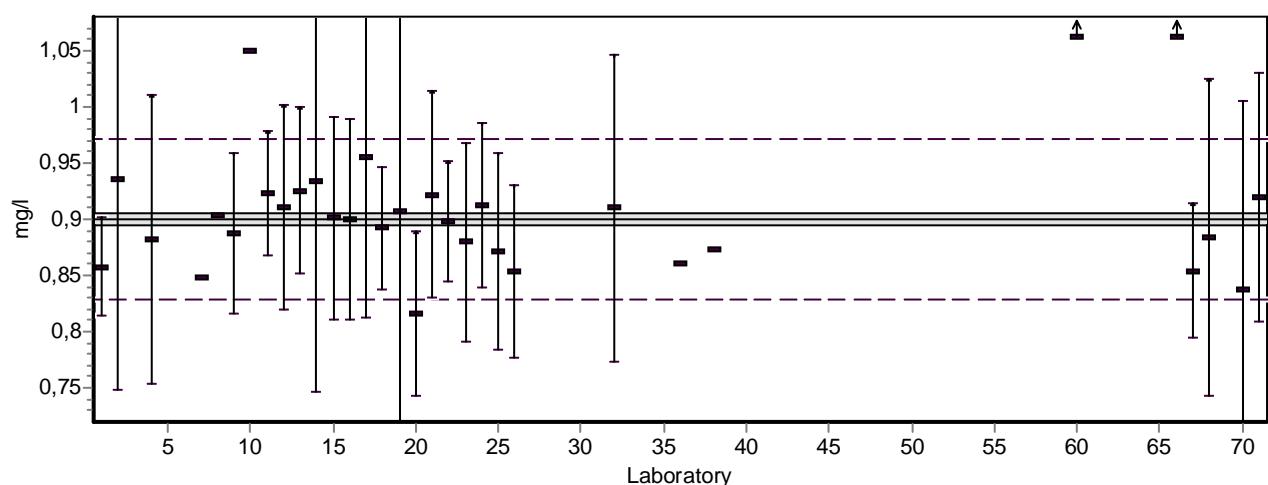
Analyytti (Analyte) N-NH4

Näyte (Sample) V3N

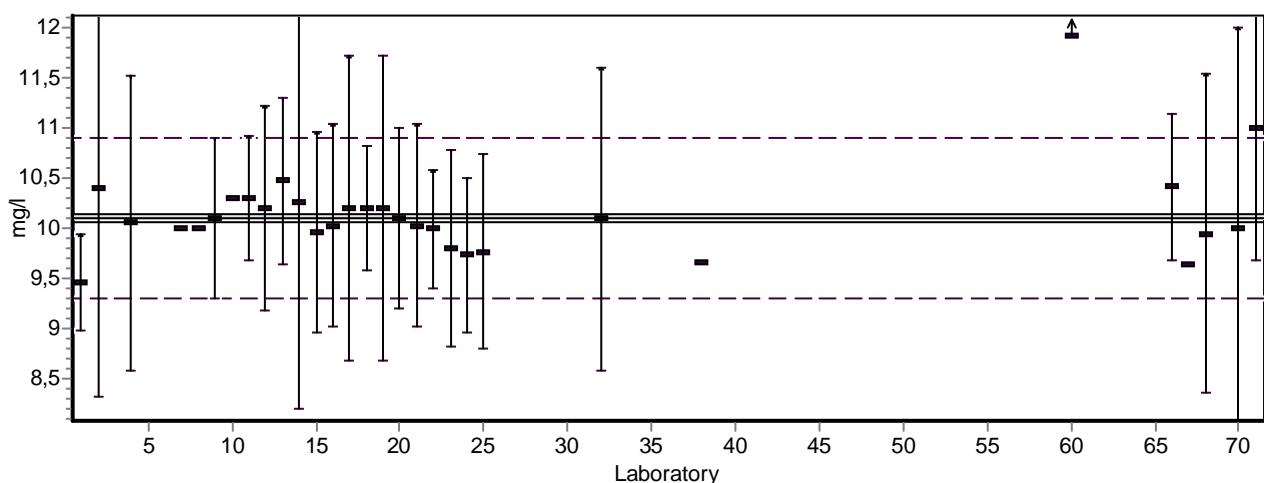


Analyytti (Analyte) N-NO2+NO3

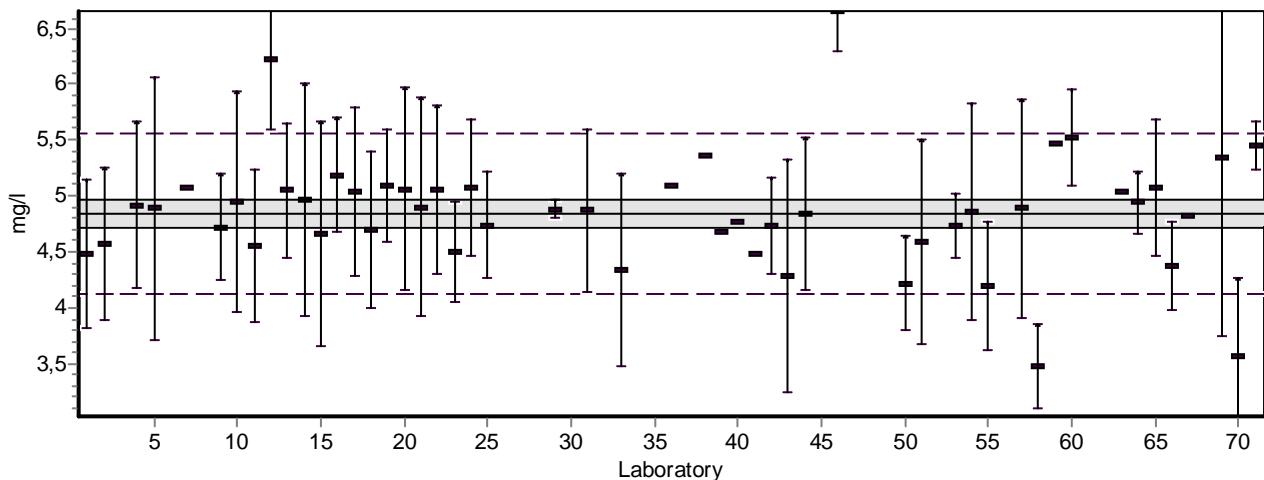
Näyte (Sample) A1N



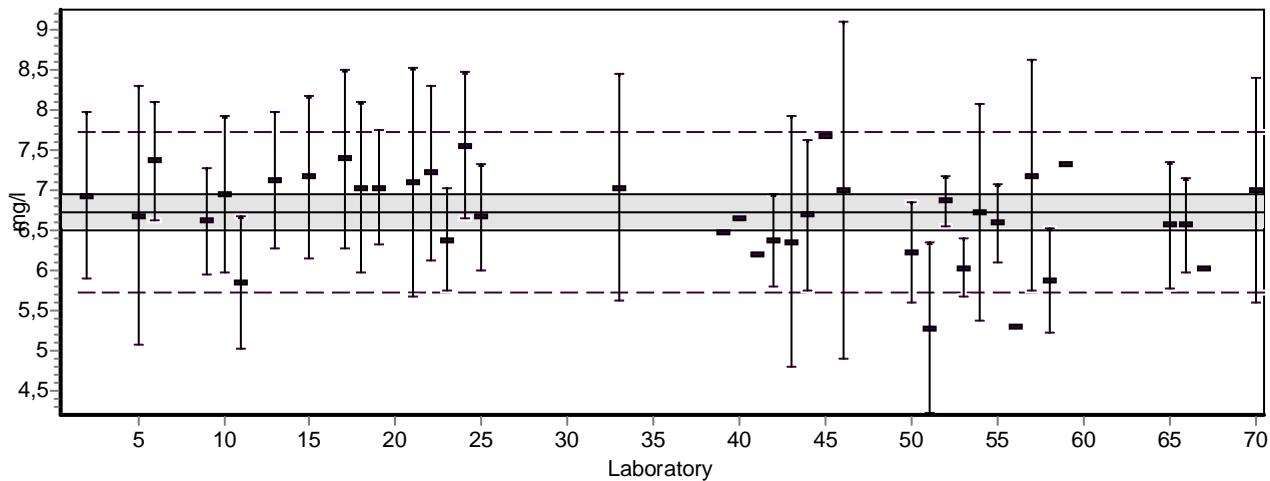
Analyytti (Analyte) N-NO₂+NO₃ Näyte (Sample) V3N



