

# Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 12/2019

Ravinteet, kloridi, pH, sulfaatti, sähkönjohtavuus ja  
väri jätevesistä

Riitta Koivikko, Mirja Leivuori, Mika Sarkkinen,  
Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Ritva Väisänen ja  
Markku Ilmakunnas



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN  
RAPORTTEJA II | 2020

# Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 12/2019

Ravinteet, kloridi, pH, sulfaatti, sähkönjohtavuus ja  
väri jätevesistä

Riitta Koivikko, Mirja Leivuori, Mika Sarkkinen,  
Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Ritva Väisänen ja  
Markku Ilmakunnas



Helsinki 2020

Suomen ympäristökeskus

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 11/2020

Suomen ympäristökeskus  
Proftest SYKE

Taitto: Markku Ilmakunnas

Julkaisu on saatavana vain internetistä: [www.syke.fi/julkaisut/helda.helsinki.fi/syke](http://www.syke.fi/julkaisut/helda.helsinki.fi/syke)

ISBN 978-952-11-5147-7 (nid.)  
ISBN 978-952-11-5148-4 (PDF)  
ISSN 1796-1718 (pain.)  
ISSN 1796-1726 (verkköj.)

Kirjoittajat: Riitta Koivikko, Mirja Leivuori, Mika Sarkkinen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri,  
Ritva Väisänen ja Markku Ilmakunnas

Julkaisija ja kustantaja: Suomen ympäristökeskus (SYKE)  
Latokartanonkaari 11, 00790 Helsinki, puh. 0292 251 000, [syke.fi](http://syke.fi)  
Julkaisuvuosi: 2020



## TIIVISTELMÄ

### Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 12/2019

Profstest SYKE järjesti marraskuussa 2019 pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille. Pätevyyskokeessa määritettiin ravinteet, kloridi, pH, sulfaatti, sähkönjohtavuus ja väri synteettisestä näytteestä ja viemärilaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 59 laboratoriota.

Testisuureen vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa tai niiden mediaania. Osallistujien pätevyuden arviointi tehtiin z- ja osittain  $E_n$ -arvojen avulla. Koko tulosaineistossa oli z-arvoilla arvioituna 88 % hyväksyttäviä tuloksia, kun vertailuarvosta sallittiin pH-määrittelyssä 0,2 pH-yksikön ja muissa määrittelyissä 5–20 %:n poikkeama. Tuloksista, jotka arvioitiin  $E_n$ -arvoilla, hyväksyttäviä oli 79 %.

Kiitos pätevyyskokeen osallistujille!

**Avainsanat:** vesianalyysi, kloridi, pH, sulfaatti, sähkönjohtavuus ( $\gamma_{25}$ ), ravinteet,  $N_{NH_4}$ ,  $N_{NO_2+NO_3}$ ,  $N_{tot}$ ,  $P_{PO_4}$ ,  $P_{tot}$ , väri, vesi- ja ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailumittaus

## ABSTRACT

### Interlaboratory Proficiency Test 12/2019

Profstest SYKE carried out the proficiency test (PT) for analysis of chloride, colour, conductivity, nutrients, pH, and sulphate in November 2019. One synthetic sample as well as samples of pulp and paper industrial effluent and municipal waste water effluent were distributed for the determination of measurands. In total, there were 59 participants in the PT.

Either the calculated concentration or the robust mean or the median of the reported results was used as the assigned value for the measurands. The overall performance of the participants was evaluated by using z and partly  $E_n$  scores. In this proficiency test 88 % of the results evaluated with z scores were satisfactory when total deviation of 0.2 pH units for pH values and 5–20 % for the other measurands was accepted from the assigned value. Further, 79 % of the results evaluated with  $E_n$  scores were satisfactory.

Warm thanks to all participants in this proficiency test!

**Keywords:** water analysis, chloride, colour, conductivity, nutrients,  $N_{NH_4}$ ,  $N_{NO_2+NO_3}$ ,  $N_{tot}$ ,  $P_{PO_4}$ ,  $P_{tot}$ , pH, sulphate, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparison

## SAMMANDRAG

### Provningsjämförelse 12/2019

Under november 2019 genomförde Profstest SYKE en provningsjämförelse, som omfattade bestämningen av färg, klorid, ledningsförmåga, näringsämnen ( $N_{NH_4}$ ,  $N_{NO_2+NO_3}$ ,  $N_{tot}$ ,  $P_{PO_4}$ ,  $P_{tot}$ ), pH och sulfat i avloppsvatten. Denna jämförelse hade totalt 59 deltagarna.

Som referensvärde av analytens koncentration användes det teoretiska värdet eller robust medelvärde, eller medianen av deltagarnas resultat. Resultaten värderades med hjälp av z- och  $E_n$ -värden. I denna jämförelse var 88 % av resultaten värderades med z-värden tillfredsställande. Resultatet var tillfredsställande, om det devierade mindre än 0,2 pH enhet eller 5–20 % från referensvärdet. Resultaten som värderades med hjälp  $E_n$  värdet var 79 % acceptabla.

Ett varmt tack till alla deltagarna i testet!

**Nyckelord:** vattenanalyser, färg, klorid, ledningsförmåga, näringsämnen,  $N_{NH_4}$ ,  $N_{NO_2+NO_3}$ ,  $N_{tot}$ ,  $P_{PO_4}$ ,  $P_{tot}$ , pH, sulfat, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier



## SISÄLLYS

|  |           |
|--|-----------|
| Tiivistelmä • Abstract • Sammandrag .....                                      | 3         |
| <b>1 Johdanto .....</b>  | <b>7</b>  |
| <b>2 Toteutus.....</b>   | <b>7</b>  |
| 2.1 Vastuutahot .....  | 7         |
| 2.2 Osallistujat .....   | 7         |
| 2.3 Näytteet ja niiden toimitus.....   | 8         |
| 2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys.....                                 | 8         |
| 2.5 Palaute pätevyyskokeesta .....   | 9         |
| 2.6 Tulosten käsittely.....  | 9         |
| 2.6.1 Tulosaineiston esitestaus .....  | 9         |
| 2.6.2 Vertailuarvot.....   | 9         |
| 2.6.3 Tulosten arvioinnissa käytetty tavoitehajonta ja tulosten arviointi..... | 9         |
| <b>3 Tulokset ja niiden arviointi.....</b>                                     | <b>10</b> |
| 3.1 Tulokset .....   | 10        |
| 3.2 Analyysimenetelmät.....  | 12        |
| 3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet.....                            | 14        |
| <b>4 Pätevyyden arviointi.....</b>   | <b>15</b> |
| <b>5 Yhteenveto.....</b>   | <b>17</b> |
| <b>6 Summary.....</b>  | <b>18</b> |
| <b>Kirjallisuus.....</b>   | <b>19</b> |
| LIITE 1 : Pätevyyskokeen osallistujat.....                                     | 20        |
| LIITE 2 : Näytteiden valmistus .....   | 22        |
| LIITE 3 : Näytteiden homogeenisuuden testaus .....                             | 23        |
| LIITE 4 : Näytteiden säilyvyyden testaus .....                                 | 24        |
| LIITE 5 : Palaute pätevyyskokeesta .....                                       | 25        |
| LIITE 6 : Vertailuarvot ja niiden epävarmuudet .....                           | 26        |
| LIITE 7 : Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä .....                         | 27        |
| LIITE 8 : Osallistujakohtaiset tulokset .....                                  | 29        |
| LIITE 9 : Osallistujien tulokset ja niiden mittausepävarmuudet .....           | 49        |
| LIITE 10 : Yhteenveto z-arvoista .....   | 60        |
| LIITE 11 : Yhteenveto $E_n$ -arvoista .....                                    | 63        |
| LIITE 12 : z-arvot suuruusjärjestyksessä .....                                 | 64        |
| LIITE 13 : Määritysmenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset.....                | 74        |
| LIITE 14 : Merkitsevät erot menetelmien välillä .....                          | 85        |
| LIITE 15 : Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista.....        | 88        |





# 1 Johdanto

Profest SYKE järjesti pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille marraskuussa 2019 (WW 12/2019). Pätevyyskokeessa testattiin ravinteet ( $N_{NH_4}$ ,  $N_{NO_2+NO_3}$ ,  $N_{tot}$ ,  $P_{PO_4}$ ,  $P_{tot}$ ), kloridi, pH, sulfaatti, sähkönjohtavuus ja väri synteettisestä näytteestä ja viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäytteistä. Pätevyyskokeen tarkoituksena oli velvoitetarkkailu-ohjelmiin osallistuvien laboratorioiden tulosten vertailu. Myös muilla laboratorioilla oli mahdollisuus osallistua pätevyyskokeeseen.

Suomen ympäristökeskus (SYKE) toimii ympäristönsuojelulain nojalla määrättyinä ympäristöalan vertailulaboratoriona Suomessa. Yksi tärkeimmistä vertailulaboratorion tarjoamista palveluista on pätevyyskokeiden ja muiden vertailumittausten järjestäminen. Profest SYKE on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima vertailumittausten järjestäjä PT01 (SFS-EN ISO/IEC 17043, [www.finas.fi](http://www.finas.fi)). Tämä pätevyyskoe toteutettiin vertailumittaustoiminnan akkreditoitulla pätevyysalueella ja sen järjestämisessä noudatettiin standardia SFS-EN ISO/IEC 17043 [1] sekä sovellettiin standardia ISO 13528 [2] ja IUPACin teknistä raporttia [3].

## 2 Toteutus

### 2.1 Vastuutahot

#### Järjestäjä

Profest SYKE, Suomen ympäristökeskus, Laboratoriokeskus  
Mustialankatu 3, 00790 Helsinki  
Puhelin 0295 251 000, sähköposti: [proffest@ymparisto.fi](mailto:proffest@ymparisto.fi)

#### Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt

|                   |                          |
|-------------------|--------------------------|
| Riitta Koivikko   | koordinaattori           |
| Mirja Leivuori    | koordinaattorin sijainen |
| Keijo Tervonen    | tekninen toteutus        |
| Markku Ilmakunnas | tekninen toteutus        |
| Sari Lanteri      | tekninen toteutus        |
| Ritva Väisänen    | tekninen toteutus        |

#### Analytiikan asiantuntijat

Mika Sarkkinen, SYKE, Oulu

### 2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeessa oli yhteensä 59 osallistujaa, joista 57 kotimaasta ja 2 ulkomailta (Liite 1). Yksi osallistuja toimitti kahdet tulokset. Osallistujista 41 % käytti ainakin joissakin määrittelyissä akkreditoituja analyysimenetelmiä. Osallistujista 54 %:lla on standardiin SFS-EN ISO/IEC 17025 ja 41 %:lla ISO 9000-sarjan standardiin perustuva laatujärjestelmä. Järjestävän

laboratorion (T003, [www.finas.fi](http://www.finas.fi)) tunnus tässä pätevyyskokeessa oli 29 (SYKE, Oulun toimipaikka).

## 2.3 Näytteet ja niiden toimitus

Pätevyyskokeessa käytettyjen näyteastioiden puhtaus varmistettiin etukäteen. Näyteastiat täytettiin ionivapaalla vedellä ja kolmen vuorokauden kuluttua vedestä otettiin näytteet määrittäsiin. Astioiden puhtaus tarkistettiin määrittämällä vedestä ammoniumtyppi, fosfaatti-fosfori tai sähkönjohtavuus. Tulosten perusteella näyteastiat täyttivät puhtaudelle asetetut kriteerit.

Pätevyyskokeen osallistujille toimitettiin synteettinen näyte ja viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäytteet. Synteettinen näyte valmistettiin lisäämällä tunnettu määrä määritettävää yhdistettä ionittomaan veteen. Synteettiset näytteet  $N_{NH_4}$ ,  $N_{NO_2+NO_3}$ ,  $N_{tot}$ ,  $P_{PO_4}$ , kloridi-, sulfaatti- ja sähkönjohtavuusmäärittäsiin valmistettiin NIST-jäljitettävistä (Merck CertiPur) varmennetuista vertailuaineista. Synteettinen näyte  $P_{tot}$ -määrittäsiin valmistettiin NIST-jäljitettävästä varmennetusta vertailuliuoksesta (Merck) sekä fosfaattireagenssista (Merck CertiPur). Näytteiden valmistus on esitetty tarkemmin liitteessä 2.

Näytteet toimitettiin ulkomaisille osallistujille 24.10.2019 ja kotimaisille osallistujille viimeistään 29.10.2019. Ne olivat pääsääntöisesti perillä osallistujilla 30.10.2019. Osallistujille 7 ja 21 näytteet saapuivat 31.10.2019.

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

|   |                     |
|---|---------------------|
| pH, sähkönjohtavuus                       | 31.10.2019          |
| $N_{NH_4}$ , $N_{NO_2+NO_3}$ , $P_{PO_4}$ | 31.10.2019          |
| väri                                      | 31.10.2019          |
| $N_{tot}$ , $P_{tot}$                     | 11.11.2019 mennessä |
| kloridi, sulfaatti                        | 11.11.2019 mennessä |

Osallistajat raportoivat tuloksensa annetun aikataulun mukaisesti 11.11.2019 mennessä. Alustavat tuloslistat toimitettiin osallistujille ProftestWEBin kautta sekä sähköpostitse 18.11.2019.

## 2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys

Näytteiden homogeenisuus testattiin kloridi-,  $N_{NH_4}$ -,  $N_{tot}$ -,  $P_{tot}$ -, pH- ja värimäärittäsiin avulla. Testin mukaan näytteet täyttivät homogeenisuudelle asetetut kriteerit (Liite 3).

Huonosti säilyvien testisuureiden ( $N_{NH_4}$ ,  $P_{PO_4}$  ja pH) säilyvyyttä tarkkailtiin säilyttämällä näytteitä vuorokauden ajan kahdessa eri lämpötilassa (4 °C ja 20 °C). Eri lämpötiloissa säilytetyistä näytteistä mitattiin testisuureiden pitoisuudet analysointipäivänä ja tuloksia verrattiin keskenään. Säilyvyydestin perusteella näytteet olivat säilyviä (Liite 4). Lisäksi kirjallisuuden ja aikaisemman kokemuksen perusteella muiden testisuureiden tiedetään olevan säilyviä annetun analysointiajan puitteissa.

## 2.5 Palaute pätevyyskokeesta

Osallistujilta saadut palautteet on koottu liitteeseen 5. Pätevyyskokeesta saatu palaute koski pääasiassa virheellisesti raportoituja tuloksia. Kaikki saatu palaute on arvokasta ja sitä hyödynnetään toimintaa kehitettäessä.

## 2.6 Tulosten käsittely

### 2.6.1 Tulosaineiston esitestaus

Aineiston normaalisuus testattiin Kolmogorov-Smirnov -testillä. Tulosaineistosta poistettiin mediaanista merkitsevästi poikkeavat tulokset Grubbs- tai Hampel-testillä ennen keskiarvon laskemista. Laskennassa tulosaineistosta hylättiin tulokset, jotka poikkesivat 5 kertaa sen robustista keskihajonnasta tai yli 50 % robustista keskiarvosta. Jos tulokset olivat pienempiä kuin määritysraja, niitä ei otettu mukaan käsittelyyn.

Harha-arvotestejä ja tulosten tilastollista käsittelyä esitetään tarkemmin Profest SYKEN asiakasohjeessa [4].

### 2.6.2 Vertailuarvot

Metrologisesti jäljitettävää (NIST jäljitettävä) laskennallista arvoa käytettiin vertailuarvona synteettisten näytteiden A1N ja A1S testisuureille  $N_{NH_4}$ ,  $N_{NO_2+NO_3}$ ,  $N_{tot}$ , kloridi ja sulfaatti. Muille testisuureille ja näytteille käytettiin vertailuarvona osallistujien tuloksista laskettua robustia keskiarvoa tai mediaania ( $V_{\text{äriVisual}}$ ,  $V_{\text{äriSpectrophotometric}}$ ,  $n_{\text{stat}} < 12$ ). Jälkimmäiset vertailuarvot eivät ole metrologisesti jäljitettäviä. **Vertailuarvoja ei ole muutettu alustavien tuloslistojen lähetyksen jälkeen.**

Vertailuarvon laajennettu epävarmuus ( $U_{pt}$ ,  $k=2$ ) arvioitiin näytteen valmistuksen perusteella, kun vertailuarvona käytettiin laskennallista arvoa. Synteettisille näytteille A1N ja A1S suurin epävarmuuden lähde oli lähtökemikaalin pitoisuuden epävarmuus. Kun vertailuarvona käytettiin robustia keskiarvoa tai mediaania, vertailuarvon epävarmuus arvioitiin robustin keskihajonnan tai keskihajonnan avulla. Laskennallisen vertailuarvon laajennettu epävarmuus (95 %:n luottamusväli) oli korkeintaan 0,8 %. Osallistujatulosten robustin keskiarvon tai mediaanin avulla laskettujen vertailuarvojen laajennettu epävarmuus oli pH- ja sähkönjohtavuusmäärityksissä  $< 1$  % ja muissa määrityksissä 1,3–10,5 % (Liite 6). Liitteessä 6 on esitetty vertailuarvot ja niiden määrittämistapa, laajennetut epävarmuudet sekä vertailuarvon luotettavuus.

### 2.6.3 Tulosten arvioinnissa käytetty tavoitehajonta ja tulosten arviointi

Tavoitehajontaa asetettaessa otettiin huomioon määritettävän testisuureen pitoisuus, sen homogeenisuus ja säilyvyys näytteessä, vertailuarvon epävarmuus sekä osallistujien menestyminen aikaisemmissa pätevyyskokeissa. Arvioitaessa tuloksia z-arvoilla tavoitehajonnaksi ( $2 \times s_{pt}$ , 95%:n luottamusvälillä) asetettiin pH-määrityksille 0,2 pH-yksikköä ja muille

määrityksille 5–20 % näytteen ja testisuureen mukaan. **Tulosten arviointia ei ole muutettu alustavien tulosten lähettämisen jälkeen.**

Kun laskentaan hyväksytyjä osallistujatuloksia oli vähän tai tulosten hajonta oli suurta (V3V: Väri<sub>Visual</sub> ja P2V: Väri<sub>Spectrophotometric</sub>), mutta vertailuarvolle voitiin laskea epävarmuus, tulosten arvioinnissa käytettiin  $E_n$ -arvoja. Arvolla voidaan arvioida osallistujan tuloksen ja vertailuarvon välistä eroa huomioiden tulosten ja vertailuarvon laajennetut epävarmuudet.  $E_n$ -arvo lasketaan kaavalla:

$$(E_n)_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{U_i^2 + U_{pt}^2}}, \text{ missä}$$

$x_i$  = yksittäisen osallistujan tulos,  $x_{pt}$  = vertailuarvo,  $U_i$  = yksittäisen osallistujan tuloksen laajennettu mittausepävarmuus ja  $U_{pt}$  = vertailuarvon laajennettu epävarmuus.

$E_n$ -arvojen tulkinnassa arvot  $-1,0 < E_n < 1,0$  kuvaavat hyväksyttävää tulosta, mikäli mittaus-epävarmuudet ovat realistisella tasolla. Arvot  $E_n \geq 1,0$  tai  $E_n \leq -1,0$  kuvaavat mittaus-epävarmuuden uudelleen arvioinnin tai menetelmän uudelleen validoinnin tarvetta.

Kun vertailuarvona käytettiin robustia keskiarvoa (tai mediaania), sen luotettavuutta arvioitiin kriteerillä  $u_{pt} / s_{pt} \leq 0,3$ ; kriteerissä  $u_{pt}$  on vertailuarvon standardiepävarmuus ja  $s_{pt}$  on tavoitehajonta [3]. Tämä kriteeri täyttyi pääsääntöisesti, joten vertailuarvoja voitiin pitää luotettavina.

Arvioinnissa käytettävän tavoitehajonnan luotettavuutta ja samalla z-arvon luotettavuutta arvioitiin vertaamalla tulosaineiston robustin keskihajonnan ( $s_{rob}$ ) tai keskihajonnan ( $s$ ,  $n_{stat} < 12$ ) ja asetetun tavoitehajonnan ( $s_{pt}$ ) suhdetta, jonka pitäisi olla pienempi kuin 1,2 [3]. Tämä yhtenevyyskriteeri täyttyi pääsääntöisesti kaikkien määrityksien osalta.

Vertailuarvon luotettavuus<sup>1</sup> ja/tai yhtenevyyskriteeri<sup>2</sup> eivät täyttyneet seuraavien testisuureiden osalta, mikä heikentää näiden tulosten arvioinnin luotettavuutta:

| Näyte / Sample | Testisuure / Measurand                          |
|----------------|---|
| A1V            | Väri <sub>Visual</sub> <sup>1,2</sup>           |
| P2V            | Väri <sub>Visual</sub> <sup>1</sup>             |
| V3V            | Väri <sub>Spectrophotometric</sub> <sup>1</sup> |

## 3 Tulokset ja niiden arviointi

### 3.1 Tulokset

Tämän raportin tulostaulukoissa esiintyviä lyhenteitä ja käsitteitä on selitetty liitteessä 7. Osallistujakohtaiset tulokset on esitetty liitteessä 8. Osallistujatulokset ja niiden mittausepävarmuudet on esitetty graafisesti liitteessä 9. Yhteenveto pätevyyskokeen tuloksista on taulukossa 1 sekä yhteenvedot z- ja  $E_n$ -arvoista liitteissä 10 ja 11. Liitteessä 12 z-arvot on esitetty suuruusjärjestyksessä.

Taulukko 1. Yhteenvedo pätevyyskokeen WW 12/2019 tuloksista.

Table 1. Summary of the results in the proficiency test WW 12/2019.

| Testisuure                           | Näyte | Yksikkö  | Vertailuarvo | Keskiarvo | Rob. ka | Mediaani | S <sub>rob</sub> | S <sub>rob</sub> % | 2 x s <sub>pt</sub> % | n <sub>all</sub> | Hyv. z % / Hyv. E <sub>n</sub> % |
|--------------------------------------|-------|----------|--------------|-----------|---------|----------|------------------|--------------------|-----------------------|------------------|----------------------------------|
| Cl                                   | A1S   | mg/l     | 11.0         | 10.9      | 10.9    | 10.9     | 0.2              | 1.4                | 10                    | 24               | 92                               |
|                                      | P2S   | mg/l     | 218          | 218       | 218     | 219      | 6                | 2.8                | 10                    | 19               | 95                               |
|                                      | V3S   | mg/l     | 55.0         | 55.0      | 55.0    | 55.1     | 1.3              | 2.3                | 10                    | 21               | 95                               |
| Colour <sub>Visual</sub>             | A1V   | mg/l, Pt | 40.0         | 39.0      | 38.1    | 40.0     | 4.3              | 11.4               | 15                    | 10               | 80                               |
|                                      | P2V   | mg/l, Pt | 290          | 291       | 291     | 290      | 44               | 15.1               | 15                    | 8                | 75                               |
|                                      | V3V   | mg/l, Pt | 20.0         | 21.5      |         | 20.0     |                  |                    | -                     | 10               | - / 80                           |
| Colour <sub>Spectrophotometric</sub> | A1V   | mg/l, Pt | 37.1         | 37.1      | 37.1    | 37.1     | 1.1              | 3.0                | 15                    | 11               | 82                               |
|                                      | P2V   | mg/l, Pt | 337          | 334       |         | 337      |                  |                    | -                     | 6                | - / 75                           |
|                                      | V3V   | mg/l, Pt | 20.0         | 20.9      | 20.9    | 20.0     | 2.3              | 11.1               | 20                    | 8                | 75                               |
| Conductivity 25                      | A1J   | mS/m     | 32.3         | 32.4      | 32.3    | 32.3     | 0.5              | 1.4                | 5                     | 38               | 97                               |
|                                      | P2H   | mS/m     | 197          | 197       | 197     | 196      | 2                | 1.3                | 5                     | 32               | 100                              |
|                                      | V3H   | mS/m     | 61.3         | 61.3      | 61.3    | 61.3     | 0.7              | 1.2                | 5                     | 30               | 97                               |
| N <sub>NH4</sub>                     | A1N   | mg/l     | 1.08         | 1.06      | 1.06    | 1.06     | 0.05             | 4.5                | 10.0                  | 27               | 85                               |
|                                      | V3N   | mg/l     | 1.32         | 1.33      | 1.32    | 1.33     | 0.06             | 4.3                | 10.0                  | 26               | 69                               |
| N <sub>NO2+NO3</sub>                 | A1N   | mg/l     | 1.70         | 1.69      | 1.69    | 1.70     | 0.06             | 3.5                | 8                     | 22               | 82                               |
|                                      | V3N   | mg/l     | 10.1         | 10.1      | 10.1    | 10.2     | 0.3              | 2.6                | 8                     | 22               | 82                               |
| N <sub>tot</sub>                     | A1N   | mg/l     | 3.58         | 3.48      | 3.46    | 3.53     | 0.25             | 7.3                | 10                    | 45               | 75                               |
|                                      | P2N   | mg/l     | 4.32         | 4.44      | 4.32    | 4.44     | 0.38             | 8.8                | 15                    | 36               | 83                               |
|                                      | V3N   | mg/l     | 12.0         | 12.2      | 12.0    | 12.0     | 0.7              | 5.7                | 15                    | 29               | 93                               |
| pH                                   | A1H   |          | 6.53         | 6.53      | 6.53    | 6.54     | 0.05             | 0.8                | 3.1                   | 40               | 98                               |
|                                      | P2H   |          | 7.97         | 7.97      | 7.97    | 7.98     | 0.10             | 1.2                | 2.5                   | 32               | 91                               |
|                                      | V3H   |          | 7.56         | 7.57      | 7.56    | 7.57     | 0.12             | 1.6                | 2.6                   | 30               | 80                               |
| P <sub>PO4</sub>                     | A1P   | mg/l     | 0.125        | 0.12      | 0.12    | 0.12     | 0.01             | 4.2                | 10                    | 26               | 88                               |
|                                      | V3P   | mg/l     | 0.48         | 0.48      | 0.48    | 0.48     | 0.02             | 3.1                | 10                    | 25               | 88                               |
| P <sub>tot</sub>                     | A1P   | mg/l     | 0.29         | 0.29      | 0.29    | 0.29     | 0.02             | 5.7                | 10                    | 50               | 86                               |
|                                      | P2P   | mg/l     | 0.86         | 0.86      | 0.86    | 0.86     | 0.03             | 3.9                | 10                    | 43               | 93                               |
|                                      | V3P   | mg/l     | 0.54         | 0.54      | 0.54    | 0.54     | 0.02             | 4.4                | 10                    | 32               | 91                               |
| SO <sub>4</sub>                      | A1S   | mg/l     | 13.2         | 13.1      | 13.2    | 13.2     | 0.5              | 4.2                | 10                    | 21               | 95                               |
|                                      | P2S   | mg/l     | 351          | 350       | 351     | 346      | 15               | 4.3                | 10                    | 19               | 89                               |
|                                      | V3S   | mg/l     | 96.1         | 95.8      | 96.1    | 96.0     | 2.1              | 2.2                | 10                    | 19               | 89                               |

Testisuure: *Measurand*, Näyte: *Sample*, Yksikkö: *Unit*, Vertailuarvo: *Assigned value*, Keskiarvo: *Mean*, Rob. ka: Robusti keskiarvo, *The robust mean*, s<sub>rob</sub>: Robusti keskihajonta, *The robust standard deviation*, 2×s<sub>pt</sub> %: Arvioinnissa käytetty tavoitehajonta, 95%:n luottamusvälillä, *The standard deviation for proficiency assessment at the 95 % confidence level*, n<sub>all</sub>: Osallistujien kokonaismäärä, *The total number of the participants*, Hyv. z %: Niiden tulosten osuus (%), joissa  $|z| \leq 2$ , *The results (%)*, where  $|z| \leq 2$ , Hyv. E<sub>n</sub> %: Niiden tulosten osuus (%), joissa  $|E_n| < 1$ , *The results (%)*, where  $|E_n| < 1$ .

Tulosten robustit keskihajonnat olivat välillä 1,2–15,1 % ja 70 %:ssa määrittämisistä tulosten robusti hajonta oli alle 5 % (Taulukko 1). Väriin määrittämisessä robusti keskihajonta oli suurinta, 3,0–15,1 %. Robustit keskihajonnat olivat tässä pätevyyskokeessa samalla tasolla kuin vuoden 2017 vastaavassa pätevyyskokeessa, jolloin ne vaihtelivat välillä 0,8–14,5 % [5].

## 3.2 Analyysimenetelmät

Analyysimenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset on esitetty graafisesti liitteessä 13. Pätevyyskokeen osallistujien eri analyysimenetelmillä saatujen tulosten väliset tilastolliset erot on koottu liitteeseen 14. Analyysimenetelmien välinen tilastollinen tarkastelu tehtiin, jos yksittäisellä menetelmällä saatuja tuloksia oli vähintään viisi. Menetelmien välistä tilastollista tarkastelua ei tehty 'Muu menetelmä' -tuloksista, sillä tilastollisesti tätä ryhmää käsitellään kokonaisuutena, vaikka siihen sisältyy useita menetelmiä. 'Muu menetelmä' -tuloksille tehtiin tapauskohtainen visuaalinen menetelmävertailu.

### **Kloridi** *Chloride*

Kloridipitoisuuden määrittämiseen suurin osa osallistujista (näytteestä riippuen 14–15 osallistujaa) käytti IC-menetelmää (SFS-EN ISO 10304 tai vastaava). Potentiometristä titrausta (SFS 3006 tai vastaava) käytti 1–3 osallistujaa. Muita käytettyjä menetelmiä olivat mm. ICP-OES menetelmä ja merkurometrinen titraus. Menetelmien välisessä vertailussa ei havaittu tilastollisesti merkitseviä eroja.

### **Väri** *Colour*

Osallistujista noin puolet (6–11 osallistujaa, näytteestä riippuen) määrittivät värin spektrofotometrisesti (Colour<sub>Spectrophotometric</sub>), käyttäen standardimenetelmää EN ISO 7887. Muut osallistajat (8–10 osallistujaa, näytteestä riippuen) määrittivät värin komparaattorimenetelmällä (Colour<sub>Visual</sub>).

### **Sähkönjohtavuus** *Conductivity*

Suurin osa osallistujista (näytteestä riippuen 30–35 osallistujaa) käytti sähkönjohtavuusmäärittämisessä standardimenetelmää SFS-EN 27888.

### **Ammoniumtyppi** $N_{NH4}$

Ammoniumtyppimäärittämisessä indofenolisimenetelmän automaattista sovellusta (EN ISO 11732) käytti 9 osallistujaa ja manuaalista sovellusta (SFS 3032 tai vastaava) käytti 6 osallistujaa. Salisyalaattimenetelmää (Aquakem-sovellus) käytti 3 osallistujaa. Muita menetelmiä (esim. valmisputkimenetelmä, CFA-menetelmä tai Kjeldahl-tislaus) käytti 8–9 osallistujaa. Menetelmävertailussa ei havaittu tilastollisesti merkitseviä eroja menetelmien välillä (Liite 13).

### **Nitraatti- ja nitriittitypen summa** $N_{NO2+NO3}$

Nitraatti- ja nitriittitypen määrittämisessä valtaosa osallistujista (12 osallistujaa) käytti standardiin SFS-EN ISO 13395 perustuvaa automaattista FIA- tai CFA-menetelmää. Kolme osallistujaa käytti spektrofotometristä sulfaniliiniamidivärykseen perustuvaa menetelmää. Standardiin SFS-EN ISO 10304 perustuvaa IC-menetelmää käytti näytteestä riippuen 2–3 osallistujaa. Yksi osallistuja käytti SFS 3030 standardiin perustuvaa spektrofotometristä määrittämistä. Muina menetelminä käytettiin mm. valmisputkimenetelmää. Menetelmien välillä ei todettu tilastollisesti merkitseviä eroja (Liite 13).

### **Kokonaistyyppi $N_{tot}$**

Valtaosa osallistujista määrittäi kokonaistyyppien käyttäen standardimenetelmää SFS 5505 tai vastaavaa modifioitua Kjeldahl-menetelmää (näytteestä riippuen 8–19 osallistujaa). Näytteestä riippuen 4–7 osallistujaa määrittäi kokonaistyyppien käyttäen standardiin SFS-EN ISO 11905 pohjautuvaa menetelmää. Valmisputkimenetelmää käyttäi 9–11 osallistujaa (Liite 13). Muita menetelmiä käyttäi näytteestä riippuen 4–7 osallistujaa. Muina käytettyinä menetelminä mainittiin standardien SFS 3031, ISO 29441 ja SFS-EN 12260 mukaiset menetelmät.

Tässä pätevyyskokeessa havaittiin synteettisellä näytteellä tilastollisesti merkitsevä ero modifioitun Kjeldahl-menetelmän ( $3,36 \pm 0,27$  mg/l, keskiarvo  $\pm$  keskihajonta) ja valmisputkimenetelmän ( $3,57 \pm 0,25$  mg/l) sekä standardiin SFS-EN ISO 11905 perustuvan menetelmän ( $3,68 \pm 0,17$  mg/l) välillä (Liite 14). Aiemmissä vastaavissa pätevyyskokeissa Profitest SYKE WW 15/2017 ja WW 14/2018 on havaittu samansuuntainen menetelmäero [5, 6]. Menetelmien välille voi syntyä eroa erityisesti, kun käytetään Kjeldahl-menetelmää ilman esipelkistystä (esim. ilman Dewardan seosta), joka pelkistäisi  $\text{NO}_2$ - ja  $\text{NO}_3$ -yhdisteet ammoniakiksi. Jos näytteessä on lisäksi paljon nitraattia (esim. yli 10 mg/l), se voi häiritä Kjeldahl-typianalyyseissä, koska nitraatti toimii hapettimena näytteessä olevalle ammoniakille ja tämän vuoksi Kjeldahl-typitulokset jäävät liian pieniksi.

### **pH**

Suurin osa osallistujista (näytteestä riippuen 15–23 osallistujaa) käyttäi pH-mittauksessa yleiselektrodia. Näytteestä riippuen 8–13 osallistujaa käyttäi vähäionisille vesille tarkoitettua elektrodia ja 2–3 osallistujaa käyttäi jätevesille tarkoitettua elektrodia. Yksi osallistuja käyttäi yhdistelmäelektrodia. Menetelmävertailussa havaittiin, että yleiselektrodi antoi näytteelle V3H keskimäärin tilastollisesti merkitsevästi pienempiä tuloksia ( $7,53 \pm 0,07$ ) kuin vähäelektronisille vesille tarkoitettu elektrodi ( $7,62 \pm 0,11$ , Liite 14). Menetelmien välillä ei todettu muita tilastollisesti merkitseviä eroja.

### **Fosfaattifosfori $P_{PO4}$**

Manuaalisen ammoniummolybdaattimenetelmän standardia SFS-EN ISO 6878 käyttäi fosfaattifosforimäärityksissä näytteestä riippuen 5–6 osallistujaa. Seitsemän osallistujaa käyttäi ammoniummolybdaattivärjäykseen perustuvaa automaattista FIA- tai CFA-menetelmää (SFS-EN ISO 15681 tai vastaava) ja 3 osallistujaa käyttäi kumottua suomalaista standardia SFS 3025. Aquakemlaitteelle sovellettua ammoniummolybdaattimenetelmää käyttäi fosfaattifosforimäärityksissä 4 osallistujaa. Muina käytettyinä menetelminä mainittiin muun muassa IC- ja valmisputkimenetelmät. Menetelmien välillä ei todettu tilastollisesti merkitseviä eroja (Liite 13).

### **Kokonaisfosfori $P_{tot}$**

Näytteestä riippuen 7–10 osallistujaa käyttäi kokonaisfosforimääritykseen standardia SFS-EN ISO 6878. Automaattista ammoniummolybdaattimenetelmää (SFS-EN ISO 15681 tai vastaava) käyttäi 6–8 osallistujaa ja kumottua standardia SFS 3026 käyttäi 5–10 osallistujaa. Aquakemlaitteelle sovelletulla ammoniummolybdaattimenetelmällä kokonaisfosforin määrittäi yksi osallistuja. ICP-OES ja ICP-MS menetelmiä käyttäi näytteestä riippuen 3–6 osallistujaa. Valmisputkimenetelmää käyttäi näytteestä riippuen 6–11 osallistujaa. Jotain muuta menetelmää käyttäi 2–4 osallistujaa (Liite 13). Muina käytettyinä menetelminä mainittiin muun muassa EPA 3015.

Menetelmävertailussa havaittiin muun muassa, että valmisputkimenetelmä antoi näytteelle A1P keskimäärin tilastollisesti merkitsevästi hieman suurempia tuloksia ( $0,30 \pm 0,01$  mg/l) kuin kumotun standardin SFS 3026 mukainen menetelmä ( $0,28 \pm 0,02$  mg/l) ja standardin SFS-EN ISO 6878 mukainen menetelmä ( $0,28 \pm 0,01$  mg/l, Liite 14). Menetelmien välillä todetut tilastollisesti merkitsevät erot (näytteillä A1P ja V3P) esitetty Liitteessä 14.

### Sulfaatti *Sulphate*

Suurin osa osallistujista, näytteestä riippuen 14–16 osallistujaa, määrittä sulfaattipitoisuuden IC-menetelmällä (EN ISO 10304 tai vastaava). Näytteestä riippuen 1–2 osallistujaa käytti turbidimetristä menetelmää. Muista menetelmistä oli mainittu muun muassa ICP-OES. Menetelmien välisessä vertailussa ei todettu tilastollisesti merkitseviä eroja.

## 3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet

Osallistujia pyydettiin ilmoittamaan tulostensa laajennetut mittausepävarmuudet ( $k=2$ ) prosentteina (Taulukko 2). Osallistujista 43 (73 %) ilmoitti mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan. Määrä oli lähes samalla tasolla kuin edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa [5]. SYKE on julkaissut ohjeen Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaatu-rekistereihin vietävälle tiedolle [7]. Julkaisusta on otettu taulukkoon 2 vertailukohteeksi jätevesistä mitattavien testisuureiden mittausepävarmuussuositukset. Raportoidut mittausepävarmuudet olivat monilla osallistujilla samaa suuruusluokkaa kuin suositukset. Aikaisempaan vastaavaan pätevyyskokeeseen verrattuna mittausepävarmuuksien vaihteluvälit osallistujien välillä olivat samalla tasolla [5].

Taulukko 2. Osallistujien raportoimien laajennettujen mittausepävarmuuksien vaihteluvälit prosentteina sekä laatukriteereitä jätevesille [7].

Table 2. The ranges of the reported expanded uncertainties by participants as percent and quality criterion for waste waters published by the Finnish Environment Institute [7].

| Määrittäminen<br><i>Analyte</i>  | Synteettinen näyte<br><i>Synthetic sample</i> | Massa- ja paperiteollisuuden jätevesi<br><i>Pulp and paper industrial effluent</i> | Viemärlaitoksen jätevesi<br><i>Effluent from municipal waste water treatment plant</i> | Suositus [7]<br>(pitoisuusalue)<br><i>Recommendation [7]<br/>(Concentration range)</i> |
|--|---|--|--|--|
| Kloridi / <i>Chloride</i>  | 5 – 50  | 5 – 25   | 5 – 25   | $\pm 15$ % (>7 mg/l)   |
| Väri <sub>Visual</sub> /<br><i>Colour<sub>Visual</sub></i>                         | 5 – 32  | 5 – 32   | 5 – 32   | $\pm 10$ (10-50 mg/l, Pt)<br>$\pm 20$ % (>50 mg/l, Pt)                                 |
| Väri <sub>Spectrophotometric</sub> /<br><i>Colour<sub>Spectrophotometric</sub></i> | 10 – 20                                       | 10 – 20  | 10 – 35  | $\pm 10$ (10-50 mg/l, Pt)<br>$\pm 20$ % (>50 mg/l, Pt)                                 |
| N <sub>NH4</sub>   | 4 – 100                                       | –  | 4 – 100  | $\pm 20$ % (>50 µg/l)  |
| N <sub>NO2+NO3</sub>   | 9 – 35  | –  | 9 – 35   | $\pm 15$ % (>66 µg/l)  |
| N <sub>tot</sub>   | 2,61 – 50                                     | 2,61 – 50  | 2,61 – 23  | $\pm 20$ % (>500 µg/l)   |
| pH   | 0,06 – 0,32 <sup>1)</sup>                     | 0,16 – 0,48 <sup>1)</sup>  | 0,02 – 0,38 <sup>1)</sup>  | $\pm 0,2$ (pH yksikkö)   |
| P <sub>PO4</sub>   | 0,02 – 25                                     | –  | 0,02 – 25  | $\pm 15$ % (>20 µg/l)  |
| P <sub>tot</sub>   | 2,2 – 33                                      | 2,94 – 30,9  | 2,2 – 30   | $\pm 15$ % (>20 µg/l)  |
| Sähkönjohtavuus /<br><i>Conductivity</i>   | 0,9 – 10                                      | 1 – 10   | 0,9 – 10   | $\pm 10$ % (>4 mS/m)   |
| Sulfaatti / <i>Sulphate</i>  | 7 – 25  | 5 – 25   | 8 – 25   | $\pm 15$ % (>7 mg/l)   |

<sup>1)</sup> Muutettu pH yksiköiksi



Osallistujat käyttivät mittausepävarmuuden arviointiin yleisimmin sisäisiä laadunohjaustuloksia (synteettinen näyte ja/tai rutiininäytteiden rinnakkaistulokset, Liite 15). Muita yleisiä menettelyjä olivat sisäisen laadunohjauksen ja pätevyyskoetulosten hyödyntäminen sekä menetelmävalidoinnin avulla tehty arvio. Enimmillään kymmenen osallistujaa oli hyödyntänyt mittausepävarmuuden arvioinnissa MUKIT-mittausepävarmuusohjelmaa, joka on vapaasti saatavilla SYKEn kalibrointilaboratorion kotisivulta: [www.syke.fi/envical](http://www.syke.fi/envical) [8]. Kokonaisfosforimäärityksissä yksi osallistuja raportoi määrittäneensä mittausepävarmuuden vertailumateriaalin avulla. Kaikki kotimaiset osallistajat ilmoittivat mittausepävarmuuden akkreditoituilla menetelmillä määritetyille tuloksilleen.

Mittausepävarmuuden arviointimenettely ei visuaalisen arvioinnin perusteella vaikuttanut epävarmuuden suuruuteen (Liite 15). Tuloksista voi päätellä, että osallistujat tulkitsevat eri tavalla mittausepävarmuuden laskenta- ja arviointiohjeita. Osallistujien ilmoittamissa laajennetuissa mittausepävarmuuksissa on jopa kymmenkertainen ero (Taulukko 2). Optimaalisella mittausalueella laajennettu mittausepävarmuus ( $k=2$ ) on tyypillisesti 10–30 %. Lähellä menetelmän määritysrajaa suhteellinen mittausepävarmuus on tätä suurempi. Alle viiden prosentin mittausepävarmuuden raportoineiden osallistujien olisi syytä tarkastella mittausepävarmuuden realistisuutta. Mittausepävarmuuden ilmoittamistarkkuus tulee myös suhteuttaa tulosten ilmoittamisen tarkkuuteen.

## 4 Pätevyyden arviointi

Tuloksia arvioitiin  $z$ - ja  $E_n$ -arvojen perusteella käyttäen seuraavia kriteereitä:

| Kriteeri / Criterion               | Arviointi / Performance          |
|------------------------------------|----------------------------------|
| $ z  \leq 2$                       | Hyväksyttävä / Satisfactory      |
| $2 <  z  < 3$                      | Kyseenalainen / Questionable     |
| $ z  \geq 3$                       | Ei-hyväksyttävä / Unsatisfactory |
| $-1,0 < E_n < 1,0$                 | Hyväksyttävä / Satisfactory      |
| $E_n \leq -1,0$ tai $E_n \geq 1,0$ | Ei-hyväksyttävä / Unsatisfactory |

Osallistujien pätevyyden arviointi osallistujakohtaisesti on esitetty liitteessä 8. Yhteenveto pätevyyskokeesta ja vertailu edelliseen vastaavaan pätevyyskokeeseen esitetään taulukossa 3. Pätevyyskokeessa oli yhteensä 59 osallistujaa. Koko tulosaineistossa oli  $z$ -arvoilla arvioituna 88 % hyväksyttäviä tuloksia, kun tulosten sallittiin vaihdella 0,2 pH-yksikköä ja muissa määrityksissä 5–20 % vertailuarvosta (Liite 10).

Taulukko 3. Yhteenvedo pätevyuden arvioinnista.

Table 3. Summary of the performance evaluation.

| Testisuure<br>Measurand  | $2 \times s_{pt}\%$ | Hyväksyttäviä<br>tuloksia, %<br>Satisfactory<br>results, % | Huomioita<br>Remarks   |
|--|---------------------|--|--|
| Kloridi /<br>Chloride  | 10                  | 94   | Hyvä menestyminen. Vuoden 2017 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 98 % [5].   |
| Väri <sub>Visual</sub> /<br>Colour <sub>Visual</sub>                       | 15                  | 78   | Testisuureen arviointi jää epävarmaksi näytteillä A1V ja P2V, sillä kriteerit vertailuarvon luotettavuudelle ja/tai tulosaineiston yhtenevyydelle eivät täytyneet. Näytteen V3V tulokset arvioitiin E <sub>n</sub> -arvoilla, 80 % hyväksytyjä tuloksia. Vuoden 2018 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 86 % kun tulosten sallittiin vaihdella 15-20 % vertailuarvosta [6]. |
| Väri <sub>Spectrofotometric</sub> /<br>Colour <sub>Spectrofotometric</sub> | 15-20               | 79   | Testisuureen arviointi jää epävarmaksi näytteellä V3V, sillä kriteeri vertailuarvon luotettavuudelle ei täytynyt. Näytteen P2V tulokset arvioitiin E <sub>n</sub> -arvoilla, 75 % hyväksytyjä tuloksia. Vuoden 2018 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 96 % [6].  |
| Sähkönjohtavuus /<br>Conductivity  | 5                   | 98   | Erinomainen menestyminen. Vuoden 2018 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 95 % [6].  |
| N <sub>NH4</sub>   | 10                  | 77   | Vuoden 2018 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 91 % [6].  |
| N <sub>NO2+NO3</sub>   | 8                   | 82   | Vuoden 2018 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 87 % [6].  |
| N <sub>tot</sub>   | 10-15               | 84   | Hyvä menestyminen (93 %) näytteellä V3N. Vuoden 2018 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 82 % kun tulosten sallittiin vaihdella 10-20 % vertailuarvosta [6].   |
| pH   | 0,2 pH<br>yksikköä  | 90   | Erinomainen menestyminen näytteellä A1H. Vuoden 2018 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 86 % [6].   |
| P <sub>PO4</sub>   | 10                  | 88   | Vuoden 2018 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 81 % [6].  |
| P <sub>tot</sub>   | 10                  | 90   | Hyvä menestyminen. Vuoden 2018 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 95 % [6].   |
| Sulfaatti /<br>Sulphate  | 10                  | 91   | Hyvä menestyminen. Vuoden 2017 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 89 % [5].   |

Vuoden 2017 vastaavassa pätevyyskokeessa (Proftest SYKE WW 15/2017) oli samat testisuureet kuin tässä pätevyyskokeessa ja silloin tuloksista oli z-arvoilla arvioituna hyväksyttäviä 89 % [5]. Tulosten yhteenvedotarkastelussa tuloksia on osittain verrattu myös vuoden takaiseen pätevyyskokeeseen (Proftest SYKE WW 14/2018), jossa testattiin osittain samoja testisuureita ja tuloksista oli z-arvoilla arvioituna hyväksyttäviä 89 % [6]. Näytteiden P2V ja V3V värimääritystuloksia arvioitiin osittain käyttäen E<sub>n</sub>-arvoja ja tuloksista 79 % oli hyväksytyjä. Osallistujista 41 % ilmoitti tuloksensa akkreditoituna ainakin joidenkin määritysten osalta. Heidän tuloksistaan hyväksyttäviä oli 90 %. Eniten hyväksyttäviä tuloksia (98 %) oli sähkönjohtavuusmäärityksessä ja vähiten (77 %) ammoniumtyppimäärityksessä (Taulukko 3).

## 5 Yhteenveto

Proftest SYKE järjesti pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille marraskuussa 2019 (WW 12/2019). Pätevyyskokeessa testattiin kloridi, ravinteet ( $N_{NH_4}$ ,  $N_{NO_2+NO_3}$ ,  $N_{tot}$ ,  $P_{PO_4}$ ,  $P_{tot}$ ), pH, sulfaatti, sähkönjohtavuus ( $\gamma_{25}$ ) ja väri synteettisestä näytteestä, viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäytteistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 59 laboratoriota.

Menetelmien välisessä vertailussa todettiin joitakin tilastollisesti merkitseviä eroja, kuten että kokonaistyyppimäärityksissä modifioitu Kjeldahl-menetelmä antoi synteettisellä näytteellä alhaisempia tuloksia kuin valmisputkimenetelmä.

Testisuureen vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta (synteettinen näyte, NIST jäljitettävä) tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa tai mediaania. Osallistujien pätevyuden arviointi tehtiin z- ja  $E_n$ -arvojen avulla. Koko tulosaineistossa oli z-arvoilla arvioituna 88 % hyväksyttäviä tuloksia, kun vertailuarvosta sallittiin pH-määrityksissä 0,2 pH-yksikön ja muissa määrityksissä 5–20 %:n poikkeama. Kahdessa edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksytyjä z-arvoilla arvioituja tuloksia oli lähes saman verran [5, 6]. Jätevesinäytteiden värinmääritystuloksia arvioitiin osittain käyttäen  $E_n$ -arvoja ja näistä tuloksista 79 % oli hyväksyttäviä.

## 6 Summary

Profest SYKE carried out the proficiency test (PT) for analysis of chloride, colour, conductivity ( $\gamma_{25}$ ), nutrients ( $N_{NH_4}$ ,  $N_{NO_2+NO_3}$ ,  $N_{tot}$ ,  $P_{PO_4}$ ,  $P_{tot}$ ), pH, and sulphate in waste water in November 2019 (WW 12/2019). Three types of samples were delivered to the participants: synthetic sample, municipal effluent as well as pulp and paper industry effluent samples. In total, 57 laboratories from Finland and 2 laboratories from abroad participated in the proficiency test (Appendix 1).

The preparation of the water samples is presented in Appendix 2. The homogeneity of the samples was tested and the samples were regarded to be homogenous (Appendix 3). Further, also the stability of the samples was tested and according to the test the samples were stable during the transport (Appendix 4). Feedback from participants dealt e.g. with the reporting errors (Appendix 5).

The mean value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated after rejection of the outliers according to the Hampel or Grubbs test. Either the calculated concentration or the robust mean or the median value of the reported results was used as the assigned value for the measurands (Appendix 6). The expanded uncertainty of the assigned value was at maximum 0.8 % for the calculated assigned values and 1.3–10.5 % for the other assigned values (Appendix 6).

The terms used in the results tables are shown in Appendix 7. The performance of the participants was evaluated by using  $z$  and  $E_n$  scores (Appendices 10 and 11). The results of the participants are presented in Appendix 8,  $z$  scores in ascending order in Appendix 12 and the summary of the results in Table 1. In the result tables the organizing laboratory SYKE has the code 29 (SYKE Oulu).

The results grouped according to the analytical methods are shown in Appendix 13. The statistically significant differences between the methods of analysis are presented in Appendix 14, e.g. for total nitrogen analysis the Kjeldahl method gave significantly lower results for synthetic sample than the tube method.

In this PT 88 % of the results were satisfactory when the deviation of 0.2 pH units for pH values and 5–20 % for the other measurands was accepted from the assigned value at the 95 % confidence level. The performance of the participants was at the same level as in the previous similar PTs, Profest SYKE WW 15/2017 [5]. The measurands here were partly same than in PT Profest SYKE WW 14/2018, and thus the performance is partly compared also against those results [6]. The colour results of the waste water samples were partly evaluated by using  $E_n$  scores and 79 % of those were satisfactory.

In this PT 73 % of the participants reported their measurement uncertainties at least for some measurements. There were differences between the reported uncertainties, which seemed not to depend on the estimation method of uncertainties (Table 2, Appendix 15).

## KIRJALLISUUS

1. SFS-EN ISO 17043, 2010. Conformity assessment – General requirements for Proficiency Testing.
2. ISO 13528, 2015. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
3. Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R., 2006. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry laboratories (IUPAC Technical report). Pure Appl. Chem. 78: 145-196, [www.iupac.org](http://www.iupac.org).
4. Profitest SYKE Asiakasohje: [www.syke.fi/proftest](http://www.syke.fi/proftest) → Käynnissä olevat pätevyyskokeet <https://www.syke.fi/download/noname/%7B6D1B07E4-A57A-43FA-BAD1-3F12FE908CE0%7D/34499>.
5. Koivikko, R., Leivuori, M., Sarkkinen, M., Tervonen, K., Lanteri, S., Väisänen, R., Ilmakunnas, M., (2018) Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 15/2017. Ravinteet, kloridi, pH, sulfaatti, sähkönjohtavuus ja väri jätevesistä. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 4/2018. Helsinki. <http://hdl.handle.net/10138/232973>.
6. Koivikko, R., Leivuori, M., Sarkkinen, M., Tervonen, K., Lanteri, S., Väisänen, R., Ilmakunnas, M. (2019) Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 14/2018. Alkaliniteetti, ravinteet, pH, sähkönjohtavuus ja väri jätevesistä. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 13/2019. Helsinki. <http://hdl.handle.net/10138/300258>.
7. Näykki, T. ja Väisänen, T. (toim.) 2016. Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: Vesistä tehtävien analyttien määrittämissuoritukset, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat. 2. uudistettu painos. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 22/2016. 57 s. <http://hdl.handle.net/10138/163532>.
8. Näykki, T., Virtanen, A. and Leito, I., 2012. Software support for the Nordtest method of measurement uncertainty evaluation. Accred. Qual. Assur. 17: 603-612. *MUKIT website*: [www.syke.fi/envical](http://www.syke.fi/envical).
9. Magnusson B., Näykki T., Hovind H., Krysell M., Sahlin E., 2017. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. Nordtest Report TR 537 (ed. 4). (<http://www.nordtest.info>)

## LIITE 1: Pätevyyskokeen osallistujat

### Participants in the proficiency test

| Maa / Country   | Osallistuja / Participant                              |
|-----------------|--|
| Suomi / Finland | Boliden Kokkola Oy                                     |
|                 | Borealis Polymers Oy, Laboratoriopalvelut              |
|                 | Eurofins Ahma Oy Seinäjoki                             |
|                 | Eurofins Ahma Oy, Rovaniemi                            |
|                 | Eurofins Environment Testing Finland Oy, Lahti         |
|                 | Fortum Waste Solutions Oy, Riihimäki                   |
|                 | Freeport Cobalt Oy                                     |
|                 | Hortilab Ab Oy   |
|                 | Kotkamills Oy  |
|                 | KVVY Tutkimus Oy, Tampere                              |
|                 | KVVY-Botnialab, Vaasa                                  |
|                 | Kymen Ympäristölaboratorio Oy                          |
|                 | Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku    |
|                 | LUVYLab Oy Ab  |
|                 | MetropoliLab Oy  |
|                 | Metsä Board Kaskinen Pulp Mill                         |
|                 | Metsä Board Simpele                                    |
|                 | Metsä Fibre Äänekoski                                  |
|                 | Metsä Fibre, Kemi                                      |
|                 | Metsä Tissue Oyj, ympäristölaboratorio, Mänttä         |
|                 | Mondi Powerflute Oy, Kuopio                            |
|                 | Neste Corporation, Technology Center, Kilpilahti       |
|                 | Neste Oyj / Laadunvarmistus, Naantali                  |
|                 | Neste Oyj, Tutkimus ja kehitys/Vesilaboratorio, Kulloo |
|                 | Norilsk Nickel Harjavalta Oy                           |
|                 | Oulun Vesi Liikelaitos                                 |
|                 | Outokumpu Stainless Oy, Tutkimuskeskus, Tornio         |
|                 | Porin Vesi, Luotsinmäen laitossykkö                    |
|                 | Rauman Vesi / Jätevesilaboratorio                      |
|                 | Saimaan Vesi- ja Ympäristötutkimus Oy, Lappeenranta    |
|                 | Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Joensuu            |
|                 | Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Kajaani            |
|                 | Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Kuopio             |
|                 | ScanLab Oy   |
|                 | SeiLab Oy Haapaveden toimipiste                        |
|                 | SGS Finland Oy, Kotka                                  |
|                 | SSAB Europe Oy, Analyysilaboratorio, Hämeenlinna       |
|                 | SSAB Europe Raahe, Raahe                               |
|                 | Stora Enso Oulu Oy, Oulun tehdas                       |
|                 | Stora Enso Oyj, Enocell Oy                             |
|                 | Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas                 |
|                 | Stora Enso Oyj, Packaging Solutions, Varkaus           |
|                 | Stora Enso Oyj, Sellulaboratorio, Imatra               |

| <b>Maa / Country</b>   | <b>Osallistuja / Participant</b>  |
|------------------------|---|
| <b>Suomi / Finland</b> | Stora Enso Veitsiluoto Oy<br>Sucros Oy, Säkyä<br>SYKE Oulun toimipaikka<br>SYNLAB Analytics & Services Finland Oy<br>Tervakoski Oy/ Tutkimuslaboratorio<br>UPM Specialty Papers, Tervasaari<br>UPM Tutkimuskeskus, Lappeenranta<br>UPM-Kymmene Oyj Kaipolan paperitehdas<br>UPM-Kymmene Oyj, Jämsänkosken paperitehdas<br>UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari<br>UPM-Kymmene, Kymi, Käyttölaboratorio<br>Yara Suomi Oy, Siilinjärvi<br>Yara Suomi Oy, Uusikaupunki<br>ÅMHM laboratoriet, Jomala, Åland |
| <b>Uruguay</b>         | Laboratorio Tecnológico del Uruguay, Fray Bentos, Uruguay<br>UPM S.A. Fray Bentos, Uruguay  |

## LIITE 2: Näytteiden valmistus

## Sample preparation

| Testisuure<br>Measurand   | Näyte<br>Sample | Pohjapitoisuus<br>Initial concentration | Lisäys<br>Addition  | Vertailuarvo<br>Assigned value |
|---|-----------------|---|---|--------------------------------|
| <b>Kloridi</b><br>Chloride<br>[mg/l]                                | A1S             | -                                       | 11,0  | 11,0                           |
|   | P2S             | 225                                     | -   | 218                            |
|   | V3S             | 56,8                                    | -   | 55,0                           |
| <b>Väri</b><br>Colour<br>[mg/l Pt]<br>visual/<br>spectrophotometric | A1V             | -                                       | K <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub><br>CoCl <sub>2</sub><br>38,0   | 40,0/37,1                      |
|   | P2V             | 280                                     | -   | 290/337                        |
|   | V3V             | 20                                      | -   | 20,0/20,0                      |
| <b>Sähkönjohtavuus</b><br>Conductivity<br>$\gamma_{25}$<br>[mS/m]   | A1J             | -                                       | KCl<br>30,0   | 32,3                           |
|   | P2H             | 199                                     | -   | 197                            |
|   | V3H             | 62                                      | -   | 61,3                           |
| <b>N<sub>NH4</sub></b><br>[mg/l]                                    | A1N             | -                                       | NH <sub>4</sub> Cl<br>1,08  | 1,08                           |
|   | V3N             | < 0,002                                 | 1,30  | 1,32                           |
| <b>N<sub>NO2+NO3</sub></b><br>[mg/l]                                | A1N             | -                                       | NaNO <sub>3</sub><br>1,70   | 1,70                           |
|   | V3N             | 10,1                                    | -   | 10,1                           |
| <b>N<sub>tot</sub></b><br>[mg/l]                                    | A1N             | -                                       | NaNO <sub>3</sub><br>1,70<br>NH <sub>4</sub> Cl<br>1,08<br>Na <sub>2</sub> -EDTA<br>0,80                          | 3,58                           |
|   | P2N             | 4,8                                     | -   | 4,32                           |
|   | V3N             | 10,8                                    | 1,30  | 12,0                           |
| <b>pH</b><br>pH unit  | A1H             | -                                       | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> /NaOH<br>6   | 6,53                           |
|   | P2H             | 7,1                                     | -   | 7,97                           |
|   | V3H             | 6,5                                     | -   | 7,56                           |
| <b>P<sub>PO4</sub></b><br>[mg/l]                                    | A1P             | -                                       | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>0,12   | 0,125                          |
|   | V3P             | 0,03                                    | 0,33  | 0,48                           |
| <b>P<sub>tot</sub></b><br>[mg/l]                                    | A1P             | -                                       | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>0,12<br>C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P<br>0,16 | 0,29                           |
|   | P2P             | 0,08                                    | 0,77  | 0,86                           |
|   | V3P             | 0,04                                    | 0,40  | 0,54                           |
| <b>Sulfaatti</b><br>Sulphate<br>[mg/l]                              | A1S             | -                                       | -   | 13,2                           |
|   | P2S             | 348                                     | -   | 351                            |
|   | V3S             | 96,7                                    | -   | 96,1                           |

Näytetunnuksen ensimmäinen kirjain on matriisikoodi / First letter of the sample code indicates the sample matrix:

A = Synteettinen näyte / Synthetic sample

P = Massa- ja paperiteollisuuden jätevesi / Pulp and paper industrial effluent

V = Viemärilaitoksen jätevesi / Municipan waste water effluent



## LIITE 3: Näytteiden homogeenisuuden testaus

### Homogeneity of the samples

#### Homogeenisuuskriteerit / Criteria for homogeneity

$$S_{\text{anal}}/S_{\text{pt}} < 0,5$$

$$S_{\text{sam}}^2 < c$$
 , missä

$S_{\text{pt}}$  = tavoitehajonta

(standard deviation for proficiency assessment,)

$S_{\text{anal}}$  = analyttinen hajonta, tulosten keskihajonta osanäytteessä

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

$S_{\text{sam}}$  = osanäytteiden välinen hajonta, eri osanäytteistä saatujen tulosten keskihajonta

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

$$c = F1 \times S_{\text{all}}^2 + F2 \times S_{\text{anal}}^2$$
 , missä

$$S_{\text{all}}^2 = (0,3 \times S_{\text{pt}})^2$$

F1 ja F2 ovat F-jakauman taulukoituja, osanäytteiden lukumäärän mukaisia vakioita [2, 3].

(F1 and F2 are constants of F distribution derived from the standard statistical tables for the tested number of samples [2, 3].)

| Testisuure / Näyte<br>Measurand / Sample              | Pitoisuus<br>Concentration<br>[mg/l]<br>[mg/l Pt]<br>[mmol/l] | n | Spt % | Spt  | Sanal | Sanal/Spt | Sanal/Spt < 0,5?    | Ssam <sup>2</sup> | c      | Ssam <sup>2</sup> < c? |
|---|---|---|-------|------|-------|-----------|---------------------|-------------------|--------|------------------------|
| Kloridi Cl / P2S                                      | 219   | 4 | 5     | 10,9 | 2,79  | 0,26      | Kyllä/Yes           | 0,82              | 49,8   | Kyllä/Yes              |
| Kloridi Cl / V3S                                      | 53,8  | 4 | 5     | 2,69 | 0,74  | 0,27      | Kyllä/Yes           | 0,41              | 3,22   | Kyllä/Yes              |
| Väri <sup>visual</sup> Colour <sup>visual</sup> / P2V | 270   | 4 | 7,5   | 20,3 | 0     | 0         | Kyllä/Yes           | 0                 | 96,1   | Kyllä/Yes              |
| Väri <sup>visual</sup> Colour <sup>visual</sup> / V3V | 20  | 4 | 10    | 2,00 | 0     | 0         | Kyllä/Yes           | 0                 | 0,94   | Kyllä/Yes              |
| NNH <sub>4</sub> / V3N                                | 1,31  | 6 | 5     | 0,07 | 0,01  | 0,16      | Kyllä/Yes           | 0                 | 0,001  | Kyllä/Yes              |
| N <sub>tot</sub> / P2N                                | 4,17  | 6 | 7,5   | 0,31 | 0,01  | 0,05      | Kyllä/Yes           | 0,003             | 0,02   | Kyllä/Yes              |
| N <sub>tot</sub> / V3N                                | 11,3  | 6 | 7,5   | 0,84 | 0,04  | 0,05      | Kyllä/Yes           | 0,02              | 0,15   | Kyllä/Yes              |
| pH / P2H  | 8,01  | 8 | 1,3   | 0,10 | 0,06  | 0,58      | Ei/No <sup>1)</sup> | 0                 | 0,006  | Kyllä/Yes              |
| pH / V3H  | 7,56  | 8 | 1,3   | 0,10 | 0,10  | 1,04      | Ei/No               | 0                 | 0,01   | Kyllä/Yes              |
| P <sub>tot</sub> / P2P                                | 0,84  | 6 | 5     | 0,04 | 0,01  | 0,25      | Kyllä/Yes           | 0                 | 0,0005 | Kyllä/Yes              |
| P <sub>tot</sub> / V3P                                | 0,55  | 6 | 5     | 0,03 | 0,007 | 0,25      | Kyllä/Yes           | 0                 | 0,0002 | Kyllä/Yes              |

<sup>1)</sup> Ero sisältyi analyttiseen virheeseen / The difference is within the analytical error

**Johtopäätös:** Homogeenisuustestin kriteerit täyttyivät pääsääntöisesti, joten näytteitä voitiin pitää homogeenisina. Tapauksessa, missä kriteerit eivät täyttyneet, vahvistaa tulosaineisto näytteiden homogeenisuuden asetetun tavoitehajonnan suhteen. Käytetyn tavoitehajonnan osalta luotettavuuskriteeri täyttyi tulosaineiston perusteella.

**Conclusion:** The samples could be considered as homogenous because mostly the criteria for homogeneity was fulfilled. In the case where the homogeneity criteria were not met, the results from the participants confirm the homogeneity compared to the standard deviation for the proficiency test. Further, the criterion for the reliability of the standard deviation of proficiency assessment was fulfilled based on the participant results.

## LIITE 4: Näytteiden säilyvyyden testaus

### Stability of the samples

Näytteet toimitettiin ulkomaisille osallistujille 24.10.2019, kahdelle kotimaiselle osallistujalle 28.10.2019 ja lopuille kotimaisille osallistujille 29.10.2019. Ne olivat pääsääntöisesti perillä osallistujilla 30.10.2019. Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

|  |                     |
|--|---------------------|
| pH, sähkönjohtavuus  | 31.10.2019          |
| N <sub>NH4</sub> , N <sub>NO2+NO3</sub> , P <sub>PO4</sub> | 31.10.2019          |
| Väri   | 31.10.2019          |
| N <sub>tot</sub> , P <sub>tot</sub>                        | 11.11.2019 mennessä |
| kloridi, sulfaatti   | 11.11.2019 mennessä |

Säilyvyys testattiin pH-, N<sub>NH4</sub>- ja P<sub>PO4</sub>-näytteistä. Tarkastelu tehtiin vertaamalla kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia.

**Säilyvyyskriteeri / Criterion for stability:**  $D < 0,3 \times s_{pt}$ , missä

$$D = \frac{|\text{Tulos säilytyslämpötilassa } 20 \text{ °C} - \text{tulos säilytyslämpötilassa } 4 \text{ °C}|}{\text{the result at } 20 \text{ °C} - \text{the result at } 4 \text{ °C}}$$

#### pH

| Näyte<br>Sample     | Tulos<br>Result                                 |                  | Näyte<br>Sample     | Tulos<br>Result   |                  | Näyte<br>Sample     | Tulos<br>Result                                 |                  |
|---------------------|---|------------------|---------------------|---|------------------|---------------------|---|------------------|
| Pvm<br>Date         | 31.10.<br>(20 °C)                               | 31.10.<br>(4 °C) | Pvm<br>Date         | 31.10.<br>(20 °C)   | 31.10.<br>(4 °C) | Pvm<br>Date         | 31.10.<br>(20 °C)                               | 31.10.<br>(4 °C) |
| <b>A1H</b>          | 6,50  | 6,51             | <b>P2H</b>          | 8,02  | 8,06             | <b>V3H</b>          | 7,64  | 7,66             |
| D                   | 0,013   |                  | D                   | 0,040   |                  | D                   | 0,017   |                  |
| 0,3×s <sub>pt</sub> | 0,03  |                  | 0,3×s <sub>pt</sub> | 0,03  |                  | 0,3×s <sub>pt</sub> | 0,03  |                  |
|                     | <b>D &lt; 0,3 × s<sub>pt</sub>? Kyllä / Yes</b> |                  |                     | <b>D &lt; 0,3 × s<sub>pt</sub>? Ei / No <sup>1)</sup></b> |                  |                     | <b>D &lt; 0,3 × s<sub>pt</sub>? Kyllä / Yes</b> |                  |

<sup>1)</sup> Ero sisältyi analyttiseen virheeseen / The difference is within the analytical error

#### N<sub>NH4</sub>

| Näyte<br>Sample     | Tulos<br>Result [mg/l]                          |                  | Näyte<br>Sample     | Tulos<br>Result [mg/l]                          |                  |
|---------------------|---|------------------|---------------------|---|------------------|
| Pvm<br>Date         | 31.10.<br>(20 °C)                               | 31.10.<br>(4 °C) | Pvm<br>Date         | 31.10.<br>(20 °C)                               | 31.10.<br>(4 °C) |
| <b>A1N</b>          | 1,069   | 1,067            | <b>V3N</b>          | 1,296   | 1,288            |
| D                   | 0,002   |                  | D                   | 0,009   |                  |
| 0,3×s <sub>pt</sub> | 0,02  |                  | 0,3×s <sub>pt</sub> | 0,02  |                  |
|                     | <b>D &lt; 0,3 × s<sub>pt</sub>? Kyllä / Yes</b> |                  |                     | <b>D &lt; 0,3 × s<sub>pt</sub>? Kyllä / Yes</b> |                  |

#### P<sub>PO4</sub>

| Näyte<br>Sample     | Tulos<br>Result [mg/l]                          |                  | Näyte<br>Sample     | Tulos<br>Result [mg/l]                          |                  |
|---------------------|---|------------------|---------------------|---|------------------|
| Pvm<br>Date         | 31.10.<br>(20 °C)                               | 31.10.<br>(4 °C) | Pvm<br>Date         | 31.10.<br>(20 °C)                               | 31.10.<br>(4 °C) |
| <b>A1P</b>          | 0,122   | 0,123            | <b>V3P</b>          | 0,483   | 0,483            |
| D                   | 0,0004  |                  | D                   | 0,0002  |                  |
| 0,3×s <sub>pt</sub> | 0,002   |                  | 0,3×s <sub>pt</sub> | 0,007   |                  |
|                     | <b>D &lt; 0,3 × s<sub>pt</sub>? Kyllä / Yes</b> |                  |                     | <b>D &lt; 0,3 × s<sub>pt</sub>? Kyllä / Yes</b> |                  |

**Johtopäätös:** Testitulosten perusteella jätevesinäytteen P2H pH-pitoisuus saattoi muuttua, mikäli näyte lämpeä kuljetuksen aikana. Säilyvyystestauksessa havaittu vaihtelu sisältyi analyttiseen virheeseen. Näin ollen kaikkien testisuureiden todettiin olevan riittävän stabiileja.

**Conclusion:** According to the test results, the pH of the sample P2H could change slightly during transport and storage. The differences are within the analytical error. Thus, all the samples were considered stable.

## LIITE 5: Palaute pätevyyskokeesta

*Feedback from the proficiency test*

### OSALLISTUJILTA SAATU PALAUTE

*Feedback from the participants*

| Osallistuja<br>Participant | Kommentit teknisestä toteutuksesta<br>Comments on technical execution | Profest SYKE:n vastine<br>Action / Proffest   |
|----------------------------|---|---|
| 4                          | Näyte A1N oli vuotanut.   | Pyrimme kiinnittämään asiaan huomioita näytteitä valmistettaessa.   |
| 37                         | Näyte V3N oli vuotanut  |   |
| 7, 21                      | Osallistujat saivat näytteet päivän myöhässä.                         | Palveluntarjoaja ei toimittanut pakettia perille sovitussa ajassa. Viivästyksellä ei vaikutusta osallistujan tuloksiin. |

| Osallistuja<br>Participant | Kommentit tuloksista<br>Comments to the results   | Profest SYKE:n vastine<br>Action / Proffest   |
|----------------------------|---|---|
| 5                          | Osallistuja raportoi näytteen V3N tuloksen $N_{NO_2+NO_3}$ . $N_{NO_2+NO_3}$ olisi ollut oikea raportointitapa.   | Virheellisellä tulosraportoinnilla ei ollut vaikutusta osallistujien pätevyyden arviointiin.  |
| 8                          | Osallistuja raportoi $P_{PO_4}$ - ja $N_{NO_2+NO_3}$ - tulokset väärin. Korjatut tulokset ovat:<br>A1N: $N_{NO_2+NO_3} = 1,80$ mg/l<br>V3N: $N_{NO_2+NO_3} = 9,68$ mg/l<br>A1P: $P_{PO_4} = 0,15$ mg/l<br>V3P: $P_{PO_4} = 0,46$ mg/l | Tuloskäsittelyssä tuloksia käsiteltiin harha-arvoina eivätkä ne vaikuttaneet vertailuarvon asettamiseen. Alustavien tulosten toimittamisen jälkeen tuloksia ei korjata. Oikein raportoituina A1P: $P_{PO_4}$ tulos olisi ollut ei-hyväksyttävä ja muut tulokset olisivat olleet hyväksyttäviä. Osallistuja voi laskea z-arvot, ohje löytyy Profest SYKEN asiakasohjeesta [4]. |
| 44                         | Osallistujan raportoimat liukoiset fosfaattitulokset olivat väärässä yksikössä. Korjatut tulokset ovat:<br>A1P: 0,114 mg/l<br>V3P: 0,479 mg/l   | Tuloskäsittelyssä tuloksia käsiteltiin harha-arvoina eivätkä ne vaikuttaneet vertailuarvon asettamiseen. Alustavien tulosten toimittamisen jälkeen tuloksia ei korjata. Oikein raportoituina tulokset olisivat olleet hyväksyttäviä. Osallistuja voi laskea z-arvot, ohje löytyy Profest SYKEN asiakasohjeesta [4].   |
| 52                         | Osallistuja raportoi näytteet ammoniumina, ei kuten oli ohjeistettu. Korjatut tulokset ovat:<br>A1N: 0,991 mg N/l<br>V3N: 1,24 mg N/l   | Alustavien tulosten toimittamisen jälkeen tuloksia ei korjata. Oikein raportoituina tulokset olisivat olleet hyväksyttäviä. Osallistuja voi laskea z-arvot, ohje löytyy Profest SYKEN asiakasohjeesta [4]. Kyseiset tulokset on poistettu laskennoista. Virheellisesti raportoiduilla tuloksilla ei ollut vaikutusta osallistujien pätevyyden arviointiin.                    |

### JÄRJESTÄJÄN PALAUTE OSALLISTUJILLE

*Feedback to the participants*

| Osallistuja<br>Participant | Kommentti<br>Comments   |
|----------------------------|---|
| 11                         | $N_{tot}$ -määritykset sekä V3H:Sähkönjohtavuus<br>Akkreditoidulla menetelmällä määritetyn tuloksen epävarmuus tulisi raportoida. |

## LIITE 6: Vertailuarvot ja niiden epävarmuudet

*Evaluation of the assigned values and their uncertainties*

| Testisuure<br>Measurand              | Näyte<br>Sample | Yksikkö<br>Unit | Vertailuarvo<br>Assigned value | U <sub>pt</sub> | U <sub>pt</sub> , % | Vertailuarvon määrittystapa<br>Evaluation method of assigned value | U <sub>pt</sub> /s <sub>pt</sub> |
|--------------------------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|---------------------|--|----------------------------------|
| Cl                                   | A1S             | mg/l            | 11.0                           | 0.1             | 0.5                 | Laskennallinen arvo / Calculated value                             | 0.05                             |
|                                      | P2S             | mg/l            | 218                            | 3               | 1.6                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.16                             |
|                                      | V3S             | mg/l            | 55.0                           | 0.7             | 1.3                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.13                             |
| Colour <sub>visual</sub>             | A1V             | mg/l, Pt        | 40.0                           | 2.5             | 6.2                 | Mediaani / Median  | 0.41                             |
|                                      | P2V             | mg/l, Pt        | 290                            | 16              | 5.4                 | Mediaani / Median  | 0.36                             |
|                                      | V3V             | mg/l, Pt        | 20.0                           | 2.1             | 10.5                | Mediaani / Median  |                                  |
| Colour <sub>Spectrophotometric</sub> | A1V             | mg/l, Pt        | 37.1                           | 0.7             | 1.8                 | Mediaani / Median  | 0.12                             |
|                                      | P2V             | mg/l, Pt        | 337                            | 31              | 9.2                 | Mediaani / Median  |                                  |
|                                      | V3V             | mg/l, Pt        | 20.0                           | 1.5             | 7.4                 | Mediaani / Median  | 0.37                             |
| Conductivity 25                      | A1J             | mS/m            | 32.3                           | 0.2             | 0.6                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.12                             |
|                                      | P2H             | mS/m            | 197                            | 1               | 0.6                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.12                             |
|                                      | V3H             | mS/m            | 61.3                           | 0.3             | 0.5                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.10                             |
| N <sub>NH4</sub>                     | A1N             | mg/l            | 1.08                           | 0.01            | 0.5                 | Laskennallinen arvo / Calculated value                             | 0.05                             |
|                                      | V3N             | mg/l            | 1.32                           | 0.03            | 2.4                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.24                             |
| N <sub>NO2+NO3</sub>                 | A1N             | mg/l            | 1.70                           | 0.01            | 0.6                 | Laskennallinen arvo / Calculated value                             | 0.08                             |
|                                      | V3N             | mg/l            | 10.1                           | 0.2             | 1.5                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.19                             |
| N <sub>tot</sub>                     | A1N             | mg/l            | 3.58                           | 0.03            | 0.8                 | Laskennallinen arvo / Calculated value                             | 0.08                             |
|                                      | P2N             | mg/l            | 4.32                           | 0.16            | 3.7                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.25                             |
|                                      | V3N             | mg/l            | 12.0                           | 0.3             | 2.7                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.18                             |
| pH                                   | A1H             |                 | 6.53                           | 0.02            | 0.3                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.10                             |
|                                      | P2H             |                 | 7.97                           | 0.04            | 0.5                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.20                             |
|                                      | V3H             |                 | 7.56                           | 0.05            | 0.7                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.27                             |
| P <sub>PO4</sub>                     | A1P             | mg/l            | 0.125                          | 0.00            | 2.2                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.22                             |
|                                      | V3P             | mg/l            | 0.48                           | 0.01            | 1.7                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.17                             |
| P <sub>tot</sub>                     | A1P             | mg/l            | 0.29                           | 0.01            | 2.0                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.20                             |
|                                      | P2P             | mg/l            | 0.86                           | 0.01            | 1.5                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.15                             |
|                                      | V3P             | mg/l            | 0.54                           | 0.01            | 1.9                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.19                             |
| SO <sub>4</sub>                      | A1S             | mg/l            | 13.2                           | 0.1             | 0.5                 | Laskennallinen arvo / Calculated value                             | 0.05                             |
|                                      | P2S             | mg/l            | 351                            | 9               | 2.5                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.25                             |
|                                      | V3S             | mg/l            | 96.1                           | 1.2             | 1.3                 | Robusti keskiarvo / Robust mean                                    | 0.13                             |

U<sub>pt</sub> = Vertailuarvon laajennettu epävarmuus

Vertailuarvon luotettavuutta on arviotu kriteerillä  $u_{pt}/s_{pt}$ , missä

$s_{pt}$  = arvioinnissa käytetty tavoitehajonta

$u_{pt}$  = vertailuarvon standardiepävarmuus

Jos  $u_{pt}/s_{pt} \leq 0,3$ , niin vertailuarvo on luotettava ja z-arvot ovat hyväksyttäviä.

$U_{pt}$  = Expanded uncertainty of the assigned value

Criterion for reliability of the assigned value  $u_{pt}/s_{pt} \leq 0.3$ , where

$s_{pt}$  = target value of the standard deviation for proficiency assessment

$u_{pt}$  = standard uncertainty of the assigned value

If  $u_{pt}/s_{pt} \leq 0.3$ , the assigned value is reliable and the z scores are qualified.

## LIITE 7: Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä

*Terms in the results table*

### Osallistujakohtaiset tulokset

|                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| <b>Measurand</b>                      | Testisuure (määritettävä alkuaine tai yhdiste)   |
| <b>Unit</b>                           | Yksikkö  |
| <b>Sample</b>                         | Näytekoodi   |
| <b>z score</b>                        | z-arvo<br>$z = (x_i - x_{pt})/s_{pt}$ , missä<br>$x_i$ = Yksittäisen osallistujan tulos<br>$x_{pt}$ = Vertailuarvo<br>$s_{pt}$ = Arvioinnissa käytetty hajonta |
| <b>Assigned value</b>                 | Vertailuarvo   |
| <b><math>2 \times s_{pt}</math> %</b> | Arvioinnissa käytetty tavoitehajonta 95 %:n luottamusvälillä   |
| <b>Participant's result</b>           | Osallistujan raportoima tulos (tai rinnakkaistulosten keskiarvo)   |
| <b>Md</b>                             | Mediaani   |
| <b>Mean</b>                           | Keskiarvo  |
| <b>s</b>                              | Keskihajonta   |
| <b>s %</b>                            | Keskihajonta, %  |
| <b>n<sub>stat</sub></b>               | Tilastokäsittelyssä mukana olleiden tulosten lukumäärä   |

### Yhteenveto z-arvoista

S – hyväksyttävä ( $-2 \leq z \leq 2$ )

Q – kyseenalainen ( $2 < z < 3$ ), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin  $2 \times s_{pt}$

q – kyseenalainen ( $-3 < z < -2$ ), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin  $2 \times s_{pt}$

U – ei-hyväksyttävä ( $z \geq 3$ ), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin  $3 \times s_{pt}$

u – ei-hyväksyttävä ( $z \leq -3$ ), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin  $3 \times s_{pt}$

### Robusti laskenta vertailuarvon määrittämisessä

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

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

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

Keskiarvo  $x^*$  lasketaan uudelleen muokaten tuloksia, joiden poikkeama robustista keskiarvosta on suurempi kuin arvo  $\varphi = 1,5 \times s^*$ . 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 -hajontaa  $x^*$  ja  $s^*$  voidaan muuntaa niin kauan, kunnes esim. kolmas merkitsevä numero ei enää muutu [2].

## Terms in the results table

### Results of each participant

|  |  |
|--|--|
| <b>Measurand</b>                       | The tested parameter   |
| <b>Sample</b>                          | The code of the sample   |
| <b>z score</b>                         | Calculated as follows:<br>$z = (x_i - x_{pt})/s_{pt}$ where<br>$x_i$ = the result of the individual participant<br>$x_{pt}$ = the assigned value<br>$s_{pt}$ = the standard deviation for proficiency assessment |
| <b>Assigned value</b>                  | The reference value  |
| <b><math>2 \times s_{pt} \%</math></b> | The standard deviation for proficiency assessment ( $s_{pt}$ ) at the 95 % confidence level  |
| <b>Participant's result</b>            | The result reported by the participant (the mean value of the replicates)  |
| <b>Md</b>                              | Median   |
| <b>s</b>                               | Standard deviation   |
| <b>s %</b>                             | Standard deviation, %  |
| <b>n<sub>stat</sub></b>                | Number of results in statistical processing  |

### Summary on the z scores

S – satisfactory ( $-2 \leq z \leq 2$ )

Q – questionable ( $2 < z < 3$ ), positive error, the result deviates more than  $2 \times s_{pt}$  from the assigned value

q – questionable ( $-3 < z < -2$ ), negative error, the result deviates more than  $2 \times s_{pt}$  from the assigned value

U – unsatisfactory ( $z \geq 3$ ), positive error, the result deviates more than  $3 \times s_{pt}$  from the assigned value

u – unsatisfactory ( $z \leq -3$ ), negative error, the result deviates more than  $3 \times s_{pt}$  from the assigned value

### Robust analysis

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

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

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

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

The mean  $x^*$  and  $s^*$  are updated as follows:

Calculate  $\varphi = 1.5 \times s^*$ . A new value is then calculated for each result  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, p$ ):

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

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

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

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

The robust estimates  $x^*$  and  $s^*$  can be derived by an iterative calculation, i.e. by updating the values of  $x^*$  and  $s^*$  several times, until the process converges [2].