Analyytti (Analyte) Ntot Näyte (Sample) A1N

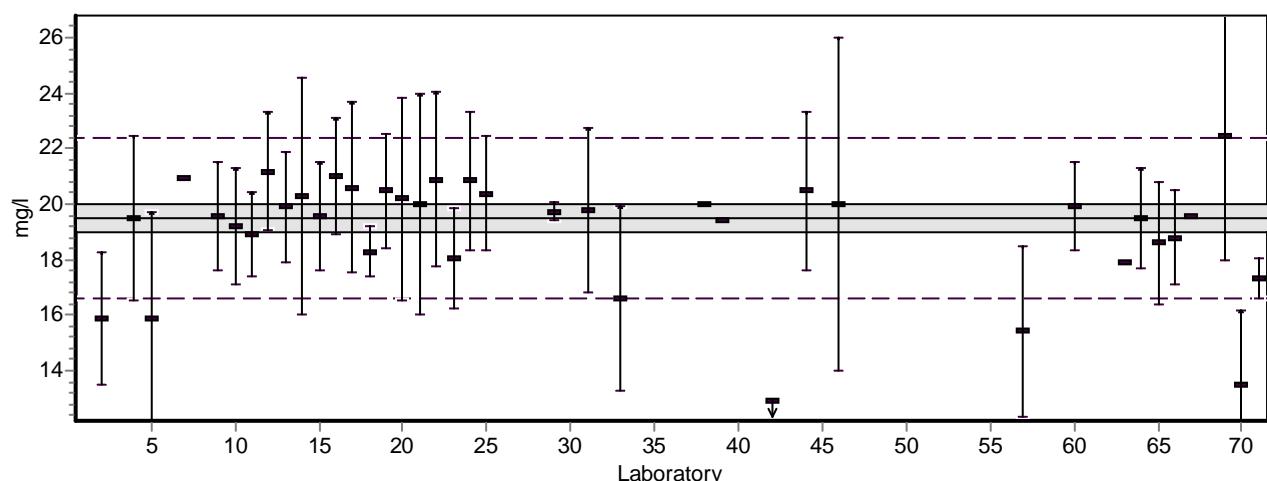


Analyytti (Analyte) Ntot Näyte (Sample) P2N



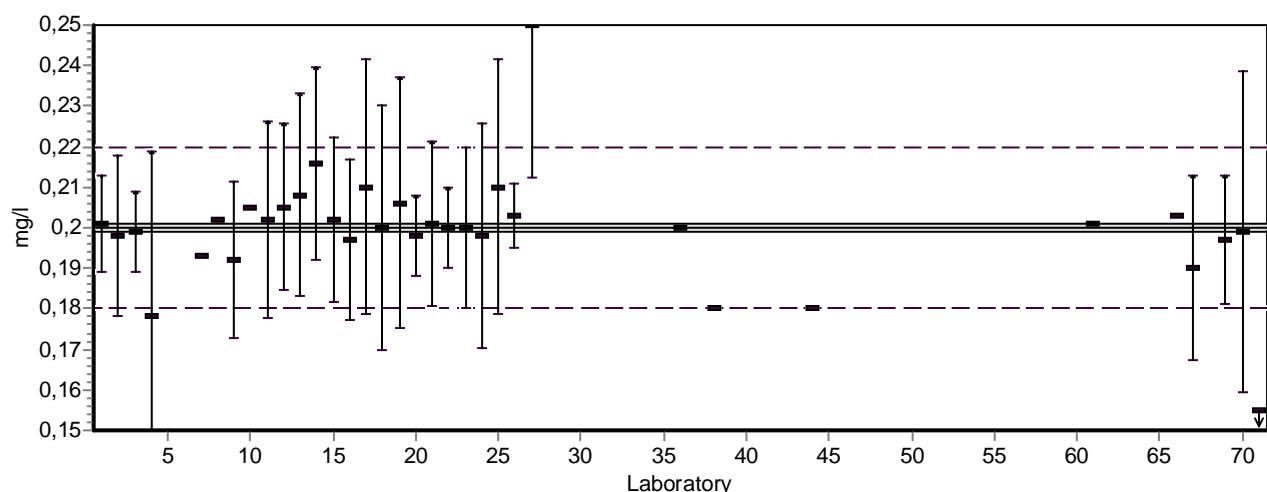
Analyytti (Analyte) Ntot

Näyte (Sample) V3N



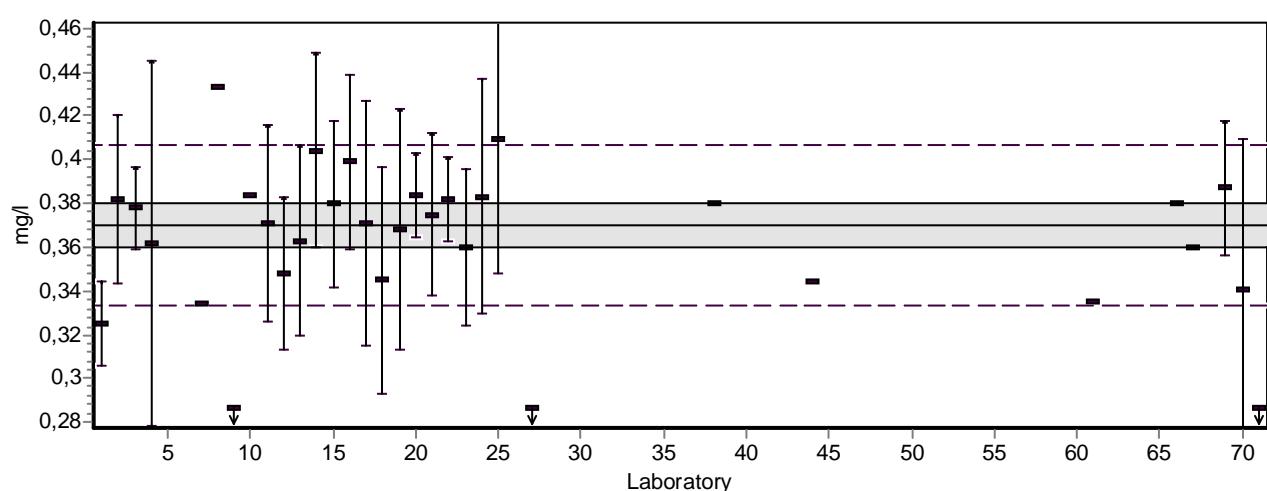
Analyytti (Analyte) P-PO4

Näyte (Sample) A1P

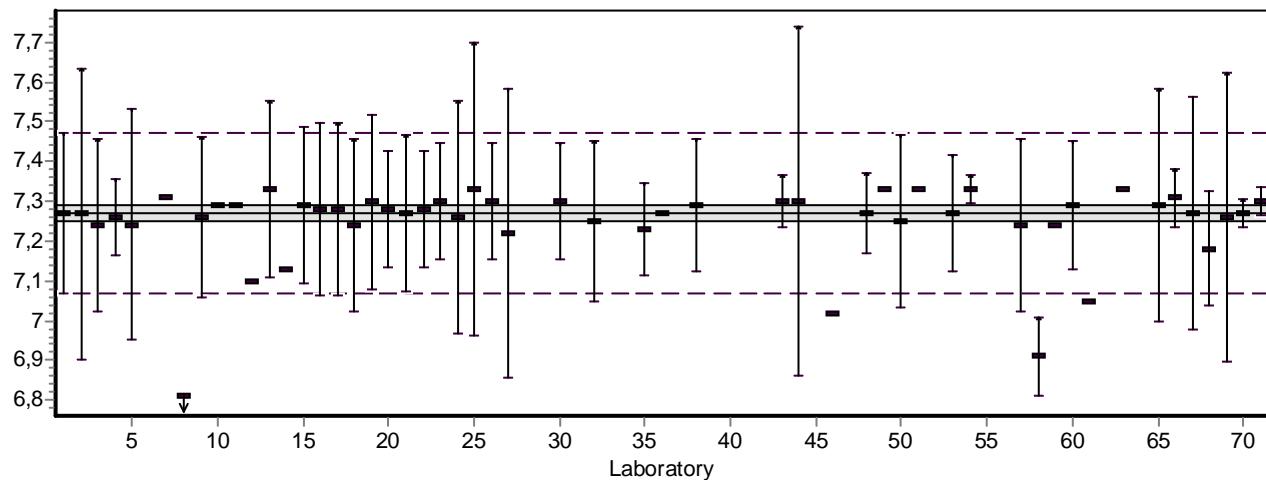


Analyytti (Analyte) P-PO4

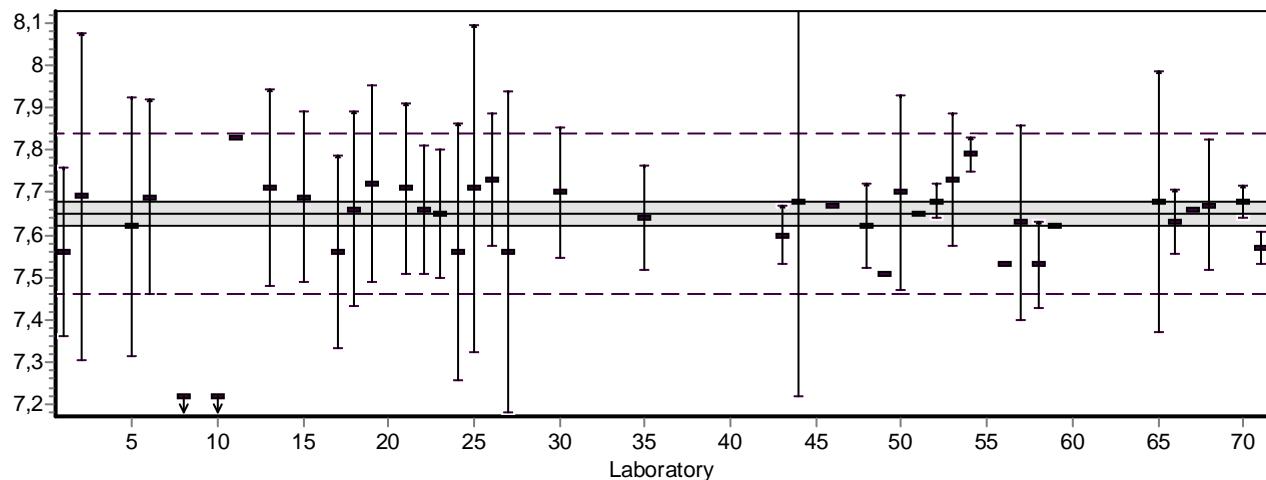
Näyte (Sample) V3P



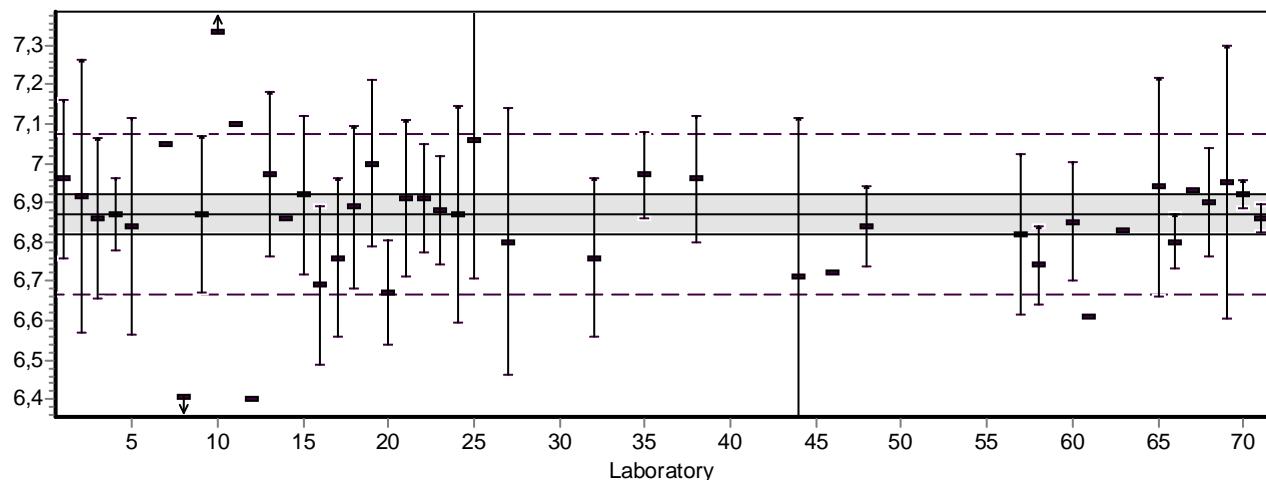
Analyytti (Analyte) pH Näyte (Sample) A1H