## LIITE 8: Osallistujakohtaiset tulokset

### Results of each participant

| Participant 1        |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|----------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand            | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Cl                   | mg/l | A1S    |    |   |   | 0.18    | 11.0           | 10                  | 11.1                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1 | 20                |
|                      | mg/l | V3S    |    |   |   | 0.47    | 55.0           | 10                  | 56.3                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4 | 20                |
| Conductivity 25      | mS/m | A1J    |    |   |   | -0.12   | 32.3           | 5                   | 32.2                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                      | mS/m | V3H    |    |   |   | 0.00    | 61.3           | 5                   | 61.3                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1 | 29                |
| N <sub>NH4</sub>     | mg/l | A1N    |    |   |   | 206.85  | 1.08           | 10                  | 12.25                | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0 | 24                |
|                      | mg/l | V3N    |    |   |   | -5.76   | 1.32           | 10                  | 0.94                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6 | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -0.74   | 1.70           | 8                   | 1.65                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9 | 18                |
|                      | mg/l | V3N    |    |   |   | 0.99    | 10.1           | 8                   | 10.5                 | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1 | 19                |
| N <sub>tot</sub>     | mg/l | A1N    |    |   |   | -0.28   | 3.58           | 10                  | 3.53                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                      | mg/l | V3N    |    |   |   | -0.17   | 12.0           | 15                  | 11.9                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0 | 29                |
| pH                   |      | A1H    |    |   |   | 11.46   | 6.53           | 3.1                 | 7.69                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                      |      | V3H    |    |   |   | -10.38  | 7.56           | 2.6                 | 6.54                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3 | 29                |
| P <sub>PO4</sub>     | mg/l | A1P    |    |   |   | -0.80   | 0.125          | 10                  | 0.12                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7 | 22                |
|                      | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.00    | 0.48           | 10                  | 0.48                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8 | 22                |
| P <sub>tot</sub>     | mg/l | A1P    |    |   |   | -0.69   | 0.29           | 10                  | 0.28                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                      | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.00    | 0.54           | 10                  | 0.54                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |

| Participant 2                        |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |      |                   |
|--------------------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|------|-------------------|
| Measurand                            | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s %  | n <sub>stat</sub> |
| Cl                                   | mg/l     | A1S    |    |   |   | 0.00    | 11.0           | 10                  | 11.0                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1  | 20                |
|                                      | mg/l     | P2S    |    |   |   | -0.64   | 218            | 10                  | 211                  | 219  | 218  | 7    | 3.3  | 18                |
|                                      | mg/l     | V3S    |    |   |   | -0.84   | 55.0           | 10                  | 52.7                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4  | 20                |
| Colour <sub>Spectrophotometric</sub> | mg/l, Pt | A1V    |    |   |   | 4.28    | 37.1           | 15                  | 49.0                 | 37.1 | 37.1 | 1.0  | 2.8  | 9                 |
|                                      | mg/l, Pt | P2V    |    |   |   |         | 337            |                     | 347                  | 337  | 334  | 34   | 10.3 | 5                 |
|                                      | mg/l, Pt | V3V    |    |   |   | 1.55    | 20.0           | 20                  | 23.1                 | 20.0 | 20.9 | 2.1  | 9.8  | 7                 |
| Conductivity 25                      | mS/m     | A1J    |    |   |   | 0.00    | 32.3           | 5                   | 32.3                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4  | 38                |
|                                      | mS/m     | P2H    |    |   |   | 0.00    | 197            | 5                   | 197                  | 196  | 197  | 2    | 1.2  | 32                |
|                                      | mS/m     | V3H    |    |   |   | 0.33    | 61.3           | 5                   | 61.8                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1  | 29                |
| N <sub>NH4</sub>                     | mg/l     | A1N    |    |   |   | -1.72   | 1.08           | 10                  | 0.99                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0  | 24                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    |   |   | 1.21    | 1.32           | 10                  | 1.40                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6  | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub>                 | mg/l     | A1N    |    |   |   | -1.03   | 1.70           | 8                   | 1.63                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9  | 18                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    |   |   | -2.05   | 10.1           | 8                   | 9.3                  | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1  | 19                |
| N <sub>tot</sub>                     | mg/l     | A1N    |    |   |   | -0.67   | 3.58           | 10                  | 3.46                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4  | 42                |
|                                      | mg/l     | P2N    |    |   |   | 0.71    | 4.32           | 15                  | 4.55                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3  | 36                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    |   |   | 0.33    | 12.0           | 15                  | 12.3                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0  | 29                |
| pH                                   |          | A1H    |    |   |   | 0.40    | 6.53           | 3.1                 | 6.57                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9  | 39                |
|                                      |          | P2H    |    |   |   | 0.60    | 7.97           | 2.5                 | 8.03                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2  | 31                |
|                                      |          | V3H    |    |   |   | 1.02    | 7.56           | 2.6                 | 7.66                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3  | 29                |
| P <sub>PO4</sub>                     | mg/l     | A1P    |    |   |   | 0.80    | 0.125          | 10                  | 0.13                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7  | 22                |
|                                      | mg/l     | V3P    |    |   |   | 0.00    | 0.48           | 10                  | 0.48                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8  | 22                |
| P <sub>tot</sub>                     | mg/l     | A1P    |    |   |   | -0.76   | 0.29           | 10                  | 0.28                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4  | 49                |
|                                      | mg/l     | P2P    |    |   |   | -0.77   | 0.86           | 10                  | 0.83                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6  | 41                |
|                                      | mg/l     | V3P    |    |   |   | -0.48   | 0.54           | 10                  | 0.53                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7  | 32                |
| SO <sub>4</sub>                      | mg/l     | A1S    |    |   |   | -0.45   | 13.2           | 10                  | 12.9                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2  | 20                |
|                                      | mg/l     | P2S    |    |   |   | -1.03   | 351            | 10                  | 333                  | 346  | 350  | 13   | 3.6  | 18                |
|                                      | mg/l     | V3S    |    |   |   | -1.08   | 96.1           | 10                  | 90.9                 | 96.0 | 95.8 | 2.0  | 2.1  | 18                |

| Participant 3    |      |        |        |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|--------|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 0 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Conductivity 25  | mS/m | A1J    |        | 0.12    | 32.3           | 5                   | 32.4                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                  | mS/m | P2H    |        | 0.04    | 197            | 5                   | 197                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    | ■      | 1.40    | 3.58           | 10                  | 3.83                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    | ■      | 1.30    | 4.32           | 15                  | 4.74                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
| pH               |      | A1H    | ■      | -0.49   | 6.53           | 3.1                 | 6.48                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                  |      | P2H    | ■      | 0.60    | 7.97           | 2.5                 | 8.03                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    | ■      | -1.38   | 0.29           | 10                  | 0.27                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    | ■      | -0.93   | 0.86           | 10                  | 0.82                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |

| Participant 4        |      |        |        |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|----------------------|------|--------|--------|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand            | Unit | Sample | -3 0 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Conductivity 25      | mS/m | A1J    |        | 0.37    | 32.3           | 5                   | 32.6                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                      | mS/m | P2H    |        | 0.20    | 197            | 5                   | 198                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
| N <sub>NH4</sub>     | mg/l | A1N    | ■      | -1.11   | 1.08           | 10                  | 1.02                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0 | 24                |
| N <sub>NO2+NO3</sub> | mg/l | A1N    | ■      | 7.94    | 1.70           | 8                   | 2.24                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9 | 18                |
| N <sub>tot</sub>     | mg/l | A1N    | ■      | -2.40   | 3.58           | 10                  | 3.15                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                      | mg/l | P2N    | ■      | -0.77   | 4.32           | 15                  | 4.07                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
| pH                   |      | A1H    | ■      | -0.49   | 6.53           | 3.1                 | 6.48                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                      |      | P2H    | ■      | -0.80   | 7.97           | 2.5                 | 7.89                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
| P <sub>PO4</sub>     | mg/l | A1P    | ■      | -0.48   | 0.125          | 10                  | 0.12                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7 | 22                |
| P <sub>tot</sub>     | mg/l | A1P    | ■      | -1.03   | 0.29           | 10                  | 0.28                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                      | mg/l | P2P    | ■      | -0.79   | 0.86           | 10                  | 0.83                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |

| Participant 5        |      |        |        |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|----------------------|------|--------|--------|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand            | Unit | Sample | -3 0 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Conductivity 25      | mS/m | V3H    | ■      | -0.65   | 61.3           | 5                   | 60.3                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1 | 29                |
| N <sub>NH4</sub>     | mg/l | V3N    | ■      | -3.33   | 1.32           | 10                  | 1.10                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6 | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub> | mg/l | V3N    | ■      | 0.74    | 10.1           | 8                   | 10.4                 | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1 | 19                |
| N <sub>tot</sub>     | mg/l | V3N    | ■      | 1.56    | 12.0           | 15                  | 13.4                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0 | 29                |
| pH                   |      | V3H    | ■      | 5.49    | 7.56           | 2.6                 | 8.10                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3 | 29                |
| P <sub>tot</sub>     | mg/l | V3P    | ■      | -1.85   | 0.54           | 10                  | 0.49                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |

| Participant 6    |      |        |        |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|--------|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 0 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Cl               | mg/l | A1S    | ■      | -6.91   | 11.0           | 10                  | 7.2                  | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1 | 20                |
|                  | mg/l | P2S    | ■      | -0.46   | 218            | 10                  | 213                  | 219  | 218  | 7    | 3.3 | 18                |
| N <sub>NH4</sub> | mg/l | A1N    |        | -0.19   | 1.08           | 10                  | 1.07                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0 | 24                |
|                  | mg/l | V3N    |        | 0.15    | 1.32           | 10                  | 1.33                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6 | 21                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    | ■      | -0.48   | 0.29           | 10                  | 0.28                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    | ■      | 0.95    | 0.86           | 10                  | 0.90                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |
| SO <sub>4</sub>  | mg/l | A1S    | ■      | 1.21    | 13.2           | 10                  | 14.0                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2 | 20                |
|                  | mg/l | P2S    | ■      | 1.03    | 351            | 10                  | 369                  | 346  | 350  | 13   | 3.6 | 18                |



| Participant 7    |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Conductivity 25  | mS/m | A1J    |    | ■ |   | -0.62   | 32.3           | 5                   | 31.8                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                  | mS/m | P2H    |    | ■ |   | -0.71   | 197            | 5                   | 194                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    | ■ |   | -0.61   | 3.58           | 10                  | 3.47                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    | ■ |   | 0.31    | 4.32           | 15                  | 4.42                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
| pH               |      | A1H    |    | ■ |   | -0.30   | 6.53           | 3.1                 | 6.50                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                  |      | P2H    |    | ■ |   | -0.70   | 7.97           | 2.5                 | 7.90                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    | ■ |   | 0.34    | 0.29           | 10                  | 0.30                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    | ■ |   | -0.44   | 0.86           | 10                  | 0.84                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |

| Participant 8        |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|----------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand            | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Cl                   | mg/l | A1S    |    |   |   | 0.00    | 11.0           | 10                  | 11.0                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1 | 20                |
|                      | mg/l | P2S    |    | ■ |   | -0.37   | 218            | 10                  | 214                  | 219  | 218  | 7    | 3.3 | 18                |
|                      | mg/l | V3S    |    | ■ |   | -0.36   | 55.0           | 10                  | 54.0                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4 | 20                |
| N <sub>NO2+NO3</sub> | mg/l | A1N    |    | ■ |   | 92.65   | 1.70           | 8                   | 8.00                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9 | 18                |
|                      | mg/l | V3N    |    | ■ |   | 81.44   | 10.1           | 8                   | 43.0                 | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1 | 19                |
| P <sub>PO4</sub>     | mg/l | A1P    |    | ■ |   | 60.00   | 0.125          | 10                  | 0.50                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7 | 22                |
|                      | mg/l | V3P    |    | ■ |   | 38.33   | 0.48           | 10                  | 1.40                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8 | 22                |
| SO <sub>4</sub>      | mg/l | A1S    |    | ■ |   | -0.30   | 13.2           | 10                  | 13.0                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2 | 20                |
|                      | mg/l | P2S    |    | ■ |   | -0.74   | 351            | 10                  | 338                  | 346  | 350  | 13   | 3.6 | 18                |
|                      | mg/l | V3S    |    | ■ |   | -0.44   | 96.1           | 10                  | 94.0                 | 96.0 | 95.8 | 2.0  | 2.1 | 18                |

| Participant 9                        |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |      |                   |
|--------------------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|------|-------------------|
| Measurand                            | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s %  | n <sub>stat</sub> |
| Cl                                   | mg/l     | A1S    |    | ■ |   | -0.33   | 11.0           | 10                  | 10.8                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1  | 20                |
|                                      | mg/l     | P2S    |    | ■ |   | -0.29   | 218            | 10                  | 215                  | 219  | 218  | 7    | 3.3  | 18                |
|                                      | mg/l     | V3S    |    | ■ |   | -0.40   | 55.0           | 10                  | 53.9                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4  | 20                |
| Colour <sub>Spectrophotometric</sub> | mg/l, Pt | A1V    |    | ■ |   | -0.17   | 37.1           | 15                  | 36.6                 | 37.1 | 37.1 | 1.0  | 2.8  | 9                 |
|                                      | mg/l, Pt | P2V    |    | ■ |   |         | 337            |                     | 330                  | 337  | 334  | 34   | 10.3 | 5                 |
|                                      | mg/l, Pt | V3V    |    | ■ |   | 0.68    | 20.0           | 20                  | 21.4                 | 20.0 | 20.9 | 2.1  | 9.8  | 7                 |
| Conductivity 25                      | mS/m     | A1J    |    | ■ |   | -0.50   | 32.3           | 5                   | 31.9                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4  | 38                |
|                                      | mS/m     | P2H    |    | ■ |   | 0.47    | 197            | 5                   | 199                  | 196  | 197  | 2    | 1.2  | 32                |
|                                      | mS/m     | V3H    |    | ■ |   | -0.46   | 61.3           | 5                   | 60.6                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1  | 29                |
| N <sub>NH4</sub>                     | mg/l     | A1N    |    | ■ |   | 0.50    | 1.08           | 10                  | 1.11                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0  | 24                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    | ■ |   | 0.35    | 1.32           | 10                  | 1.34                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6  | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub>                 | mg/l     | A1N    |    | ■ |   | -0.32   | 1.70           | 8                   | 1.68                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9  | 18                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    | ■ |   | 0.20    | 10.1           | 8                   | 10.2                 | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1  | 19                |
| N <sub>tot</sub>                     | mg/l     | A1N    |    | ■ |   | 0.39    | 3.58           | 10                  | 3.65                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4  | 42                |
|                                      | mg/l     | P2N    |    | ■ |   | 0.62    | 4.32           | 15                  | 4.52                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3  | 36                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    | ■ |   | -0.06   | 12.0           | 15                  | 12.0                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0  | 29                |
| pH                                   |          | A1H    |    | ■ |   | 0.70    | 6.53           | 3.1                 | 6.60                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9  | 39                |
|                                      |          | P2H    |    | ■ |   | -0.15   | 7.97           | 2.5                 | 7.96                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2  | 31                |
|                                      |          | V3H    |    | ■ |   | -0.33   | 7.56           | 2.6                 | 7.53                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3  | 29                |
| P <sub>PO4</sub>                     | mg/l     | A1P    |    | ■ |   | 1.12    | 0.125          | 10                  | 0.13                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7  | 22                |
|                                      | mg/l     | V3P    |    | ■ |   | 0.96    | 0.48           | 10                  | 0.50                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8  | 22                |
| P <sub>tot</sub>                     | mg/l     | A1P    |    | ■ |   | -2.62   | 0.29           | 10                  | 0.25                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4  | 49                |
|                                      | mg/l     | P2P    |    | ■ |   | 1.02    | 0.86           | 10                  | 0.90                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6  | 41                |
|                                      | mg/l     | V3P    |    | ■ |   | -0.41   | 0.54           | 10                  | 0.53                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7  | 32                |

| Participant 9   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |     |     |                   |
|-----------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|-----|-----|-------------------|
| Measurand       | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s   | s % | n <sub>stat</sub> |
| SO <sub>4</sub> | mg/l | A1S    | ■  |   |   | 0.97    | 13.2           | 10                  | 13.8                 | 13.2 | 13.1 | 0.5 | 4.2 | 20                |
|                 | mg/l | P2S    | ■  |   |   | -0.32   | 351            | 10                  | 345                  | 346  | 350  | 13  | 3.6 | 18                |
|                 | mg/l | V3S    | ■  |   |   | -0.03   | 96.1           | 10                  | 96.0                 | 96.0 | 95.8 | 2.0 | 2.1 | 18                |

| Participant 10                       |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|--------------------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand                            | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Colour <sub>Spectrophotometric</sub> | mg/l, Pt | A1V    |    |   |   | 0.00    | 37.1           | 15                  | 37.1                 | 37.1 | 37.1 | 1.0  | 2.8 | 9                 |
|                                      | mg/l, Pt | V3V    | ■  |   |   | -0.45   | 20.0           | 20                  | 19.1                 | 20.0 | 20.9 | 2.1  | 9.8 | 7                 |
| Conductivity 25                      | mS/m     | A1J    | ■  |   |   | -0.50   | 32.3           | 5                   | 31.9                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                                      | mS/m     | V3H    | ■  |   |   | -0.91   | 61.3           | 5                   | 59.9                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1 | 29                |
| N <sub>NH4</sub>                     | mg/l     | A1N    | ■  |   |   | -0.37   | 1.08           | 10                  | 1.06                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0 | 24                |
|                                      | mg/l     | V3N    | ■  |   |   | 0.30    | 1.32           | 10                  | 1.34                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6 | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub>                 | mg/l     | A1N    | ■  |   |   | -1.03   | 1.70           | 8                   | 1.63                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9 | 18                |
|                                      | mg/l     | V3N    | ■  |   |   | -0.72   | 10.1           | 8                   | 9.8                  | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1 | 19                |
| N <sub>tot</sub>                     | mg/l     | A1N    | ■  |   |   | -0.61   | 3.58           | 10                  | 3.47                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                                      | mg/l     | V3N    | ■  |   |   | -0.44   | 12.0           | 15                  | 11.6                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0 | 29                |
| pH                                   |          | A1H    |    |   |   | -0.20   | 6.53           | 3.1                 | 6.51                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                                      |          | V3H    |    |   |   | 0.10    | 7.56           | 2.6                 | 7.57                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3 | 29                |
| P <sub>PO4</sub>                     | mg/l     | A1P    | ■  |   |   | -0.80   | 0.125          | 10                  | 0.12                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7 | 22                |
|                                      | mg/l     | V3P    | ■  |   |   | -0.83   | 0.48           | 10                  | 0.46                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8 | 22                |
| P <sub>tot</sub>                     | mg/l     | A1P    | ■  |   |   | -0.69   | 0.29           | 10                  | 0.28                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                                      | mg/l     | V3P    |    |   |   | 0.00    | 0.54           | 10                  | 0.54                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |

| Participant 11           |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |      |                   |
|--------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|------|-------------------|
| Measurand                | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s %  | n <sub>stat</sub> |
| Colour <sub>Visual</sub> | mg/l, Pt | A1V    | ■  |   |   | 2.08    | 40.0           | 15                  | 46.3                 | 40.0 | 39.0 | 3.6  | 9.3  | 9                 |
|                          | mg/l, Pt | P2V    | ■  |   |   | 9.08    | 290            | 15                  | 488                  | 290  | 291  | 19   | 6.6  | 6                 |
|                          | mg/l, Pt | V3V    |    |   |   |         | 20.0           |                     | 23.5                 | 20.0 | 21.5 | 3.4  | 15.8 | 9                 |
| Conductivity 25          | mS/m     | A1J    | ■  |   |   | 0.48    | 32.3           | 5                   | 32.7                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4  | 38                |
|                          | mS/m     | P2H    |    |   |   | -0.16   | 197            | 5                   | 196                  | 196  | 197  | 2    | 1.2  | 32                |
|                          | mS/m     | V3H    |    |   |   | 0.20    | 61.3           | 5                   | 61.6                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1  | 29                |
| N <sub>NH4</sub>         | mg/l     | A1N    | ■  |   |   | -3.11   | 1.08           | 10                  | 0.91                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0  | 24                |
|                          | mg/l     | V3N    | ■  |   |   | -6.36   | 1.32           | 10                  | 0.90                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6  | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub>     | mg/l     | A1N    | ■  |   |   | 0.56    | 1.70           | 8                   | 1.74                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9  | 18                |
|                          | mg/l     | V3N    |    |   |   | -0.07   | 10.1           | 8                   | 10.1                 | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1  | 19                |
| N <sub>tot</sub>         | mg/l     | A1N    | ■  |   |   | 2.29    | 3.58           | 10                  | 3.99                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4  | 42                |
|                          | mg/l     | V3N    | ■  |   |   | 2.40    | 12.0           | 15                  | 14.2                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0  | 29                |
| pH                       |          | A1H    |    |   |   | 0.10    | 6.53           | 3.1                 | 6.54                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9  | 39                |
|                          |          | P2H    | ■  |   |   | -6.32   | 7.97           | 2.5                 | 7.34                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2  | 31                |
|                          |          | V3H    | ■  |   |   | -1.22   | 7.56           | 2.6                 | 7.44                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3  | 29                |
| P <sub>PO4</sub>         | mg/l     | A1P    | ■  |   |   | -0.98   | 0.125          | 10                  | 0.12                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7  | 22                |
|                          | mg/l     | V3P    | ■  |   |   | 0.50    | 0.48           | 10                  | 0.49                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8  | 22                |
| P <sub>tot</sub>         | mg/l     | A1P    | ■  |   |   | 2.97    | 0.29           | 10                  | 0.33                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4  | 49                |
|                          | mg/l     | P2P    | ■  |   |   | 15.12   | 0.86           | 10                  | 1.51                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6  | 41                |
|                          | mg/l     | V3P    | ■  |   |   | -1.11   | 0.54           | 10                  | 0.51                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7  | 32                |

| Participant 12   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| N <sub>NH4</sub> | mg/l | A1N    | ■  |   |   | 0.74    | 1.08           | 10                  | 1.12                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0 | 24                |
|                  | mg/l | V3N    | ■  |   |   | 0.45    | 1.32           | 10                  | 1.35                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6 | 21                |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   |         | 3.58           | 10                  | <5,0                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | V3N    | ■  |   |   | 0.78    | 12.0           | 15                  | 12.7                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0 | 29                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    | ■  |   |   | -0.48   | 0.29           | 10                  | 0.28                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.11    | 0.54           | 10                  | 0.54                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |

| Participant 13   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    | ■  |   |   | -1.12   | 3.58           | 10                  | 3.38                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    | ■  |   |   | 0.59    | 4.32           | 15                  | 4.51                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | -0.14   | 0.29           | 10                  | 0.29                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | -0.12   | 0.86           | 10                  | 0.86                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |

| Participant 14           |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |      |                   |
|--------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|------|-------------------|
| Measurand                | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s %  | n <sub>stat</sub> |
| Colour <sub>visual</sub> | mg/l, Pt | A1V    |    |   |   | 0.00    | 40.0           | 15                  | 40.0                 | 40.0 | 39.0 | 3.6  | 9.3  | 9                 |
|                          | mg/l, Pt | P2V    | ■  |   |   | -0.69   | 290            | 15                  | 275                  | 290  | 291  | 19   | 6.6  | 6                 |
|                          | mg/l, Pt | V3V    |    |   |   |         | 20.0           |                     | 20.0                 | 20.0 | 21.5 | 3.4  | 15.8 | 9                 |
| Conductivity 25          | mS/m     | A1J    | ■  |   |   | 0.25    | 32.3           | 5                   | 32.5                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4  | 38                |
|                          | mS/m     | P2H    | ■  |   |   | 0.24    | 197            | 5                   | 198                  | 196  | 197  | 2    | 1.2  | 32                |
|                          | mS/m     | V3H    |    |   |   | 0.13    | 61.3           | 5                   | 61.5                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1  | 29                |
| pH                       |          | A1H    | ■  |   |   | 0.40    | 6.53           | 3.1                 | 6.57                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9  | 39                |
|                          |          | P2H    | ■  |   |   | -0.60   | 7.97           | 2.5                 | 7.91                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2  | 31                |
|                          |          | V3H    | ■  |   |   | -0.31   | 7.56           | 2.6                 | 7.53                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3  | 29                |

| Participant 15                       |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|--------------------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand                            | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Colour <sub>Spectrophotometric</sub> | mg/l, Pt | A1V    | ■  |   |   | -0.36   | 37.1           | 15                  | 36.1                 | 37.1 | 37.1 | 1.0  | 2.8 | 9                 |
| Conductivity 25                      | mS/m     | V3H    | ■  |   |   | 4.57    | 61.3           | 5                   | 68.3                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1 | 29                |
| N <sub>NH4</sub>                     | mg/l     | A1N    | ■  |   |   | -0.37   | 1.08           | 10                  | 1.06                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0 | 24                |
|                                      | mg/l     | V3N    | ■  |   |   | -0.30   | 1.32           | 10                  | 1.30                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6 | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub>                 | mg/l     | A1N    | ■  |   |   | 1.03    | 1.70           | 8                   | 1.77                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9 | 18                |
|                                      | mg/l     | V3N    | ■  |   |   | 0.25    | 10.1           | 8                   | 10.2                 | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1 | 19                |
| N <sub>tot</sub>                     | mg/l     | A1N    | ■  |   |   | 0.78    | 3.58           | 10                  | 3.72                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    |   |   | -0.22   | 12.0           | 15                  | 11.8                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0 | 29                |
| pH                                   |          | A1H    |    |   |   | 0.30    | 6.53           | 3.1                 | 6.56                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                                      |          | V3H    | ■  |   |   | -1.02   | 7.56           | 2.6                 | 7.46                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3 | 29                |
| P <sub>PO4</sub>                     | mg/l     | A1P    | ■  |   |   | 0.96    | 0.125          | 10                  | 0.13                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7 | 22                |
|                                      | mg/l     | V3P    | ■  |   |   | 0.88    | 0.48           | 10                  | 0.50                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8 | 22                |
| P <sub>tot</sub>                     | mg/l     | A1P    | ■  |   |   | 0.48    | 0.29           | 10                  | 0.30                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                                      | mg/l     | V3P    | ■  |   |   | 0.48    | 0.54           | 10                  | 0.55                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |

| Participant 16           |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |      |                   |
|--------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|------|-------------------|
| Measurand                | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s %  | n <sub>stat</sub> |
| Cl                       | mg/l     | A1S    |    |   |   | -0.18   | 11.0           | 10                  | 10.9                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1  | 20                |
|                          | mg/l     | P2S    |    |   |   | 0.28    | 218            | 10                  | 221                  | 219  | 218  | 7    | 3.3  | 18                |
|                          | mg/l     | V3S    |    |   |   | 0.11    | 55.0           | 10                  | 55.3                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4  | 20                |
| Colour <sup>Visual</sup> | mg/l, Pt | A1V    |    |   |   | -1.67   | 40.0           | 15                  | 35.0                 | 40.0 | 39.0 | 3.6  | 9.3  | 9                 |
|                          | mg/l, Pt | P2V    |    |   |   | 0.46    | 290            | 15                  | 300                  | 290  | 291  | 19   | 6.6  | 6                 |
|                          | mg/l, Pt | V3V    |    |   |   |         | 20.0           |                     | 20.0                 | 20.0 | 21.5 | 3.4  | 15.8 | 9                 |
| Conductivity 25          | mS/m     | A1J    |    |   |   | -0.51   | 32.3           | 5                   | 31.9                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4  | 38                |
|                          | mS/m     | P2H    |    |   |   | -0.20   | 197            | 5                   | 196                  | 196  | 197  | 2    | 1.2  | 32                |
|                          | mS/m     | V3H    |    |   |   | -0.46   | 61.3           | 5                   | 60.6                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1  | 29                |
| N <sub>NH4</sub>         | mg/l     | A1N    |    |   |   | -1.11   | 1.08           | 10                  | 1.02                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0  | 24                |
|                          | mg/l     | V3N    |    |   |   | -0.61   | 1.32           | 10                  | 1.28                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6  | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub>     | mg/l     | A1N    |    |   |   | -0.59   | 1.70           | 8                   | 1.66                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9  | 18                |
|                          | mg/l     | V3N    |    |   |   | 0.25    | 10.1           | 8                   | 10.2                 | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1  | 19                |
| N <sub>tot</sub>         | mg/l     | A1N    |    |   |   | -0.22   | 3.58           | 10                  | 3.54                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4  | 42                |
|                          | mg/l     | P2N    |    |   |   | -0.06   | 4.32           | 15                  | 4.30                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3  | 36                |
|                          | mg/l     | V3N    |    |   |   | -0.22   | 12.0           | 15                  | 11.8                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0  | 29                |
| pH                       |          | A1H    |    |   |   | 0.10    | 6.53           | 3.1                 | 6.54                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9  | 39                |
|                          |          | P2H    |    |   |   | 0.60    | 7.97           | 2.5                 | 8.03                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2  | 31                |
|                          |          | V3H    |    |   |   | 2.04    | 7.56           | 2.6                 | 7.76                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3  | 29                |
| P <sub>PO4</sub>         | mg/l     | A1P    |    |   |   | -0.48   | 0.125          | 10                  | 0.12                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7  | 22                |
|                          | mg/l     | V3P    |    |   |   | 0.17    | 0.48           | 10                  | 0.48                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8  | 22                |
| P <sub>tot</sub>         | mg/l     | A1P    |    |   |   | -0.41   | 0.29           | 10                  | 0.28                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4  | 49                |
|                          | mg/l     | P2P    |    |   |   | -0.84   | 0.86           | 10                  | 0.82                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6  | 41                |
|                          | mg/l     | V3P    |    |   |   | 0.15    | 0.54           | 10                  | 0.54                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7  | 32                |
| SO <sub>4</sub>          | mg/l     | A1S    |    |   |   | 0.00    | 13.2           | 10                  | 13.2                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2  | 20                |
|                          | mg/l     | P2S    |    |   |   | -0.28   | 351            | 10                  | 346                  | 346  | 350  | 13   | 3.6  | 18                |
|                          | mg/l     | V3S    |    |   |   | 0.33    | 96.1           | 10                  | 97.7                 | 96.0 | 95.8 | 2.0  | 2.1  | 18                |

| Participant 17   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -0.34   | 3.58           | 10                  | 3.52                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    |   |   | -0.68   | 4.32           | 15                  | 4.10                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | 1.52    | 0.29           | 10                  | 0.31                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | 0.74    | 0.86           | 10                  | 0.89                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |

| Participant 18                       |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |      |                   |
|--------------------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|------|-------------------|
| Measurand                            | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s %  | n <sub>stat</sub> |
| Colour <sup>Spectrophotometric</sup> | mg/l, Pt | A1V    |    |   |   | -0.40   | 37.1           | 15                  | 36.0                 | 37.1 | 37.1 | 1.0  | 2.8  | 9                 |
|                                      | mg/l, Pt | P2V    |    |   |   |         | 337            |                     | 337                  | 337  | 334  | 34   | 10.3 | 5                 |
| Conductivity 25                      | mS/m     | A1J    |    |   |   | -2.71   | 32.3           | 5                   | 30.1                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4  | 38                |
|                                      | mS/m     | P2H    |    |   |   | -0.20   | 197            | 5                   | 196                  | 196  | 197  | 2    | 1.2  | 32                |
| N <sub>tot</sub>                     | mg/l     | A1N    |    |   |   | 0.22    | 3.58           | 10                  | 3.62                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4  | 42                |
|                                      | mg/l     | P2N    |    |   |   | 1.08    | 4.32           | 15                  | 4.67                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3  | 36                |
| pH                                   |          | A1H    |    |   |   | -0.30   | 6.53           | 3.1                 | 6.50                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9  | 39                |
|                                      |          | P2H    |    |   |   | 1.30    | 7.97           | 2.5                 | 8.10                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2  | 31                |
| P <sub>tot</sub>                     | mg/l     | A1P    |    |   |   | 0.83    | 0.29           | 10                  | 0.30                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4  | 49                |
|                                      | mg/l     | P2P    |    |   |   | 0.14    | 0.86           | 10                  | 0.87                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6  | 41                |

| Participant 19                       |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |      |                   |
|--------------------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|------|-------------------|
| Measurand                            | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s %  | n <sub>stat</sub> |
| Cl                                   | mg/l     | A1S    |    |   |   | -0.36   | 11.0           | 10                  | 10.8                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1  | 20                |
|                                      | mg/l     | P2S    |    |   |   | 0.28    | 218            | 10                  | 221                  | 219  | 218  | 7    | 3.3  | 18                |
|                                      | mg/l     | V3S    |    |   |   | -0.29   | 55.0           | 10                  | 54.2                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4  | 20                |
| Colour <sub>Spectrophotometric</sub> | mg/l, Pt | A1V    |    |   |   | 0.68    | 37.1           | 15                  | 39.0                 | 37.1 | 37.1 | 1.0  | 2.8  | 9                 |
|                                      | mg/l, Pt | P2V    |    |   |   |         | 337            |                     | 376                  | 337  | 334  | 34   | 10.3 | 5                 |
|                                      | mg/l, Pt | V3V    |    |   |   | 2.10    | 20.0           | 20                  | 24.2                 | 20.0 | 20.9 | 2.1  | 9.8  | 7                 |
| Conductivity 25                      | mS/m     | A1J    |    |   |   | 0.12    | 32.3           | 5                   | 32.4                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4  | 38                |
|                                      | mS/m     | P2H    |    |   |   | -0.22   | 197            | 5                   | 196                  | 196  | 197  | 2    | 1.2  | 32                |
|                                      | mS/m     | V3H    |    |   |   | -0.13   | 61.3           | 5                   | 61.1                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1  | 29                |
| N <sub>NH4</sub>                     | mg/l     | A1N    |    |   |   | 0.93    | 1.08           | 10                  | 1.13                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0  | 24                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    |   |   | 2.12    | 1.32           | 10                  | 1.46                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6  | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub>                 | mg/l     | A1N    |    |   |   | 0.15    | 1.70           | 8                   | 1.71                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9  | 18                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    |   |   | 0.25    | 10.1           | 8                   | 10.2                 | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1  | 19                |
| N <sub>tot</sub>                     | mg/l     | A1N    |    |   |   | 0.00    | 3.58           | 10                  | 3.58                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4  | 42                |
|                                      | mg/l     | P2N    |    |   |   | 0.65    | 4.32           | 15                  | 4.53                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3  | 36                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    |   |   | 0.22    | 12.0           | 15                  | 12.2                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0  | 29                |
| pH                                   |          | A1H    |    |   |   | 0.00    | 6.53           | 3.1                 | 6.53                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9  | 39                |
|                                      |          | P2H    |    |   |   | 0.10    | 7.97           | 2.5                 | 7.98                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2  | 31                |
|                                      |          | V3H    |    |   |   | 0.51    | 7.56           | 2.6                 | 7.61                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3  | 29                |
| P <sub>PO4</sub>                     | mg/l     | A1P    |    |   |   | 0.48    | 0.125          | 10                  | 0.13                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7  | 22                |
|                                      | mg/l     | V3P    |    |   |   | 0.38    | 0.48           | 10                  | 0.49                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8  | 22                |
| P <sub>tot</sub>                     | mg/l     | A1P    |    |   |   | 0.28    | 0.29           | 10                  | 0.29                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4  | 49                |
|                                      | mg/l     | P2P    |    |   |   | 0.56    | 0.86           | 10                  | 0.88                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6  | 41                |
|                                      | mg/l     | V3P    |    |   |   | 0.63    | 0.54           | 10                  | 0.56                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7  | 32                |
| SO <sub>4</sub>                      | mg/l     | A1S    |    |   |   | 0.15    | 13.2           | 10                  | 13.3                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2  | 20                |
|                                      | mg/l     | P2S    |    |   |   | 0.16    | 351            | 10                  | 354                  | 346  | 350  | 13   | 3.6  | 18                |
|                                      | mg/l     | V3S    |    |   |   | 0.40    | 96.1           | 10                  | 98.0                 | 96.0 | 95.8 | 2.0  | 2.1  | 18                |

| Participant 20       |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|----------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand            | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Cl                   | mg/l | A1S    |    |   |   | -0.18   | 11.0           | 10                  | 10.9                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1 | 20                |
|                      | mg/l | P2S    |    |   |   | -0.55   | 218            | 10                  | 212                  | 219  | 218  | 7    | 3.3 | 18                |
|                      | mg/l | V3S    |    |   |   | 0.18    | 55.0           | 10                  | 55.5                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4 | 20                |
| Conductivity 25      | mS/m | A1J    |    |   |   | 0.50    | 32.3           | 5                   | 32.7                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                      | mS/m | P2H    |    |   |   | -1.22   | 197            | 5                   | 191                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
|                      | mS/m | V3H    |    |   |   | 0.07    | 61.3           | 5                   | 61.4                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1 | 29                |
| N <sub>NH4</sub>     | mg/l | A1N    |    |   |   | 1.67    | 1.08           | 10                  | 1.17                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0 | 24                |
|                      | mg/l | V3N    |    |   |   | 2.27    | 1.32           | 10                  | 1.47                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6 | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | 0.00    | 1.70           | 8                   | 1.70                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9 | 18                |
|                      | mg/l | V3N    |    |   |   | 0.25    | 10.1           | 8                   | 10.2                 | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1 | 19                |
| pH                   |      | A1H    |    |   |   | -0.10   | 6.53           | 3.1                 | 6.52                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                      |      | P2H    |    |   |   | -1.51   | 7.97           | 2.5                 | 7.82                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
|                      |      | V3H    |    |   |   | -1.22   | 7.56           | 2.6                 | 7.44                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3 | 29                |
| P <sub>PO4</sub>     | mg/l | A1P    |    |   |   |         | 0.125          | 10                  | <0,163               | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7 | 22                |
|                      | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.67    | 0.48           | 10                  | 0.50                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8 | 22                |
| P <sub>tot</sub>     | mg/l | A1P    |    |   |   | 3.86    | 0.29           | 10                  | 0.35                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                      | mg/l | P2P    |    |   |   | 3.26    | 0.86           | 10                  | 1.00                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |
|                      | mg/l | V3P    |    |   |   | 3.70    | 0.54           | 10                  | 0.64                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |

| Participant 20  |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |     |     |                   |
|-----------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|-----|-----|-------------------|
| Measurand       | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s   | s % | n <sub>stat</sub> |
| SO <sub>4</sub> | mg/l | A1S    |    |   |   | 0.00    | 13.2           | 10                  | 13.2                 | 13.2 | 13.1 | 0.5 | 4.2 | 20                |
|                 | mg/l | P2S    |    |   |   | -0.06   | 351            | 10                  | 350                  | 346  | 350  | 13  | 3.6 | 18                |
|                 | mg/l | V3S    |    |   |   | 0.42    | 96.1           | 10                  | 98.1                 | 96.0 | 95.8 | 2.0 | 2.1 | 18                |

| Participant 21   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Conductivity 25  | mS/m | A1J    |    |   |   | 0.25    | 32.3           | 5                   | 32.5                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                  | mS/m | V3H    |    |   |   | -0.13   | 61.3           | 5                   | 61.1                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1 | 29                |
| N <sub>NH4</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -0.63   | 1.08           | 10                  | 1.05                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0 | 24                |
|                  | mg/l | V3N    |    |   |   | -1.03   | 1.32           | 10                  | 1.25                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6 | 21                |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -3.07   | 3.58           | 10                  | 3.03                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | V3N    |    |   |   | -0.89   | 12.0           | 15                  | 11.2                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0 | 29                |
| pH               |      | A1H    |    |   |   | 1.09    | 6.53           | 3.1                 | 6.64                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                  |      | V3H    |    |   |   | -0.61   | 7.56           | 2.6                 | 7.50                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3 | 29                |
| P <sub>PO4</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | 0.80    | 0.125          | 10                  | 0.13                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7 | 22                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.83    | 0.48           | 10                  | 0.50                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8 | 22                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | -0.69   | 0.29           | 10                  | 0.28                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | -0.15   | 0.54           | 10                  | 0.54                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |

| Participant 22   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Conductivity 25  | mS/m | A1J    |    |   |   | 0.42    | 32.3           | 5                   | 32.6                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                  | mS/m | P2H    |    |   |   | 0.24    | 197            | 5                   | 198                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
|                  | mS/m | V3H    |    |   |   | 0.46    | 61.3           | 5                   | 62.0                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1 | 29                |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -0.06   | 3.58           | 10                  | 3.57                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    |   |   | 0.77    | 4.32           | 15                  | 4.57                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
|                  | mg/l | V3N    |    |   |   | 0.03    | 12.0           | 15                  | 12.0                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0 | 29                |
| pH               |      | A1H    |    |   |   | 0.49    | 6.53           | 3.1                 | 6.58                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                  |      | P2H    |    |   |   | 0.10    | 7.97           | 2.5                 | 7.98                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
|                  |      | V3H    |    |   |   | 0.51    | 7.56           | 2.6                 | 7.61                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3 | 29                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | -0.76   | 0.29           | 10                  | 0.28                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | -0.65   | 0.86           | 10                  | 0.83                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.04    | 0.54           | 10                  | 0.54                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |

| Participant 23                       |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |     |      |                   |
|--------------------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|-----|------|-------------------|
| Measurand                            | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s   | s %  | n <sub>stat</sub> |
| Cl                                   | mg/l     | A1S    |    |   |   | -0.18   | 11.0           | 10                  | 10.9                 | 10.9 | 10.9 | 0.1 | 1.1  | 20                |
|                                      | mg/l     | P2S    |    |   |   | 0.39    | 218            | 10                  | 222                  | 219  | 218  | 7   | 3.3  | 18                |
|                                      | mg/l     | V3S    |    |   |   | 0.40    | 55.0           | 10                  | 56.1                 | 55.1 | 55.0 | 1.3 | 2.4  | 20                |
| Colour <sub>Visual</sub>             | mg/l, Pt | A1V    |    |   |   | -6.67   | 40.0           | 15                  | 20.0                 | 40.0 | 39.0 | 3.6 | 9.3  | 9                 |
|                                      | mg/l, Pt | P2V    |    |   |   | -11.72  | 290            | 15                  | 35                   | 290  | 291  | 19  | 6.6  | 6                 |
|                                      | mg/l, Pt | V3V    |    |   |   |         | 20.0           |                     | 300.0                | 20.0 | 21.5 | 3.4 | 15.8 | 9                 |
| Colour <sub>Spectrophotometric</sub> | mg/l, Pt | A1V    |    |   |   | -6.11   | 37.1           | 15                  | 20.1                 | 37.1 | 37.1 | 1.0 | 2.8  | 9                 |
|                                      | mg/l, Pt | P2V    |    |   |   |         | 337            |                     | 36                   | 337  | 334  | 34  | 10.3 | 5                 |
|                                      | mg/l, Pt | V3V    |    |   |   | 140.00  | 20.0           | 20                  | 300.0                | 20.0 | 20.9 | 2.1 | 9.8  | 7                 |
| Conductivity 25                      | mS/m     | A1J    |    |   |   | -0.43   | 32.3           | 5                   | 32.0                 | 32.3 | 32.4 | 0.5 | 1.4  | 38                |
|                                      | mS/m     | P2H    |    |   |   | -0.32   | 197            | 5                   | 195                  | 196  | 197  | 2   | 1.2  | 32                |
|                                      | mS/m     | V3H    |    |   |   | -0.33   | 61.3           | 5                   | 60.8                 | 61.3 | 61.3 | 0.7 | 1.1  | 29                |

| Participant 23       |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|----------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand            | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| N <sub>NH4</sub>     | mg/l | A1N    |    |   |   | -0.37   | 1.08           | 10                  | 1.06                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0 | 24                |
|                      | mg/l | V3N    |    |   |   | -0.45   | 1.32           | 10                  | 1.29                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6 | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | 0.59    | 1.70           | 8                   | 1.74                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9 | 18                |
|                      | mg/l | V3N    |    |   |   | 0.22    | 10.1           | 8                   | 10.2                 | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1 | 19                |
| N <sub>tot</sub>     | mg/l | A1N    |    |   |   | -1.28   | 3.58           | 10                  | 3.35                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                      | mg/l | P2N    |    |   |   | 1.36    | 4.32           | 15                  | 4.76                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
|                      | mg/l | V3N    |    |   |   | 0.22    | 12.0           | 15                  | 12.2                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0 | 29                |
| pH                   |      | A1H    |    |   |   | -0.30   | 6.53           | 3.1                 | 6.50                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                      |      | P2H    |    |   |   | 2.01    | 7.97           | 2.5                 | 8.17                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
|                      |      | V3H    |    |   |   | -0.41   | 7.56           | 2.6                 | 7.52                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3 | 29                |
| P <sub>PO4</sub>     | mg/l | A1P    |    |   |   | 0.80    | 0.125          | 10                  | 0.13                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7 | 22                |
|                      | mg/l | V3P    |    |   |   | -0.83   | 0.48           | 10                  | 0.46                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8 | 22                |
| P <sub>tot</sub>     | mg/l | A1P    |    |   |   | 1.38    | 0.29           | 10                  | 0.31                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                      | mg/l | P2P    |    |   |   | 1.16    | 0.86           | 10                  | 0.91                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |
|                      | mg/l | V3P    |    |   |   | 2.59    | 0.54           | 10                  | 0.61                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |
| SO <sub>4</sub>      | mg/l | A1S    |    |   |   | -1.68   | 13.2           | 10                  | 12.1                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2 | 20                |
|                      | mg/l | P2S    |    |   |   | -0.78   | 351            | 10                  | 337                  | 346  | 350  | 13   | 3.6 | 18                |
|                      | mg/l | V3S    |    |   |   | -0.26   | 96.1           | 10                  | 94.8                 | 96.0 | 95.8 | 2.0  | 2.1 | 18                |

| Participant 24   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -4.41   | 3.58           | 10                  | 2.79                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    |   |   | -0.43   | 4.32           | 15                  | 4.18                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | 0.14    | 0.29           | 10                  | 0.29                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | -0.30   | 0.86           | 10                  | 0.85                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |

| Participant 25   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -0.78   | 3.58           | 10                  | 3.44                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    |   |   | -3.15   | 4.32           | 15                  | 3.30                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
|                  | mg/l | V3N    |    |   |   | -3.31   | 12.0           | 15                  | 9.0                  | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0 | 29                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | 0.83    | 0.29           | 10                  | 0.30                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | 0.07    | 0.86           | 10                  | 0.86                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | -0.11   | 0.54           | 10                  | 0.54                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |

| Participant 26   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Conductivity 25  | mS/m | A1J    |    |   |   | 1.49    | 32.3           | 5                   | 33.5                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                  | mS/m | P2H    |    |   |   | 0.71    | 197            | 5                   | 201                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -0.06   | 3.58           | 10                  | 3.57                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    |   |   | 0.68    | 4.32           | 15                  | 4.54                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
| pH               |      | A1H    |    |   |   | -0.49   | 6.53           | 3.1                 | 6.48                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                  |      | P2H    |    |   |   | -0.50   | 7.97           | 2.5                 | 7.92                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | -0.69   | 0.29           | 10                  | 0.28                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | 0.00    | 0.86           | 10                  | 0.86                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |

| Participant 27   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Cl               | mg/l | A1S    |    | ■ |   | 0.91    | 11.0           | 10                  | 11.5                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1 | 20                |
|                  | mg/l | V3S    |    |   |   | 0.04    | 55.0           | 10                  | 55.1                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4 | 20                |
| N <sub>NH4</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | 0.00    | 1.08           | 10                  | 1.08                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0 | 24                |
|                  | mg/l | V3N    |    | ■ |   | 0.61    | 1.32           | 10                  | 1.36                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6 | 21                |
| P <sub>PO4</sub> | mg/l | A1P    |    | ■ |   | -0.32   | 0.125          | 10                  | 0.12                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7 | 22                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.17    | 0.48           | 10                  | 0.48                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8 | 22                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    | ■ |   | -0.62   | 0.29           | 10                  | 0.28                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.37    | 0.54           | 10                  | 0.55                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |
| SO <sub>4</sub>  | mg/l | A1S    |    |   |   | 0.00    | 13.2           | 10                  | 13.2                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2 | 20                |
|                  | mg/l | V3S    |    |   |   | -0.06   | 96.1           | 10                  | 95.8                 | 96.0 | 95.8 | 2.0  | 2.1 | 18                |

| Participant 28   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Conductivity 25  | mS/m | A1J    |    | ■ |   | 0.50    | 32.3           | 5                   | 32.7                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                  | mS/m | P2H    |    |   |   | -0.20   | 197            | 5                   | 196                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
|                  | mS/m | V3H    |    |   |   | 0.00    | 61.3           | 5                   | 61.3                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1 | 29                |
| pH               |      | A1H    |    | ■ |   | -0.30   | 6.53           | 3.1                 | 6.50                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                  |      | P2H    |    | ■ |   | 1.10    | 7.97           | 2.5                 | 8.08                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
|                  |      | V3H    |    | ■ |   | 0.71    | 7.56           | 2.6                 | 7.63                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3 | 29                |
| P <sub>PO4</sub> | mg/l | A1P    |    | ■ |   | 0.64    | 0.125          | 10                  | 0.13                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7 | 22                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.13    | 0.48           | 10                  | 0.48                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8 | 22                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    | ■ |   | 1.17    | 0.29           | 10                  | 0.31                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | 0.26    | 0.86           | 10                  | 0.87                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |
|                  | mg/l | V3P    |    | ■ |   | 1.19    | 0.54           | 10                  | 0.57                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |

| Participant 29           |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |      |                   |
|--------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|------|-------------------|
| Measurand                | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s %  | n <sub>stat</sub> |
| Cl                       | mg/l     | A1S    |    |   |   | 0.00    | 11.0           | 10                  | 11.0                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1  | 20                |
|                          | mg/l     | P2S    |    |   |   | 0.18    | 218            | 10                  | 220                  | 219  | 218  | 7    | 3.3  | 18                |
|                          | mg/l     | V3S    |    |   |   | 0.00    | 55.0           | 10                  | 55.0                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4  | 20                |
| Colour <sub>Visual</sub> | mg/l, Pt | A1V    |    |   |   | 0.00    | 40.0           | 15                  | 40.0                 | 40.0 | 39.0 | 3.6  | 9.3  | 9                 |
|                          | mg/l, Pt | P2V    |    | ■ |   | -0.92   | 290            | 15                  | 270                  | 290  | 291  | 19   | 6.6  | 6                 |
|                          | mg/l, Pt | V3V    |    |   |   |         | 20.0           |                     | 20.0                 | 20.0 | 21.5 | 3.4  | 15.8 | 9                 |
| Conductivity 25          | mS/m     | A1J    |    | ■ |   | -0.87   | 32.3           | 5                   | 31.6                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4  | 38                |
|                          | mS/m     | P2H    |    |   |   | -0.41   | 197            | 5                   | 195                  | 196  | 197  | 2    | 1.2  | 32                |
|                          | mS/m     | V3H    |    | ■ |   | 0.65    | 61.3           | 5                   | 62.3                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1  | 29                |
| N <sub>NH4</sub>         | mg/l     | A1N    |    | ■ |   | 0.37    | 1.08           | 10                  | 1.10                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0  | 24                |
|                          | mg/l     | V3N    |    |   |   | -0.30   | 1.32           | 10                  | 1.30                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6  | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub>     | mg/l     | A1N    |    |   |   | 0.00    | 1.70           | 8                   | 1.70                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9  | 18                |
|                          | mg/l     | V3N    |    |   |   | -0.25   | 10.1           | 8                   | 10.0                 | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1  | 19                |
| N <sub>tot</sub>         | mg/l     | A1N    |    | ■ |   | 0.67    | 3.58           | 10                  | 3.70                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4  | 42                |
|                          | mg/l     | P2N    |    | ■ |   | 0.56    | 4.32           | 15                  | 4.50                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3  | 36                |
|                          | mg/l     | V3N    |    |   |   | 0.00    | 12.0           | 15                  | 12.0                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0  | 29                |
| pH                       |          | A1H    |    | ■ |   | -0.30   | 6.53           | 3.1                 | 6.50                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9  | 39                |
|                          |          | P2H    |    | ■ |   | 1.30    | 7.97           | 2.5                 | 8.10                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2  | 31                |
|                          |          | V3H    |    | ■ |   | -3.66   | 7.56           | 2.6                 | 7.20                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3  | 29                |
| P <sub>PO4</sub>         | mg/l     | A1P    |    | ■ |   | -0.80   | 0.125          | 10                  | 0.12                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7  | 22                |
|                          | mg/l     | V3P    |    |   |   | 0.00    | 0.48           | 10                  | 0.48                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8  | 22                |



| Participant 29   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | -0.69   | 0.29           | 10                  | 0.28                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | -0.47   | 0.86           | 10                  | 0.84                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.00    | 0.54           | 10                  | 0.54                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |
| SO <sub>4</sub>  | mg/l | A1S    |    |   |   | -0.30   | 13.2           | 10                  | 13.0                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2 | 20                |
|                  | mg/l | P2S    |    |   |   | -0.63   | 351            | 10                  | 340                  | 346  | 350  | 13   | 3.6 | 18                |
|                  | mg/l | V3S    |    |   |   | -0.44   | 96.1           | 10                  | 94.0                 | 96.0 | 95.8 | 2.0  | 2.1 | 18                |

| Participant 30  |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|-----------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand       | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Cl              | mg/l | A1S    |    |   |   | -0.35   | 11.0           | 10                  | 10.8                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1 | 20                |
|                 | mg/l | P2S    |    |   |   | 1.61    | 218            | 10                  | 236                  | 219  | 218  | 7    | 3.3 | 18                |
| Conductivity 25 | mS/m | A1J    |    |   |   | -0.12   | 32.3           | 5                   | 32.2                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                 | mS/m | P2H    |    |   |   | -0.06   | 197            | 5                   | 197                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
| pH              |      | A1H    |    |   |   | 0.40    | 6.53           | 3.1                 | 6.57                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                 |      | P2H    |    |   |   | 0.00    | 7.97           | 2.5                 | 7.97                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
| SO <sub>4</sub> | mg/l | A1S    |    |   |   | 1.74    | 13.2           | 10                  | 14.4                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2 | 20                |
|                 | mg/l | P2S    |    |   |   | 3.21    | 351            | 10                  | 407                  | 346  | 350  | 13   | 3.6 | 18                |

| Participant 31   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Conductivity 25  | mS/m | A1J    |    |   |   | 0.62    | 32.3           | 5                   | 32.8                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                  | mS/m | P2H    |    |   |   | 0.55    | 197            | 5                   | 200                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -4.02   | 3.58           | 10                  | 2.86                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    |   |   | -2.72   | 4.32           | 15                  | 3.44                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
| pH               |      | A1H    |    |   |   | 0.40    | 6.53           | 3.1                 | 6.57                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                  |      | P2H    |    |   |   | -1.61   | 7.97           | 2.5                 | 7.81                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | -0.69   | 0.29           | 10                  | 0.28                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | -0.93   | 0.86           | 10                  | 0.82                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |

| Participant 32   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Conductivity 25  | mS/m | P2H    |    |   |   | 0.61    | 197            | 5                   | 200                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | P2N    |    |   |   | -0.06   | 4.32           | 15                  | 4.30                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
| pH               |      | P2H    |    |   |   | -0.70   | 7.97           | 2.5                 | 7.90                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | P2P    |    |   |   | -0.05   | 0.86           | 10                  | 0.86                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |
| SO <sub>4</sub>  | mg/l | P2S    |    |   |   | 0.87    | 351            | 10                  | 366                  | 346  | 350  | 13   | 3.6 | 18                |

| Participant 33   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Conductivity 25  | mS/m | A1J    |    |   |   | 0.62    | 32.3           | 5                   | 32.8                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                  | mS/m | P2H    |    |   |   | 0.41    | 197            | 5                   | 199                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -3.30   | 3.58           | 10                  | 2.99                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    |   |   | -2.75   | 4.32           | 15                  | 3.43                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
| pH               |      | A1H    |    |   |   | 0.20    | 6.53           | 3.1                 | 6.55                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                  |      | P2H    |    |   |   | -0.60   | 7.97           | 2.5                 | 7.91                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | -1.17   | 0.29           | 10                  | 0.27                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | -0.68   | 0.86           | 10                  | 0.83                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |

| Participant 34   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Conductivity 25  | mS/m | A1J    |    |   |   | -0.12   | 32.3           | 5                   | 32.2                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                  | mS/m | P2H    |    |   |   | -0.83   | 197            | 5                   | 193                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -3.74   | 3.58           | 10                  | 2.91                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    |   |   | -2.44   | 4.32           | 15                  | 3.53                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
| pH               |      | A1H    |    |   |   | -0.59   | 6.53           | 3.1                 | 6.47                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                  |      | P2H    |    |   |   | 0.90    | 7.97           | 2.5                 | 8.06                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | 1.38    | 0.29           | 10                  | 0.31                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | 1.16    | 0.86           | 10                  | 0.91                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |

| Participant 35           |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |      |                   |
|--------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|------|-------------------|
| Measurand                | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s %  | n <sub>stat</sub> |
| Cl                       | mg/l     | A1S    |    |   |   | -0.18   | 11.0           | 10                  | 10.9                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1  | 20                |
|                          | mg/l     | P2S    |    |   |   | -1.10   | 218            | 10                  | 206                  | 219  | 218  | 7    | 3.3  | 18                |
|                          | mg/l     | V3S    |    |   |   | -0.91   | 55.0           | 10                  | 52.5                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4  | 20                |
| Colour <sub>visual</sub> | mg/l, Pt | A1V    |    |   |   | 0.00    | 40.0           | 15                  | 40.0                 | 40.0 | 39.0 | 3.6  | 9.3  | 9                 |
|                          | mg/l, Pt | P2V    |    |   |   | -0.46   | 290            | 15                  | 280                  | 290  | 291  | 19   | 6.6  | 6                 |
|                          | mg/l, Pt | V3V    |    |   |   |         | 20.0           |                     | 20.0                 | 20.0 | 21.5 | 3.4  | 15.8 | 9                 |
| Conductivity 25          | mS/m     | A1J    |    |   |   | 0.37    | 32.3           | 5                   | 32.6                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4  | 38                |
|                          | mS/m     | P2H    |    |   |   | -0.61   | 197            | 5                   | 194                  | 196  | 197  | 2    | 1.2  | 32                |
|                          | mS/m     | V3H    |    |   |   | -0.39   | 61.3           | 5                   | 60.7                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1  | 29                |
| N <sub>NH4</sub>         | mg/l     | A1N    |    |   |   | -0.56   | 1.08           | 10                  | 1.05                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0  | 24                |
|                          | mg/l     | V3N    |    |   |   | -0.61   | 1.32           | 10                  | 1.28                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6  | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub>     | mg/l     | A1N    |    |   |   | -0.15   | 1.70           | 8                   | 1.69                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9  | 18                |
|                          | mg/l     | V3N    |    |   |   | -0.62   | 10.1           | 8                   | 9.9                  | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1  | 19                |
| N <sub>tot</sub>         | mg/l     | A1N    |    |   |   | -0.28   | 3.58           | 10                  | 3.53                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4  | 42                |
|                          | mg/l     | P2N    |    |   |   | 0.83    | 4.32           | 15                  | 4.59                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3  | 36                |
|                          | mg/l     | V3N    |    |   |   | 1.44    | 12.0           | 15                  | 13.3                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0  | 29                |
| pH                       |          | A1H    |    |   |   | 0.20    | 6.53           | 3.1                 | 6.55                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9  | 39                |
|                          |          | P2H    |    |   |   | -0.10   | 7.97           | 2.5                 | 7.96                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2  | 31                |
|                          |          | V3H    |    |   |   | 0.00    | 7.56           | 2.6                 | 7.56                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3  | 29                |
| P <sub>PO4</sub>         | mg/l     | A1P    |    |   |   | 0.48    | 0.125          | 10                  | 0.13                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7  | 22                |
|                          | mg/l     | V3P    |    |   |   | 0.67    | 0.48           | 10                  | 0.50                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8  | 22                |
| P <sub>tot</sub>         | mg/l     | A1P    |    |   |   | 2.34    | 0.29           | 10                  | 0.32                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4  | 49                |
|                          | mg/l     | P2P    |    |   |   | 0.26    | 0.86           | 10                  | 0.87                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6  | 41                |
|                          | mg/l     | V3P    |    |   |   | -1.22   | 0.54           | 10                  | 0.51                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7  | 32                |
| SO <sub>4</sub>          | mg/l     | A1S    |    |   |   | -0.45   | 13.2           | 10                  | 12.9                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2  | 20                |
|                          | mg/l     | P2S    |    |   |   | -0.51   | 351            | 10                  | 342                  | 346  | 350  | 13   | 3.6  | 18                |
|                          | mg/l     | V3S    |    |   |   | -0.37   | 96.1           | 10                  | 94.3                 | 96.0 | 95.8 | 2.0  | 2.1  | 18                |

| Participant 36   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Conductivity 25  | mS/m | A1J    |    |   |   | -0.25   | 32.3           | 5                   | 32.1                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                  | mS/m | V3H    |    |   |   | 0.72    | 61.3           | 5                   | 62.4                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1 | 29                |
| pH               |      | A1H    |    |   |   | -1.28   | 6.53           | 3.1                 | 6.40                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                  |      | V3H    |    |   |   | -4.68   | 7.56           | 2.6                 | 7.10                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3 | 29                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | 1.93    | 0.29           | 10                  | 0.32                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | 0.84    | 0.86           | 10                  | 0.90                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |

| Participant 37   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Conductivity 25  | mS/m | A1J    |    |   |   | -0.37   | 32.3           | 5                   | 32.0                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                  | mS/m | P2H    |    |   |   | -0.41   | 197            | 5                   | 195                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
|                  | mS/m | V3H    |    |   |   | -0.20   | 61.3           | 5                   | 61.0                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1 | 29                |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -0.67   | 3.58           | 10                  | 3.46                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    |   |   | -0.28   | 4.32           | 15                  | 4.23                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
|                  | mg/l | V3N    |    |   |   | -0.44   | 12.0           | 15                  | 11.6                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0 | 29                |
| pH               |      | A1H    |    |   |   | -1.28   | 6.53           | 3.1                 | 6.40                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                  |      | P2H    |    |   |   | -0.70   | 7.97           | 2.5                 | 7.90                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
|                  |      | V3H    |    |   |   | -0.61   | 7.56           | 2.6                 | 7.50                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3 | 29                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | 0.41    | 0.29           | 10                  | 0.30                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | -0.44   | 0.86           | 10                  | 0.84                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.70    | 0.54           | 10                  | 0.56                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |

| Participant 38   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -1.45   | 3.58           | 10                  | 3.32                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    |   |   | -1.05   | 4.32           | 15                  | 3.98                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | 39.93   | 0.29           | 10                  | 0.87                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | -13.28  | 0.86           | 10                  | 0.29                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |

| Participant 39   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| N <sub>NH4</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -0.56   | 1.08           | 10                  | 1.05                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0 | 24                |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -0.84   | 3.58           | 10                  | 3.43                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
| pH               |      | A1H    |    |   |   | 0.89    | 6.53           | 3.1                 | 6.62                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |

| Participant 40   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -5.61   | 3.58           | 10                  | 2.58                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    |   |   | -2.38   | 4.32           | 15                  | 3.55                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | -0.21   | 0.29           | 10                  | 0.29                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | -0.05   | 0.86           | 10                  | 0.86                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |

| Participant 41                       |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |      |                   |
|--------------------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|------|-------------------|
| Measurand                            | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s %  | n <sub>stat</sub> |
| Cl                                   | mg/l     | A1S    |    |   |   | -0.18   | 11.0           | 10                  | 10.9                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1  | 20                |
|                                      | mg/l     | V3S    |    |   |   | -0.44   | 55.0           | 10                  | 53.8                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4  | 20                |
| Colour <sub>visual</sub>             | mg/l, Pt | A1V    |    |   |   | 0.00    | 40.0           | 15                  | 40.0                 | 40.0 | 39.0 | 3.6  | 9.3  | 9                 |
|                                      | mg/l, Pt | V3V    |    |   |   |         | 20.0           |                     | 20.0                 | 20.0 | 21.5 | 3.4  | 15.8 | 9                 |
| Colour <sub>Spectrophotometric</sub> | mg/l, Pt | A1V    |    |   |   | 0.32    | 37.1           | 15                  | 38.0                 | 37.1 | 37.1 | 1.0  | 2.8  | 9                 |
|                                      | mg/l, Pt | V3V    |    |   |   | -0.50   | 20.0           | 20                  | 19.0                 | 20.0 | 20.9 | 2.1  | 9.8  | 7                 |
| Conductivity 25                      | mS/m     | A1J    |    |   |   | 1.36    | 32.3           | 5                   | 33.4                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4  | 38                |
|                                      | mS/m     | V3H    |    |   |   | 0.65    | 61.3           | 5                   | 62.3                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1  | 29                |
| N <sub>NH4</sub>                     | mg/l     | A1N    |    |   |   | -0.74   | 1.08           | 10                  | 1.04                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0  | 24                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    |   |   | 0.30    | 1.32           | 10                  | 1.34                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6  | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub>                 | mg/l     | A1N    |    |   |   | 0.44    | 1.70           | 8                   | 1.73                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9  | 18                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    |   |   | -0.47   | 10.1           | 8                   | 9.9                  | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1  | 19                |

| Participant 41   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -0.22   | 3.58           | 10                  | 3.54                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | V3N    |    |   |   | -0.33   | 12.0           | 15                  | 11.7                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0 | 29                |
| pH               |      | A1H    |    |   |   | 0.40    | 6.53           | 3.1                 | 6.57                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                  |      | V3H    |    |   |   | 2.34    | 7.56           | 2.6                 | 7.79                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3 | 29                |
| P <sub>PO4</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | -0.32   | 0.125          | 10                  | 0.12                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7 | 22                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | -0.08   | 0.48           | 10                  | 0.48                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8 | 22                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | -0.28   | 0.29           | 10                  | 0.29                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.89    | 0.54           | 10                  | 0.56                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |

| Participant 42           |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |      |                   |
|--------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|------|-------------------|
| Measurand                | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s %  | n <sub>stat</sub> |
| Cl                       | mg/l     | A1S    |    |   |   | -0.55   | 11.0           | 10                  | 10.7                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1  | 20                |
|                          | mg/l     | P2S    |    |   |   | -0.46   | 218            | 10                  | 213                  | 219  | 218  | 7    | 3.3  | 18                |
|                          | mg/l     | V3S    |    |   |   | -0.18   | 55.0           | 10                  | 54.5                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4  | 20                |
| Colour <sub>visual</sub> | mg/l, Pt | A1V    |    |   |   | 0.00    | 40.0           | 15                  | 40.0                 | 40.0 | 39.0 | 3.6  | 9.3  | 9                 |
|                          | mg/l, Pt | P2V    |    |   |   | 1.38    | 290            | 15                  | 320                  | 290  | 291  | 19   | 6.6  | 6                 |
|                          | mg/l, Pt | V3V    |    |   |   |         | 20.0           |                     | 30.0                 | 20.0 | 21.5 | 3.4  | 15.8 | 9                 |
| Conductivity 25          | mS/m     | A1J    |    |   |   | 0.74    | 32.3           | 5                   | 32.9                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4  | 38                |
|                          | mS/m     | P2H    |    |   |   | 0.20    | 197            | 5                   | 198                  | 196  | 197  | 2    | 1.2  | 32                |
|                          | mS/m     | V3H    |    |   |   | 0.52    | 61.3           | 5                   | 62.1                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1  | 29                |
| N <sub>NH4</sub>         | mg/l     | A1N    |    |   |   | -1.69   | 1.08           | 10                  | 0.99                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0  | 24                |
|                          | mg/l     | V3N    |    |   |   | -1.06   | 1.32           | 10                  | 1.25                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6  | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub>     | mg/l     | A1N    |    |   |   | -0.15   | 1.70           | 8                   | 1.69                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9  | 18                |
|                          | mg/l     | V3N    |    |   |   | 0.25    | 10.1           | 8                   | 10.2                 | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1  | 19                |
| N <sub>tot</sub>         | mg/l     | A1N    |    |   |   | -0.22   | 3.58           | 10                  | 3.54                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4  | 42                |
|                          | mg/l     | P2N    |    |   |   | -2.38   | 4.32           | 15                  | 3.55                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3  | 36                |
|                          | mg/l     | V3N    |    |   |   | -1.11   | 12.0           | 15                  | 11.0                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0  | 29                |
| pH                       |          | A1H    |    |   |   | 0.10    | 6.53           | 3.1                 | 6.54                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9  | 39                |
|                          |          | P2H    |    |   |   | 0.80    | 7.97           | 2.5                 | 8.05                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2  | 31                |
|                          |          | V3H    |    |   |   | 1.22    | 7.56           | 2.6                 | 7.68                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3  | 29                |
| P <sub>PO4</sub>         | mg/l     | A1P    |    |   |   | -0.64   | 0.125          | 10                  | 0.12                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7  | 22                |
|                          | mg/l     | V3P    |    |   |   | -0.29   | 0.48           | 10                  | 0.47                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8  | 22                |
| P <sub>tot</sub>         | mg/l     | A1P    |    |   |   | -0.21   | 0.29           | 10                  | 0.29                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4  | 49                |
|                          | mg/l     | P2P    |    |   |   | -0.53   | 0.86           | 10                  | 0.84                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6  | 41                |
|                          | mg/l     | V3P    |    |   |   | 0.59    | 0.54           | 10                  | 0.56                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7  | 32                |
| SO <sub>4</sub>          | mg/l     | A1S    |    |   |   | -0.76   | 13.2           | 10                  | 12.7                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2  | 20                |
|                          | mg/l     | P2S    |    |   |   | -0.80   | 351            | 10                  | 337                  | 346  | 350  | 13   | 3.6  | 18                |
|                          | mg/l     | V3S    |    |   |   | 0.04    | 96.1           | 10                  | 96.3                 | 96.0 | 95.8 | 2.0  | 2.1  | 18                |

| Participant 43   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Conductivity 25  | mS/m | P2H    |    |   |   | 0.41    | 197            | 5                   | 199                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | P2N    |    |   |   | 0.25    | 4.32           | 15                  | 4.40                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
| pH               |      | P2H    |    |   |   | 0.20    | 7.97           | 2.5                 | 7.99                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | P2P    |    |   |   | 0.23    | 0.86           | 10                  | 0.87                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |

| Participant 44   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Conductivity 25  | mS/m | A1J    |    |   |   | -0.25   | 32.3           | 5                   | 32.1                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                  | mS/m | P2H    |    |   |   | -0.16   | 197            | 5                   | 196                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
|                  | mS/m | V3H    |    |   |   | -0.33   | 61.3           | 5                   | 60.8                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1 | 29                |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | 0.39    | 3.58           | 10                  | 3.65                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    |   |   | 0.37    | 4.32           | 15                  | 4.44                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
|                  | mg/l | V3N    |    |   |   | -0.17   | 12.0           | 15                  | 11.9                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0 | 29                |
| pH               |      | A1H    |    |   |   | 0.30    | 6.53           | 3.1                 | 6.56                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                  |      | P2H    |    |   |   | 0.60    | 7.97           | 2.5                 | 8.03                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
|                  |      | V3H    |    |   |   | 1.12    | 7.56           | 2.6                 | 7.67                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3 | 29                |
| P <sub>PO4</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | 36.00   | 0.125          | 10                  | 0.35                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7 | 22                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | 41.25   | 0.48           | 10                  | 1.47                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8 | 22                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | 0.14    | 0.29           | 10                  | 0.29                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | -0.02   | 0.86           | 10                  | 0.86                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.63    | 0.54           | 10                  | 0.56                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |

| Participant 45   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | 2.74    | 3.58           | 10                  | 4.07                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    |   |   | 1.54    | 4.32           | 15                  | 4.82                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
|                  | mg/l | V3N    |    |   |   | 0.56    | 12.0           | 15                  | 12.5                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0 | 29                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | 0.41    | 0.29           | 10                  | 0.30                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | -0.33   | 0.86           | 10                  | 0.85                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.00    | 0.54           | 10                  | 0.54                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |

| Participant 46   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -1.54   | 3.58           | 10                  | 3.31                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    |   |   | 0.19    | 4.32           | 15                  | 4.38                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | 2.97    | 0.29           | 10                  | 0.33                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | 0.12    | 0.86           | 10                  | 0.87                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |

| Participant 47   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | -0.28   | 0.29           | 10                  | 0.29                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | 0.02    | 0.86           | 10                  | 0.86                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |

| Participant 48       |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|----------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand            | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Cl                   | mg/l | A1S    |    |   |   | 0.00    | 11.0           | 10                  | 11.0                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1 | 20                |
|                      | mg/l | P2S    |    |   |   | 0.09    | 218            | 10                  | 219                  | 219  | 218  | 7    | 3.3 | 18                |
|                      | mg/l | V3S    |    |   |   | 0.00    | 55.0           | 10                  | 55.0                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4 | 20                |
| Conductivity 25      | mS/m | A1J    |    |   |   | 0.25    | 32.3           | 5                   | 32.5                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                      | mS/m | P2H    |    |   |   | 0.24    | 197            | 5                   | 198                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
|                      | mS/m | V3H    |    |   |   | 0.20    | 61.3           | 5                   | 61.6                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1 | 29                |
| N <sub>NH4</sub>     | mg/l | A1N    |    |   |   | 0.19    | 1.08           | 10                  | 1.09                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0 | 24                |
|                      | mg/l | V3N    |    |   |   | 0.45    | 1.32           | 10                  | 1.35                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6 | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | 0.44    | 1.70           | 8                   | 1.73                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9 | 18                |
|                      | mg/l | V3N    |    |   |   | 0.12    | 10.1           | 8                   | 10.2                 | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1 | 19                |

| Participant 48   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | 0.00    | 3.58           | 10                  | 3.58                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    |   |   | 0.34    | 4.32           | 15                  | 4.43                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
|                  | mg/l | V3N    |    |   |   | -0.39   | 12.0           | 15                  | 11.7                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0 | 29                |
| pH               |      | A1H    |    |   |   | 0.10    | 6.53           | 3.1                 | 6.54                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                  |      | P2H    |    |   |   | 0.20    | 7.97           | 2.5                 | 7.99                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
|                  |      | V3H    |    |   |   | -0.51   | 7.56           | 2.6                 | 7.51                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3 | 29                |
| P <sub>PO4</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | 0.80    | 0.125          | 10                  | 0.13                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7 | 22                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.83    | 0.48           | 10                  | 0.50                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8 | 22                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | 0.69    | 0.29           | 10                  | 0.30                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | -0.23   | 0.86           | 10                  | 0.85                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.74    | 0.54           | 10                  | 0.56                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |
| SO <sub>4</sub>  | mg/l | A1S    |    |   |   | 0.15    | 13.2           | 10                  | 13.3                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2 | 20                |
|                  | mg/l | P2S    |    |   |   | 0.17    | 351            | 10                  | 354                  | 346  | 350  | 13   | 3.6 | 18                |
|                  | mg/l | V3S    |    |   |   | 0.37    | 96.1           | 10                  | 97.9                 | 96.0 | 95.8 | 2.0  | 2.1 | 18                |

| Participant 49   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Cl               | mg/l | A1S    |    |   |   | -0.04   | 11.0           | 10                  | 11.0                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1 | 20                |
|                  | mg/l | P2S    |    |   |   | 0.25    | 218            | 10                  | 221                  | 219  | 218  | 7    | 3.3 | 18                |
| Conductivity 25  | mS/m | A1J    |    |   |   | -0.38   | 32.3           | 5                   | 32.0                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                  | mS/m | P2H    |    |   |   | -0.24   | 197            | 5                   | 196                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -0.45   | 3.58           | 10                  | 3.50                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    |   |   | 0.00    | 4.32           | 15                  | 4.32                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
| pH               |      | A1H    |    |   |   | -1.19   | 6.53           | 3.1                 | 6.41                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                  |      | P2H    |    |   |   | -2.41   | 7.97           | 2.5                 | 7.73                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | -0.69   | 0.29           | 10                  | 0.28                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | 0.00    | 0.86           | 10                  | 0.86                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |

| Participant 50                       |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |      |                   |
|--------------------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|------|-------------------|
| Measurand                            | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s %  | n <sub>stat</sub> |
| Cl                                   | mg/l     | A1S    |    |   |   | -0.36   | 11.0           | 10                  | 10.8                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1  | 20                |
|                                      | mg/l     | P2S    |    |   |   | -0.37   | 218            | 10                  | 214                  | 219  | 218  | 7    | 3.3  | 18                |
|                                      | mg/l     | V3S    |    |   |   | 0.00    | 55.0           | 10                  | 55.0                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4  | 20                |
| Colour <sub>Spectrophotometric</sub> | mg/l, Pt | A1V    |    |   |   | -0.36   | 37.1           | 15                  | 36.1                 | 37.1 | 37.1 | 1.0  | 2.8  | 9                 |
|                                      | mg/l, Pt | P2V    |    |   |   |         | 337            |                     | 281                  | 337  | 334  | 34   | 10.3 | 5                 |
|                                      | mg/l, Pt | V3V    |    |   |   | -0.20   | 20.0           | 20                  | 19.6                 | 20.0 | 20.9 | 2.1  | 9.8  | 7                 |
| Conductivity 25                      | mS/m     | A1J    |    |   |   | -1.25   | 32.3           | 5                   | 31.3                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4  | 38                |
|                                      | mS/m     | P2H    |    |   |   | 0.71    | 197            | 5                   | 201                  | 196  | 197  | 2    | 1.2  | 32                |
|                                      | mS/m     | V3H    |    |   |   | -0.35   | 61.3           | 5                   | 60.8                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1  | 29                |
| N <sub>NH4</sub>                     | mg/l     | A1N    |    |   |   | 7.94    | 1.08           | 10                  | 1.51                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0  | 24                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    |   |   | 6.97    | 1.32           | 10                  | 1.78                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6  | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub>                 | mg/l     | A1N    |    |   |   | 151.47  | 1.70           | 8                   | 12.00                | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9  | 18                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    |   |   | 157.43  | 10.1           | 8                   | 73.7                 | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1  | 19                |
| N <sub>tot</sub>                     | mg/l     | A1N    |    |   |   | -2.07   | 3.58           | 10                  | 3.21                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4  | 42                |
|                                      | mg/l     | P2N    |    |   |   | -0.49   | 4.32           | 15                  | 4.16                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3  | 36                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    |   |   | -0.11   | 12.0           | 15                  | 11.9                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0  | 29                |
| pH                                   |          | A1H    |    |   |   | -0.10   | 6.53           | 3.1                 | 6.52                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9  | 39                |
|                                      |          | P2H    |    |   |   | -1.00   | 7.97           | 2.5                 | 7.87                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2  | 31                |
|                                      |          | V3H    |    |   |   | -0.20   | 7.56           | 2.6                 | 7.54                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3  | 29                |

| Participant 50   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| P <sub>PO4</sub> | mg/l | A1P    | ■  |   |   | 38.40   | 0.125          | 10                  | 0.37                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7 | 22                |
|                  | mg/l | V3P    | ■  |   |   | 40.63   | 0.48           | 10                  | 1.46                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8 | 22                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    | ■  |   |   | 0.76    | 0.29           | 10                  | 0.30                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    | ■  |   |   | 0.95    | 0.86           | 10                  | 0.90                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |
|                  | mg/l | V3P    | ■  |   |   | 2.30    | 0.54           | 10                  | 0.60                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |
| SO <sub>4</sub>  | mg/l | A1S    | ■  |   |   | -0.15   | 13.2           | 10                  | 13.1                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2 | 20                |
|                  | mg/l | P2S    | ■  |   |   | -0.46   | 351            | 10                  | 343                  | 346  | 350  | 13   | 3.6 | 18                |
|                  | mg/l | V3S    | ■  |   |   | 0.08    | 96.1           | 10                  | 96.5                 | 96.0 | 95.8 | 2.0  | 2.1 | 18                |

| Participant 51   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    | ■  |   |   | -1.54   | 3.58           | 10                  | 3.31                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |

| Participant 52           |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |      |                   |
|--------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|------|-------------------|
| Measurand                | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s %  | n <sub>stat</sub> |
| Cl                       | mg/l     | A1S    | ■  |   |   | -0.36   | 11.0           | 10                  | 10.8                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1  | 20                |
|                          | mg/l     | P2S    | ■  |   |   | 0.28    | 218            | 10                  | 221                  | 219  | 218  | 7    | 3.3  | 18                |
|                          | mg/l     | V3S    | ■  |   |   | 0.15    | 55.0           | 10                  | 55.4                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4  | 20                |
| Colour <sub>visual</sub> | mg/l, Pt | A1V    | ■  |   |   | -1.67   | 40.0           | 15                  | 35.0                 | 40.0 | 39.0 | 3.6  | 9.3  | 9                 |
|                          | mg/l, Pt | P2V    | ■  |   |   | 0.46    | 290            | 15                  | 300                  | 290  | 291  | 19   | 6.6  | 6                 |
|                          | mg/l, Pt | V3V    | ■  |   |   |         | 20.0           |                     | 20.0                 | 20.0 | 21.5 | 3.4  | 15.8 | 9                 |
| Conductivity 25          | mS/m     | A1J    | ■  |   |   | 0.76    | 32.3           | 5                   | 32.9                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4  | 38                |
|                          | mS/m     | P2H    | ■  |   |   | -1.86   | 197            | 5                   | 188                  | 196  | 197  | 2    | 1.2  | 32                |
|                          | mS/m     | V3H    | ■  |   |   | -0.22   | 61.3           | 5                   | 61.0                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1  | 29                |
| N <sub>NH4</sub>         | mg/l     | A1N    | ■  |   |   | 3.63    | 1.08           | 10                  | 1.28                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0  | 24                |
|                          | mg/l     | V3N    | ■  |   |   | 4.20    | 1.32           | 10                  | 1.60                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6  | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub>     | mg/l     | A1N    | ■  |   |   | -3.66   | 1.70           | 8                   | 1.45                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9  | 18                |
|                          | mg/l     | V3N    | ■  |   |   | -2.84   | 10.1           | 8                   | 9.0                  | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1  | 19                |
| N <sub>tot</sub>         | mg/l     | A1N    | ■  |   |   | -2.29   | 3.58           | 10                  | 3.17                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4  | 42                |
|                          | mg/l     | P2N    | ■  |   |   | -0.83   | 4.32           | 15                  | 4.05                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3  | 36                |
|                          | mg/l     | V3N    | ■  |   |   | -1.01   | 12.0           | 15                  | 11.1                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0  | 29                |
| pH                       |          | A1H    | ■  |   |   | 0.69    | 6.53           | 3.1                 | 6.60                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9  | 39                |
|                          |          | P2H    | ■  |   |   | 1.30    | 7.97           | 2.5                 | 8.10                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2  | 31                |
|                          |          | V3H    | ■  |   |   | 1.42    | 7.56           | 2.6                 | 7.70                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3  | 29                |
| P <sub>PO4</sub>         | mg/l     | A1P    | ■  |   |   | -0.64   | 0.125          | 10                  | 0.12                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7  | 22                |
|                          | mg/l     | V3P    | ■  |   |   | -0.17   | 0.48           | 10                  | 0.48                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8  | 22                |
| P <sub>tot</sub>         | mg/l     | A1P    | ■  |   |   | -2.07   | 0.29           | 10                  | 0.26                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4  | 49                |
|                          | mg/l     | P2P    | ■  |   |   | -0.93   | 0.86           | 10                  | 0.82                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6  | 41                |
|                          | mg/l     | V3P    | ■  |   |   | -1.11   | 0.54           | 10                  | 0.51                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7  | 32                |
| SO <sub>4</sub>          | mg/l     | A1S    | ■  |   |   | 0.30    | 13.2           | 10                  | 13.4                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2  | 20                |
|                          | mg/l     | P2S    | ■  |   |   | 0.23    | 351            | 10                  | 355                  | 346  | 350  | 13   | 3.6  | 18                |
|                          | mg/l     | V3S    | ■  |   |   | 0.48    | 96.1           | 10                  | 98.4                 | 96.0 | 95.8 | 2.0  | 2.1  | 18                |

| Participant 53                       |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|--------------------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand                            | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Cl                                   | mg/l     | A1S    |    |   |   | 0.25    | 11.0           | 10                  | 11.1                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1 | 20                |
|                                      | mg/l     | P2S    |    |   |   | 0.17    | 218            | 10                  | 220                  | 219  | 218  | 7    | 3.3 | 18                |
|                                      | mg/l     | V3S    |    |   |   | 0.48    | 55.0           | 10                  | 56.3                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4 | 20                |
| Colour <sup>Spectrophotometric</sup> | mg/l, Pt | A1V    |    |   |   | 0.14    | 37.1           | 15                  | 37.5                 | 37.1 | 37.1 | 1.0  | 2.8 | 9                 |
| Conductivity 25                      | mS/m     | A1J    |    |   |   | -0.14   | 32.3           | 5                   | 32.2                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                                      | mS/m     | P2H    |    |   |   | -0.35   | 197            | 5                   | 195                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
|                                      | mS/m     | V3H    |    |   |   | -0.40   | 61.3           | 5                   | 60.7                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1 | 29                |
| N <sub>NH4</sub>                     | mg/l     | A1N    |    |   |   | 0.28    | 1.08           | 10                  | 1.10                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0 | 24                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    |   |   | 0.15    | 1.32           | 10                  | 1.33                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6 | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub>                 | mg/l     | A1N    |    |   |   | 1.03    | 1.70           | 8                   | 1.77                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9 | 18                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    |   |   | -0.01   | 10.1           | 8                   | 10.1                 | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1 | 19                |
| N <sub>tot</sub>                     | mg/l     | A1N    |    |   |   | 1.20    | 3.58           | 10                  | 3.80                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                                      | mg/l     | P2N    |    |   |   | 1.62    | 4.32           | 15                  | 4.85                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    |   |   | 0.82    | 12.0           | 15                  | 12.7                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0 | 29                |
| pH                                   |          | A1H    |    |   |   | -0.16   | 6.53           | 3.1                 | 6.51                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                                      |          | P2H    |    |   |   | 0.14    | 7.97           | 2.5                 | 7.98                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
|                                      |          | V3H    |    |   |   | 0.24    | 7.56           | 2.6                 | 7.58                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3 | 29                |
| P <sub>PO4</sub>                     | mg/l     | A1P    |    |   |   | -1.01   | 0.125          | 10                  | 0.12                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7 | 22                |
|                                      | mg/l     | V3P    |    |   |   | -0.67   | 0.48           | 10                  | 0.46                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8 | 22                |
| P <sub>tot</sub>                     | mg/l     | A1P    |    |   |   | -1.86   | 0.29           | 10                  | 0.26                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                                      | mg/l     | P2P    |    |   |   | -1.86   | 0.86           | 10                  | 0.78                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |
|                                      | mg/l     | V3P    |    |   |   | -1.48   | 0.54           | 10                  | 0.50                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |
| SO <sub>4</sub>                      | mg/l     | A1S    |    |   |   | -1.65   | 13.2           | 10                  | 12.1                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2 | 20                |
|                                      | mg/l     | P2S    |    |   |   | 0.75    | 351            | 10                  | 364                  | 346  | 350  | 13   | 3.6 | 18                |
|                                      | mg/l     | V3S    |    |   |   | -0.28   | 96.1           | 10                  | 94.8                 | 96.0 | 95.8 | 2.0  | 2.1 | 18                |

| Participant 54           |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |      |                   |
|--------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|------|-------------------|
| Measurand                | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s %  | n <sub>stat</sub> |
| Cl                       | mg/l     | A1S    |    |   |   | 0.91    | 11.0           | 10                  | 11.5                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1  | 20                |
|                          | mg/l     | P2S    |    |   |   | 1.28    | 218            | 10                  | 232                  | 219  | 218  | 7    | 3.3  | 18                |
|                          | mg/l     | V3S    |    |   |   | 1.09    | 55.0           | 10                  | 58.0                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4  | 20                |
| Colour <sup>Visual</sup> | mg/l, Pt | A1V    |    |   |   | -1.67   | 40.0           | 15                  | 35.0                 | 40.0 | 39.0 | 3.6  | 9.3  | 9                 |
|                          | mg/l, Pt | V3V    |    |   |   |         | 20.0           |                     | 20.0                 | 20.0 | 21.5 | 3.4  | 15.8 | 9                 |
| Conductivity 25          | mS/m     | A1J    |    |   |   | 0.62    | 32.3           | 5                   | 32.8                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4  | 38                |
|                          | mS/m     | V3H    |    |   |   | 0.59    | 61.3           | 5                   | 62.2                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1  | 29                |
| N <sub>NH4</sub>         | mg/l     | A1N    |    |   |   | -0.93   | 1.08           | 10                  | 1.03                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0  | 24                |
|                          | mg/l     | V3N    |    |   |   | -0.45   | 1.32           | 10                  | 1.29                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6  | 21                |
| N <sub>tot</sub>         | mg/l     | A1N    |    |   |   | 0.11    | 3.58           | 10                  | 3.60                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4  | 42                |
|                          | mg/l     | V3N    |    |   |   | 0.44    | 12.0           | 15                  | 12.4                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0  | 29                |
| pH                       |          | A1H    |    |   |   | -0.30   | 6.53           | 3.1                 | 6.50                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9  | 39                |
|                          |          | V3H    |    |   |   | -1.63   | 7.56           | 2.6                 | 7.40                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3  | 29                |
| P <sub>tot</sub>         | mg/l     | A1P    |    |   |   | -0.69   | 0.29           | 10                  | 0.28                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4  | 49                |
|                          | mg/l     | V3P    |    |   |   | 0.00    | 0.54           | 10                  | 0.54                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7  | 32                |
| SO <sub>4</sub>          | mg/l     | A1S    |    |   |   | 0.61    | 13.2           | 10                  | 13.6                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2  | 20                |
|                          | mg/l     | P2S    |    |   |   | 1.42    | 351            | 10                  | 376                  | 346  | 350  | 13   | 3.6  | 18                |
|                          | mg/l     | V3S    |    |   |   | 2.06    | 96.1           | 10                  | 106.0                | 96.0 | 95.8 | 2.0  | 2.1  | 18                |



| Participant 55       |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|----------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand            | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Cl                   | mg/l | A1S    |    |   |   | 0.00    | 11.0           | 10                  | 11.0                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1 | 20                |
|                      | mg/l | V3S    |    |   |   | 0.62    | 55.0           | 10                  | 56.7                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4 | 20                |
| Conductivity 25      | mS/m | A1J    |    |   |   | -0.37   | 32.3           | 5                   | 32.0                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                      | mS/m | V3H    |    |   |   | -0.20   | 61.3           | 5                   | 61.0                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1 | 29                |
| N <sub>NH4</sub>     | mg/l | A1N    |    |   |   | 0.00    | 1.08           | 10                  | 1.08                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0 | 24                |
|                      | mg/l | V3N    |    |   |   | 9.24    | 1.32           | 10                  | 1.93                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6 | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -0.74   | 1.70           | 8                   | 1.65                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9 | 18                |
|                      | mg/l | V3N    |    |   |   | 1.34    | 10.1           | 8                   | 10.6                 | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1 | 19                |
| pH                   |      | A1H    |    |   |   | 0.99    | 6.53           | 3.1                 | 6.63                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                      |      | V3H    |    |   |   | -0.51   | 7.56           | 2.6                 | 7.51                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3 | 29                |
| P <sub>PO4</sub>     | mg/l | A1P    |    |   |   | 0.16    | 0.125          | 10                  | 0.13                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7 | 22                |
|                      | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.83    | 0.48           | 10                  | 0.50                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8 | 22                |
| SO <sub>4</sub>      | mg/l | A1S    |    |   |   | -0.45   | 13.2           | 10                  | 12.9                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2 | 20                |
|                      | mg/l | V3S    |    |   |   | -0.37   | 96.1           | 10                  | 94.3                 | 96.0 | 95.8 | 2.0  | 2.1 | 18                |

| Participant 56  |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|-----------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand       | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Cl              | mg/l | A1S    |    |   |   | 4.91    | 11.0           | 10                  | 13.7                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1 | 20                |
|                 | mg/l | P2S    |    |   |   | 8.35    | 218            | 10                  | 309                  | 219  | 218  | 7    | 3.3 | 18                |
|                 | mg/l | V3S    |    |   |   | 5.93    | 55.0           | 10                  | 71.3                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4 | 20                |
| Conductivity 25 | mS/m | A1J    |    |   |   | -0.12   | 32.3           | 5                   | 32.2                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                 | mS/m | P2H    |    |   |   | -0.20   | 197            | 5                   | 196                  | 196  | 197  | 2    | 1.2 | 32                |
|                 | mS/m | V3H    |    |   |   | 0.39    | 61.3           | 5                   | 61.9                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1 | 29                |
| pH              |      | A1H    |    |   |   | 0.30    | 6.53           | 3.1                 | 6.56                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                 |      | P2H    |    |   |   | -0.10   | 7.97           | 2.5                 | 7.96                 | 7.98 | 7.97 | 0.10 | 1.2 | 31                |
|                 |      | V3H    |    |   |   | 0.10    | 7.56           | 2.6                 | 7.57                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3 | 29                |
| SO <sub>4</sub> | mg/l | A1S    |    |   |   | 3.94    | 13.2           | 10                  | 15.8                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2 | 20                |
|                 | mg/l | P2S    |    |   |   | 6.72    | 351            | 10                  | 469                  | 346  | 350  | 13   | 3.6 | 18                |
|                 | mg/l | V3S    |    |   |   | 4.56    | 96.1           | 10                  | 118.0                | 96.0 | 95.8 | 2.0  | 2.1 | 18                |

| Participant 57                       |          |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|--------------------------------------|----------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand                            | Unit     | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| Cl                                   | mg/l     | A1S    |    |   |   | -0.55   | 11.0           | 10                  | 10.7                 | 10.9 | 10.9 | 0.1  | 1.1 | 20                |
|                                      | mg/l     | V3S    |    |   |   | 0.15    | 55.0           | 10                  | 55.4                 | 55.1 | 55.0 | 1.3  | 2.4 | 20                |
| Colour <sub>Spectrophotometric</sub> | mg/l, Pt | A1V    |    |   |   | 0.25    | 37.1           | 15                  | 37.8                 | 37.1 | 37.1 | 1.0  | 2.8 | 9                 |
|                                      | mg/l, Pt | V3V    |    |   |   | 0.00    | 20.0           | 20                  | 20.0                 | 20.0 | 20.9 | 2.1  | 9.8 | 7                 |
| Conductivity 25                      | mS/m     | A1J    |    |   |   | 0.00    | 32.3           | 5                   | 32.3                 | 32.3 | 32.4 | 0.5  | 1.4 | 38                |
|                                      | mS/m     | V3H    |    |   |   | 0.13    | 61.3           | 5                   | 61.5                 | 61.3 | 61.3 | 0.7  | 1.1 | 29                |
| N <sub>NH4</sub>                     | mg/l     | A1N    |    |   |   | 0.19    | 1.08           | 10                  | 1.09                 | 1.06 | 1.06 | 0.05 | 5.0 | 24                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    |   |   | -0.76   | 1.32           | 10                  | 1.27                 | 1.33 | 1.33 | 0.06 | 4.6 | 21                |
| N <sub>NO2+NO3</sub>                 | mg/l     | A1N    |    |   |   | -1.47   | 1.70           | 8                   | 1.60                 | 1.70 | 1.69 | 0.05 | 2.9 | 18                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    |   |   | -1.26   | 10.1           | 8                   | 9.6                  | 10.2 | 10.1 | 0.3  | 3.1 | 19                |
| N <sub>bt</sub>                      | mg/l     | A1N    |    |   |   | 0.34    | 3.58           | 10                  | 3.64                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                                      | mg/l     | V3N    |    |   |   | -0.11   | 12.0           | 15                  | 11.9                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0 | 29                |
| pH                                   |          | A1H    |    |   |   | 0.40    | 6.53           | 3.1                 | 6.57                 | 6.54 | 6.53 | 0.06 | 0.9 | 39                |
|                                      |          | V3H    |    |   |   | 0.31    | 7.56           | 2.6                 | 7.59                 | 7.57 | 7.57 | 0.10 | 1.3 | 29                |
| P <sub>PO4</sub>                     | mg/l     | A1P    |    |   |   | -0.64   | 0.125          | 10                  | 0.12                 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 3.7 | 22                |
|                                      | mg/l     | V3P    |    |   |   | -0.46   | 0.48           | 10                  | 0.47                 | 0.48 | 0.48 | 0.01 | 2.8 | 22                |

| Participant 57   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | 0.34    | 0.29           | 10                  | 0.30                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.19    | 0.54           | 10                  | 0.55                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |
| SO <sub>4</sub>  | mg/l | A1S    |    |   |   | -0.45   | 13.2           | 10                  | 12.9                 | 13.2 | 13.1 | 0.5  | 4.2 | 20                |
|                  | mg/l | V3S    |    |   |   | 0.02    | 96.1           | 10                  | 96.2                 | 96.0 | 95.8 | 2.0  | 2.1 | 18                |

| Participant 58   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | -1.03   | 0.29           | 10                  | 0.28                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | 1.60    | 0.86           | 10                  | 0.93                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |

| Participant 59   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | -1.31   | 3.58           | 10                  | 3.35                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    |   |   | 1.22    | 4.32           | 15                  | 4.71                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
|                  | mg/l | V3N    |    |   |   | 0.13    | 12.0           | 15                  | 12.1                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0 | 29                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | -0.34   | 0.29           | 10                  | 0.29                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | -0.67   | 0.86           | 10                  | 0.83                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | 0.04    | 0.54           | 10                  | 0.54                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |

| Participant 60   |      |        |    |   |   |         |                |                     |                      |      |      |      |     |                   |
|------------------|------|--------|----|---|---|---------|----------------|---------------------|----------------------|------|------|------|-----|-------------------|
| Measurand        | Unit | Sample | -3 | 0 | 3 | z score | Assigned value | 2*s <sub>pt</sub> % | Participant's result | Md   | Mean | s    | s % | n <sub>stat</sub> |
| N <sub>tot</sub> | mg/l | A1N    |    |   |   | 0.46    | 3.58           | 10                  | 3.66                 | 3.53 | 3.48 | 0.26 | 7.4 | 42                |
|                  | mg/l | P2N    |    |   |   | 0.38    | 4.32           | 15                  | 4.44                 | 4.44 | 4.44 | 0.23 | 5.3 | 36                |
|                  | mg/l | V3N    |    |   |   | 1.45    | 12.0           | 15                  | 13.3                 | 12.0 | 12.2 | 0.7  | 6.0 | 29                |
| P <sub>tot</sub> | mg/l | A1P    |    |   |   | 1.45    | 0.29           | 10                  | 0.31                 | 0.29 | 0.29 | 0.02 | 6.4 | 49                |
|                  | mg/l | P2P    |    |   |   | 0.49    | 0.86           | 10                  | 0.88                 | 0.86 | 0.86 | 0.03 | 3.6 | 41                |
|                  | mg/l | V3P    |    |   |   | 1.15    | 0.54           | 10                  | 0.57                 | 0.54 | 0.54 | 0.03 | 4.7 | 32                |