Analyytti (Analyte) pH Näyte (Sample) P2H

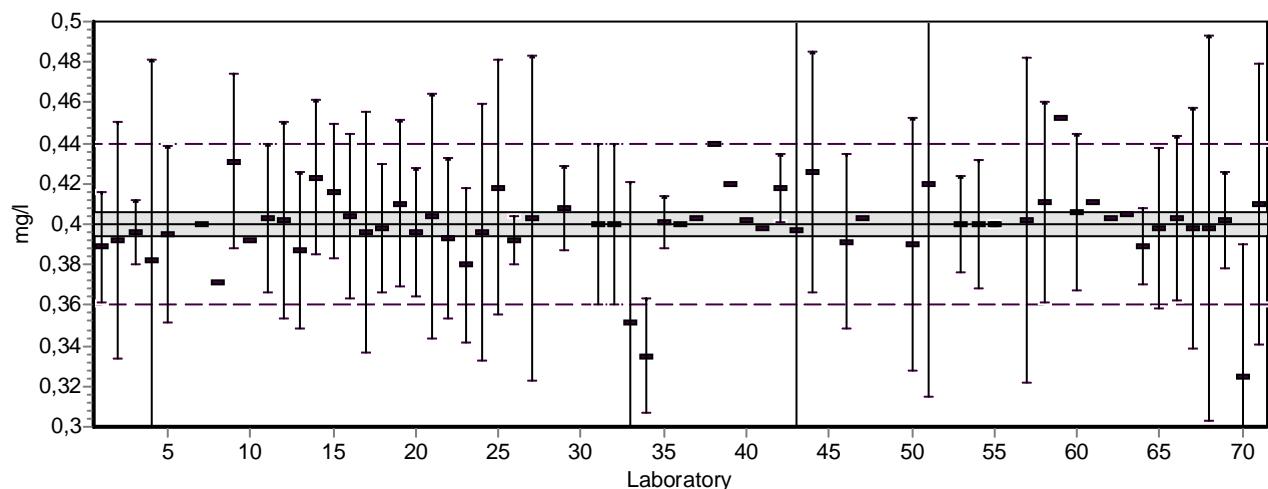


Analyytti (Analyte) pH Näyte (Sample) V3H



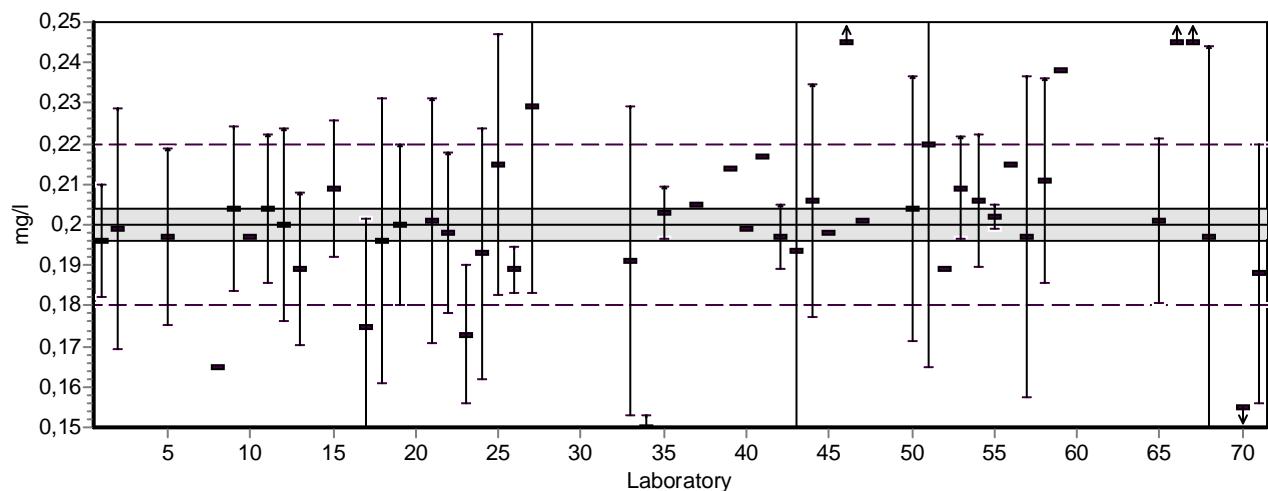
Analyytti (Analyte) Ptot

Näyte (Sample) A1P



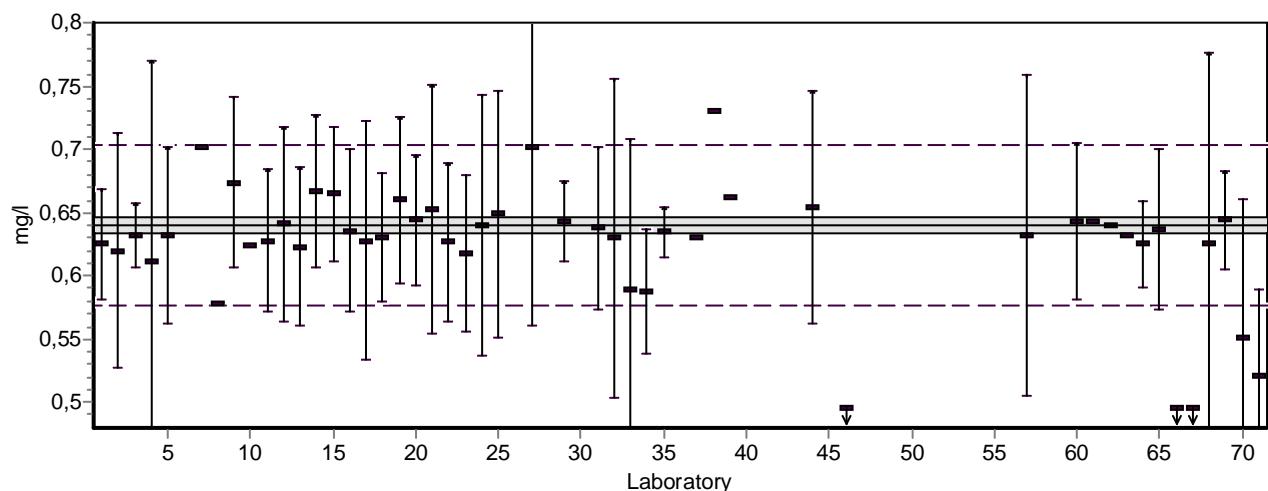
Analyytti (Analyte) Ptot

Näyte (Sample) P2P



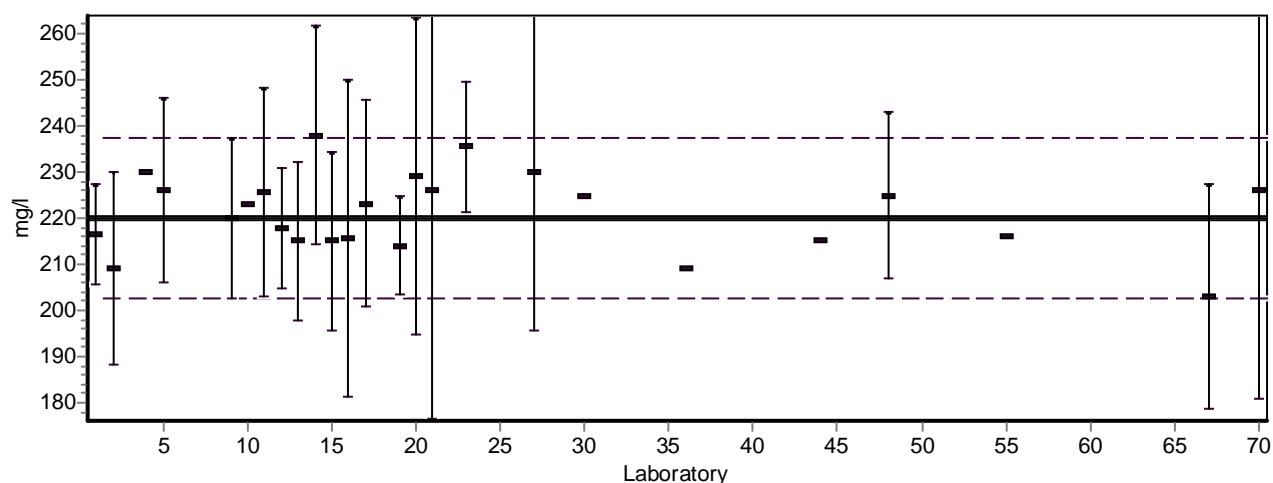
Analyytti (Analyte) Ptot

Näyte (Sample) V3P

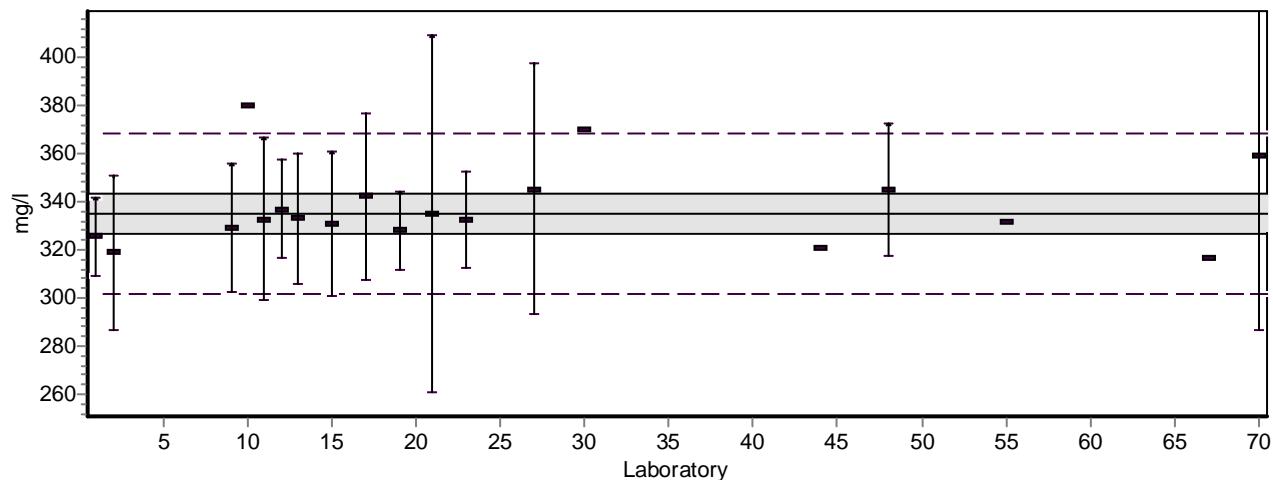


Analyytti (Analyte) SO₄

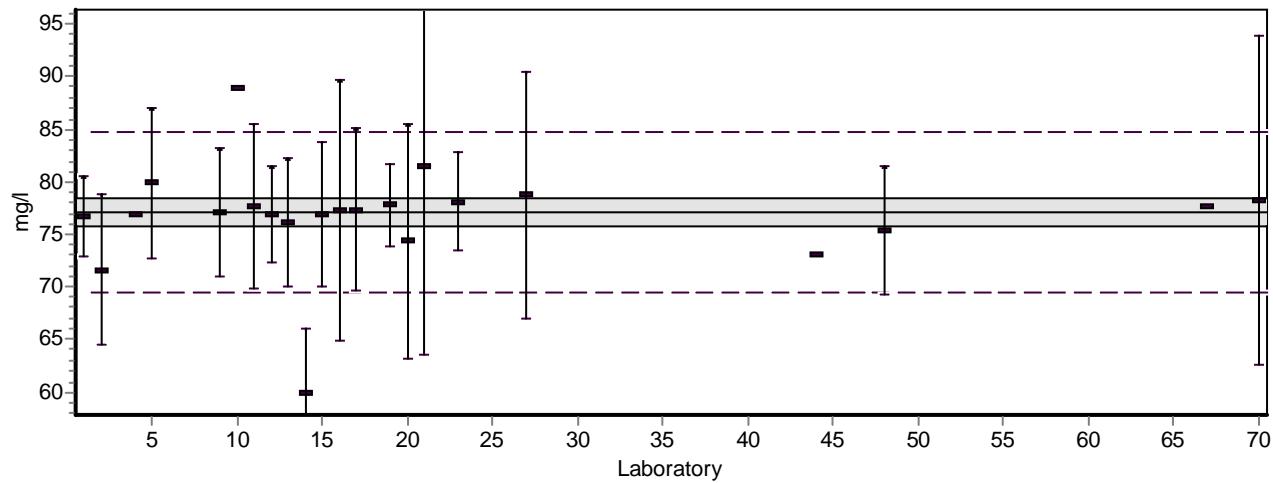
Näyte (Sample) A1S

Analyytti (Analyte) SO₄

Näyte (Sample) P2S

Analyytti (Analyte) SO₄

Näyte (Sample) V3S



LIITE 11. YHTEENVETO z - ARVOISTA

Appendix 11. Summary of the z scores

Analyte	Sample\Lab	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Cl	A1S	A	A	.	A	A	.	p	.	A	A	A	A	A	p	A	A	A	.	A	A	A	.	A
	P2S	A	A	A	A	A	A	A	.	A	.	A	.	A	.	A	.	A
	V3S	A	A	.	A	A	.	.	.	A	A	A	A	A	N	A	A	A	.	A	A	A	.	A
conductivity	A1J	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	P
	P2H	A	A	.	.	A	A	.	A	.	A	A	.	A	.	A	.	A	A	A	.	A	A	N
	V3H	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	N
N-NH4	A1N	A	.	A	A	P	.	n	A	A	A	A	A	A	A	A	A	p	A	A	A	A	A	A
	V3N	A	.	A	A	p	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
N-NO2+NO3	A1N	A	A	.	A	.	.	A	A	A	P	A	A	A	A	A	A	A	A	A	n	A	A	A
	V3N	A	A	.	A	.	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ntot	A1N	A	A	.	A	A	.	A	A	A	P	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	P2N	.	A	.	A	A	.	.	A	A	A	.	A	.	A	.	A	A	A	.	A	A	A	A
	V3N	.	n	.	A	n	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
P-PO4	A1P	A	A	A	n	.	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	V3P	n	A	A	A	.	.	A	P	N	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
pH	A1H	A	A	A	A	A	.	A	N	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	P2H	A	A	.	A	A	.	A	N	N	A	.	A	.	A	.	A	A	A	.	A	A	A	A
	V3H	A	A	A	A	A	.	A	N	A	P	p	N	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ptot	A1P	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	P2P	A	A	.	A	.	.	N	A	A	A	A	A	.	A	.	n	A	A	.	A	A	n	A
	V3P	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
SO4	A1S	A	A	.	A	A	.	.	A	A	A	A	A	A	p	A	A	A	.	A	A	A	.	A
	P2S	A	A	A	p	A	A	A	.	A	.	A	.	A	.	A	.	A	.	A
	V3S	A	A	.	A	A	.	.	A	P	A	A	A	N	A	A	A	.	A	A	A	.	A	
% Accredited		95	95	100	94	83	100	87	67	95	79	96	90	100	78	100	100	96	94	100	94	100	100	83
		yes	yes	yes	yes				yes															
Analyte	Sample\Lab	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
Cl	A1S	.	A	.	A	.	.	A	A	A	A	A	.	.	.
	P2S	.	A	.	A	.	.	A	A
	V3S	.	A	.	A	A
conductivity	A1J	A	A	A	A	.	.	A	.	A	n	A	A	.	.	.	A	A	.	A
	P2H	A	A	A	A	.	.	A	A	A	.	A	.
	V3H	A	A	.	A	.	.	.	A	A	A	.	A	.	A
N-NH4	A1N	A	A	n	A	A	A	.	.	A	.	.	A	.	N	.	.	A	.	N
	V3N	A	A	.	A	A	A	.	.	A	.	.	A	.	N	.	.	A	.	n
N-NO2+NO3	A1N	A	A	A	A	.	.	A	.	A	.	A
	V3N	A	A	A	.	.	.	A	.	A	.	A
Ntot	A1N	A	A	.	.	A	.	A	.	A	.	A	.	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	P
	P2N	A	A	A	.	A	.	A	.	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	V3N	A	A	.	.	A	.	A	.	A	.	A	.	A	.	A	A	.	.	A	.	A	.	A
P-PO4	A1P	A	A	A	P	A	.	n	.	.	.	n	.	.	.
	V3P	A	p	A	A
pH	A1H	A	A	A	A	.	.	A	.	A	.	A	.	A	.	A	.	A	.	A	.	n	.	A
	P2H	A	A	A	A	.	.	A	.	.	A	.	A	.	A	.	A	.	A	.	A	.	A	.
	V3H	A	A	.	A	.	.	A	.	.	A	.	A	.	A	.	A	.	A	.	A	.	A	.
Ptot	A1P	A	A	A	A	.	A	.	A	A	n	N	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	P2P	A	A	A	p	.	.	.	A	N	A	.	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	P	
	V3P	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	p	A	.	.	A	A	A	N	
SO4	A1S	.	.	.	A	.	.	A	A	A
	P2S	.	.	.	A	.	.	p	A
	V3S	.	.	.	A	A
% Accredited		100	95	89	89	100	100	88	100	100	83	33	100	89	100	71	100	100	100	100	100	86	100	67
		yes	yes	yes	yes			yes		yes														
Analyte	Sample\Lab	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
Cl	A1S	.	A	A	A	.	.
	P2S	.	A	A	N	.	.	.
	V3S	.	A	A	A	.	.	.
conductivity	A1J	.	A	A	A	A	.	A	A	.	A	A	A	A	A	.	A	.	A	A	A	A	A	
	P2H	.	A	A	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	.	A	.	A	A	A	A	A	
	V3H	.	A	A	A	.	A	A	.	A	.	A	A	A	A	A	A	
N-NH4	A1N	P	A	.	n	A	p	p	A	A	
	V3N	A	A	.	N	A	A	A	A	A	
N-NO2+NO3	A1N	P	.	.	.	P	A	A	.	.	
	V3N	P	.	.	.	A	A	A	A	.	
Ntot	A1N	.	.	.	A	A	A	A	A	A	n	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	
	P2N	.	.	.	A	n	A	A	A	A	n	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	
	V3N	.	.	.	A	n	A	A	A	A	n	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	p	
P-PO4	A1P	A	.	.	.	A	A	.	A	.	
	V3P	A	.	.	.	A	A	.	A	.	

Analyte	Sample\Lab	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	
		.	A	A	A	A	.	A	A	.	A	N	A	A	n	.	A	.	A	A	A	A	A		
pH	A1H	.	A	A	A	A	.	A	A	.	A	A	A	A	.	A	.	A	A	A	A	A	A		
	P2H	.	A	A	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	.	.	.	A	A	A	A	A	.		
	V3H	.	A	A	A	.	A	n	.	A	.	A	A	A	A	A		
Ptot	A1P	A	.	.	A	A	.	A	A	A	.	A	A	p	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
	P2P	A	.	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	P	.	.	.	A	P	P	A	.	.		
	V3P	A	.	.	A	A	A	A	A	A	N	N	A	A		
SO4	A1S	.	A	A	A	.	.	.		
	P2S	.	A	A	A	.	.	.		
	V3S	.	A	A	.	.	.		
% Accredited		100	100	100	100	88	100	100	100	100	75	92	80	75	75	80	100	80	100	93	78	92	94	92	
		yes																							
Analyte	Sample\Lab	70	71	%																					
Cl	A1S	A	.	93																					
	P2S	A	.	95																					
	V3S	A	.	96																					
conductivity	A1J	A	A	96																					
	P2H	A	A	98																					
	V3H	A	A	98																					
N-NH4	A1N	A	N	74																					
	V3N	A	A	90																					
N-NO2+NO3	A1N	A	A	88																					
	V3N	A	p	93																					
Ntot	A1N	N	A	92																					
	P2N	A	.	95																					
	V3N	N	A	87																					
P-PO4	A1P	A	N	85																					
	V3P	A	N	84																					
pH	A1H	A	A	92																					
	P2H	A	A	95																					
	V3H	A	A	88																					
Ptot	A1P	N	A	94																					
	P2P	N	A	80																					
	V3P	n	N	88																					
SO4	A1S	A	.	96																					
	P2S	A	.	89																					
	V3S	A	.	91																					
% Accredited		79	71																						
		yes	yes																						

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

%* - percentage of accepted results

Totally accepted, % In all: 91 In accredited: 92

**LIITE 12 OSALLISTUJIEN ILMOITTAMAT MITTAUSEPÄVARMUUDET
ARVIOINTITAVAN MUKAAN RYHMITELTYNÄ**
Appendix 12 Measurement uncertainties reported by the laboratories

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

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

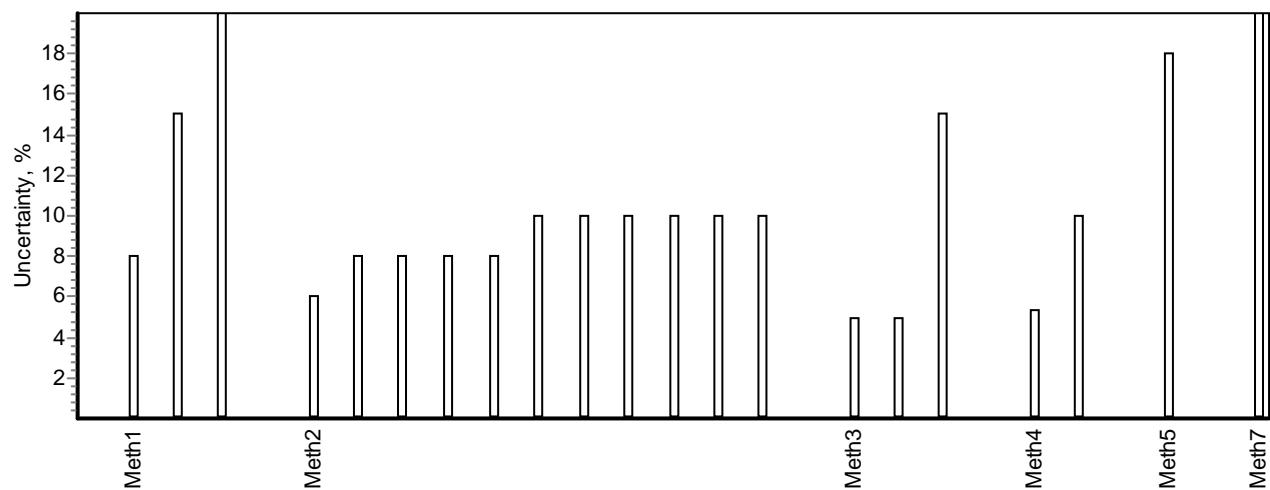
IQC= sisäinen laadunohjaus, *internal quality control*

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

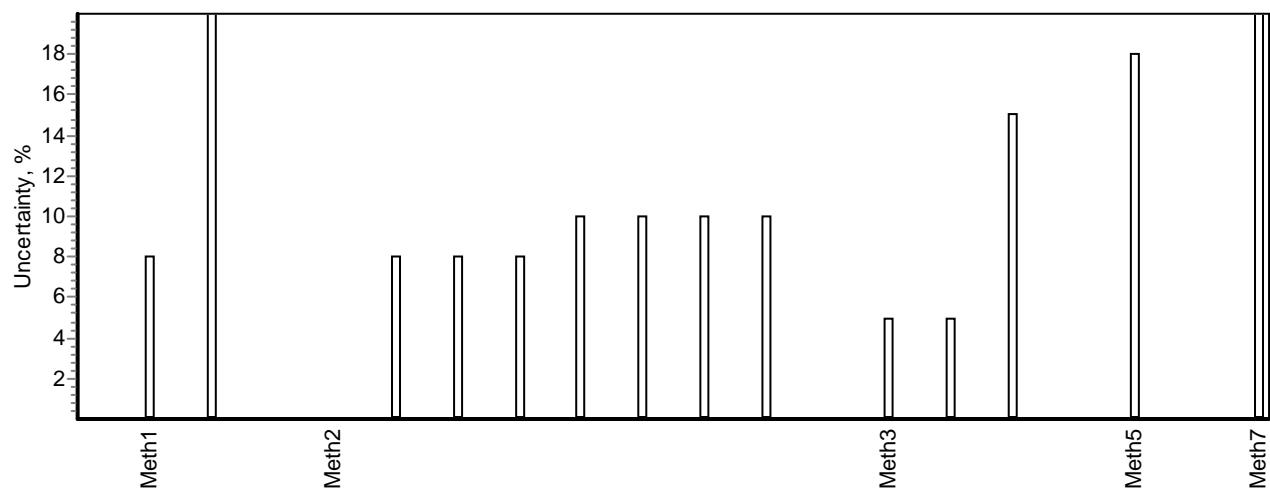
²⁾ <http://www.eurachem.ul.pt/guides/QUAM2000-1.pdf>

LIITE 12.
Appendix 12.

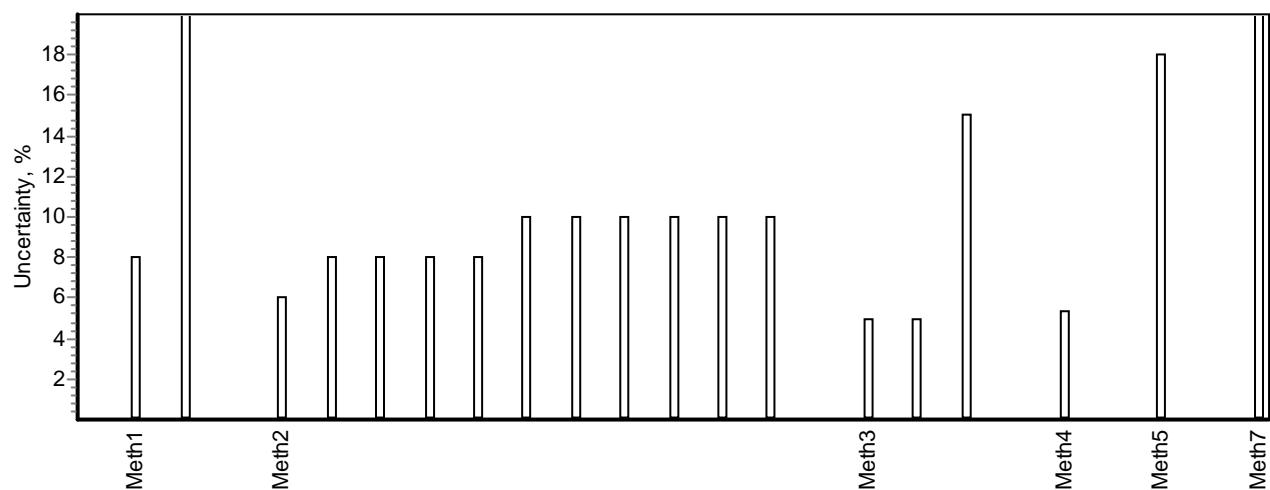
Analytti (Analyte) Cl Näyte (Sample) A1S