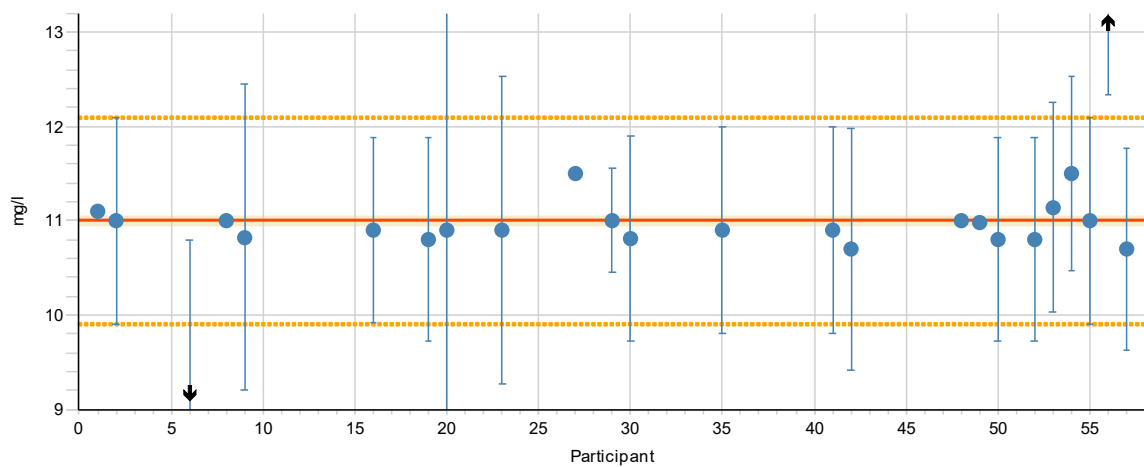
## LIITE 9: Osallistujien tulokset ja niiden mittausepävarmuudet

### Results and their uncertainty estimates

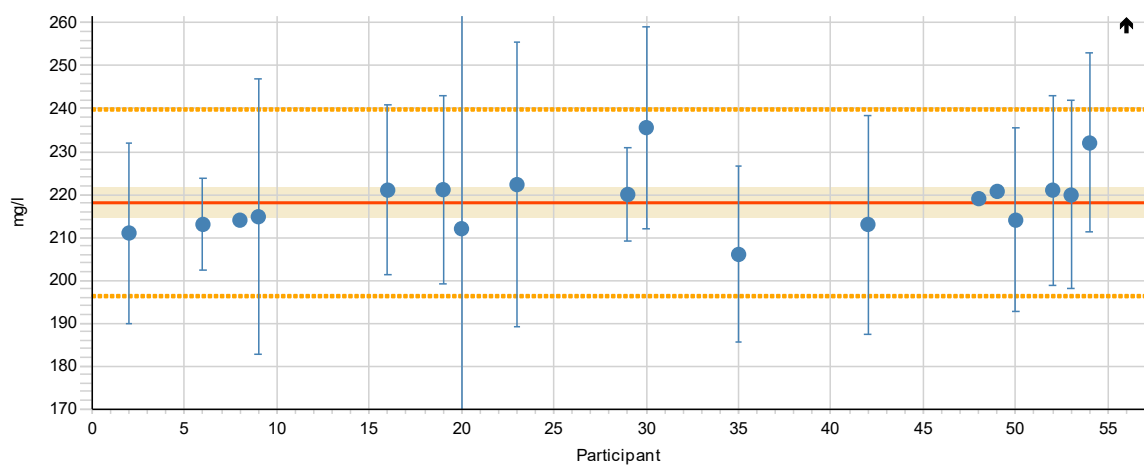
Kuvissa / In figures:

- Katkoviivat kuvaavat arvioinnissa käytettyä tavoitehajontaa, punainen kiinteä viiva kuvaa vertailuarvoa, varjostettu alue vertailuarvon kokonaisepävarmuutta sekä nuoli tuloksia, jotka ovat kuvaajan rajauksen ulkopuolella.
- The dashed lines describe the standard deviation for the proficiency assessment, red solid line shows the assigned value, shaded area describes the expanded measurement uncertainty of the assigned value, and arrow describes the value outside the scale.

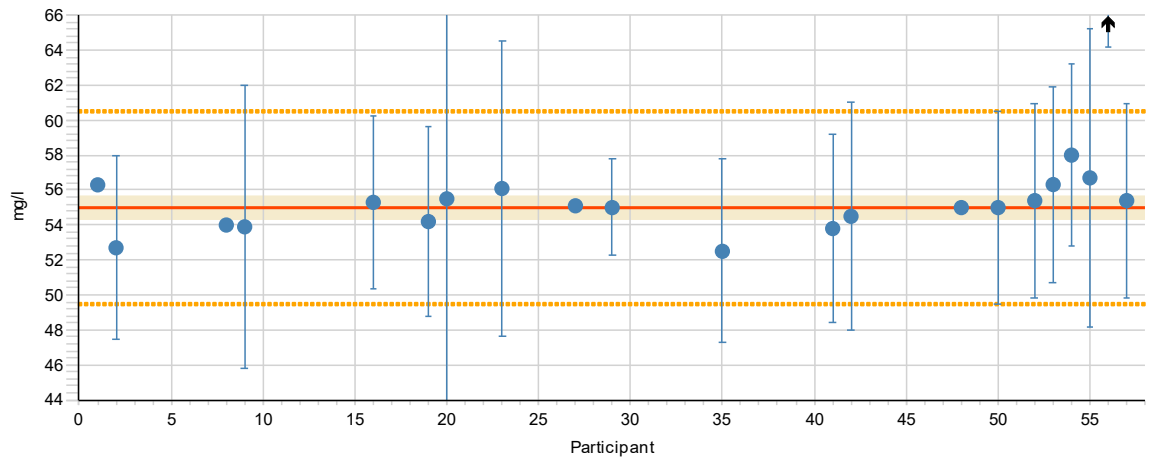
Measurand CI Sample A1S



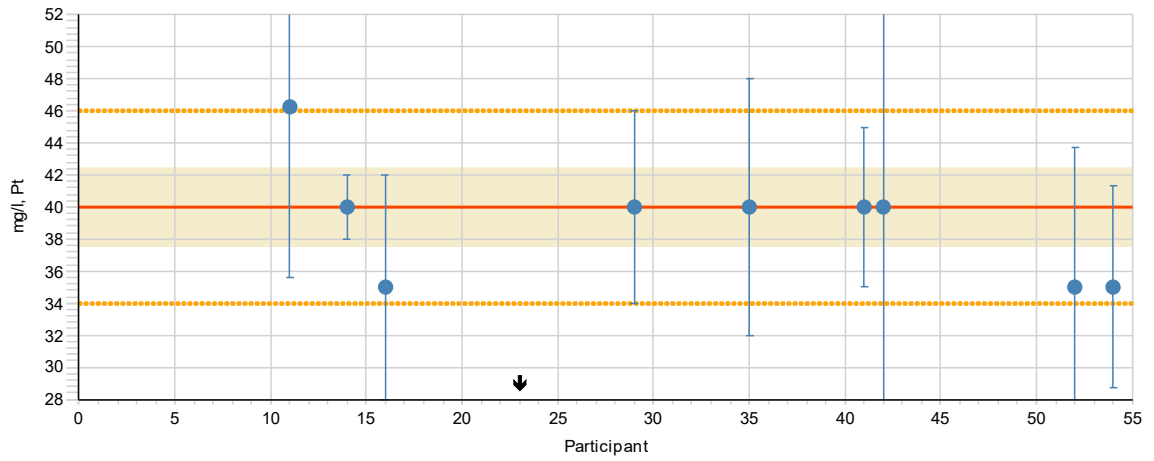
Measurand CI Sample P2S



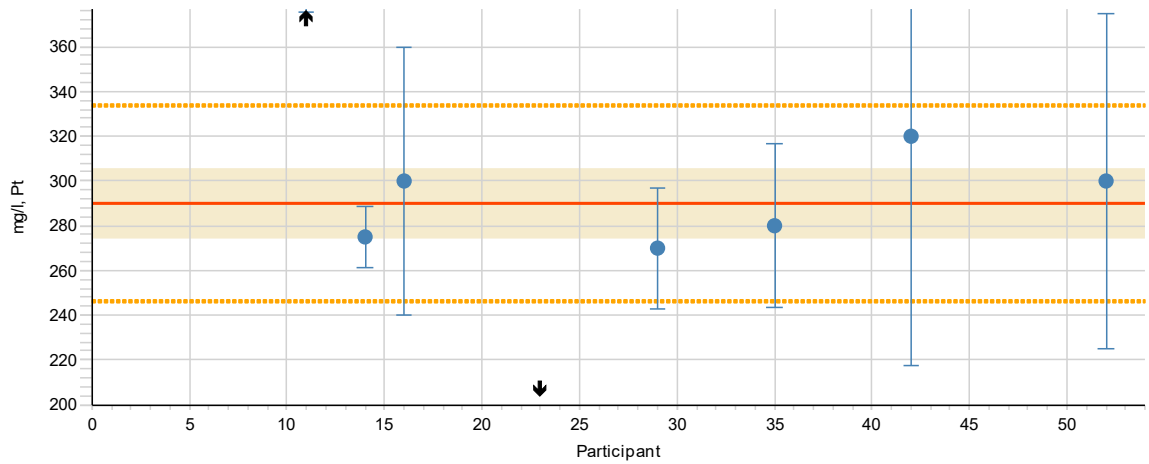
Measurand Cl Sample V3S



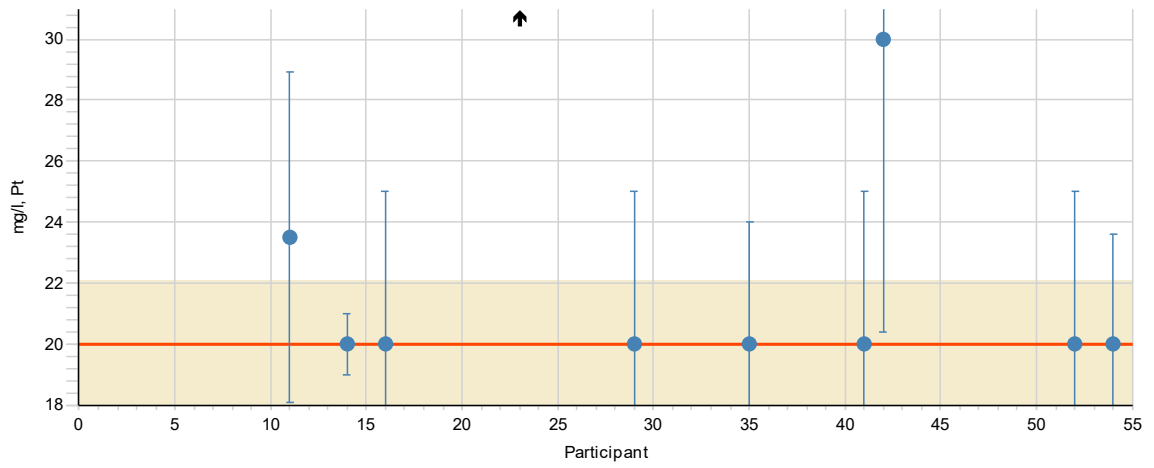
Measurand Colour<sub>visual</sub> Sample A1V



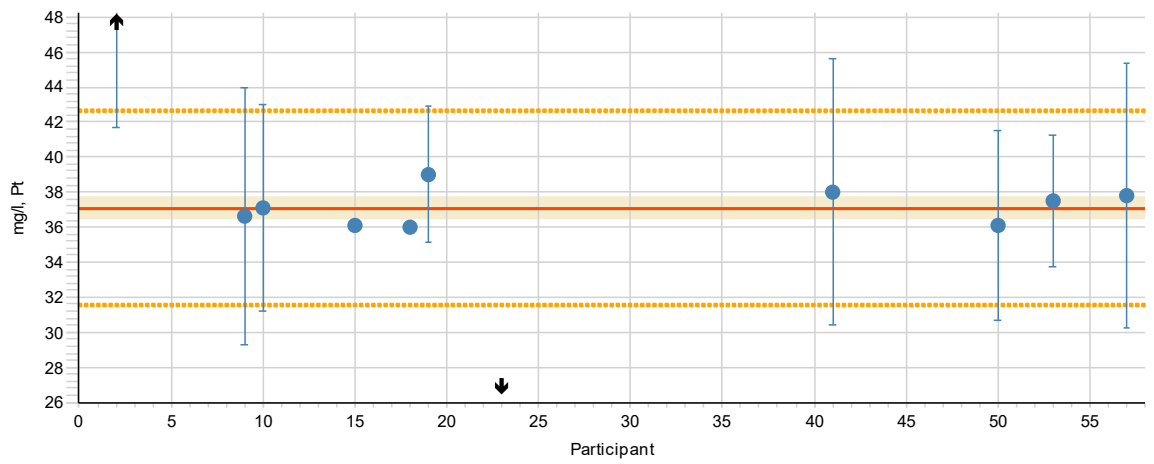
Measurand Colour<sub>visual</sub> Sample P2V



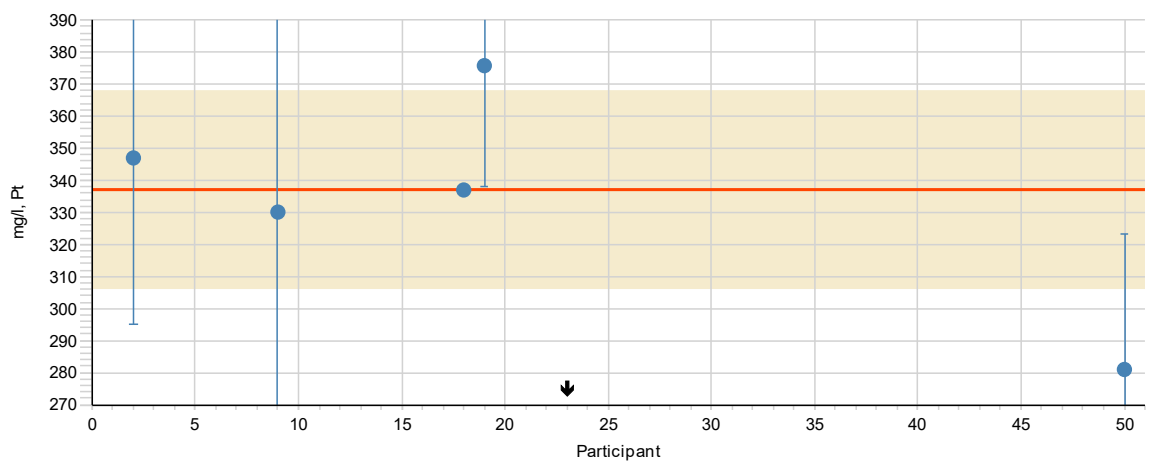
Measurand Colour<sub>visual</sub> Sample V3V



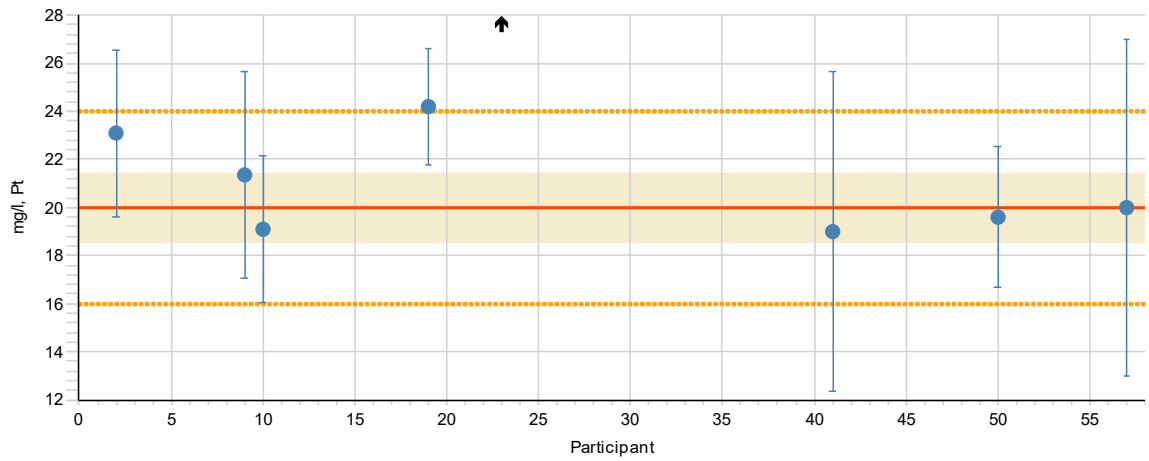
Measurand Colour<sub>spectrophotometric</sub> Sample A1V



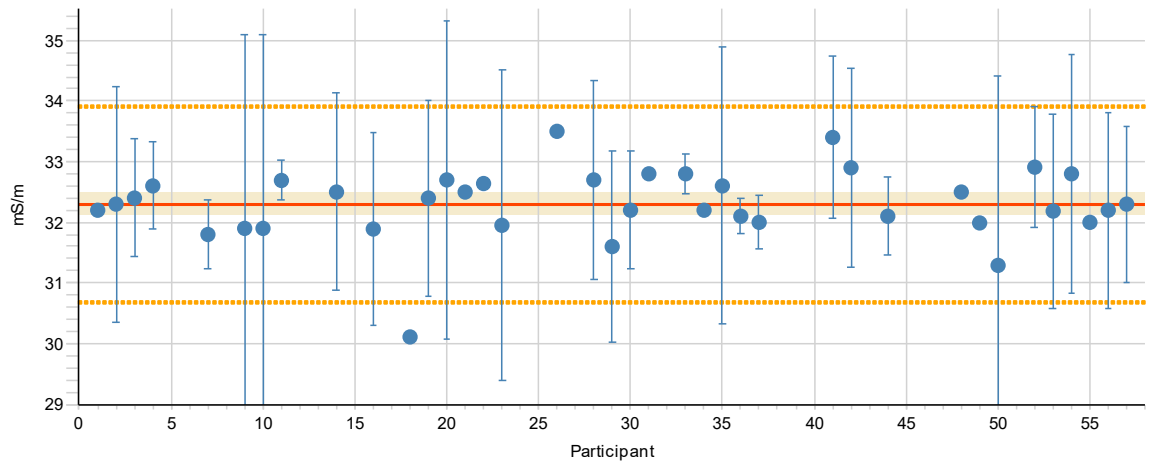
Measurand Colour<sub>spectrophotometric</sub> Sample P2V



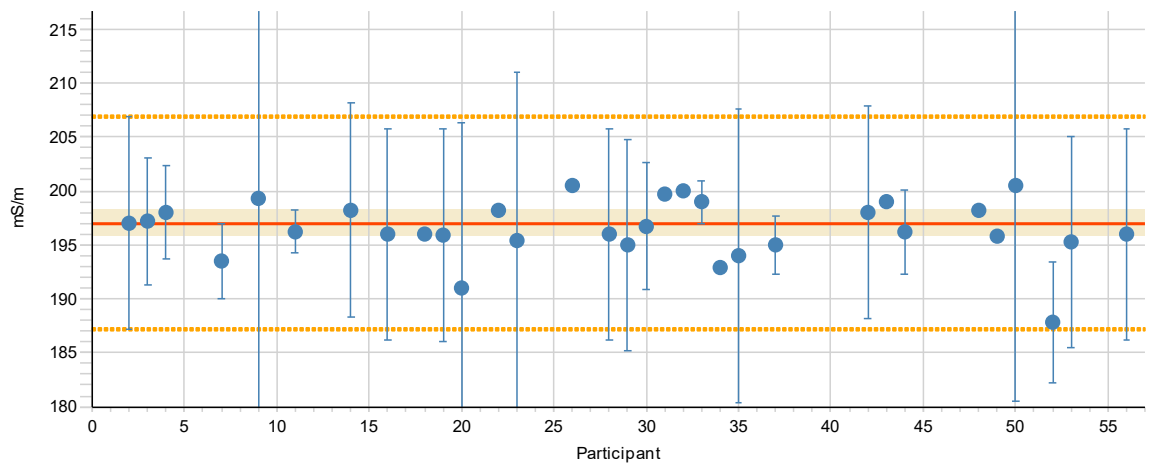
Measurand Colour<sub>Spectrophotometric</sub> Sample V3V



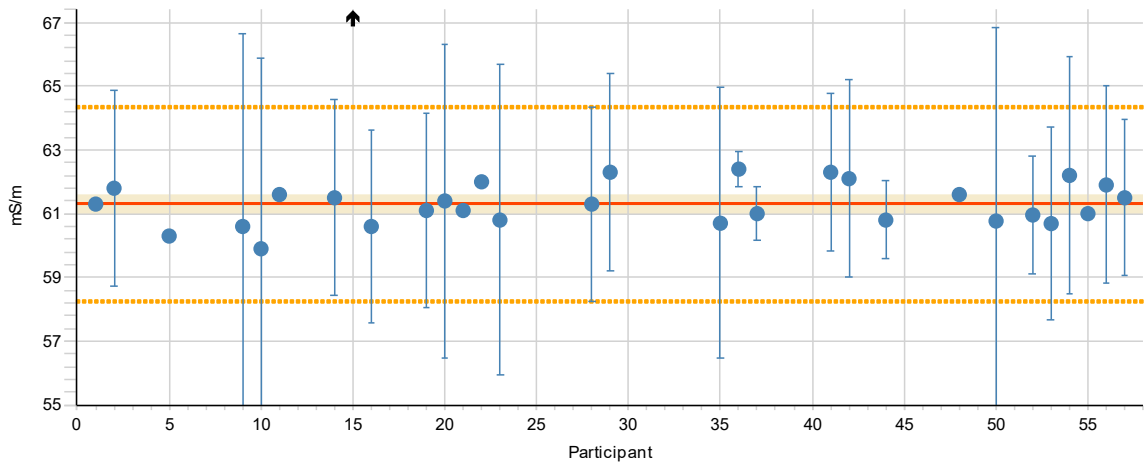
Measurand Conductivity 25 Sample A1J



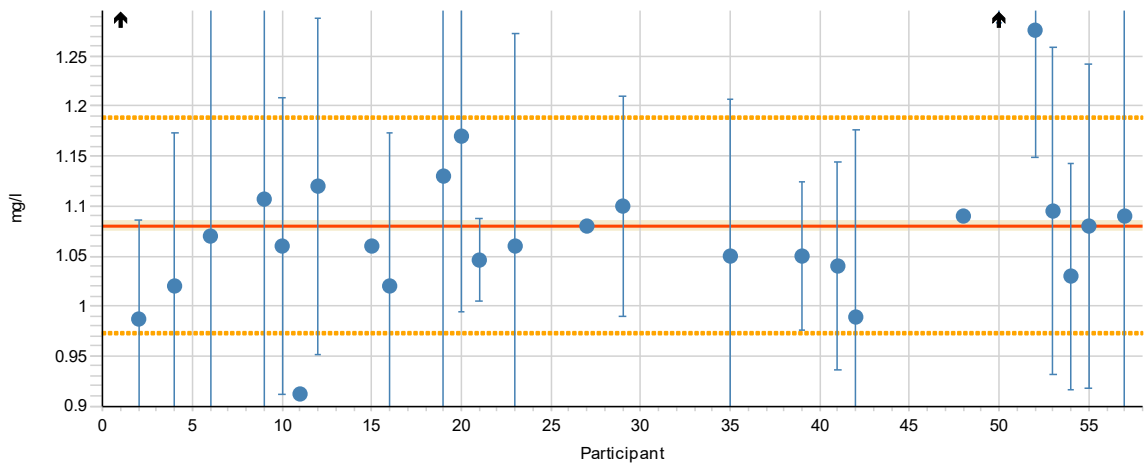
Measurand Conductivity 25 Sample P2H



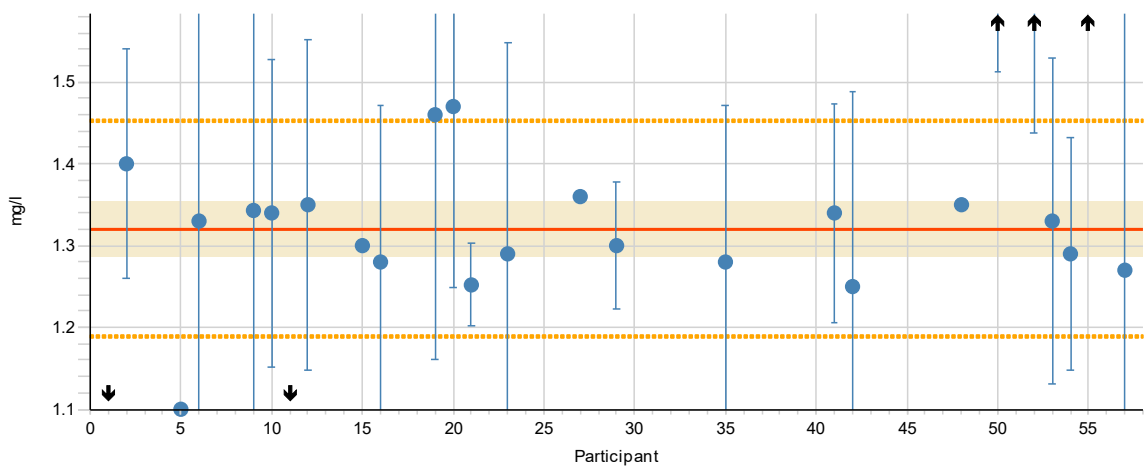
Measurand Conductivity 25 Sample V3H

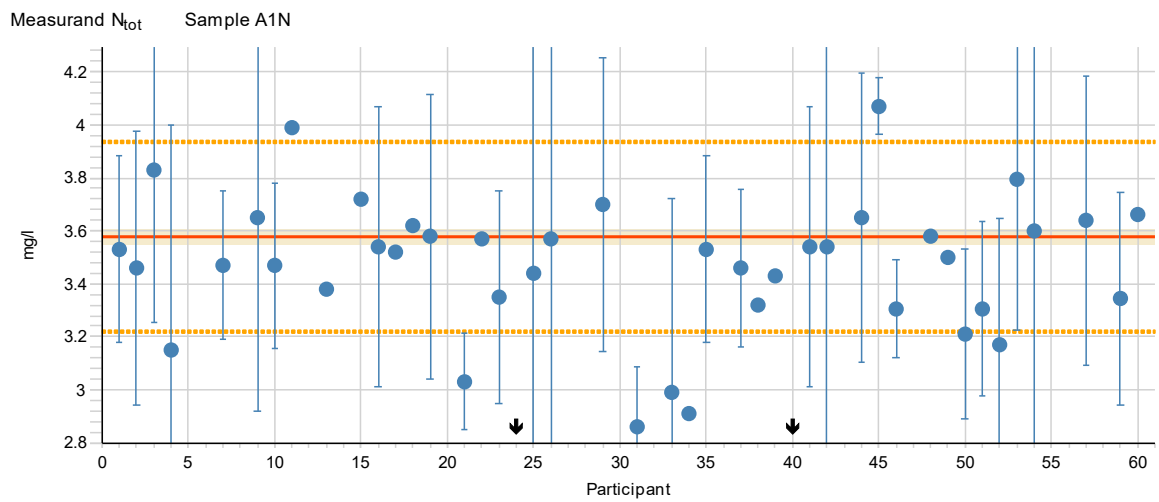
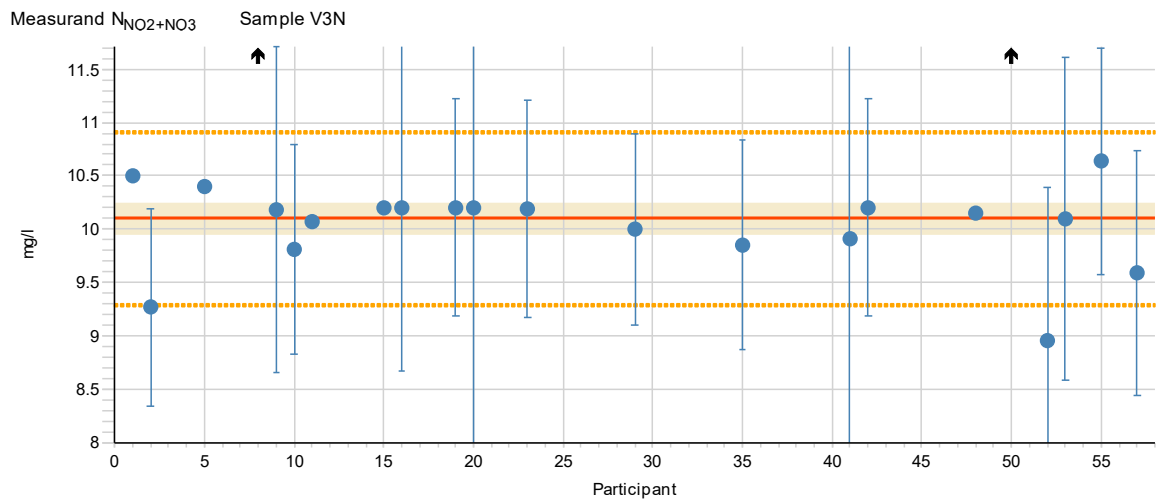
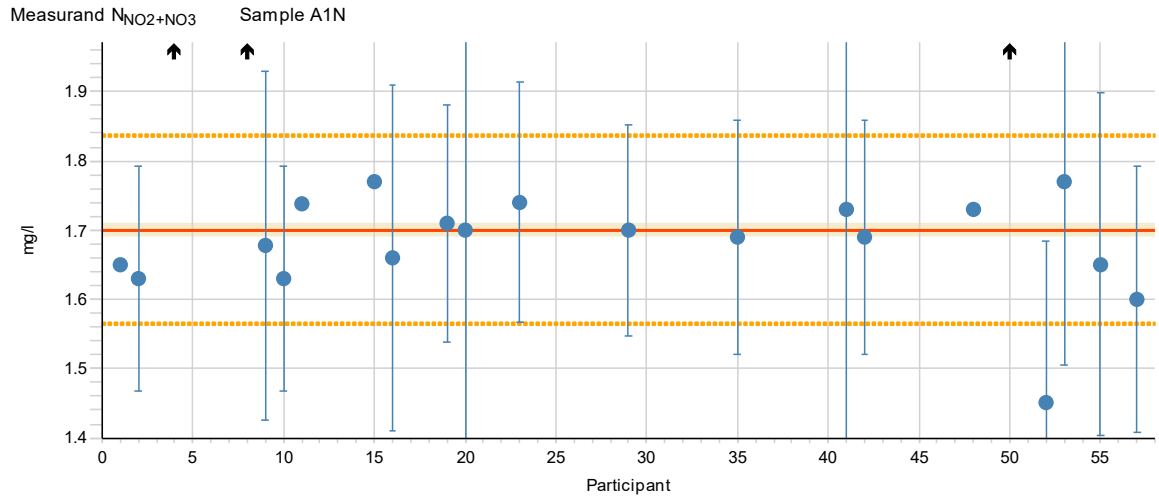