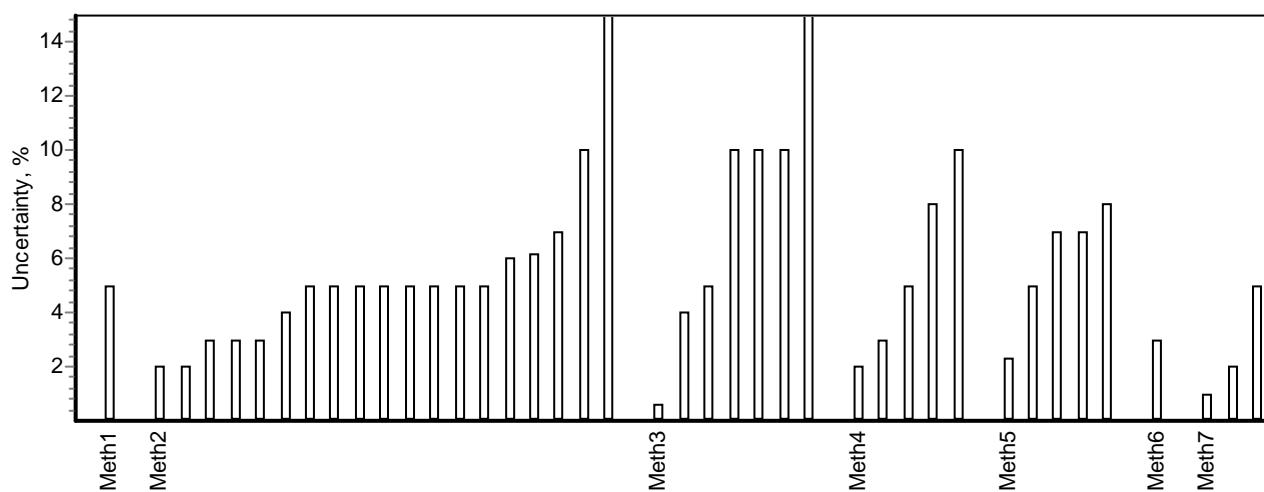
Analytti (Analyte) Cl Näyte (Sample) P2S



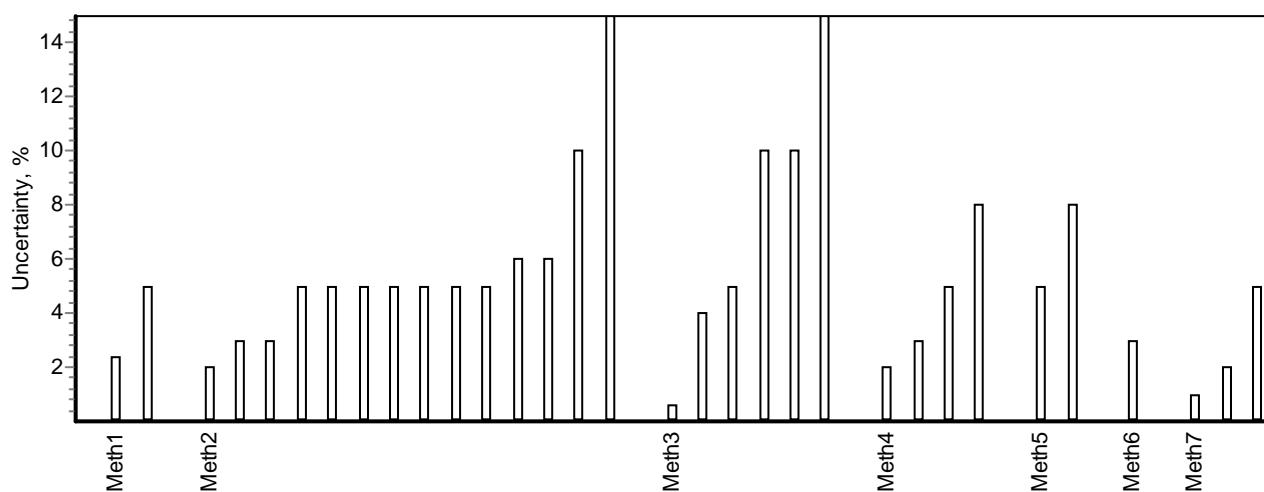
Analytti (Analyte) Cl Näyte (Sample) V3S



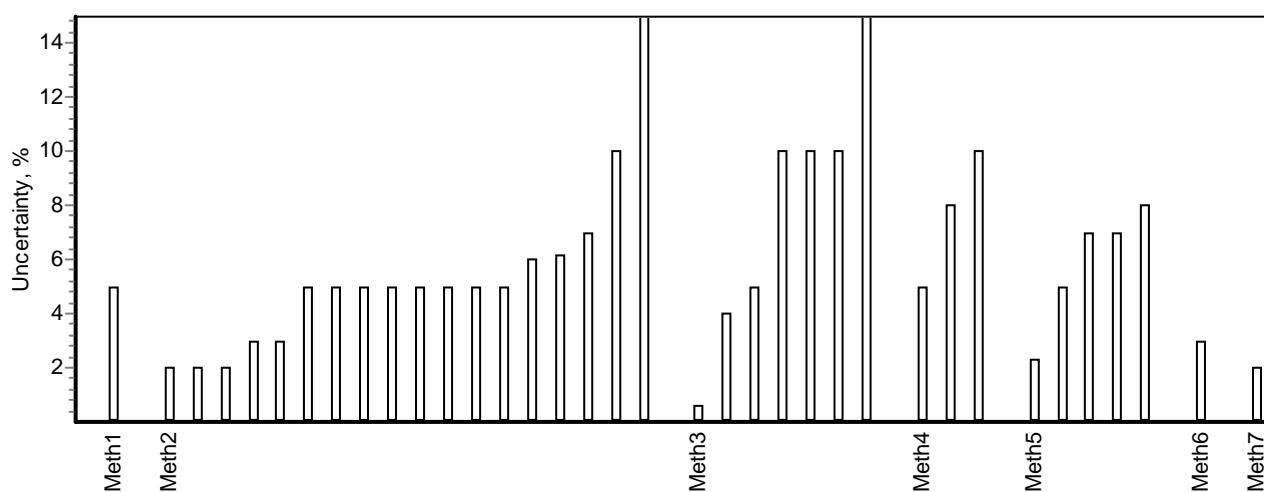
Analyytti (Analyte) conductivity Näyte (Sample) A1J



Analyytti (Analyte) conductivity Näyte (Sample) P2H

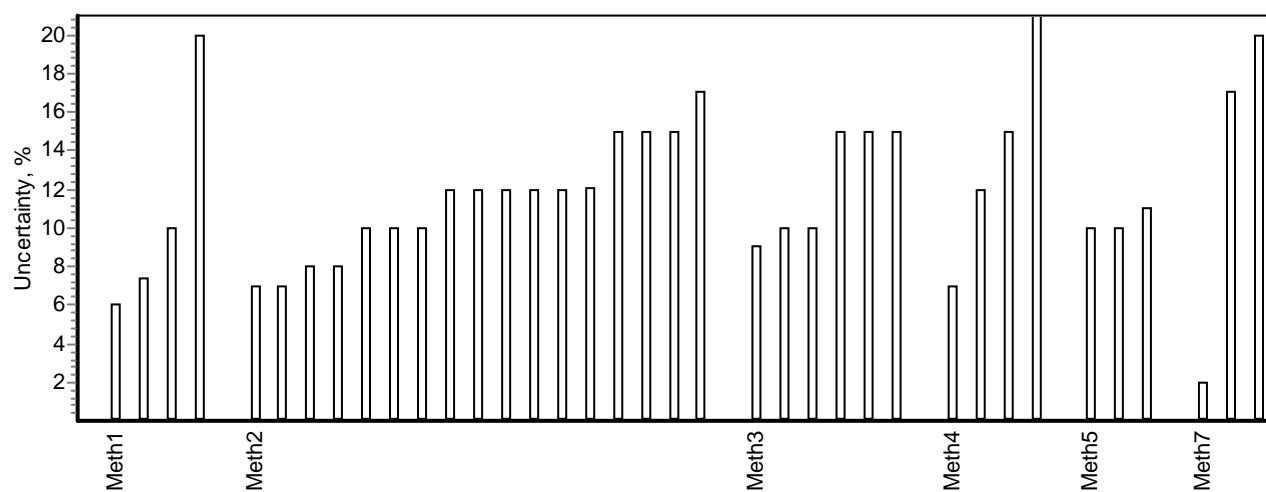


Analyytti (Analyte) conductivity Näyte (Sample) V3H



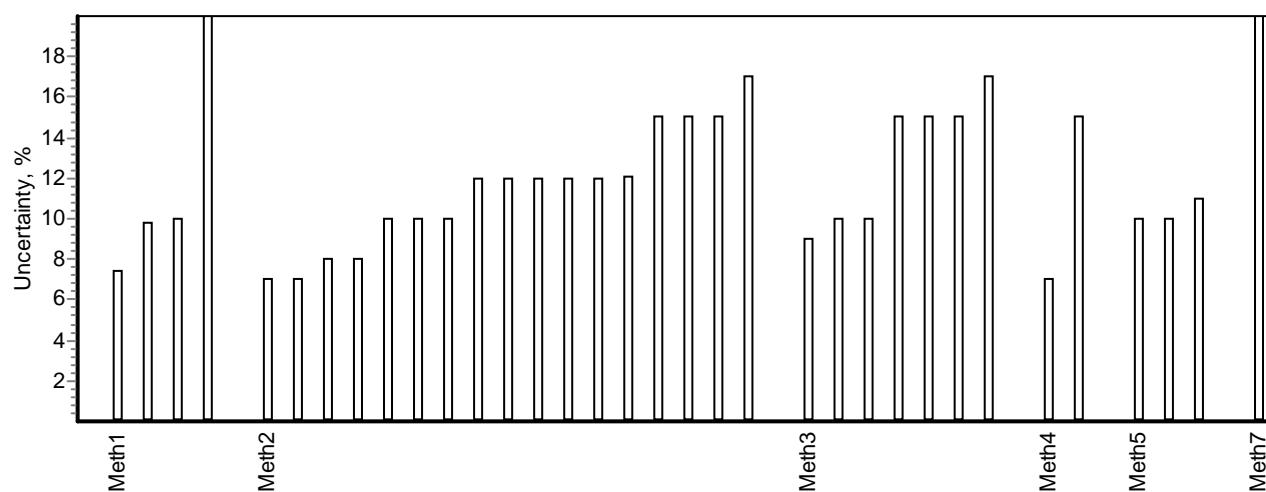
Analyytti (Analyte) N-NH4

Näyte (Sample) A1N



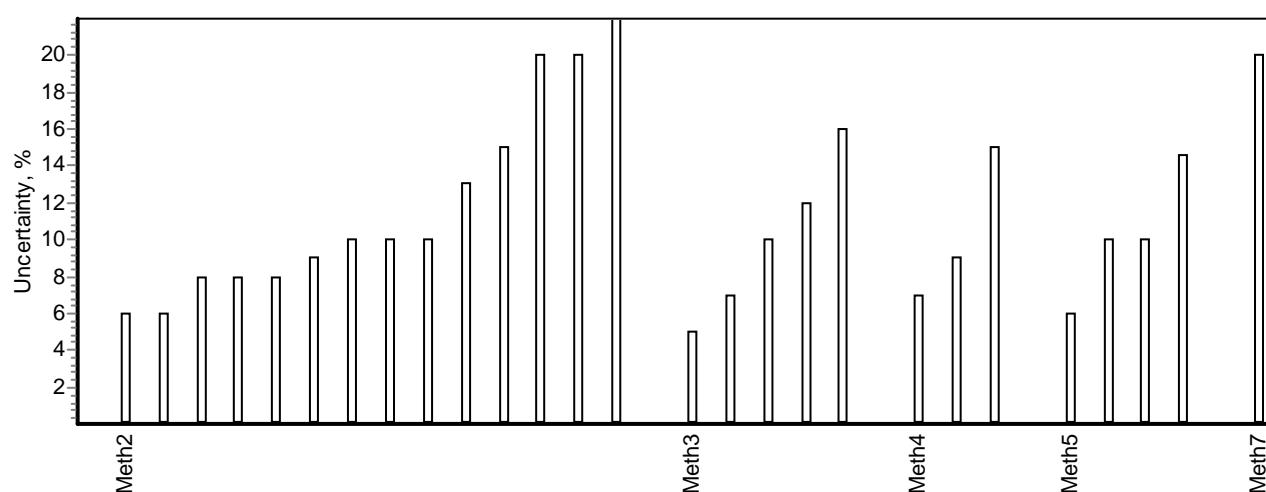
Analyytti (Analyte) N-NH4

Näyte (Sample) V3N

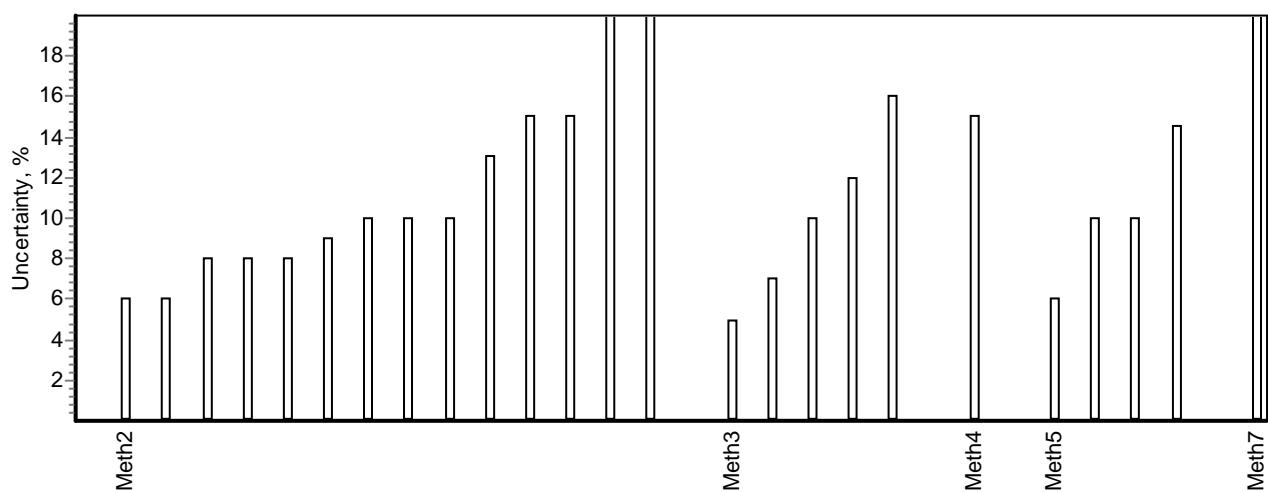


Analyytti (Analyte) N-NO2+NO3

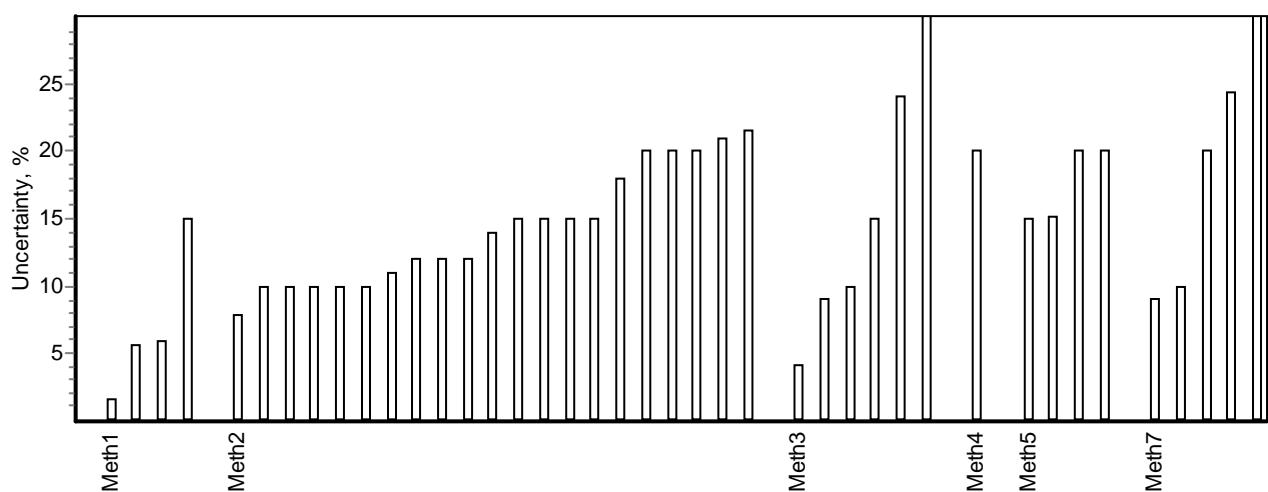
Näyte (Sample) A1N



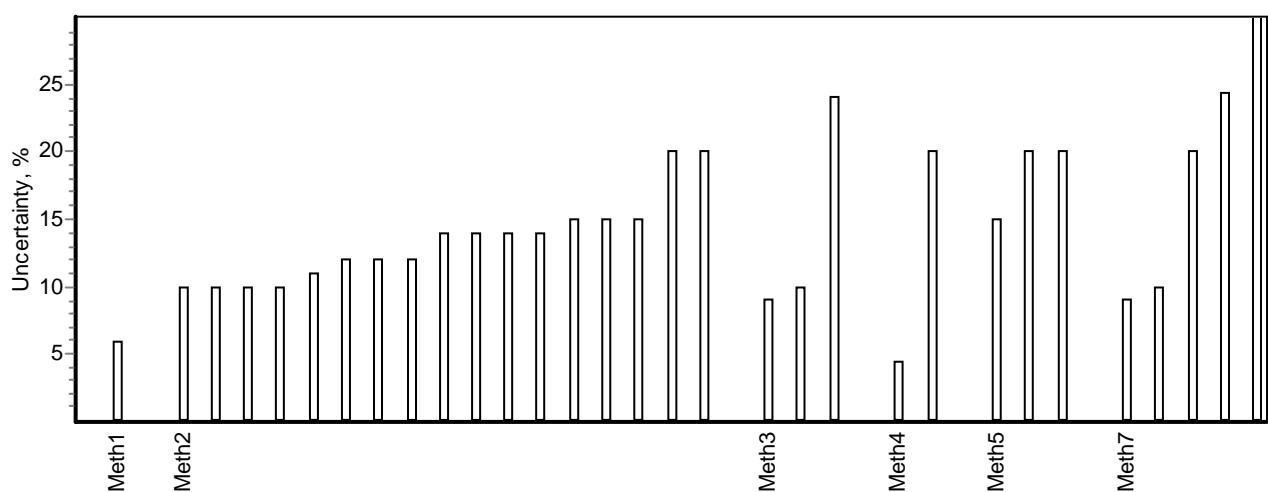
Analyytti (Analyte) N-NO₂+NO₃ Näyte (Sample) V3N