Measurand  $N_{NH_4}$  Sample A1N



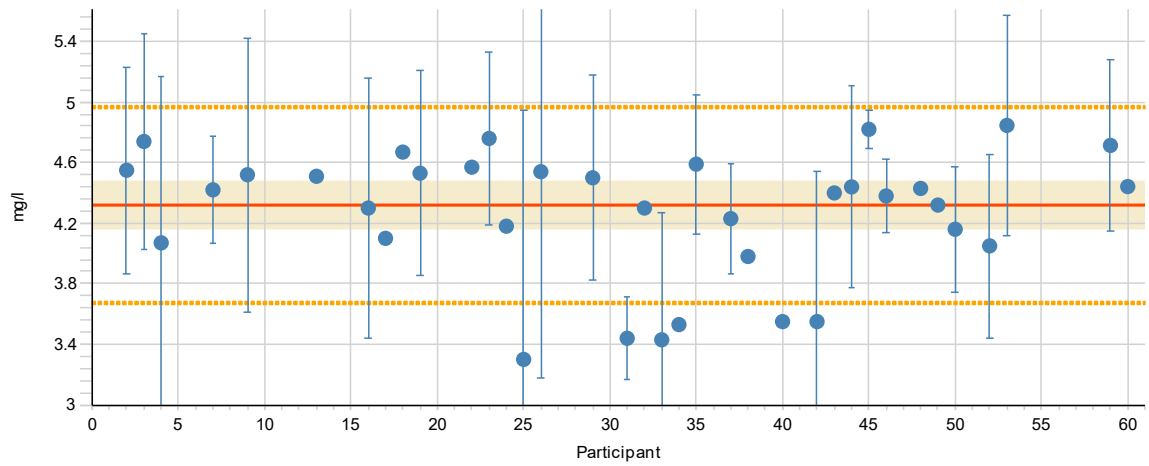
Measurand  $N_{NH_4}$  Sample V3N



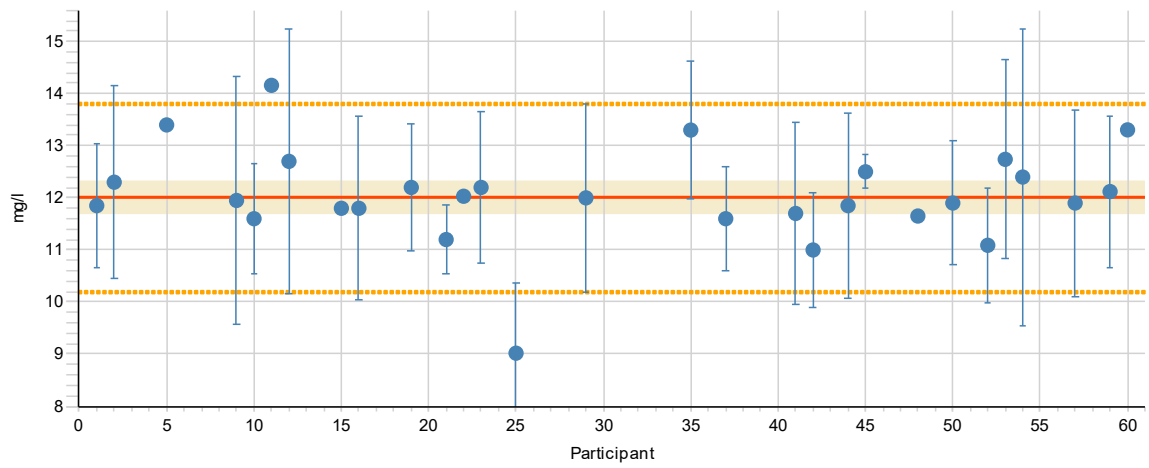




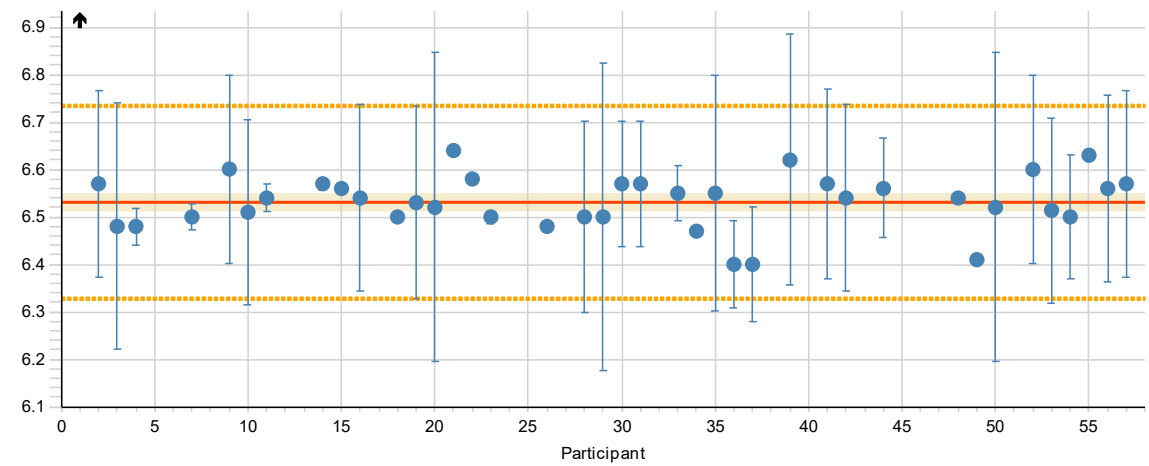
Measurand  $N_{tot}$  Sample P2N



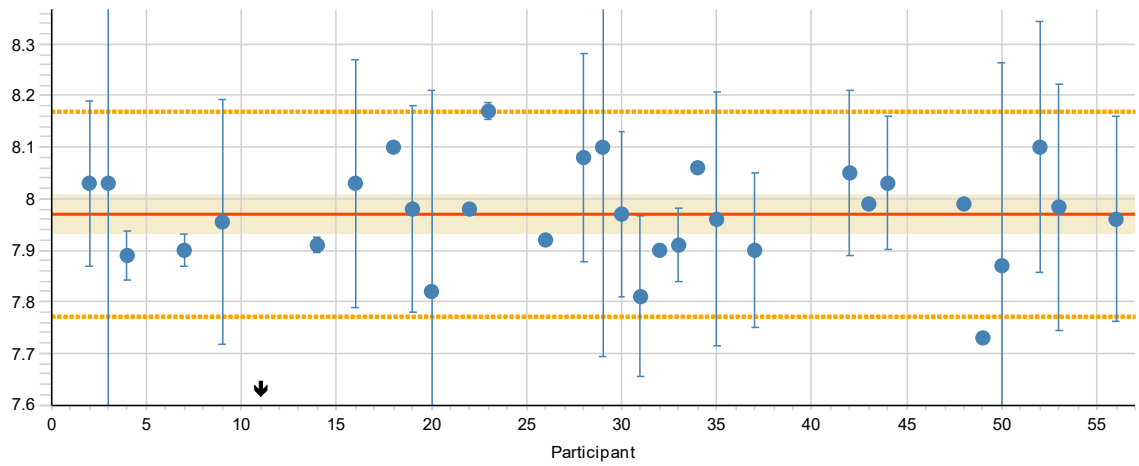
Measurand  $N_{tot}$  Sample V3N



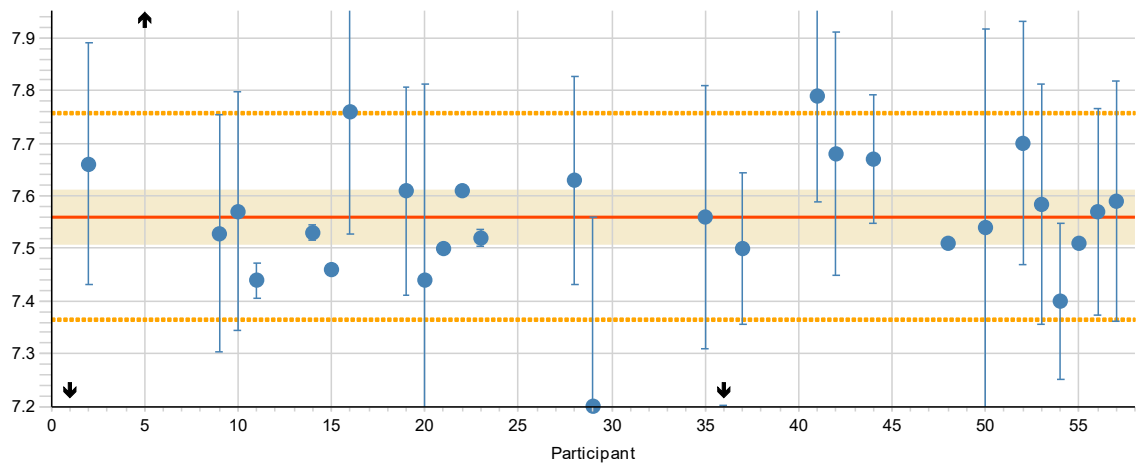
Measurand pH Sample A1H



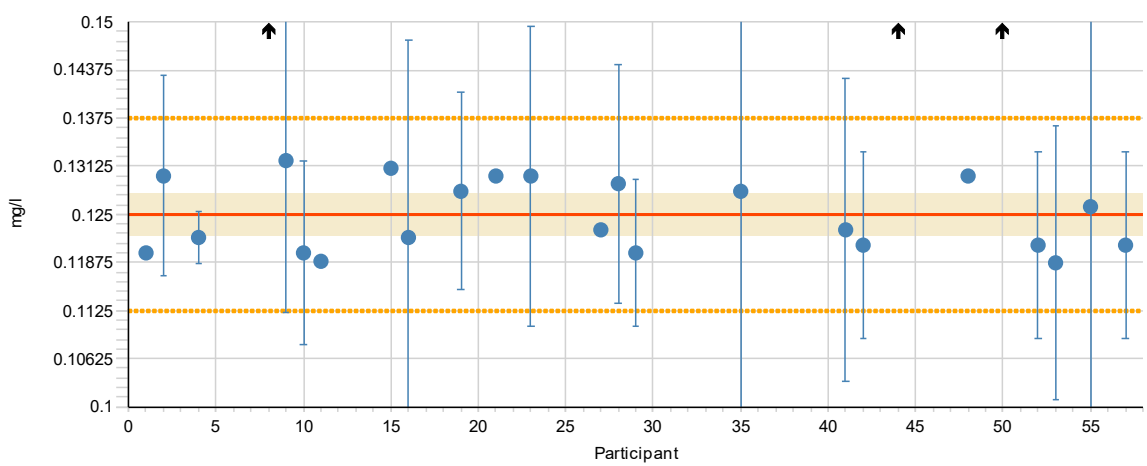
Measurand pH Sample P2H



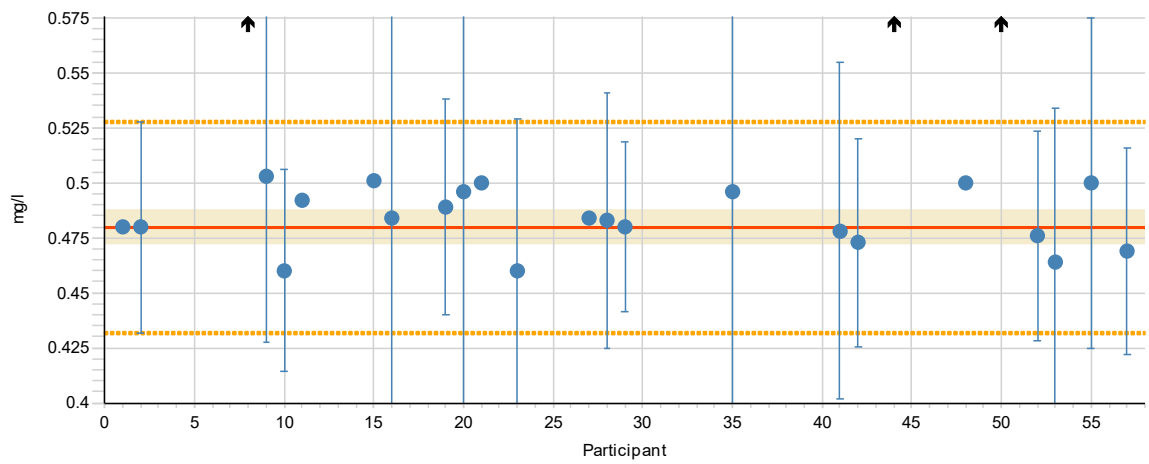
Measurand pH Sample V3H



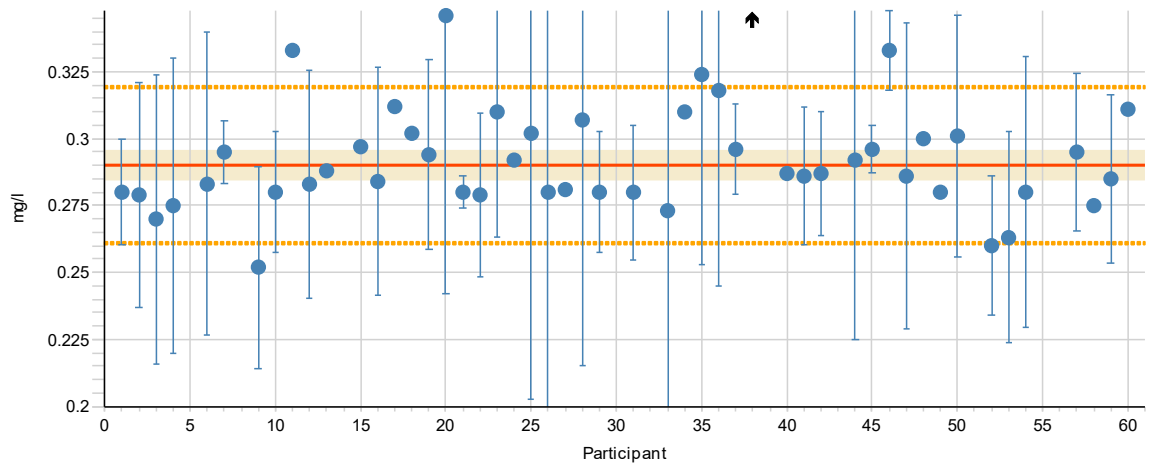
Measurand P<sub>PO4</sub> Sample A1P



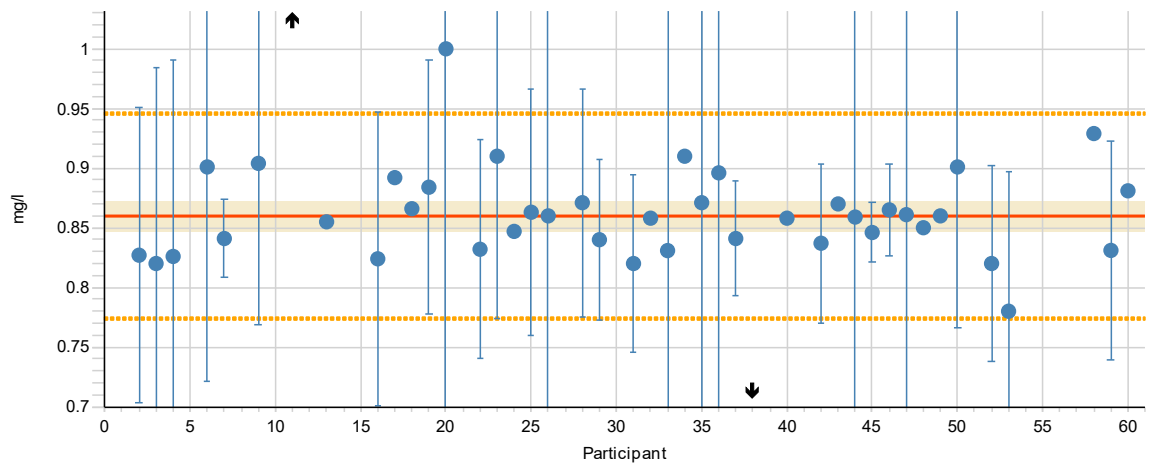
Measurand  $P_{PO_4}$  Sample V3P



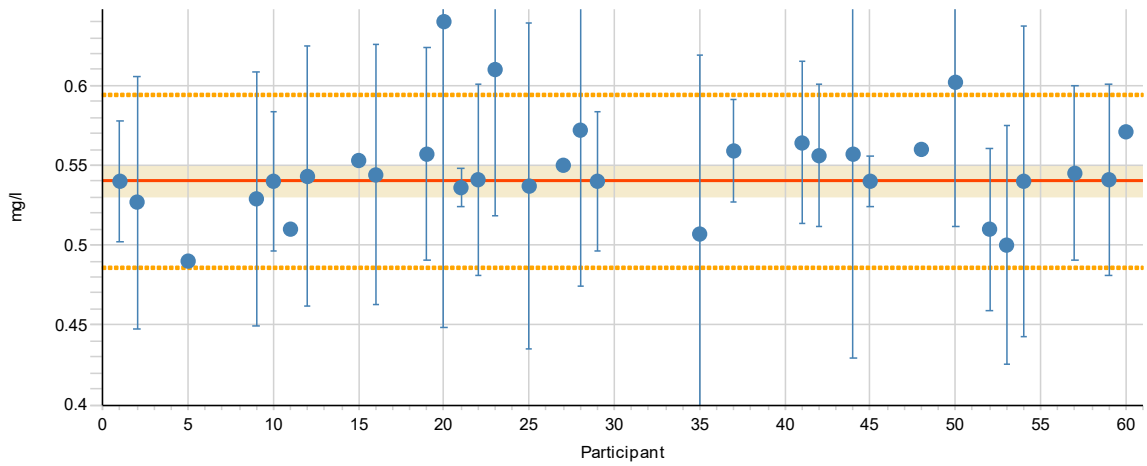
Measurand  $P_{tot}$  Sample A1P



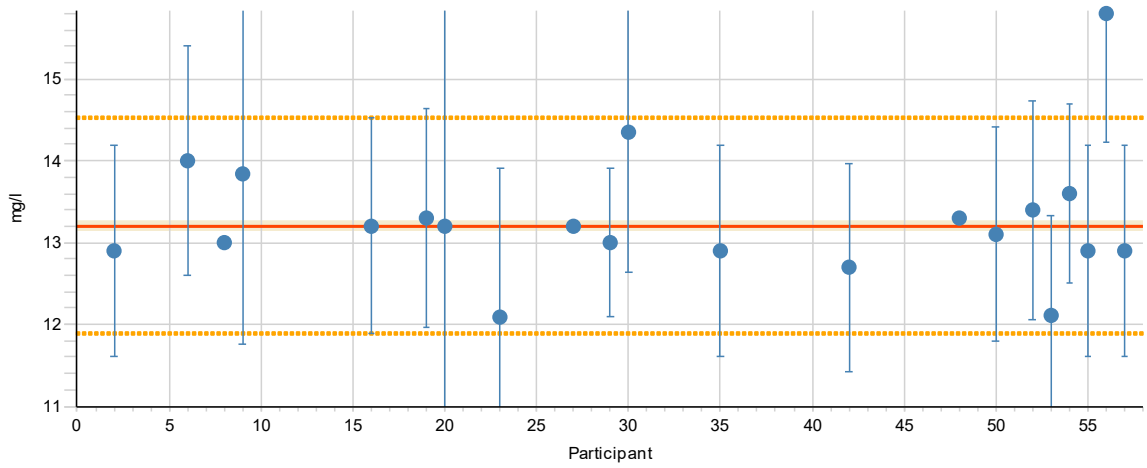
Measurand  $P_{tot}$  Sample P2P



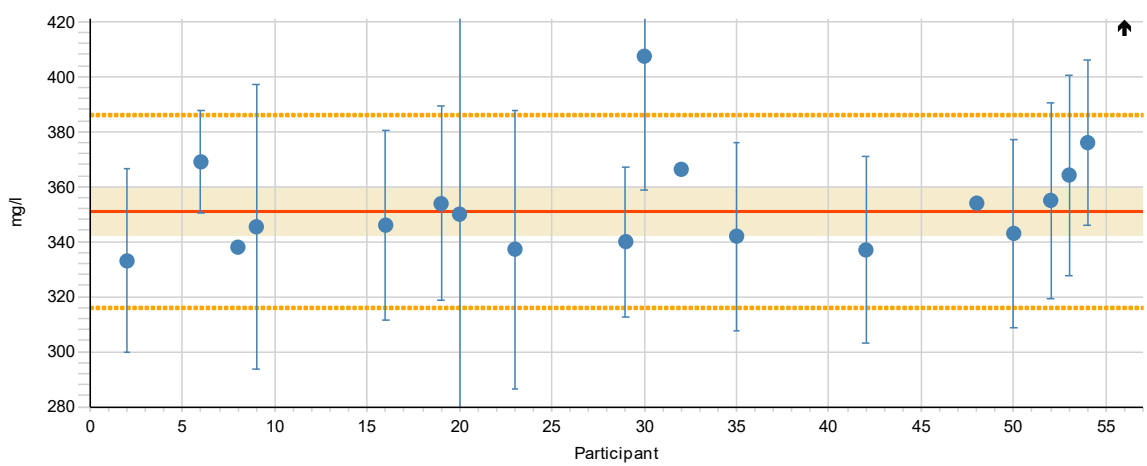
Measurand P<sub>tot</sub> Sample V3P

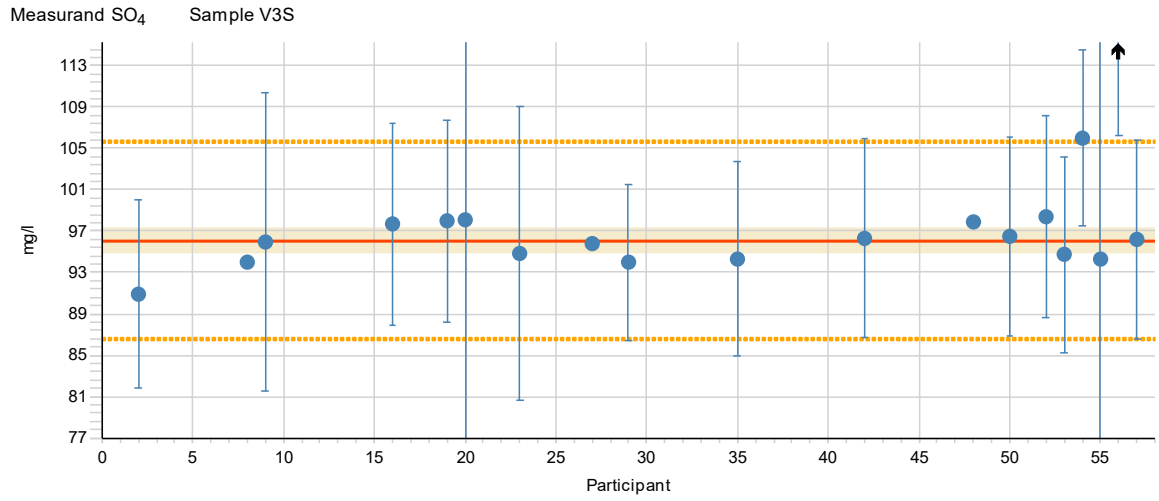


Measurand SO<sub>4</sub> Sample A1S



Measurand SO<sub>4</sub> Sample P2S





## LIITE 10: Yhteenveto z-arvoista

Summary of the z scores

| Measurand                            | Sample | 1  | 2  | 3   | 4  | 5  | 6  | 7   | 8  | 9  | 10  | 11 | 12  | 13  | 14  | 15 | 16 | 17  | 18 | 19 | 20 | 21 | 22  | 23 | %    |      |
|--------------------------------------|--------|----|----|-----|----|----|----|-----|----|----|-----|----|-----|-----|-----|----|----|-----|----|----|----|----|-----|----|------|------|
| Cl                                   | A1S    | S  | S  | .   | .  | .  | u  | .   | S  | S  | .   | .  | .   | .   | .   | .  | S  | .   | .  | S  | S  | .  | .   | S  | 91.7 |      |
|                                      | P2S    | .  | S  | .   | .  | .  | S  | .   | S  | S  | .   | .  | .   | .   | .   | .  | S  | .   | .  | S  | S  | .  | .   | S  | 94.7 |      |
|                                      | V3S    | S  | S  | .   | .  | .  | .  | .   | S  | S  | .   | .  | .   | .   | .   | .  | S  | .   | .  | S  | S  | .  | .   | S  | 95.2 |      |
| Colour <sub>Visual</sub>             | A1V    | .  | .  | .   | .  | .  | .  | .   | .  | .  | .   | Q  | .   | .   | S   | .  | S  | .   | .  | .  | .  | .  | .   | .  | u    | 80.0 |
|                                      | P2V    | .  | .  | .   | .  | .  | .  | .   | .  | .  | .   | U  | .   | .   | S   | .  | S  | .   | .  | .  | .  | .  | .   | .  | u    | 75.0 |
|                                      | V3V    | .  | .  | .   | .  | .  | .  | .   | .  | .  | .   | .  | .   | .   | .   | .  | .  | .   | .  | .  | .  | .  | .   | .  | .    | .    |
| Colour <sub>Spectrophotometric</sub> | A1V    | .  | U  | .   | .  | .  | .  | .   | .  | S  | S   | .  | .   | .   | .   | S  | .  | .   | S  | S  | .  | .  | .   | u  | 81.8 |      |
|                                      | P2V    | .  | .  | .   | .  | .  | .  | .   | .  | .  | .   | .  | .   | .   | .   | .  | .  | .   | .  | .  | .  | .  | .   | .  | .    | .    |
|                                      | V3V    | .  | S  | .   | .  | .  | .  | .   | .  | S  | S   | .  | .   | .   | .   | .  | .  | .   | .  | .  | Q  | .  | .   | U  | 75.0 |      |
| Conductivity 25                      | A1J    | S  | S  | S   | S  | .  | .  | S   | .  | S  | S   | S  | .   | .   | S   | .  | S  | .   | q  | S  | S  | S  | S   | S  | S    | 97.4 |
|                                      | P2H    | .  | S  | S   | S  | .  | .  | S   | .  | S  | .   | S  | .   | .   | S   | .  | S  | .   | S  | S  | S  | S  | .   | S  | S    | 100  |
|                                      | V3H    | S  | S  | .   | .  | S  | .  | .   | .  | S  | S   | S  | .   | .   | S   | U  | S  | .   | .  | S  | S  | S  | S   | S  | S    | 96.7 |
| N <sub>NH4</sub>                     | A1N    | U  | S  | .   | S  | .  | S  | .   | .  | S  | S   | u  | S   | .   | .   | S  | S  | .   | .  | S  | S  | S  | .   | S  | S    | 85.2 |
|                                      | V3N    | u  | S  | .   | .  | u  | S  | .   | .  | S  | S   | u  | S   | .   | .   | S  | S  | .   | .  | Q  | Q  | S  | .   | S  | S    | 69.2 |
| N <sub>NO2+NO3</sub>                 | A1N    | S  | S  | .   | U  | .  | .  | .   | U  | S  | S   | S  | .   | .   | .   | S  | S  | .   | .  | S  | S  | .  | .   | S  | S    | 81.8 |
|                                      | V3N    | S  | q  | .   | .  | S  | .  | .   | U  | S  | S   | S  | .   | .   | .   | S  | S  | .   | .  | S  | S  | .  | .   | S  | S    | 81.8 |
| N <sub>tot</sub>                     | A1N    | S  | S  | S   | q  | .  | .  | S   | .  | S  | S   | Q  | .   | S   | .   | S  | S  | S   | S  | S  | .  | u  | S   | S  | S    | 75.0 |
|                                      | P2N    | .  | S  | S   | S  | .  | .  | S   | .  | S  | .   | .  | .   | S   | .   | .  | S  | S   | S  | S  | S  | .  | .   | S  | S    | 83.3 |
|                                      | V3N    | S  | S  | .   | .  | S  | .  | .   | .  | S  | S   | Q  | S   | .   | .   | S  | S  | .   | .  | S  | .  | S  | S   | S  | S    | 93.1 |
| pH                                   | A1H    | U  | S  | S   | S  | .  | .  | S   | .  | S  | S   | S  | .   | .   | S   | S  | S  | .   | S  | S  | S  | S  | S   | S  | S    | 97.5 |
|                                      | P2H    | .  | S  | S   | S  | .  | .  | S   | .  | S  | .   | u  | .   | .   | S   | .  | S  | .   | S  | S  | S  | .  | S   | Q  | 90.6 |      |
|                                      | V3H    | u  | S  | .   | .  | U  | .  | .   | .  | S  | S   | S  | .   | .   | S   | S  | Q  | .   | .  | S  | S  | S  | S   | S  | S    | 80.0 |
| P <sub>PO4</sub>                     | A1P    | S  | S  | .   | S  | .  | .  | .   | U  | S  | S   | S  | .   | .   | .   | S  | S  | .   | .  | S  | .  | S  | .   | S  | S    | 88.0 |
|                                      | V3P    | S  | S  | .   | .  | .  | .  | .   | U  | S  | S   | S  | .   | .   | .   | S  | S  | .   | .  | S  | S  | S  | .   | S  | S    | 88.0 |
| P <sub>tot</sub>                     | A1P    | S  | S  | S   | S  | .  | S  | S   | .  | q  | S   | Q  | S   | S   | .   | S  | S  | S   | S  | S  | U  | S  | S   | S  | S    | 86.0 |
|                                      | P2P    | .  | S  | S   | S  | .  | S  | S   | .  | S  | .   | U  | .   | S   | .   | .  | S  | S   | S  | S  | U  | .  | S   | S  | S    | 93.0 |
|                                      | V3P    | S  | S  | .   | .  | S  | .  | .   | .  | S  | S   | S  | S   | .   | .   | S  | S  | .   | .  | S  | U  | S  | S   | Q  | 90.6 |      |
| SO <sub>4</sub>                      | A1S    | .  | S  | .   | .  | .  | S  | .   | S  | S  | .   | .  | .   | .   | .   | .  | S  | .   | .  | S  | S  | .  | .   | S  | S    | 95.2 |
|                                      | P2S    | .  | S  | .   | .  | .  | S  | .   | S  | S  | .   | .  | .   | .   | .   | .  | S  | .   | .  | S  | S  | .  | .   | S  | S    | 89.5 |
|                                      | V3S    | .  | S  | .   | .  | .  | .  | .   | S  | S  | .   | .  | .   | .   | .   | .  | S  | .   | .  | S  | S  | .  | .   | S  | S    | 89.5 |
| %                                    |        | 75 | 92 | 100 | 82 | 67 | 88 | 100 | 60 | 96 | 100 | 53 | 100 | 100 | 100 | 93 | 96 | 100 | 89 | 92 | 80 | 92 | 100 | 79 |      |      |
| accredited                           |        | 5  | 26 | 8   | 4  |    |    |     |    | 24 | 16  | 10 |     |     | 6   |    | 25 |     |    | 25 | 17 |    |     | 26 |      |      |

| Measurand                            | Sample | 24 | 25 | 26  | 27  | 28  | 29 | 30 | 31 | 32  | 33 | 34 | 35 | 36 | 37  | 38 | 39  | 40 | 41 | 42 | 43  | 44 | 45 | 46 | % |      |      |
|--------------------------------------|--------|----|----|-----|-----|-----|----|----|----|-----|----|----|----|----|-----|----|-----|----|----|----|-----|----|----|----|---|------|------|
| Cl                                   | A1S    | .  | .  | .   | S   | .   | S  | S  | .  | .   | .  | .  | S  | .  | .   | .  | .   | .  | S  | S  | .   | .  | .  | .  | . | 91.7 |      |
|                                      | P2S    | .  | .  | .   | .   | .   | S  | S  | .  | .   | .  | .  | S  | .  | .   | .  | .   | .  | .  | S  | S   | .  | .  | .  | . | .    | 94.7 |
|                                      | V3S    | .  | .  | .   | S   | .   | S  | .  | .  | .   | .  | .  | S  | .  | .   | .  | .   | .  | .  | S  | S   | .  | .  | .  | . | .    | 95.2 |
| Colour <sub>visual</sub>             | A1V    | .  | .  | .   | .   | .   | S  | .  | .  | .   | .  | .  | S  | .  | .   | .  | .   | .  | S  | S  | .   | .  | .  | .  | . | 80.0 |      |
|                                      | P2V    | .  | .  | .   | .   | .   | S  | .  | .  | .   | .  | .  | S  | .  | .   | .  | .   | .  | .  | S  | S   | .  | .  | .  | . | .    | 75.0 |
|                                      | V3V    | .  | .  | .   | .   | .   | .  | .  | .  | .   | .  | .  | .  | .  | .   | .  | .   | .  | .  | .  | .   | .  | .  | .  | . | .    |      |
| Colour <sub>spectrophotometric</sub> | A1V    | .  | .  | .   | .   | .   | .  | .  | .  | .   | .  | .  | .  | .  | .   | .  | .   | .  | S  | .  | .   | .  | .  | .  | . | 81.8 |      |
|                                      | P2V    | .  | .  | .   | .   | .   | .  | .  | .  | .   | .  | .  | .  | .  | .   | .  | .   | .  | .  | .  | .   | .  | .  | .  | . | .    |      |
|                                      | V3V    | .  | .  | .   | .   | .   | .  | .  | .  | .   | .  | .  | .  | .  | .   | .  | .   | .  | S  | .  | .   | .  | .  | .  | . | 75.0 |      |
| Conductivity 25                      | A1J    | .  | .  | S   | .   | S   | S  | S  | .  | S   | S  | S  | S  | S  | S   | .  | .   | .  | S  | S  | .   | S  | .  | .  | . | 97.4 |      |
|                                      | P2H    | .  | .  | S   | .   | S   | S  | S  | S  | S   | S  | S  | S  | .  | S   | .  | .   | .  | .  | S  | S   | S  | .  | .  | . | 100  |      |
|                                      | V3H    | .  | .  | .   | .   | S   | S  | .  | .  | .   | .  | .  | S  | S  | S   | .  | .   | .  | S  | S  | .   | S  | .  | .  | . | 96.7 |      |
| N <sub>NH4</sub>                     | A1N    | .  | .  | .   | S   | .   | S  | .  | .  | .   | .  | .  | S  | .  | .   | .  | S   | .  | S  | S  | .   | .  | .  | .  | . | 85.2 |      |
|                                      | V3N    | .  | .  | .   | S   | .   | S  | .  | .  | .   | .  | .  | S  | .  | .   | .  | .   | .  | S  | S  | .   | .  | .  | .  | . | 69.2 |      |
| N <sub>NO2+NO3</sub>                 | A1N    | .  | .  | .   | .   | .   | S  | .  | .  | .   | .  | .  | S  | .  | .   | .  | .   | .  | S  | S  | .   | .  | .  | .  | . | 81.8 |      |
|                                      | V3N    | .  | .  | .   | .   | .   | S  | .  | .  | .   | .  | .  | S  | .  | .   | .  | .   | .  | S  | S  | .   | .  | .  | .  | . | 81.8 |      |
| N <sub>tot</sub>                     | A1N    | u  | S  | S   | .   | .   | S  | .  | u  | .   | u  | u  | S  | .  | S   | S  | S   | u  | S  | S  | .   | S  | Q  | S  | . | 75.0 |      |
|                                      | P2N    | S  | u  | S   | .   | .   | S  | .  | q  | S   | q  | q  | S  | .  | S   | S  | .   | q  | .  | q  | S   | S  | S  | S  | . | 83.3 |      |
|                                      | V3N    | .  | u  | .   | .   | .   | S  | .  | .  | .   | .  | .  | S  | .  | S   | .  | .   | .  | S  | S  | .   | S  | S  | .  | . | 93.1 |      |
| pH                                   | A1H    | .  | .  | S   | .   | S   | S  | S  | .  | S   | S  | S  | S  | S  | S   | .  | S   | .  | S  | S  | .   | S  | .  | .  | . | 97.5 |      |
|                                      | P2H    | .  | .  | S   | .   | S   | S  | S  | S  | S   | S  | S  | S  | .  | S   | .  | .   | .  | .  | S  | S   | S  | .  | .  | . | 90.6 |      |
|                                      | V3H    | .  | .  | .   | .   | S   | u  | .  | .  | .   | .  | .  | S  | u  | S   | .  | .   | .  | Q  | S  | .   | S  | .  | .  | . | 80.0 |      |
| P <sub>PO4</sub>                     | A1P    | .  | .  | .   | S   | S   | S  | .  | .  | .   | .  | .  | S  | .  | .   | .  | .   | .  | S  | S  | .   | U  | .  | .  | . | 88.0 |      |
|                                      | V3P    | .  | .  | .   | S   | S   | S  | .  | .  | .   | .  | .  | S  | .  | .   | .  | .   | .  | S  | S  | .   | U  | .  | .  | . | 88.0 |      |
| P <sub>tot</sub>                     | A1P    | S  | S  | S   | S   | S   | S  | .  | S  | .   | S  | S  | Q  | S  | S   | U  | .   | S  | S  | S  | .   | S  | S  | Q  | . | 86.0 |      |
|                                      | P2P    | S  | S  | S   | .   | S   | S  | .  | S  | S   | S  | S  | S  | S  | S   | u  | .   | S  | .  | S  | S   | S  | S  | S  | . | 93.0 |      |
|                                      | V3P    | .  | S  | .   | S   | S   | S  | .  | .  | .   | .  | .  | S  | .  | S   | .  | .   | .  | S  | S  | .   | S  | S  | .  | . | 90.6 |      |
| SO <sub>4</sub>                      | A1S    | .  | .  | .   | S   | .   | S  | S  | .  | .   | .  | .  | S  | .  | .   | .  | .   | .  | S  | S  | .   | .  | .  | .  | . | 95.2 |      |
|                                      | P2S    | .  | .  | .   | .   | .   | S  | U  | .  | S   | .  | .  | S  | .  | .   | .  | .   | .  | S  | S  | .   | .  | .  | .  | . | 89.5 |      |
|                                      | V3S    | .  | .  | .   | S   | .   | S  | .  | .  | .   | .  | .  | S  | .  | .   | .  | .   | .  | S  | S  | .   | .  | .  | .  | . | 89.5 |      |
| %<br>accredited                      |        | 75 | 67 | 100 | 100 | 100 | 96 | 88 | 75 | 100 | 75 | 75 | 96 | 83 | 100 | 50 | 100 | 50 | 95 | 96 | 100 | 86 | 83 | 75 |   |      |      |
|                                      |        |    |    |     |     |     | 3  | 26 |    |     |    |    | 22 | 6  |     |    |     |    | 16 | 25 |     |    |    |    |   |      |      |

| Measurand                            | Sample | 47  | 48  | 49       | 50       | 51  | 52       | 53       | 54       | 55       | 56       | 57       | 58  | 59  | 60  | %    |
|--------------------------------------|--------|-----|-----|----------|----------|-----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----|-----|-----|------|
| Cl                                   | A1S    | .   | S   | S        | <b>S</b> | .   | S        | <b>S</b> | S        | S        | <b>U</b> | <b>S</b> | .   | .   | .   | 91.7 |
|                                      | P2S    | .   | S   | S        | S        | .   | S        | <b>S</b> | S        | .        | <b>U</b> | .        | .   | .   | .   | 94.7 |
|                                      | V3S    | .   | S   | .        | <b>S</b> | .   | S        | <b>S</b> | S        | S        | <b>U</b> | <b>S</b> | .   | .   | .   | 95.2 |
| Colour <sub>Visual</sub>             | A1V    | .   | .   | .        | .        | .   | S        | .        | <b>S</b> | .        | .        | .        | .   | .   | .   | 80.0 |
|                                      | P2V    | .   | .   | .        | .        | .   | S        | .        | .        | .        | .        | .        | .   | .   | .   | 75.0 |
|                                      | V3V    | .   | .   | .        | .        | .   | .        | .        | .        | .        | .        | .        | .   | .   | .   |      |
| Colour <sub>Spectrophotometric</sub> | A1V    | .   | .   | .        | <b>S</b> | .   | .        | <b>S</b> | .        | .        | .        | <b>S</b> | .   | .   | .   | 81.8 |
|                                      | P2V    | .   | .   | .        | .        | .   | .        | .        | .        | .        | .        | .        | .   | .   | .   |      |
|                                      | V3V    | .   | .   | .        | <b>S</b> | .   | .        | .        | .        | .        | .        | <b>S</b> | .   | .   | .   | 75.0 |
| Conductivity 25                      | A1J    | .   | S   | S        | <b>S</b> | .   | <b>S</b> | <b>S</b> | <b>S</b> | S        | <b>S</b> | <b>S</b> | .   | .   | .   | 97.4 |
|                                      | P2H    | .   | S   | S        | <b>S</b> | .   | S        | <b>S</b> | .        | .        | <b>S</b> | .        | .   | .   | .   | 100  |
|                                      | V3H    | .   | S   | .        | <b>S</b> | .   | S        | <b>S</b> | <b>S</b> | S        | <b>S</b> | <b>S</b> | .   | .   | .   | 96.7 |
| N <sub>NH4</sub>                     | A1N    | .   | S   | .        | <b>U</b> | .   | <b>U</b> | <b>S</b> | <b>S</b> | S        | .        | <b>S</b> | .   | .   | .   | 85.2 |
|                                      | V3N    | .   | S   | .        | <b>U</b> | .   | <b>U</b> | <b>S</b> | <b>S</b> | <i>U</i> | .        | <b>S</b> | .   | .   | .   | 69.2 |
| N <sub>NO2+NO3</sub>                 | A1N    | .   | S   | .        | <b>U</b> | .   | <i>u</i> | <b>S</b> | .        | S        | .        | <b>S</b> | .   | .   | .   | 81.8 |
|                                      | V3N    | .   | S   | .        | <b>U</b> | .   | <i>q</i> | <b>S</b> | .        | S        | .        | <b>S</b> | .   | .   | .   | 81.8 |
| N <sub>tot</sub>                     | A1N    | .   | S   | S        | <b>q</b> | S   | <b>q</b> | <b>S</b> | <b>S</b> | .        | .        | <b>S</b> | .   | S   | S   | 75.0 |
|                                      | P2N    | .   | S   | S        | <b>S</b> | .   | <b>S</b> | <b>S</b> | .        | .        | .        | .        | .   | S   | S   | 83.3 |
|                                      | V3N    | .   | S   | .        | <b>S</b> | .   | <b>S</b> | <b>S</b> | <b>S</b> | .        | .        | <b>S</b> | .   | S   | S   | 93.1 |
| pH                                   | A1H    | .   | S   | S        | <b>S</b> | .   | <b>S</b> | <b>S</b> | <b>S</b> | S        | <b>S</b> | <b>S</b> | .   | .   | .   | 97.5 |
|                                      | P2H    | .   | S   | <i>q</i> | <b>S</b> | .   | <b>S</b> | <b>S</b> | .        | .        | <b>S</b> | .        | .   | .   | .   | 90.6 |
|                                      | V3H    | .   | S   | .        | <b>S</b> | .   | <b>S</b> | <b>S</b> | <b>S</b> | S        | <b>S</b> | <b>S</b> | .   | .   | .   | 80.0 |
| P <sub>PO4</sub>                     | A1P    | .   | S   | .        | <b>U</b> | .   | <b>S</b> | <b>S</b> | .        | S        | .        | <b>S</b> | .   | .   | .   | 88.0 |
|                                      | V3P    | .   | S   | .        | <b>U</b> | .   | <b>S</b> | <b>S</b> | .        | S        | .        | <b>S</b> | .   | .   | .   | 88.0 |
| P <sub>tot</sub>                     | A1P    | S   | S   | S        | <b>S</b> | .   | <b>q</b> | <b>S</b> | <b>S</b> | .        | .        | <b>S</b> | S   | S   | S   | 86.0 |
|                                      | P2P    | S   | S   | S        | <b>S</b> | .   | <b>S</b> | <b>S</b> | .        | .        | .        | .        | S   | S   | S   | 93.0 |
|                                      | V3P    | .   | S   | .        | <b>Q</b> | .   | <b>S</b> | <b>S</b> | <b>S</b> | .        | .        | <b>S</b> | .   | S   | S   | 90.6 |
| SO <sub>4</sub>                      | A1S    | .   | S   | .        | <b>S</b> | .   | S        | <b>S</b> | S        | S        | <b>U</b> | <b>S</b> | .   | .   | .   | 95.2 |
|                                      | P2S    | .   | S   | .        | <b>S</b> | .   | S        | <b>S</b> | S        | .        | <b>U</b> | .        | .   | .   | .   | 89.5 |
|                                      | V3S    | .   | S   | .        | <b>S</b> | .   | S        | <b>S</b> | <i>Q</i> | S        | <b>U</b> | <b>S</b> | .   | .   | .   | 89.5 |
| %<br>accredited                      |        | 100 | 100 | 90       | 69       | 100 | 77       | 100      | 94       | 93       | 50       | 100      | 100 | 100 | 100 |      |
|                                      |        |     |     |          | 25       |     | 14       | 25       | 11       |          | 12       | 20       |     |     |     |      |

**S** - hyväksytty ( $-2 \leq z \leq 2$ ), **Q** - kyseenalainen ( $2 < z < 3$ ), **q** - kyseenalainen ( $-3 < z < -2$ ),  
**U** - hylätty ( $z \geq 3$ ) ja **u** - hylätty ( $z \leq -3$ ), vastaavasti  
**lihavoitu** - akkreditoitu, *kursiivi* - akkreditoimaton  
**%** - hyväksytyjen tulosten prosenttiosuus

Hyväksytyt kaikista, %: 88      akkreditoituista, %: 90      akkreditoimattomista, %: 87

*S* - satisfactory ( $-2 \leq z \leq 2$ ), *Q* - questionable ( $2 < z < 3$ ), *q* - questionable ( $-3 < z < -2$ ),  
*U* - unsatisfactory ( $z \geq 3$ ), and *u* - unsatisfactory ( $z \leq -3$ ), respectively  
**bold** - accredited, *italics* - non-accredited, *normal* - unknown  
**%** - percentage of satisfactory results

Totally satisfactory, % in all: 88      % in accredited: 90      % in non-accredited: 87



LIITE 11: Yhteenvedo  $E_n$ -arvoistaSummary of the  $E_n$  scores

| Measurand                            | Sample | 1 | 2   | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9   | 10 | 11   | 12 | 13 | 14  | 15 | 16  | 17 | 18 | 19  | 20 | 21 | 22 | 23 | %   |      |
|--------------------------------------|--------|---|-----|---|---|---|---|---|---|-----|----|------|----|----|-----|----|-----|----|----|-----|----|----|----|----|-----|------|
| Colour <sub>Visual</sub>             | V3V    | . | .   | . | . | . | . | . | . | .   | .  | 0.6  | .  | .  | 0.0 | .  | 0.0 | .  | .  | .   | .  | .  | .  | .  | 6.2 | 80.0 |
| Colour <sub>Spectrophotometric</sub> | P2V    | . | 0.2 | . | . | . | . | . | . | .   | .  | -0.1 | .  | .  | .   | .  | .   | .  | .  | 0.8 | .  | .  | .  | .  | .   | 75.0 |
| %                                    |        |   | 100 |   |   |   |   |   |   | 100 |    | 100  |    |    | 100 |    | 100 |    |    | 100 |    |    |    |    | 0   |      |

| Measurand                            | Sample | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29  | 30 | 31 | 32 | 33 | 34  | 35  | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41  | 42  | 43 | 44 | 45 | 46 | %    |
|--------------------------------------|--------|----|----|----|----|----|-----|----|----|----|----|-----|-----|----|----|----|----|----|-----|-----|----|----|----|----|------|
| Colour <sub>Visual</sub>             | V3V    | .  | .  | .  | .  | .  | 0.0 | .  | .  | .  | .  | .   | 0.0 | .  | .  | .  | .  | .  | 0.0 | 1.0 | .  | .  | .  | .  | 80.0 |
| Colour <sub>Spectrophotometric</sub> | P2V    | .  | .  | .  | .  | .  | .   | .  | .  | .  | .  | .   | .   | .  | .  | .  | .  | .  | .   | .   | .  | .  | .  | .  | 75.0 |
| %                                    |        |    |    |    |    |    | 100 |    |    |    |    | 100 |     |    |    |    |    |    | 100 | 0   |    |    |    |    |      |

| Measurand                            | Sample | 47 | 48 | 49 | 50   | 51 | 52  | 53 | 54  | 55 | 56 | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | %    |
|--------------------------------------|--------|----|----|----|------|----|-----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|------|
| Colour <sub>Visual</sub>             | V3V    | .  | .  | .  | .    | .  | 0.0 | .  | 0.0 | .  | .  | .  | .  | .  | .  | .  | .  | .  | .  | .  | .  | .  | .  | .  | 80.0 |
| Colour <sub>Spectrophotometric</sub> | P2V    | .  | .  | .  | -1.1 | .  | .   | .  | .   | .  | .  | .  | .  | .  | .  | .  | .  | .  | .  | .  | .  | .  | .  | .  | 75.0 |
| %                                    |        |    |    |    | 0    |    | 100 |    | 100 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |      |

$E_n$ -arvojen avulla voidaan arvioida osallistujien tulosten etäisyyttä vertailuarvosta huomioiden heidän raportoimansa mittausepävarmuus

Kun  $-1,0 < E_n < 1,0$  tulos on hyväksyttävä

$E_n \geq 1,0$  tai  $E_n \leq -1,0$  viittaa mittausepävarmuuden arvioinnin päivitystarpeeseen tai tarpeeseen korjata mittausvirhe

Hyväksytyt kaikista, %: 79

$E_n$  scores enable to estimate the proximity of participant results to the assigned value taking into consideration their reported expanded uncertainty

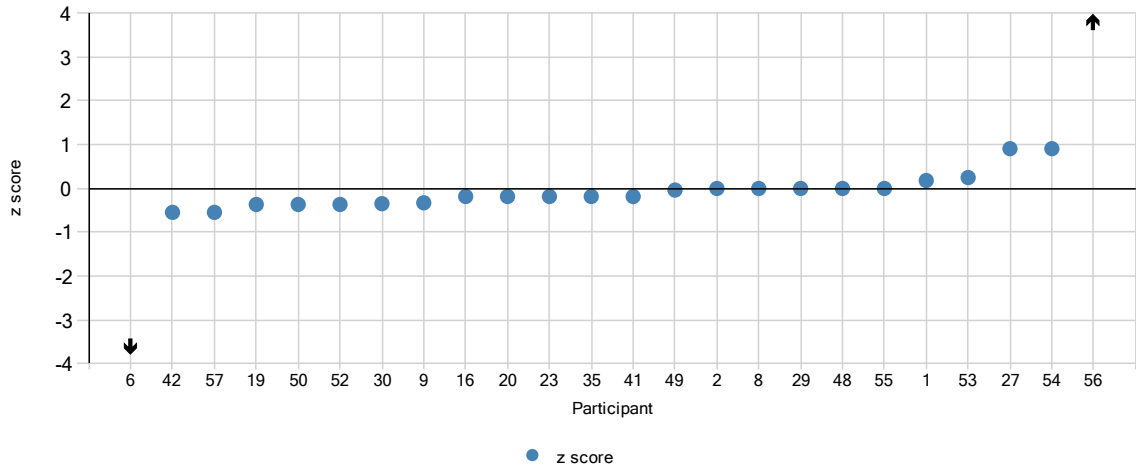
Scores of  $-1.0 < E_n < 1.0$  indicate successful performance

Scores of  $E_n \geq 1.0$  or  $E_n \leq -1.0$  indicate a need to review the uncertainty estimated or to correct a measurement issue

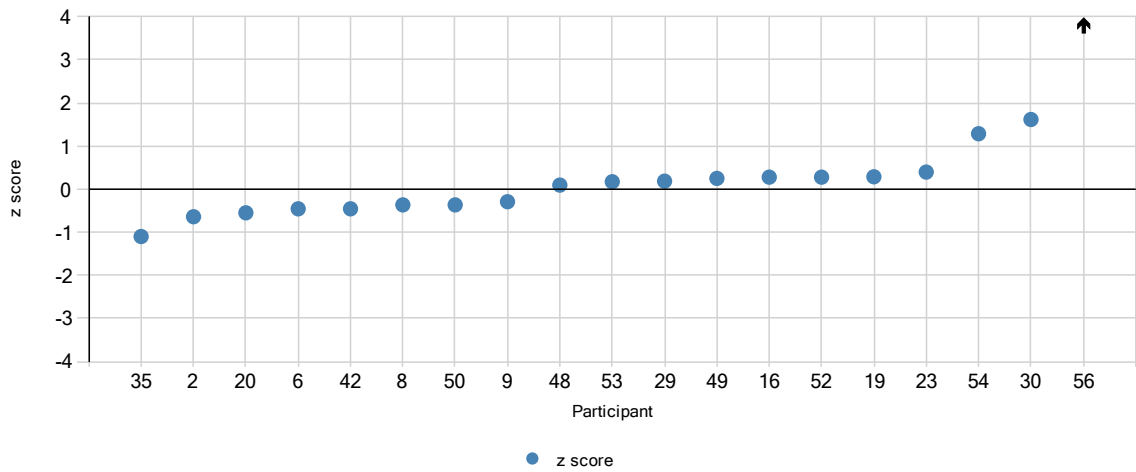
Totally satisfactory, % in all: 79

LIITE 12: z-arvot suuruusjärjestyksessä  
*z scores in ascending order*

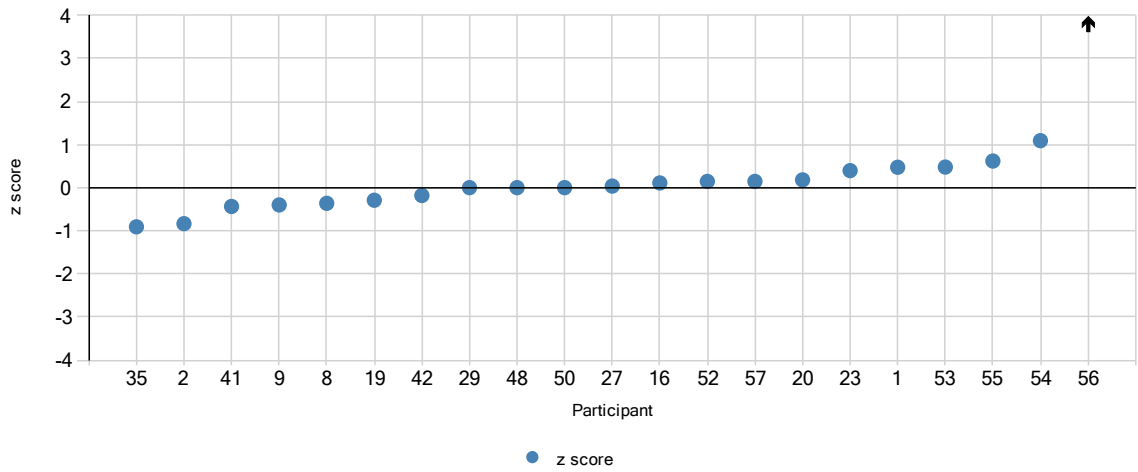
Measurand CI Sample A1S



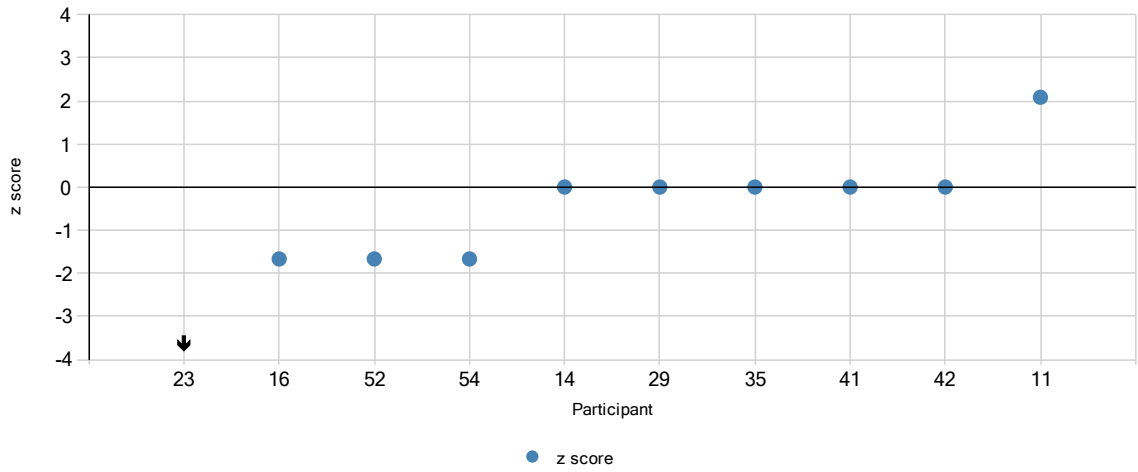
Measurand CI Sample P2S



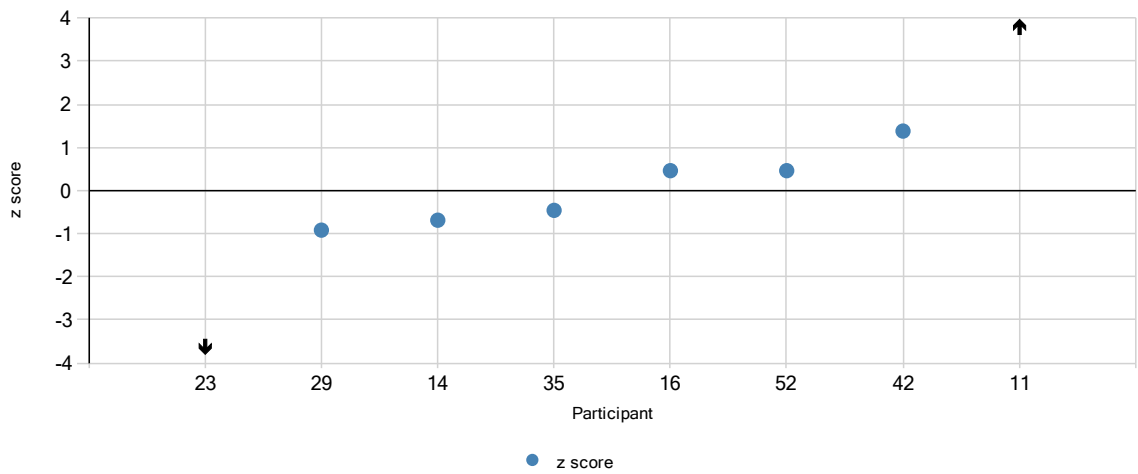
Measurand CI Sample V3S



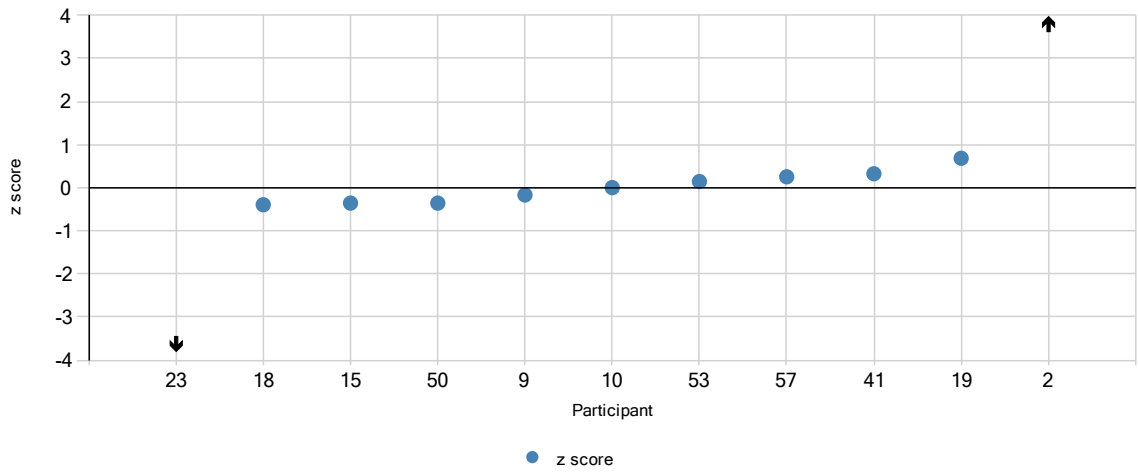
Measurand Colour<sub>visual</sub> Sample A1V



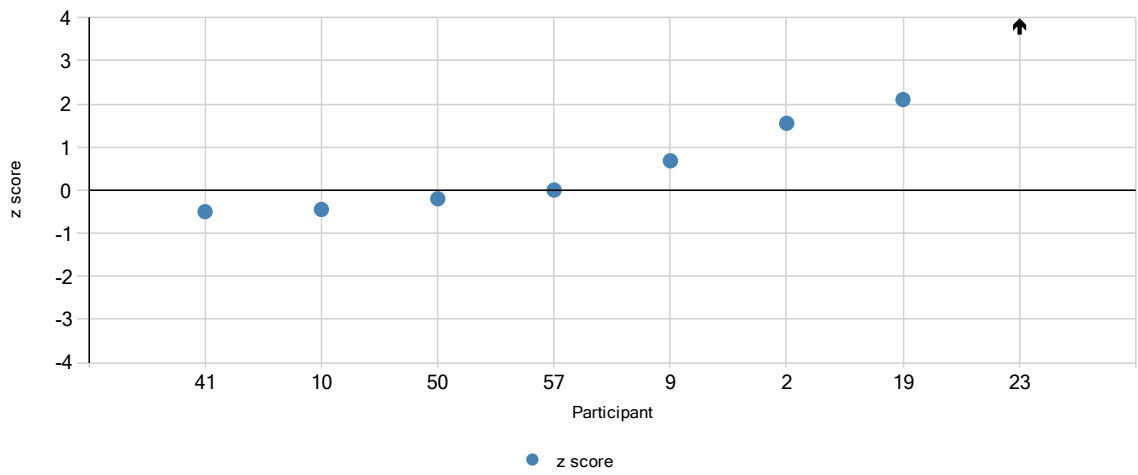
Measurand Colour<sub>visual</sub> Sample P2V



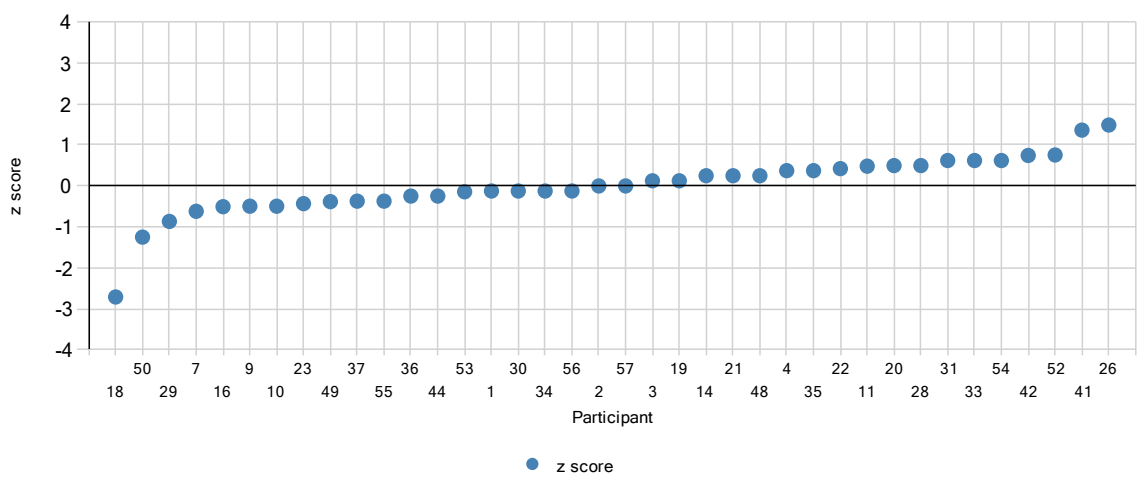
Measurand Colour<sub>Spectrophotometric</sub> Sample A1V



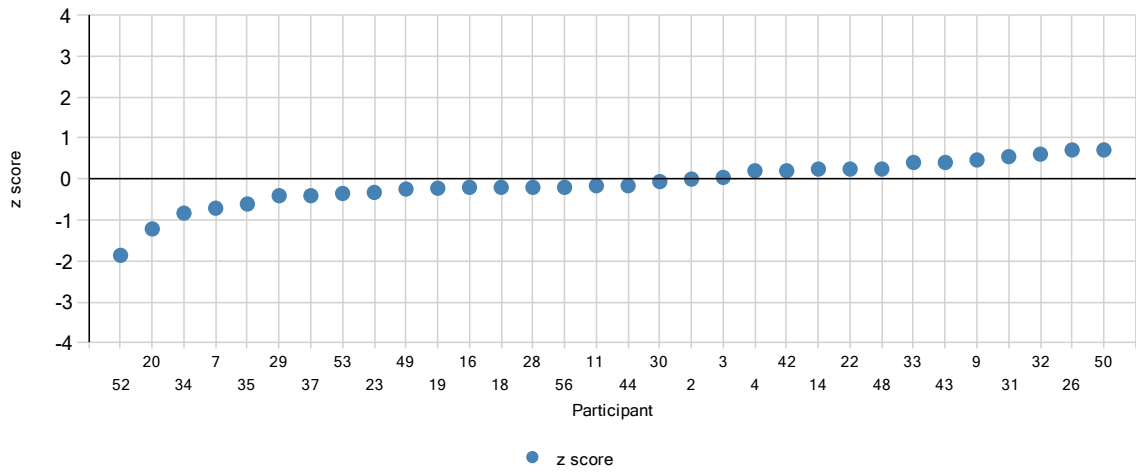
Measurand Colour<sub>Spectrophotometric</sub> Sample V3V



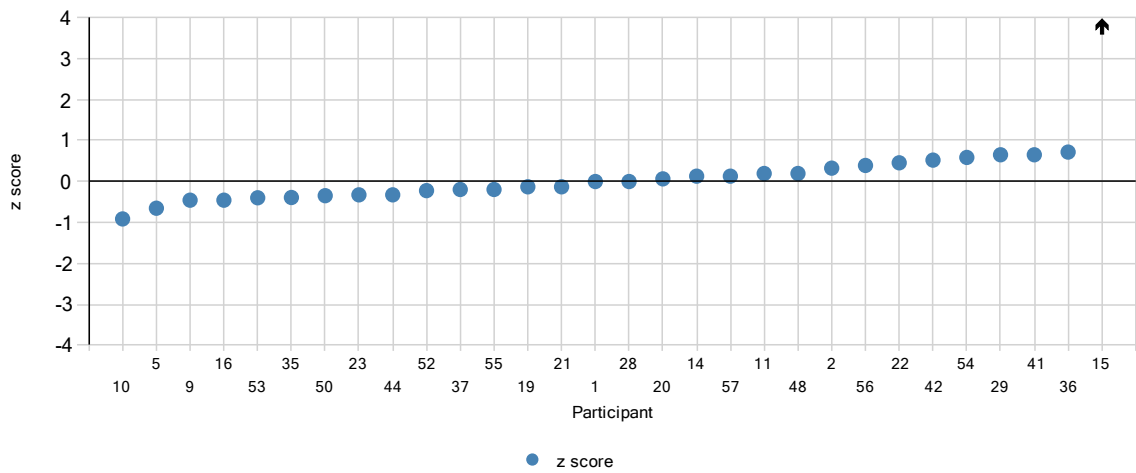
Measurand Conductivity 25 Sample A1J



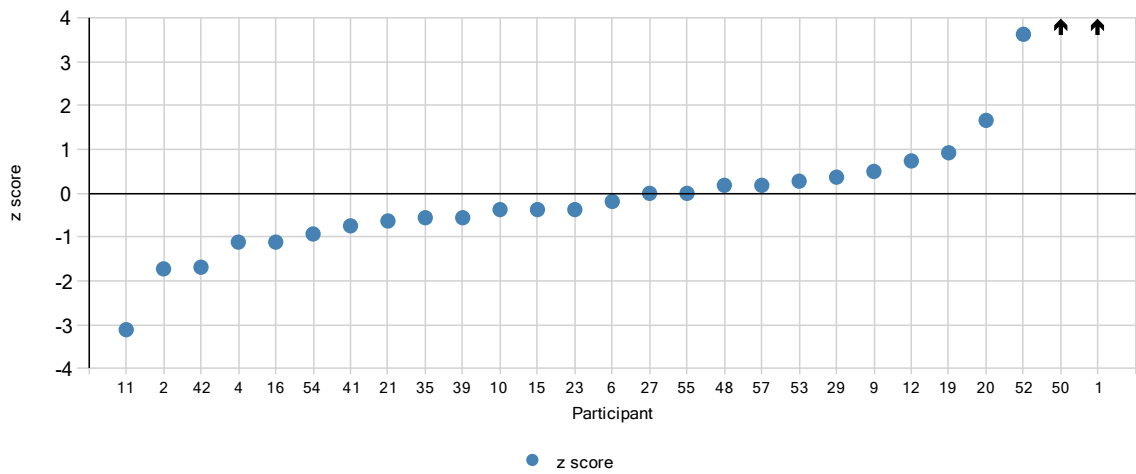
Measurand Conductivity 25 Sample P2H

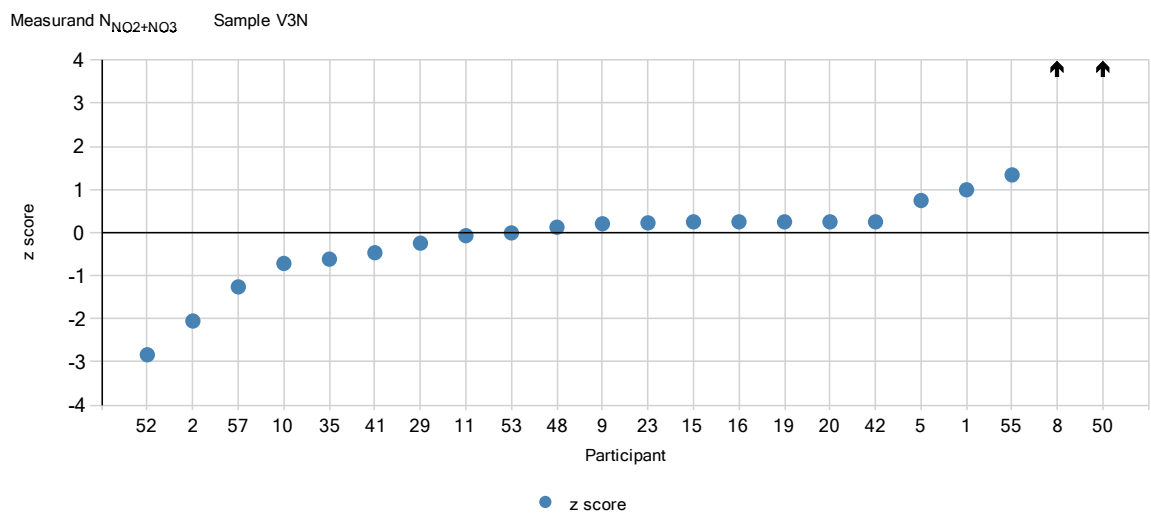
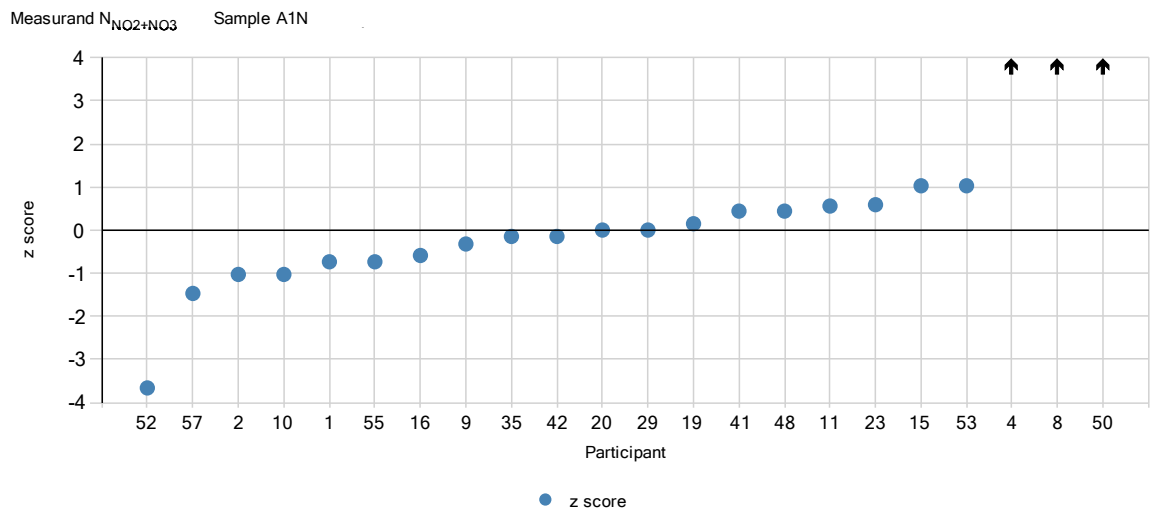
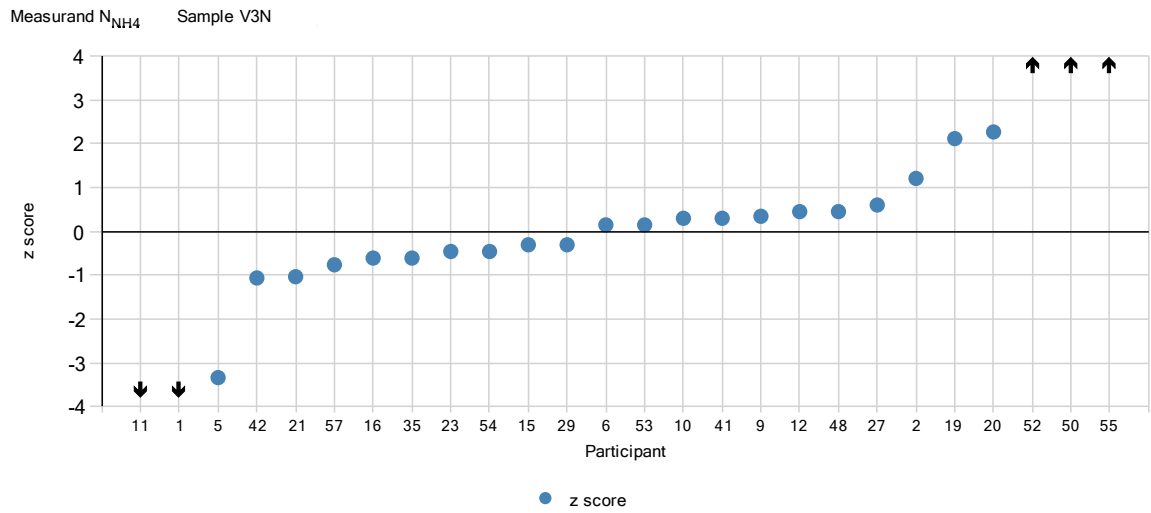