Analyytti (Analyte) Ntot Näyte (Sample) A1N

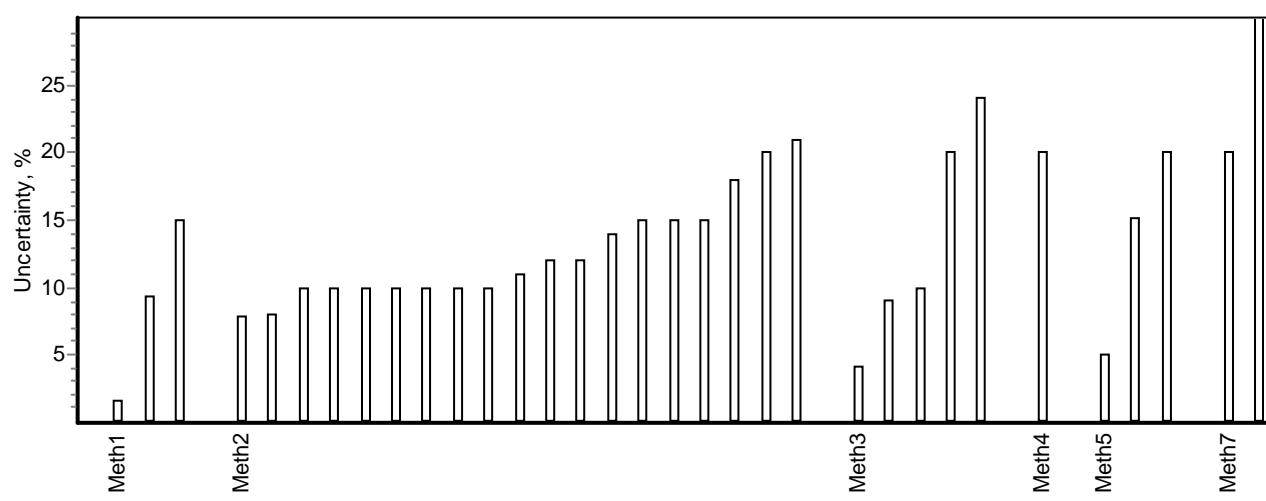


Analyytti (Analyte) Ntot Näyte (Sample) P2N



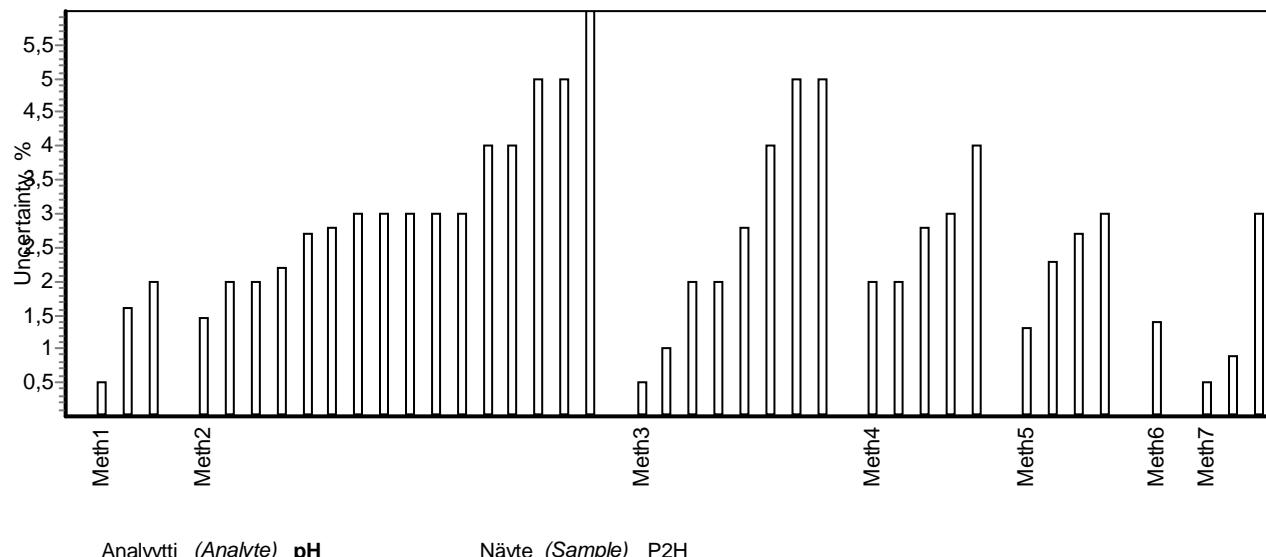
Analyytti (Analyte) Ntot

Näyte (Sample) V3N



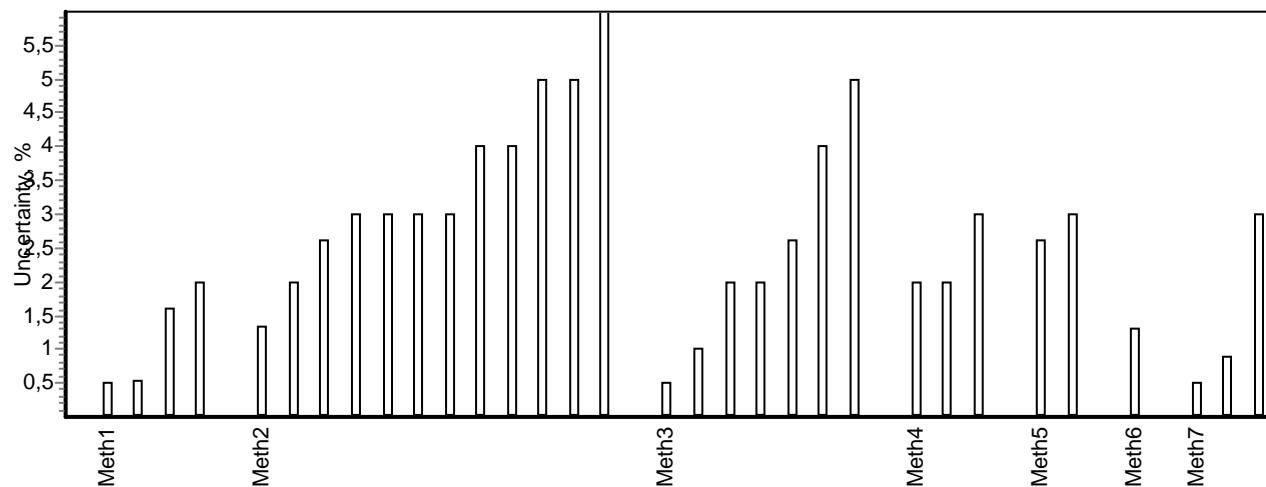
Analyytti (Analyte) pH

Näyte (Sample) A1H



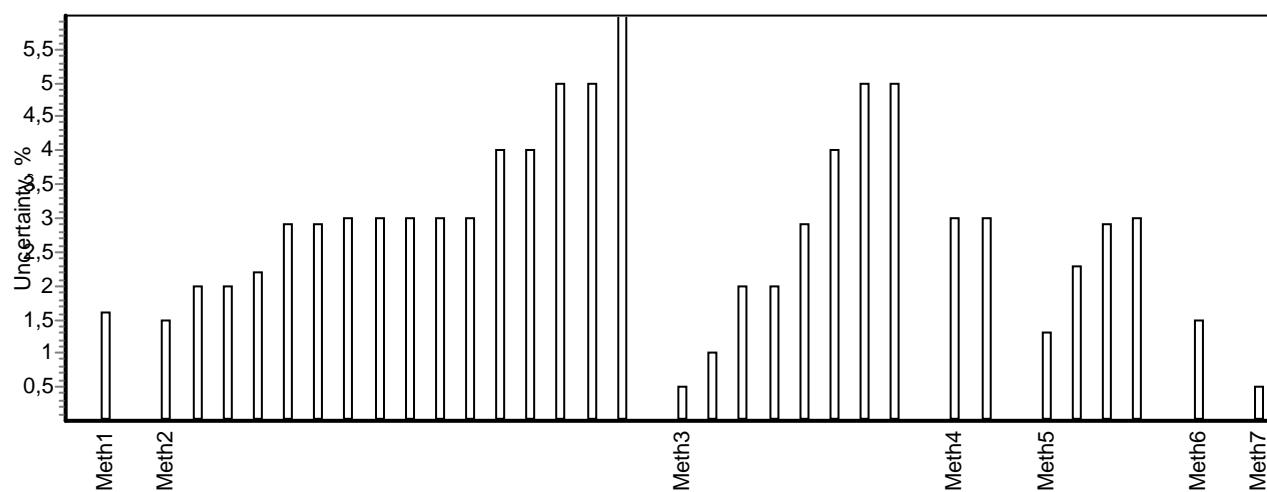
Analyytti (Analyte) pH

Näyte (Sample) P2H



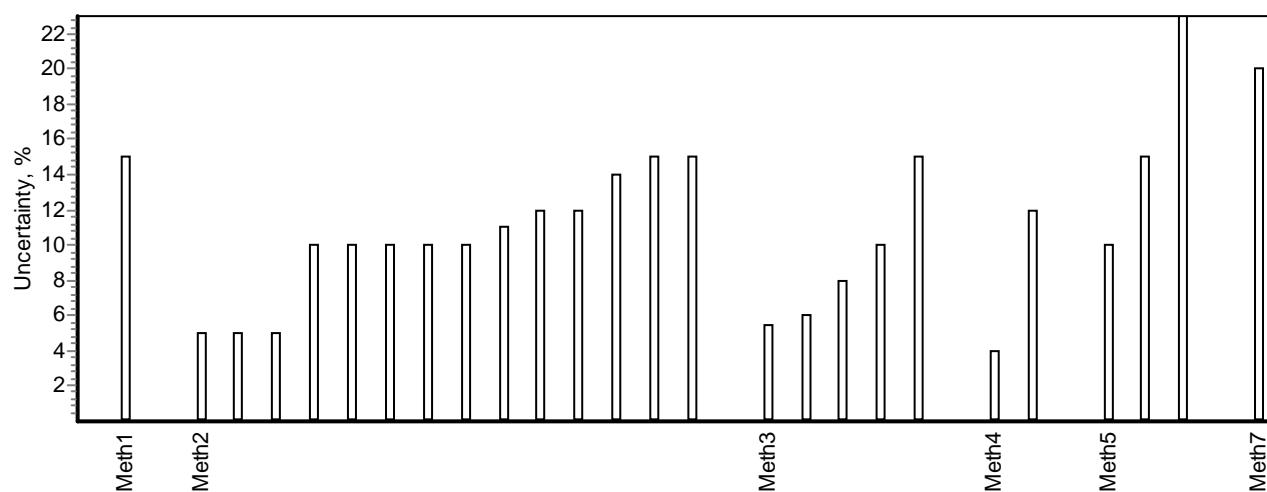
Analyytti (Analyte) pH

Näyte (Sample) V3H



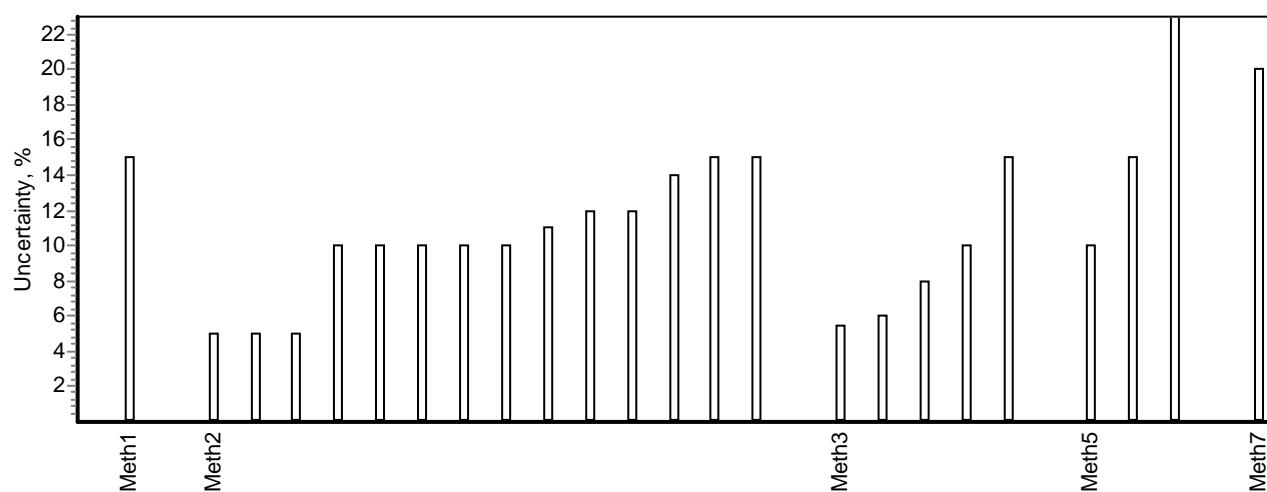
Analyytti (Analyte) P-PO4

Näyte (Sample) A1P



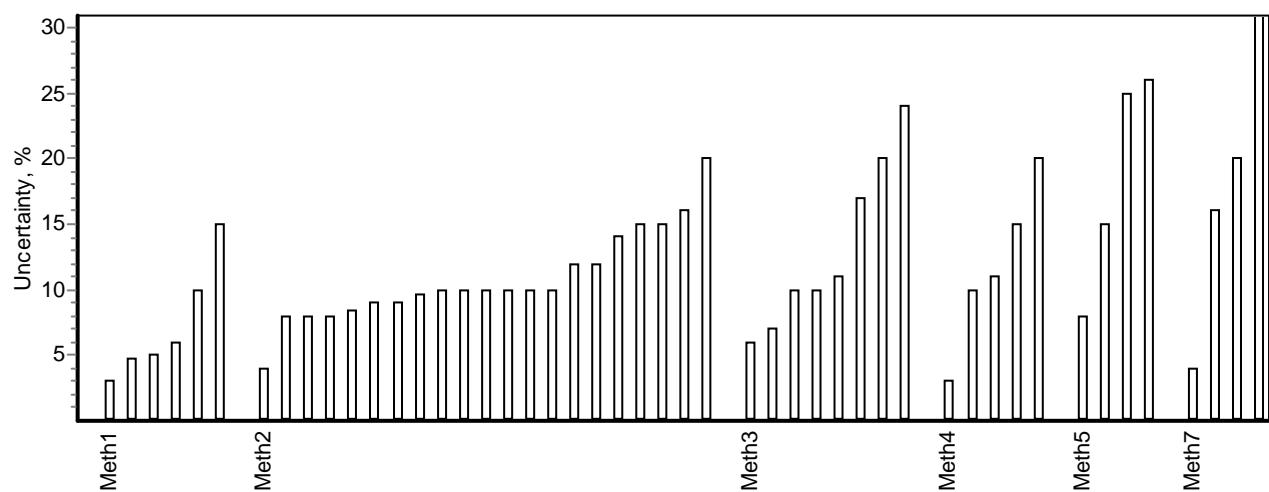
Analyytti (Analyte) P-PO4

Näyte (Sample) V3P



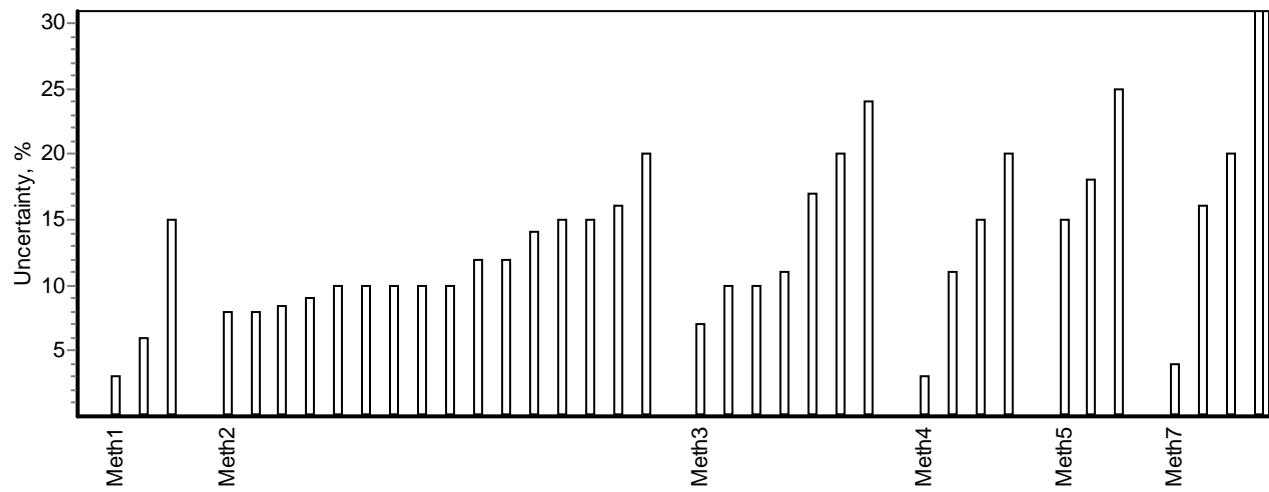
Analyytti (Analyte) Ptot

Näyte (Sample) A1P



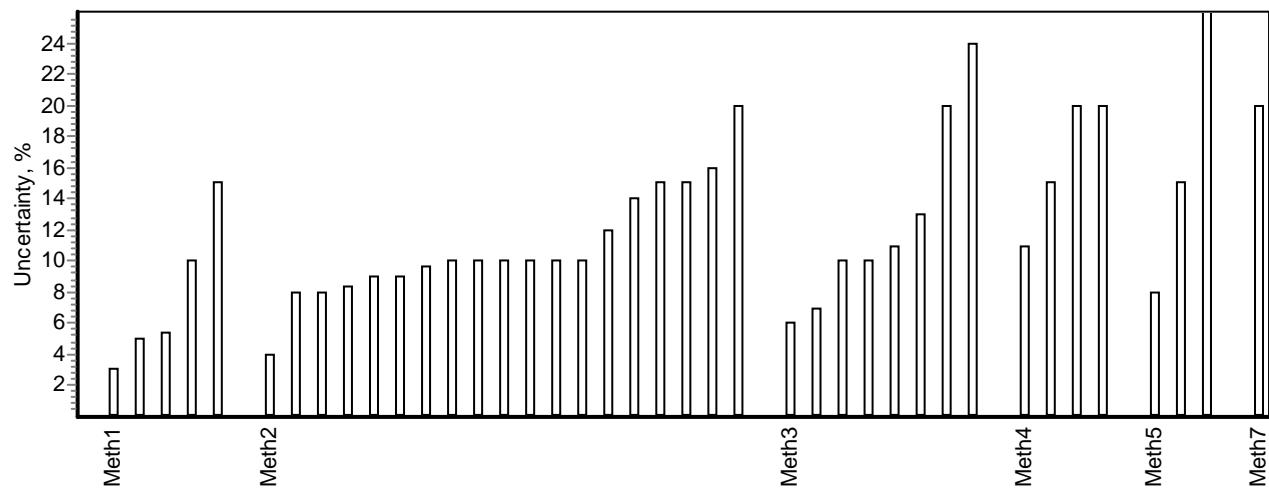
Analyytti (Analyte) Ptot

Näyte (Sample) P2P



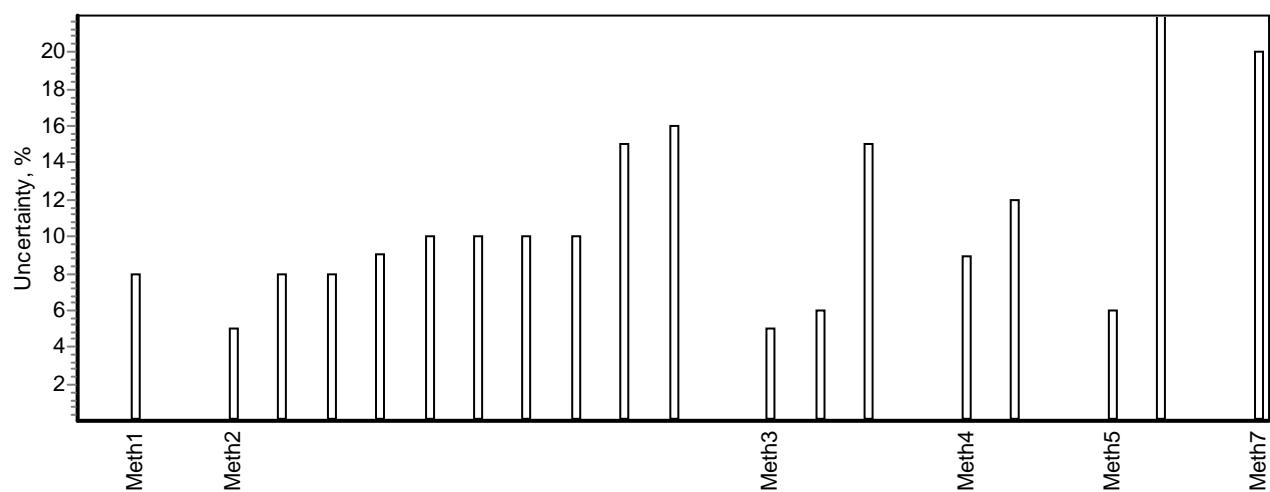
Analyytti (Analyte) Ptot

Näyte (Sample) V3P



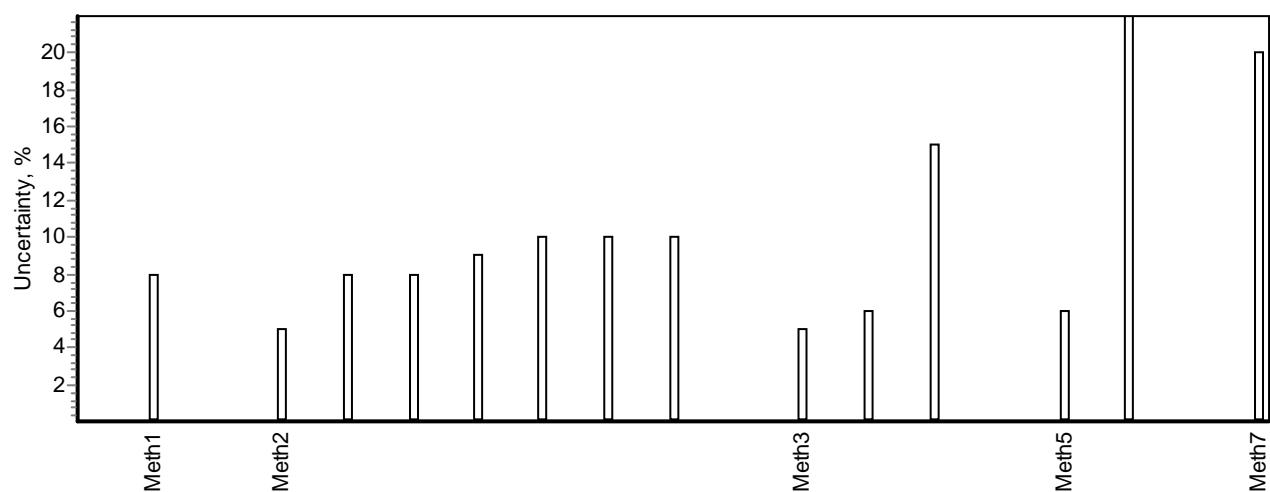
Analyytti (Analyte) SO4

Näyte (Sample) A1S



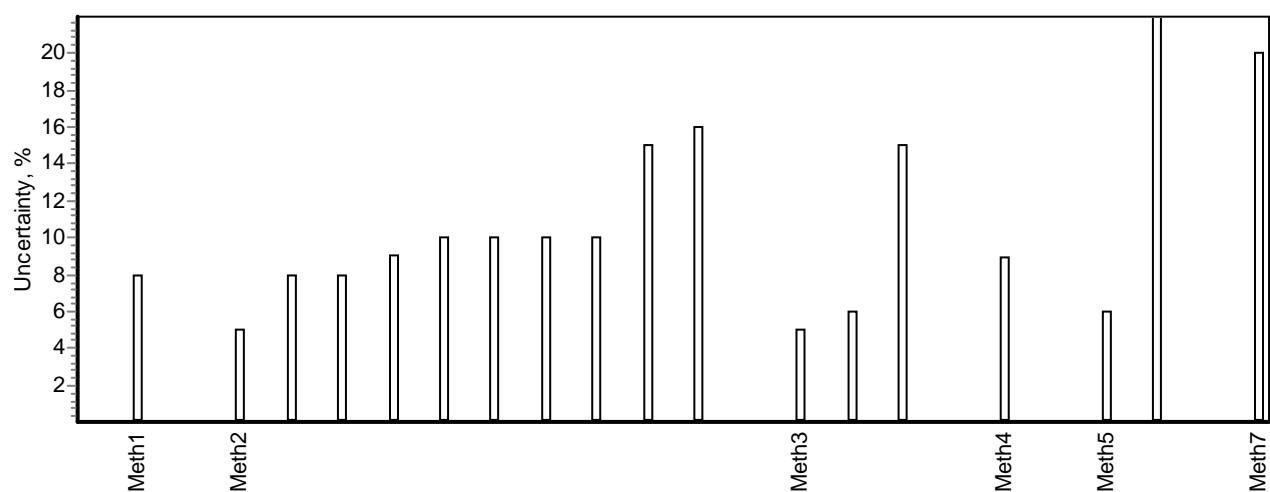
Analyytti (Analyte) SO4

Näyte (Sample) P2S



Analyytti (Analyte) SO4

Näyte (Sample) V3S



Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus (SYKE)		Julkaisuaika Huhtikuu 2010
Tekijä(t)	Mirja Leivuori, Kaija Korhonen, Teemu Nääkki, Olli Järvinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas ja Ritva Väisänen		
Julkaisun nimi	Laboratorioiden välinen päätevyyskoe 9/2009 Ravinteet, pH, sähköjohtavuus, kloridi ja sulfaatti jätevesistä		
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on saatavana vain internetistä. www.ymparisto.fi/julkaisut		
Tiivistelmä	<p>Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti päätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille marras - joulukuussa 2009. Testattavina suureina olivat ravinteet, pH, sähköjohtavuus, kloridi ja sulfaatti. Näytteenä olivat syntetinen vesinäyte, viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevedet. Päätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 71 laboratoriota.</p> <p>Mittaussuureen vertailuarvona käytettiin laskennallista arvoa tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Päätevyyden arvioimisessa käytettiin z-arvoa ja sitä laskettaessa tulokselle sallittiin pH-määritysessä 0,2 pH-yksikön ja muissa määritysissä 2,5–15 %:n poikkeama vertailuarvosta. Kokonaisuudessaan hyväksyttäviä tuloksia oli 91 %.</p>		
Asiasanat	vesianalyysi, pH, sähköjohtavuus (γ_{25}), N_{NH4} , $N_{NO2+NO3}$, N_{tot} , P_{PO4} , P_{tot} , kloridi, sulfaatti, vesi- ja ympäristölaboratoriot, päätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailumittaus		
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 8/2010		
Julkaisun teema			
Projektihankkeen nimi ja projektinumero			
Rahoittaja/ toimeksiantaja			
Projektiyhämään kuuluvat organisaatiot			
	ISSN 1796-1726 (verkkoj.)	ISBN 978-952-11-3745-7 (PDF)	
	Sivuja 74	Kieli suomi	
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta	
Julkaisun myynti/ jakaja	Suomen ympäristökeskus, asiakaspalvelu Sähköpostiosote: neuvonta.syke@ymparisto.fi puh. 020 610 183 faksi 09 5490 2190		
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki		
Painopaijka ja -aika	Helsinki 2010		
Muut tiedot			

Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute (SYKE)	Date April 2010
Author(s)	Mirja Leivuori, Kaija Korhonen, Teemu Nääkki, Olli Järvinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas and Ritva Väisänen	
Title of publication	Proficiency test SYKE 9/2009 Nutrients, pH, conductivity, chloride and sulphate in waste waters	
Parts of publication/ other project publications	The publication is available only in the internet www.ymparisto.fi/julkaisut .	
Abstract	<p>The Finnish Environment Institute carried out the proficiency test for analysis of nutrients (N_{NH_4}, $N_{NO_3+NO_2}$, N_{tot}, P_{PO_4}, P_{tot}), pH-value, conductivity (γ_{25}), chloride (Cl) and sulphate (SO_4) in effluents from municipal waste water plants and from pulp and paper mills in November – December 2009. One artificial sample and two waste water samples were distributed. In total, 71 laboratories participated in the proficiency test.</p> <p>Either the calculated concentration or the robust mean value was chosen to be the assigned value for the measurand. The performance of the participants was evaluated by using z scores. In this proficiency test 91 % of the results were satisfactory when the deviation of 2,5–15 % from the assigned value was accepted at the 95 % confidence level.</p>	
Keywords	water analysis, conductivity, nutrients, pH, chloride, sulphate, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons	
Publication series and number	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 8/2010	
Theme of publication		
Project name and number, if any		
Financier/ commissioner		
Project organization		
	ISSN 1796-1726 (online)	ISBN 978-952-11-3745-7 (PDF)
	No. of pages 74	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 2010	
Other information		

Presentationsblad

Utgivare	Finlands Miljöcentral (SYKE)		Datum April 2010
Författare	Mirja Leivuori, Kaija Korhonen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas och Ritva Väisänen		
Publikationens titel	Provningsjämförelse 9/2009 Näringsämnen, pH, klorid och sulfat i avloppsvatten.		
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt	Publikationen finns tillgänglig på internet www.ymparisto.fi/julkaisut		
Sammandrag	<p>Under november-december 2009 genomförde Finlands Miljöcentral en provningsjämförelse, som omfattade bestämningen av näringssämnen (N_{NH4}, $N_{NO3+NO2}$, N_{tot}, P_{PO4}, P_{tot}), pH, grumlighet (γ_{25}), klorid (Cl) och sulfat (SO_4) i avloppsvatten. Proven sändes ut till 71 laboratorier.</p> <p>Som referensvärde av analytens koncentration användes det teoretiska värdet eller robust medelvärdet av deltagarnas resultat. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. I jämförelsen var 91 % av alla resultaten tillfredsställande, när 2,5–15 % totalavvikelsen från referensvärdet accepterades.</p>		
Nyckelord	vattenanalyser, grumlighet, näringssämne, N_{NH4} , $N_{NO3+NO2}$, N_{tot} , P_{PO4} , P_{tot} , pH, ledningsförmåga, klorid, sulfat, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier		
Publikationsserie och nummer	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 8/2010		
Publikationens tema			
Projektets namn och nummer			
Finansiär/ updragsgivare			
Organisationer i projektgruppen			
	ISSN 1796-1726 (online)	ISBN 978-952-11-3745-7 (PDF)	
	Sidantal 74	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 2010		
Övriga uppgifter			



ISBN 978-952-11-3745-7(PDF)
ISSN 1796-1726 (verkkoj.)