Measurand Conductivity 25 Sample V3H

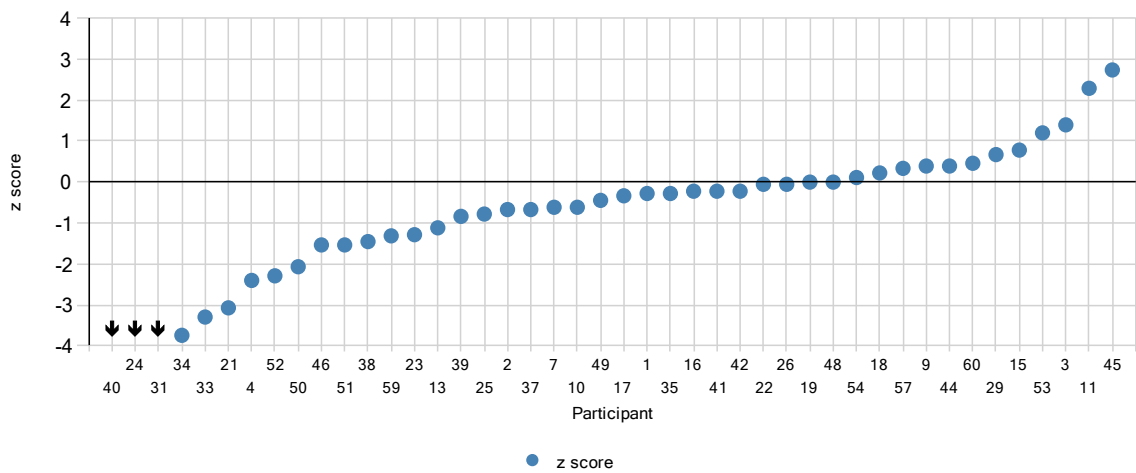


Measurand  $N_{NH4}$  Sample A1N

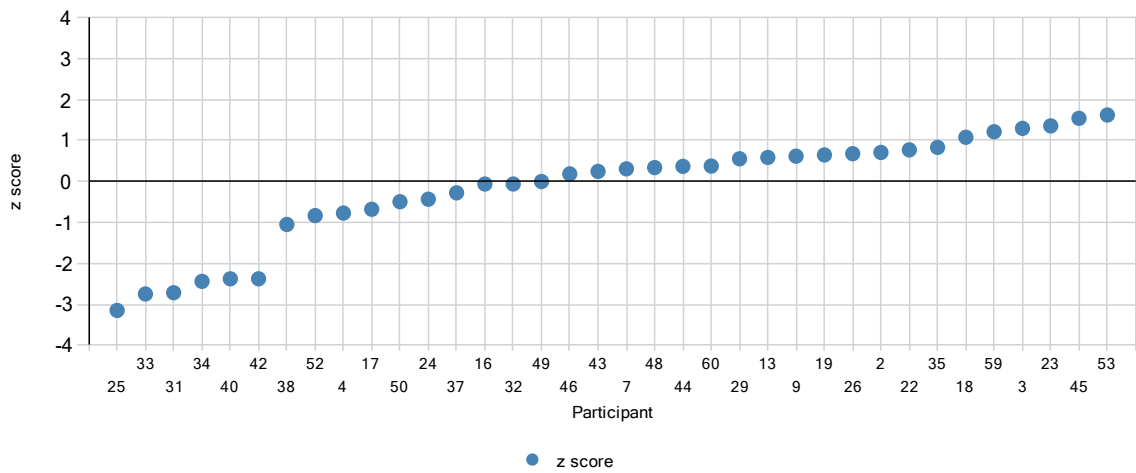




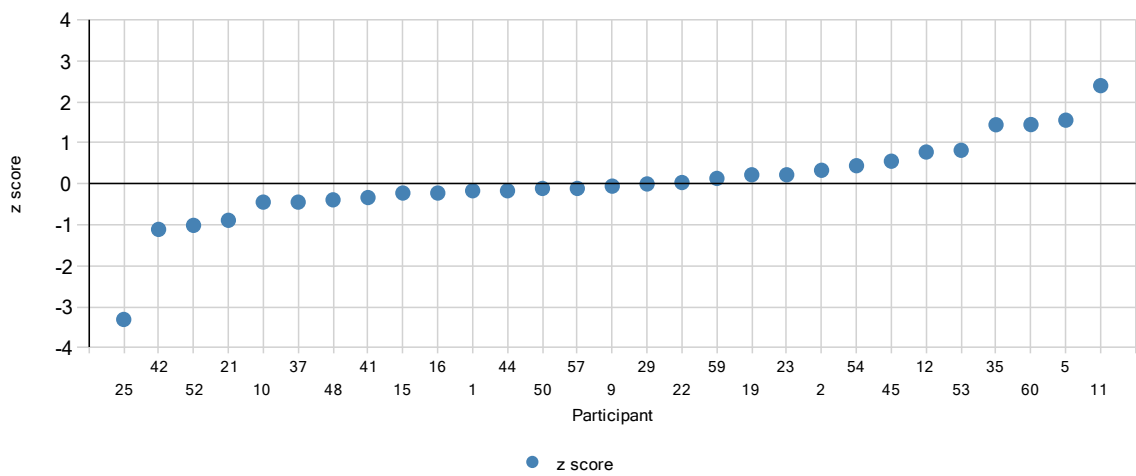
Measurand  $N_{tot}$  Sample A1N



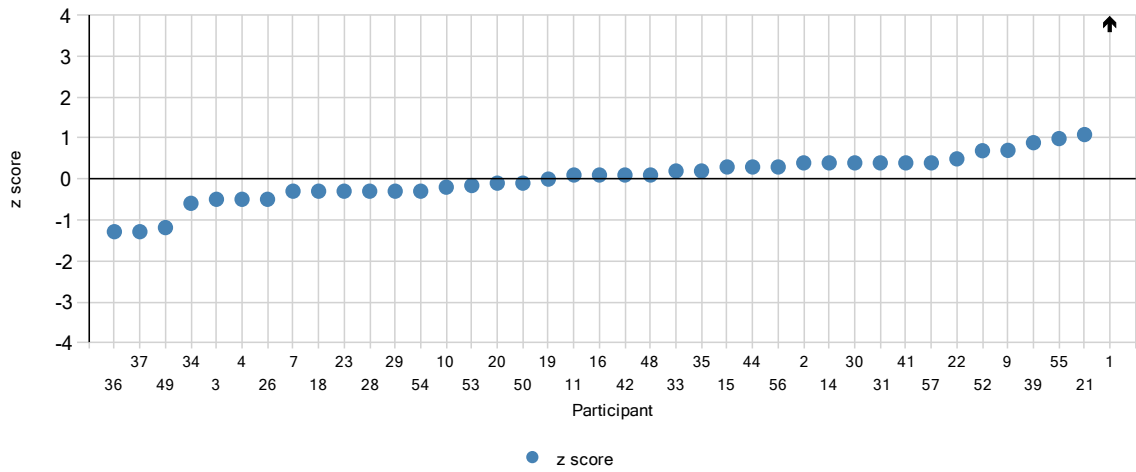
Measurand  $N_{tot}$  Sample P2N



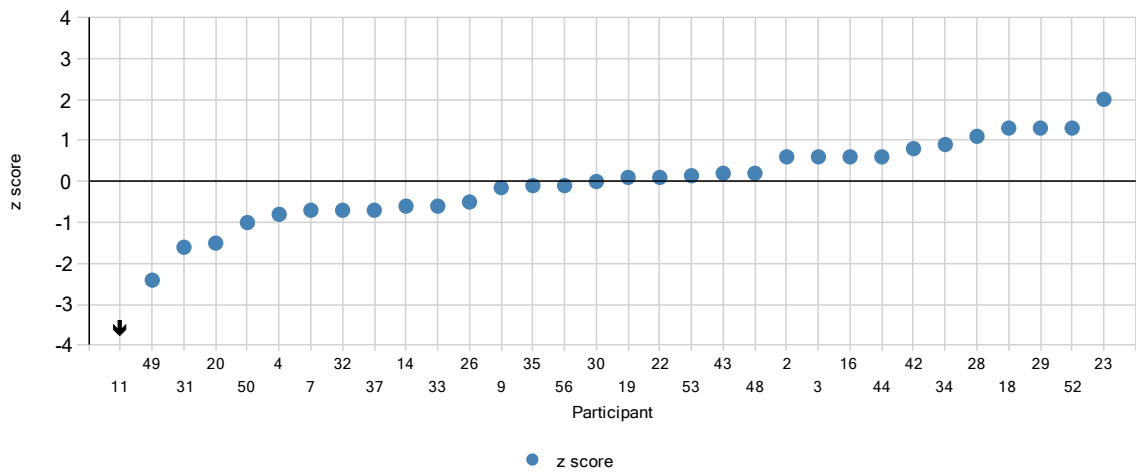
Measurand  $N_{tot}$  Sample V3N



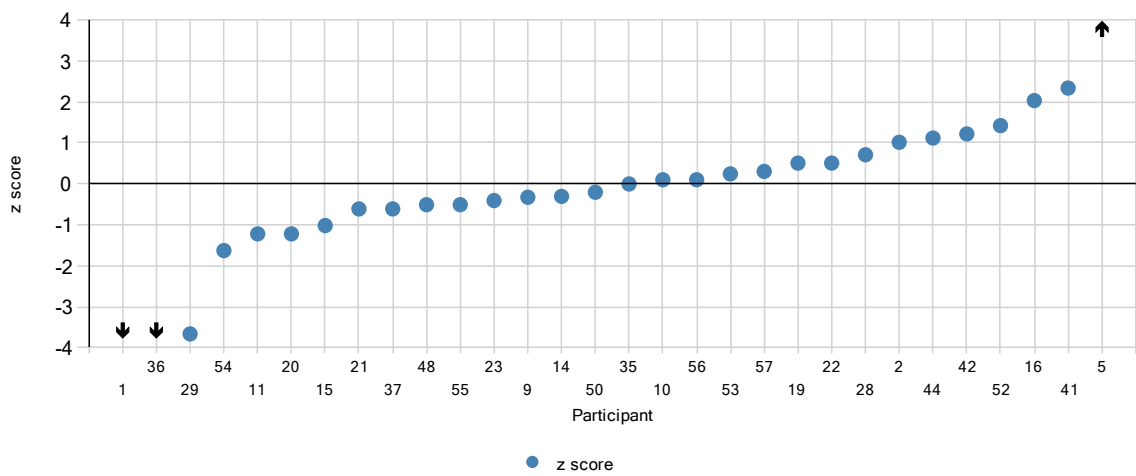
Measurand pH Sample A1H



Measurand pH Sample P2H

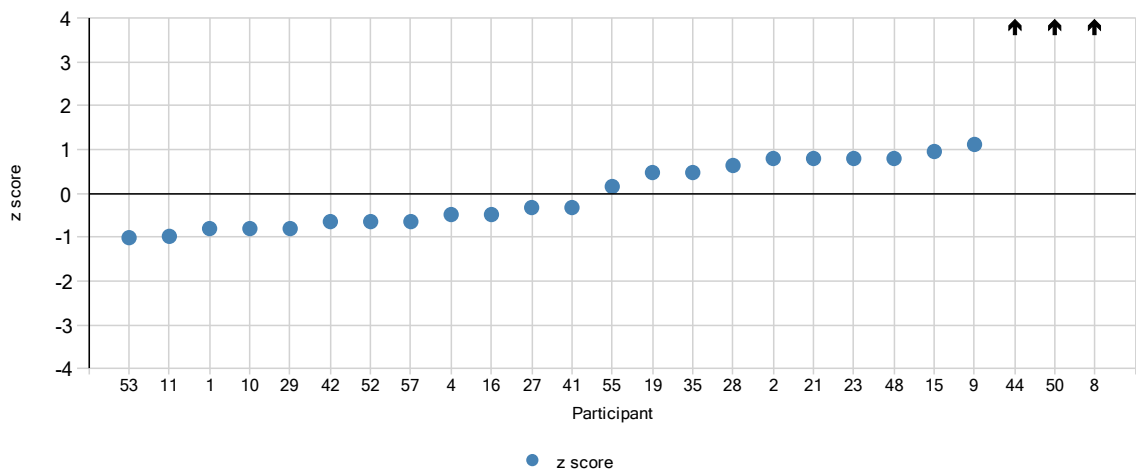


Measurand pH Sample V3H

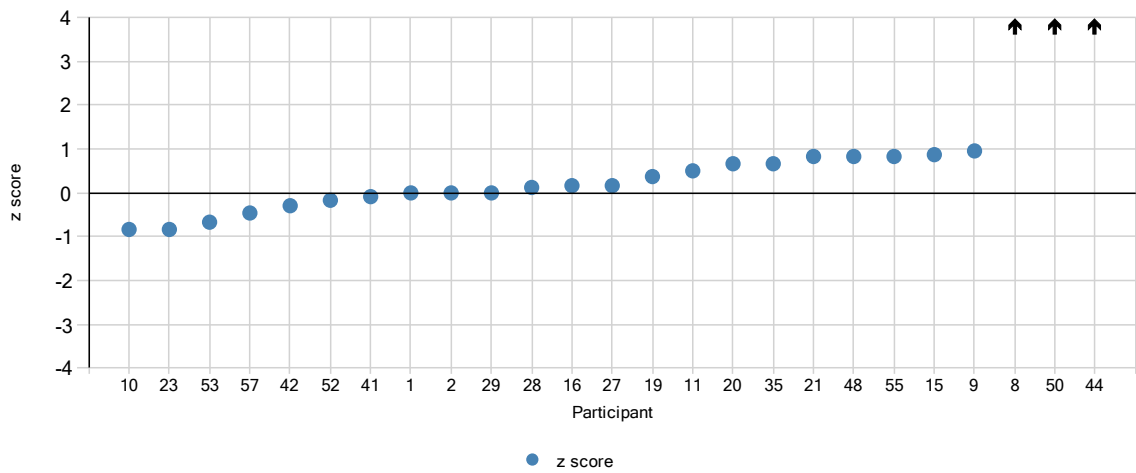




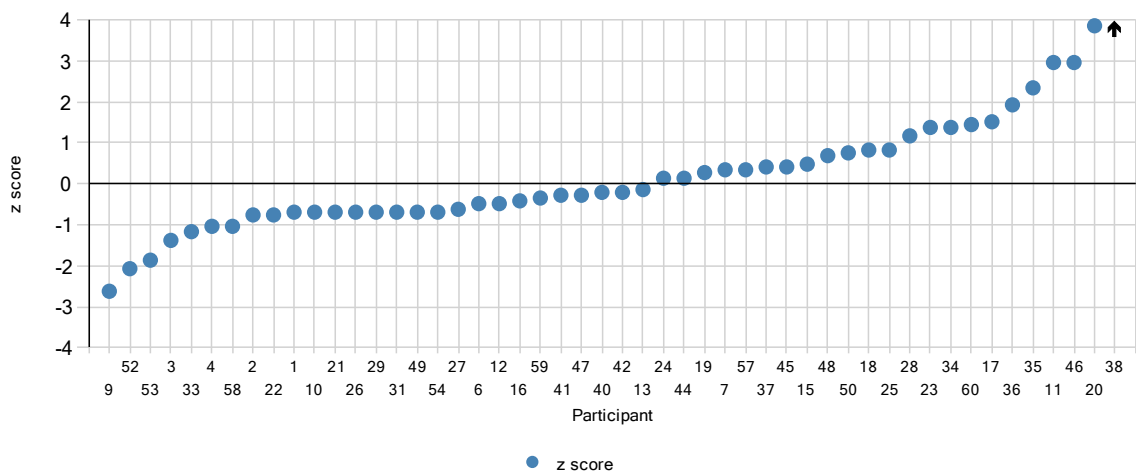
Measurand  $P_{PQ4}$  Sample A1P



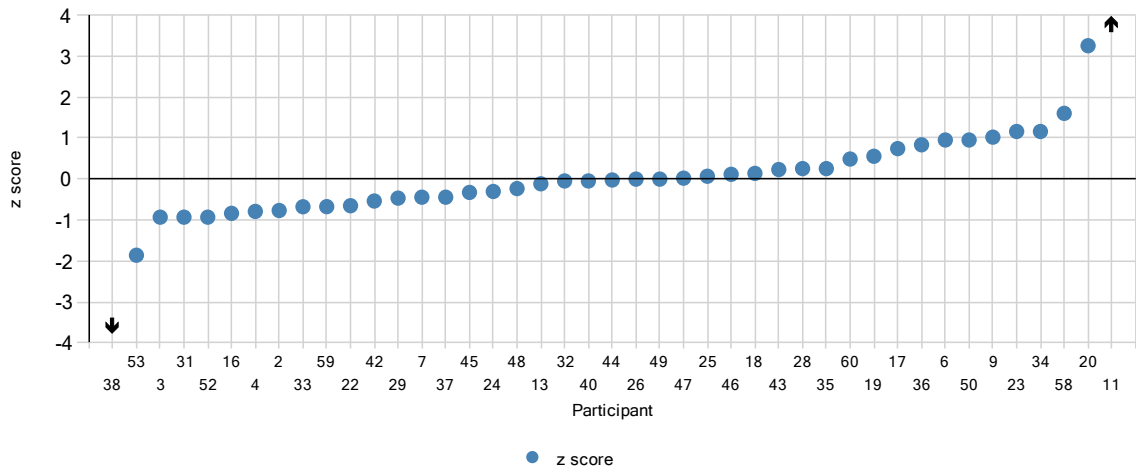
Measurand  $P_{PQ4}$  Sample V3P



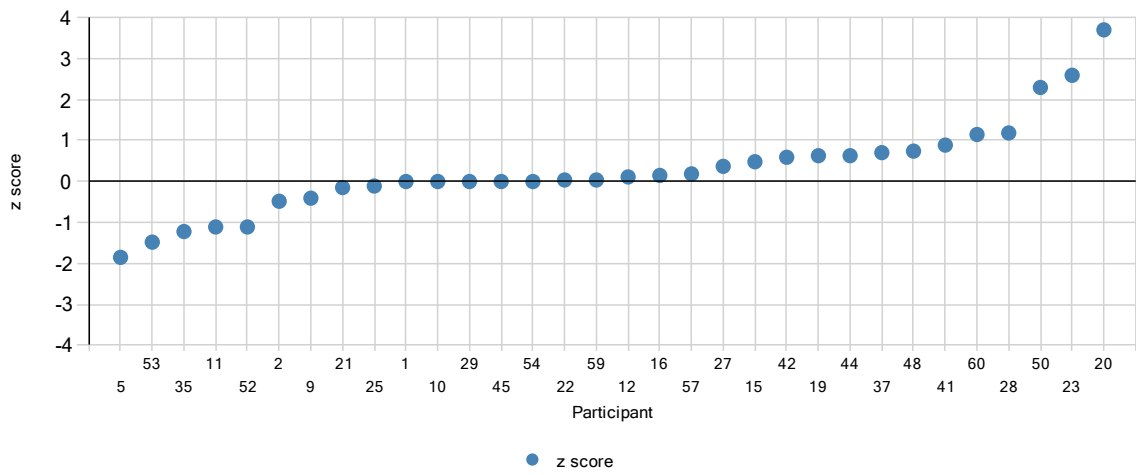
Measurand  $P_{tot}$  Sample A1P



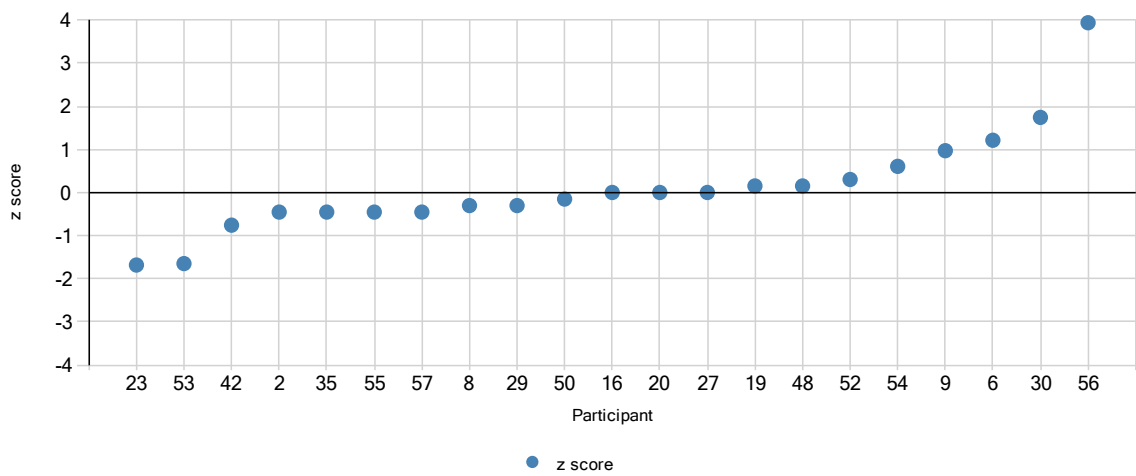
Measurand P<sub>tot</sub> Sample P2P



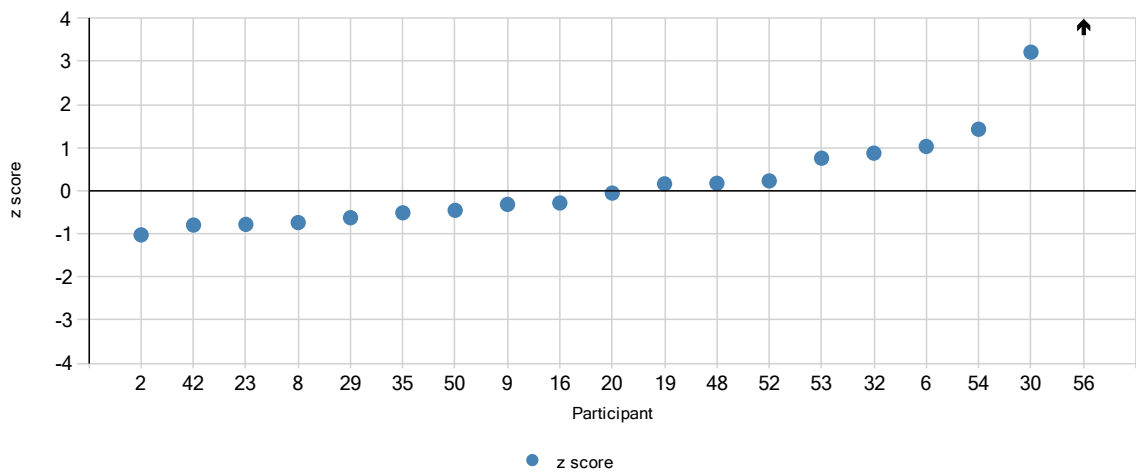
Measurand P<sub>tot</sub> Sample V3P



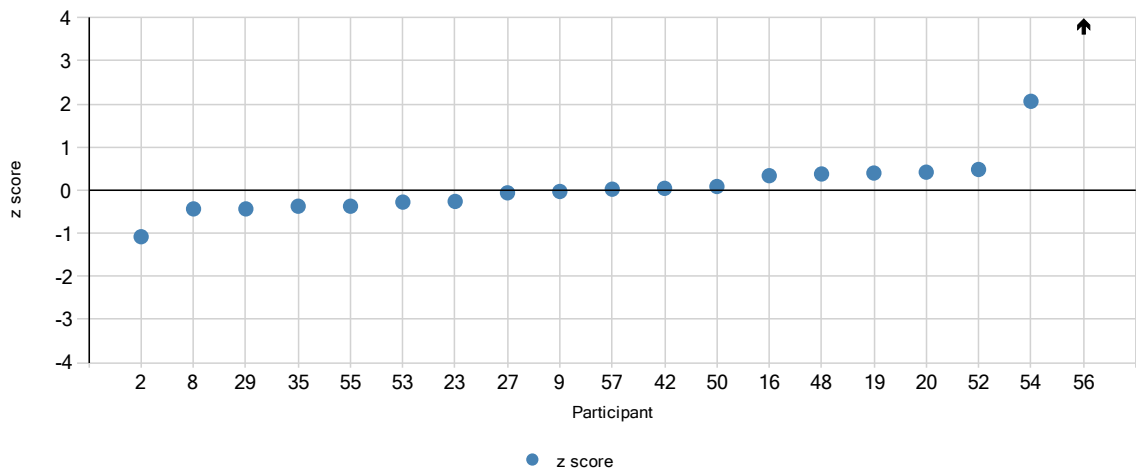
Measurand SO<sub>4</sub> Sample A1S



Measurand SO<sub>4</sub> Sample P2S

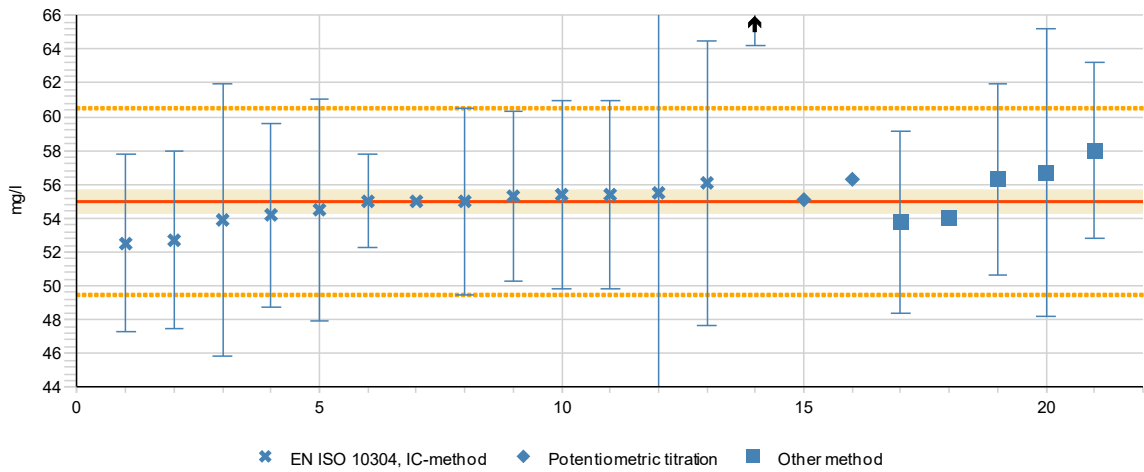


Measurand SO<sub>4</sub> Sample V3S

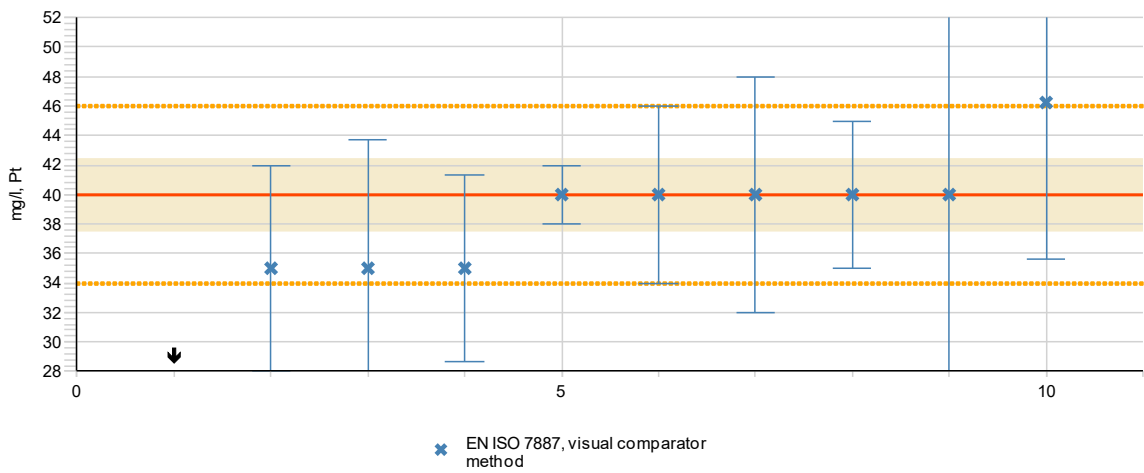




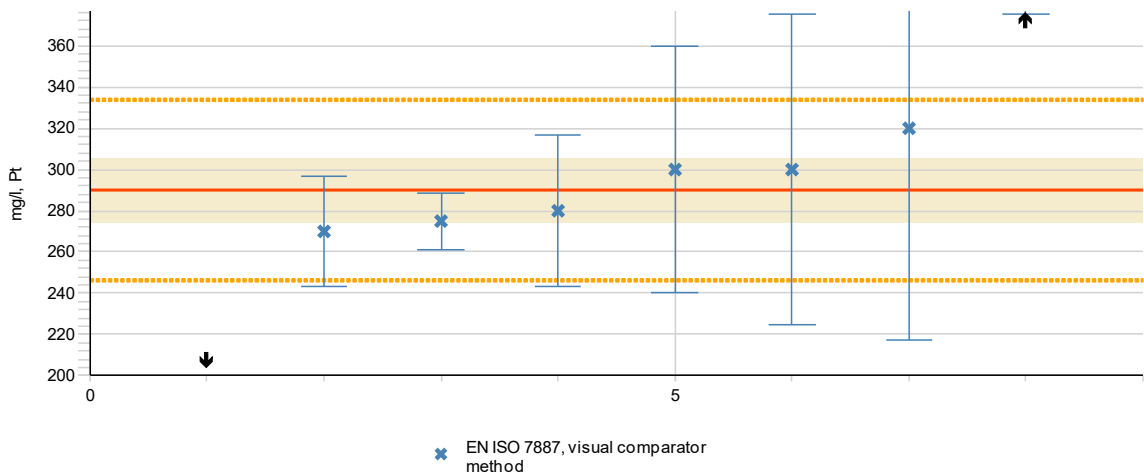
Measurand Cl Sample V3S

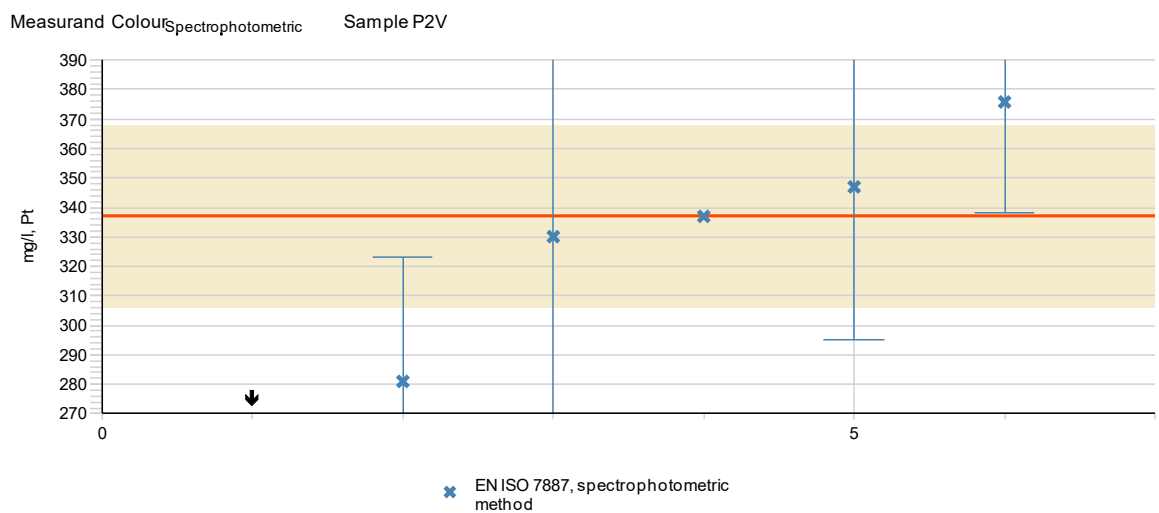
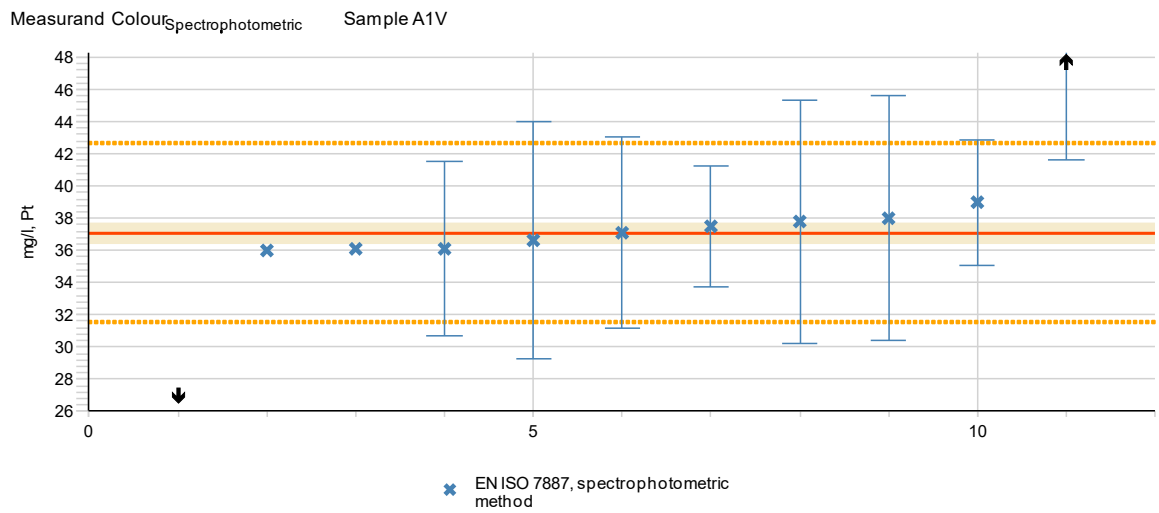
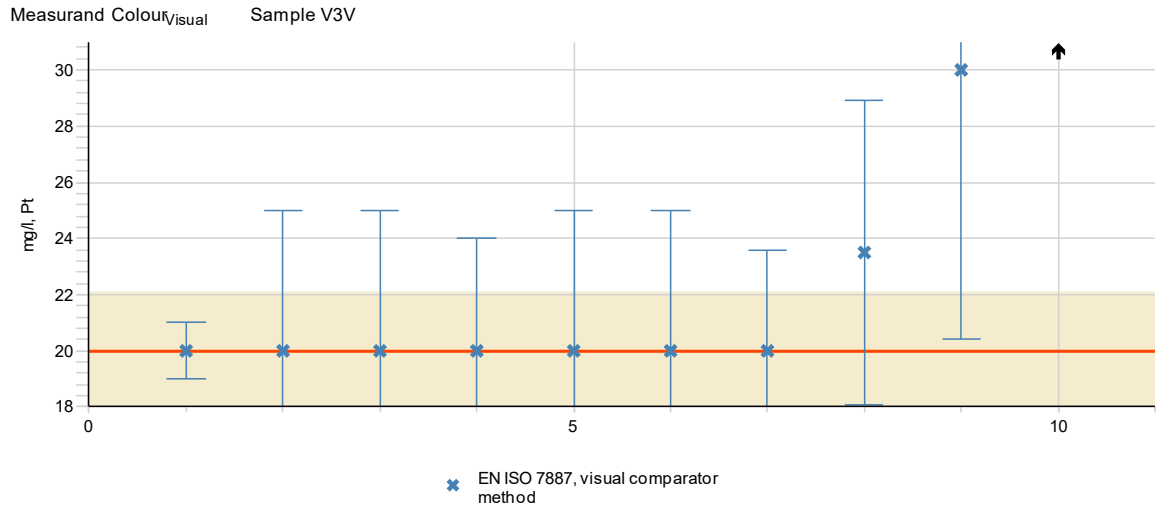


Measurand Colour<sub>visual</sub> Sample A1V

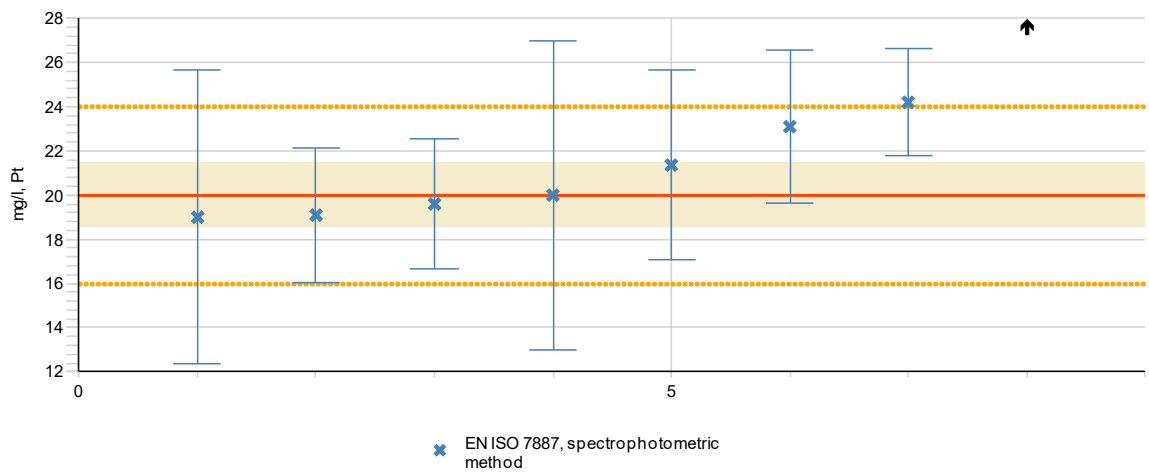


Measurand Colour<sub>visual</sub> Sample P2V

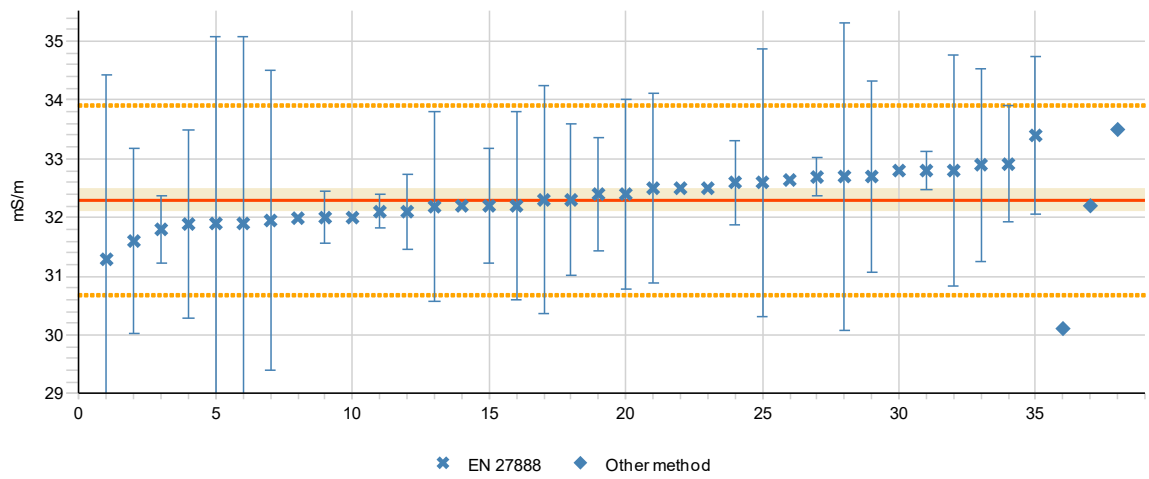




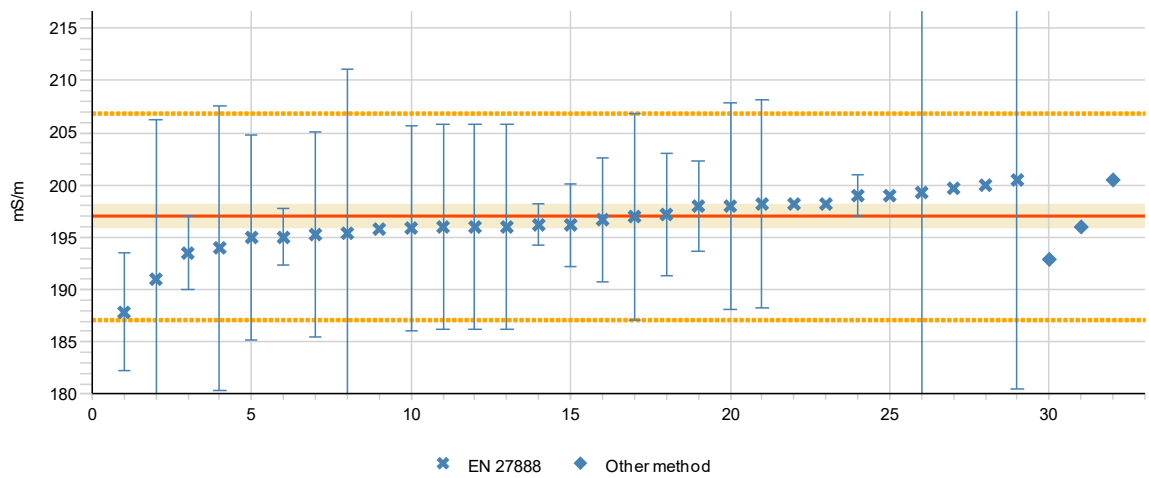
Measurand Colour<sub>Spectrophotometric</sub> Sample V3V



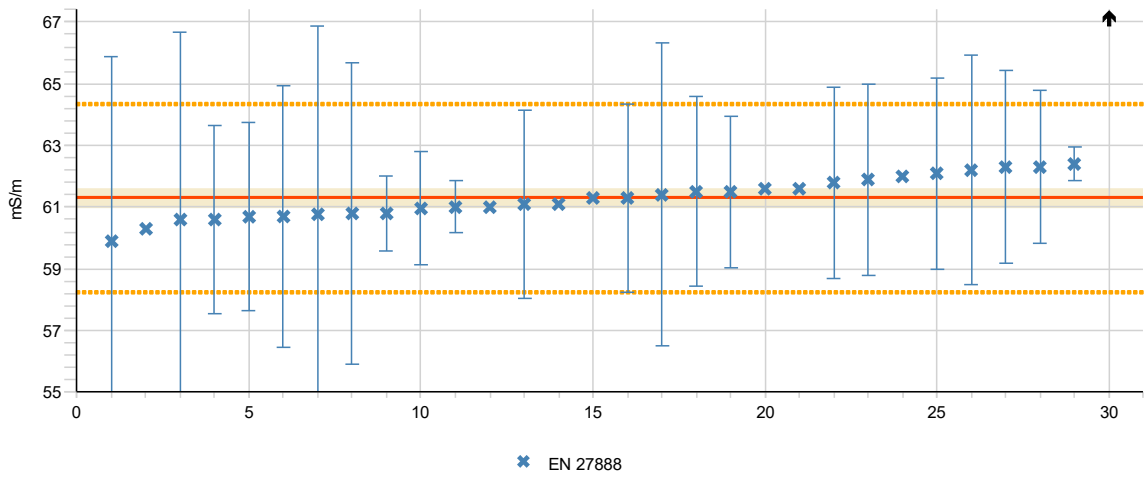
Measurand Conductivity 25 Sample A1J



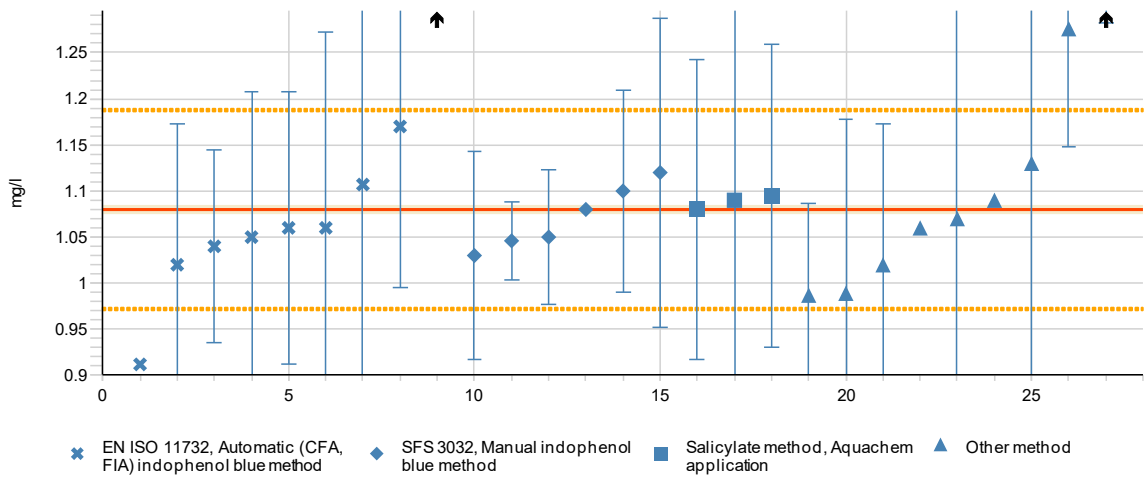
Measurand Conductivity 25 Sample P2H



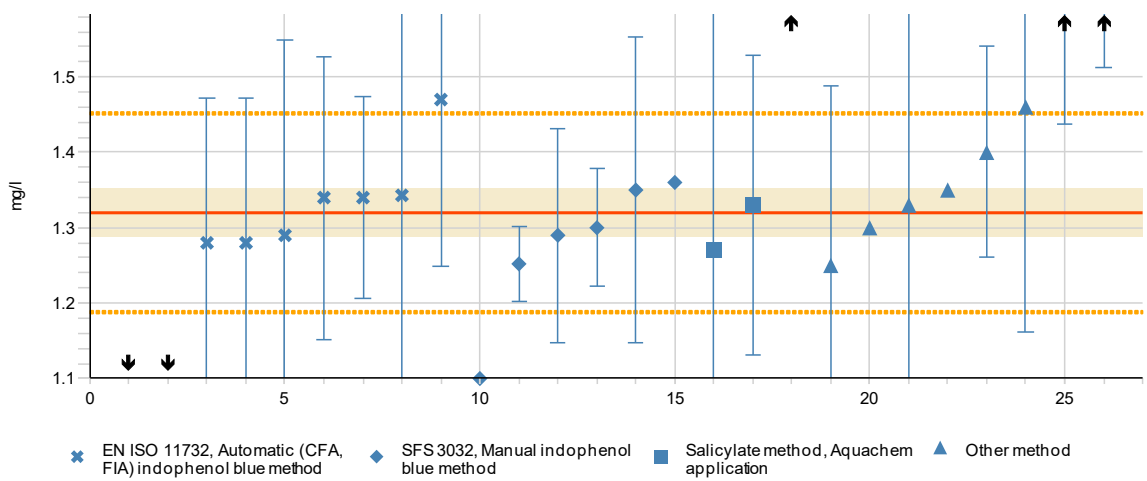
Measurand Conductivity 25 Sample V3H



Measurand  $N_{NH_4}$  Sample A1N

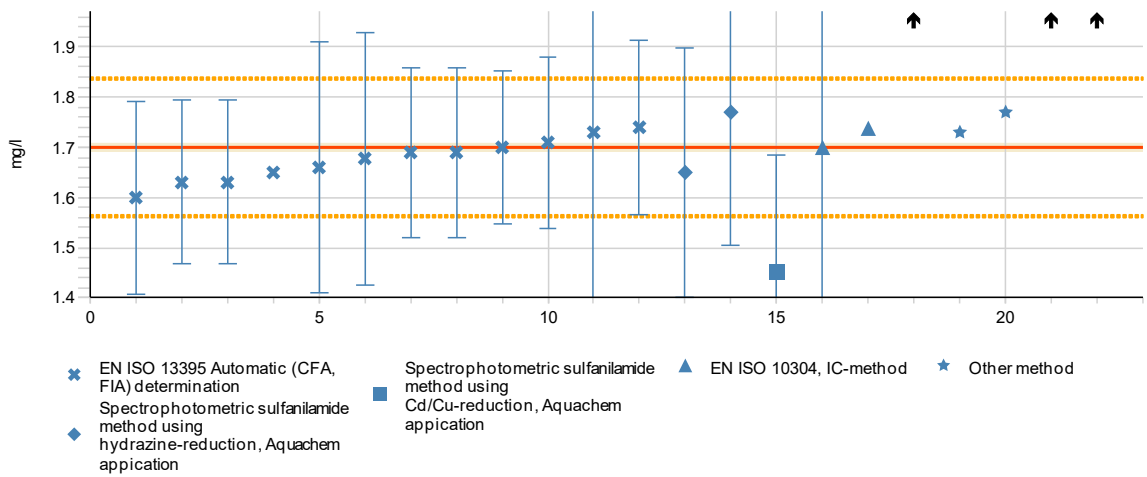


Measurand  $N_{NH_4}$  Sample V3N

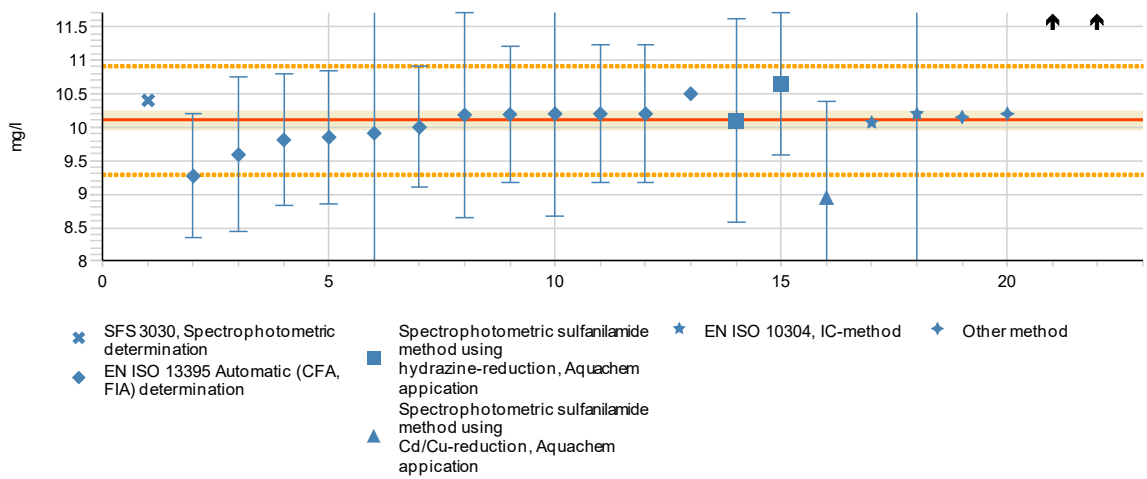




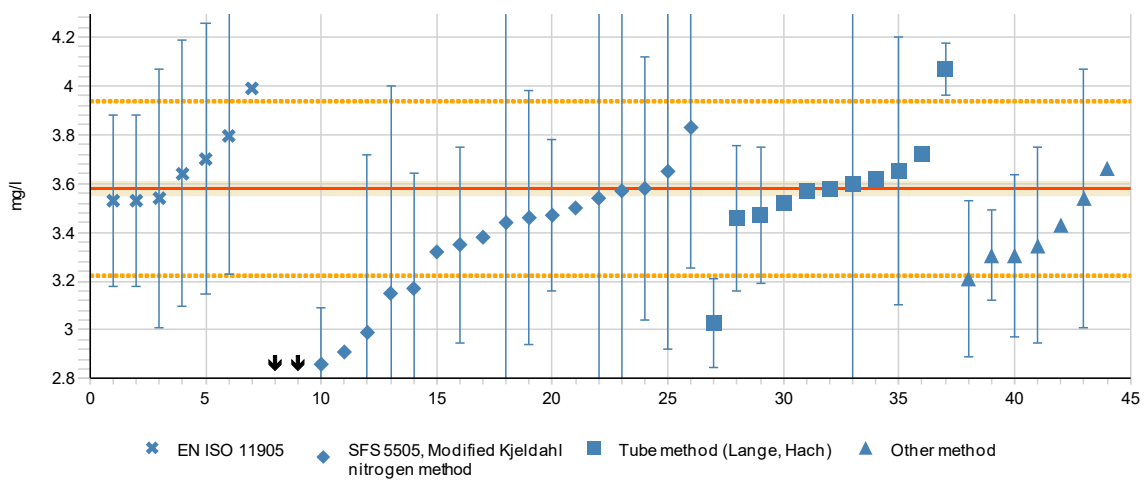
Measurand  $N_{NO_2+NO_3}$  Sample A1N

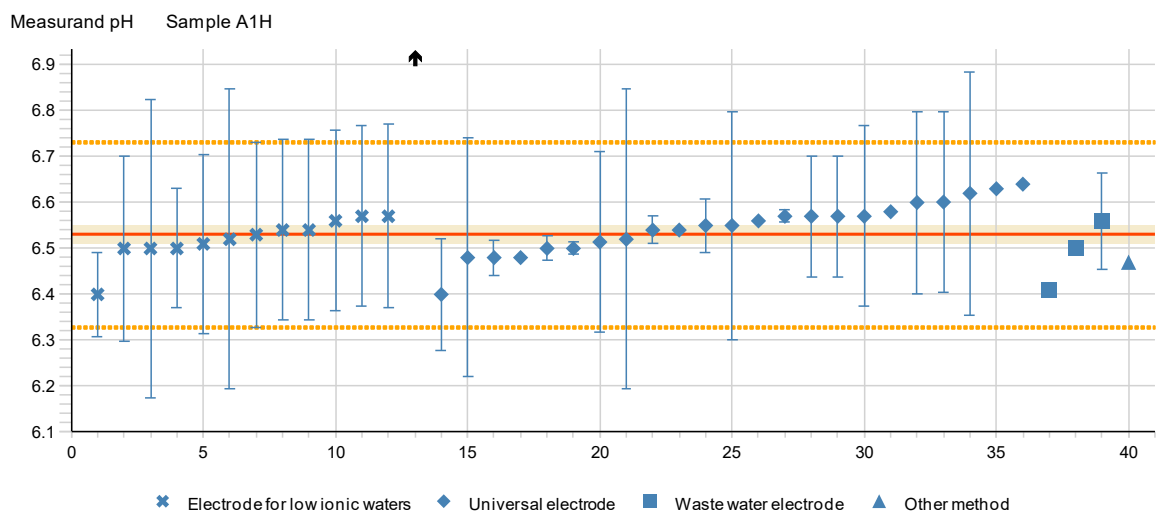
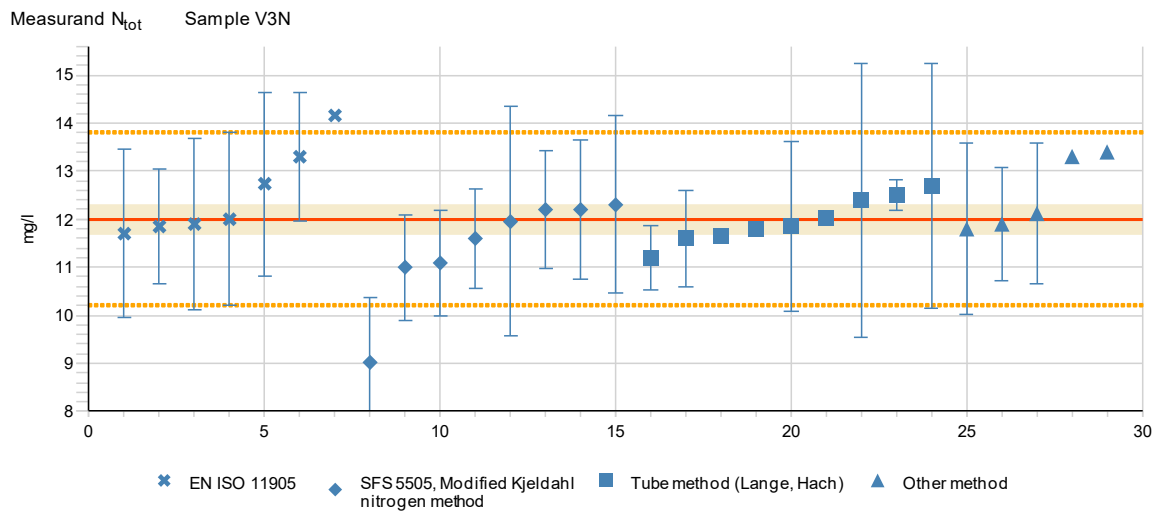
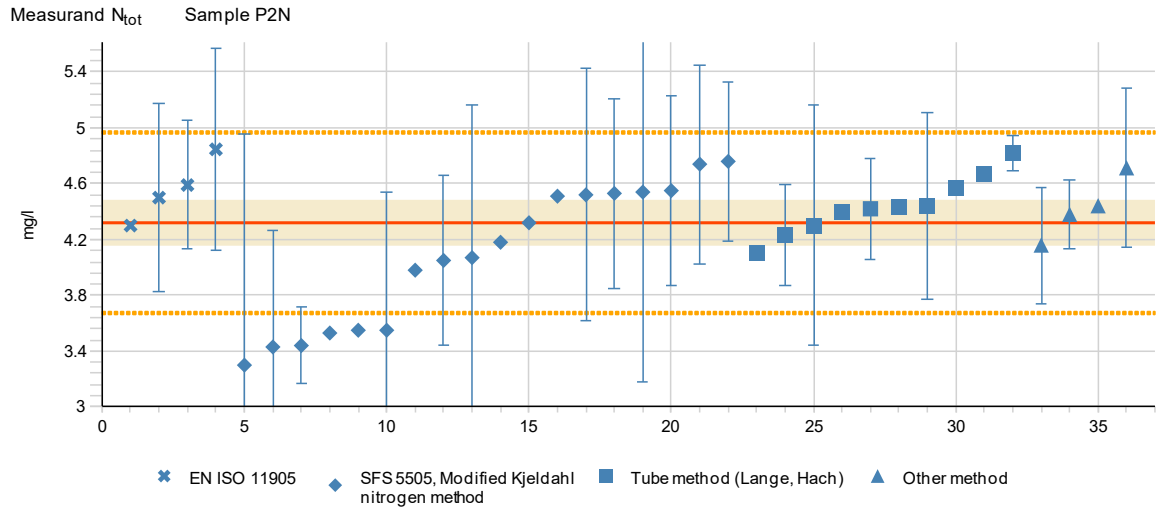


Measurand  $N_{NO_2+NO_3}$  Sample V3N

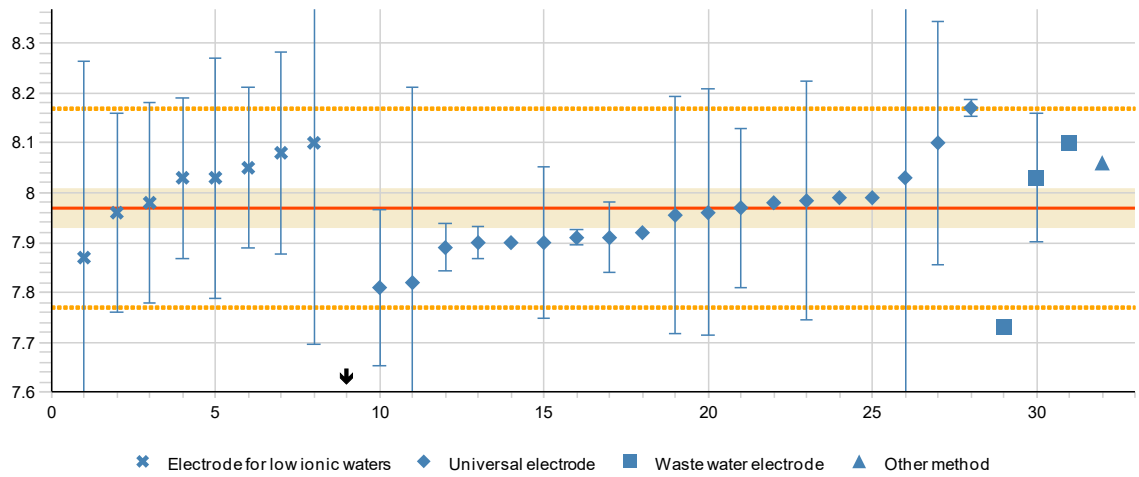


Measurand  $N_{tot}$  Sample A1N

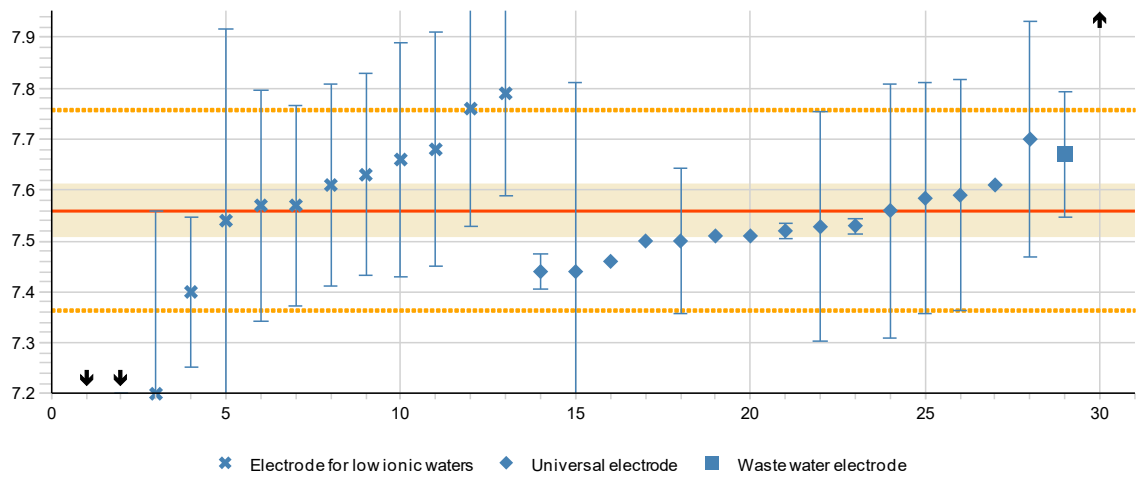




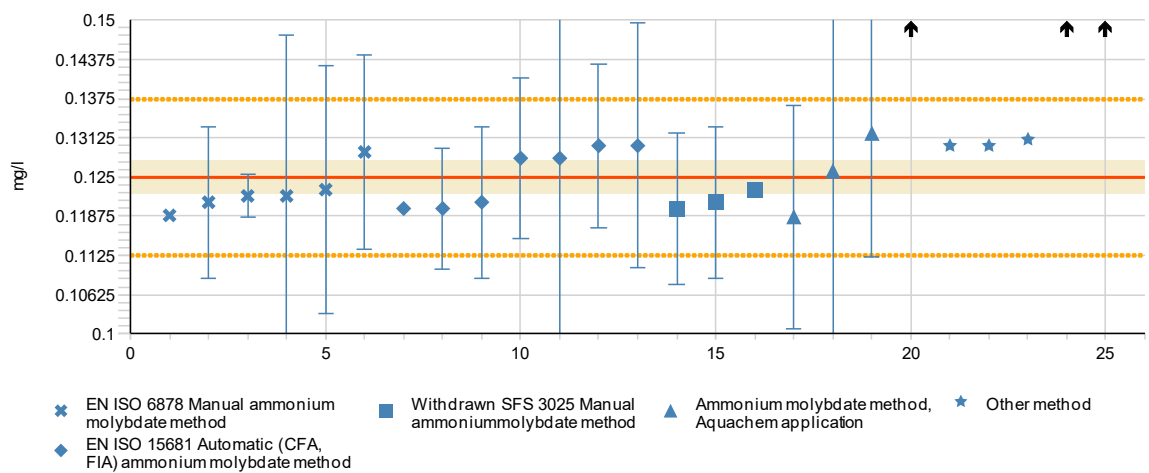
Measurand pH Sample P2H



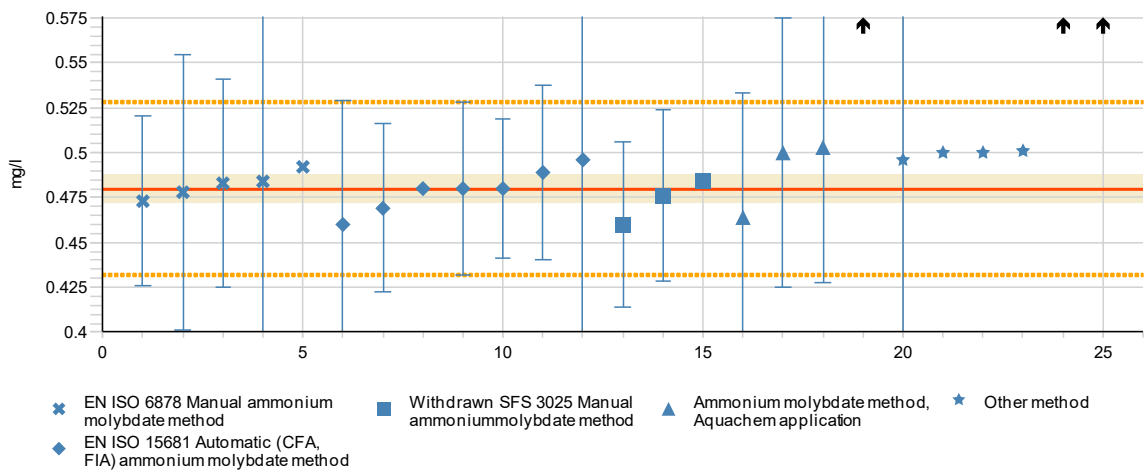
Measurand pH Sample V3H



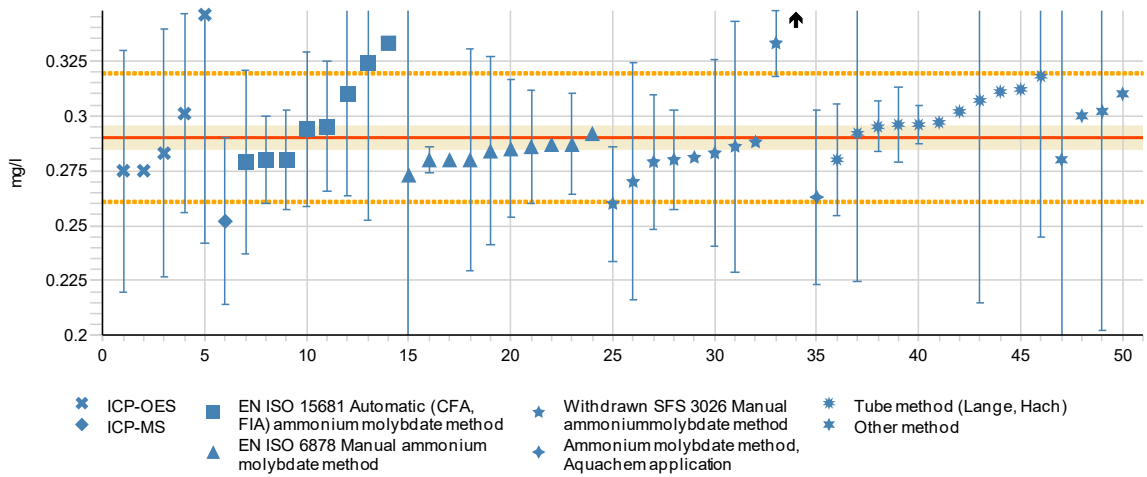
Measurand P<sub>PO4</sub> Sample A1P



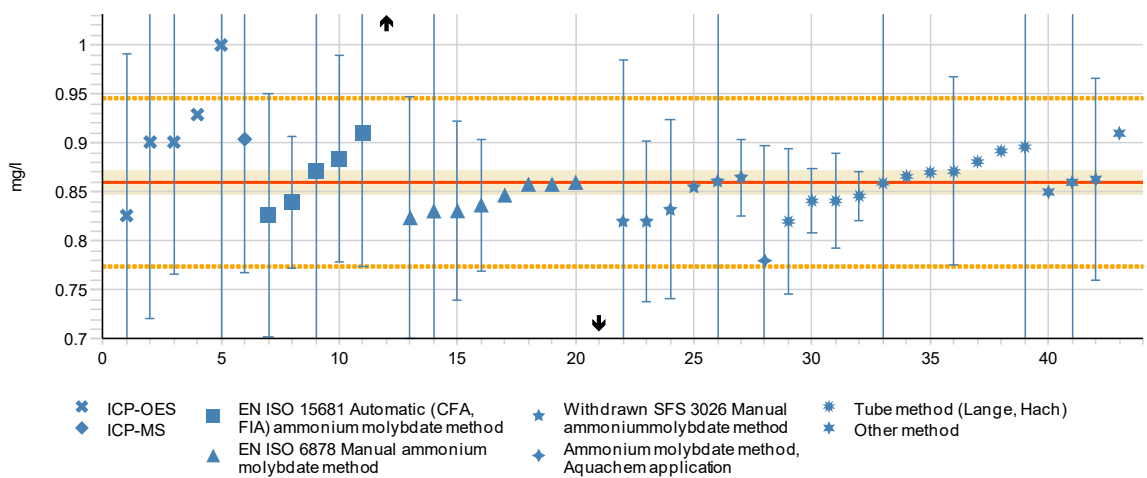
Measurand P<sub>PO4</sub> Sample V3P



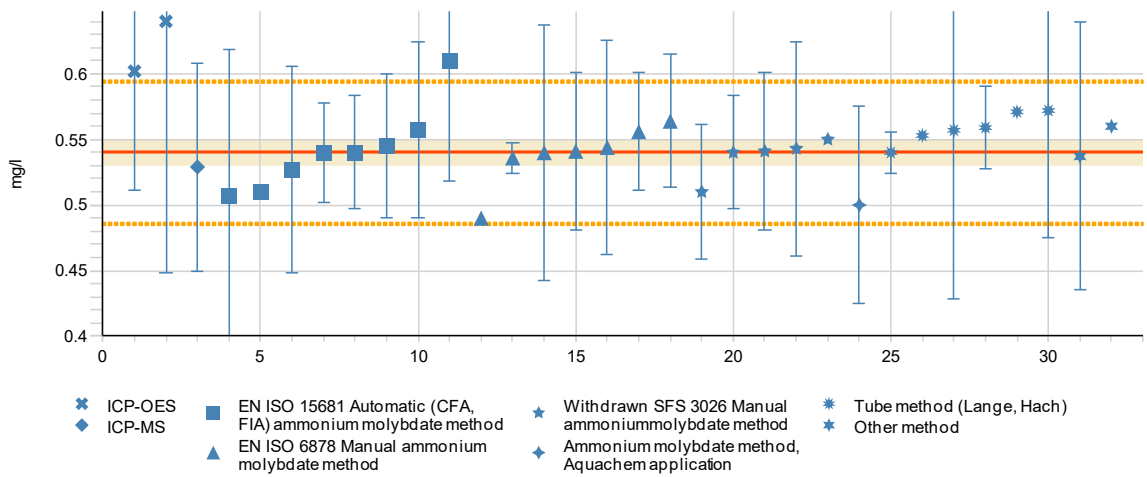
Measurand P<sub>tot</sub> Sample A1P



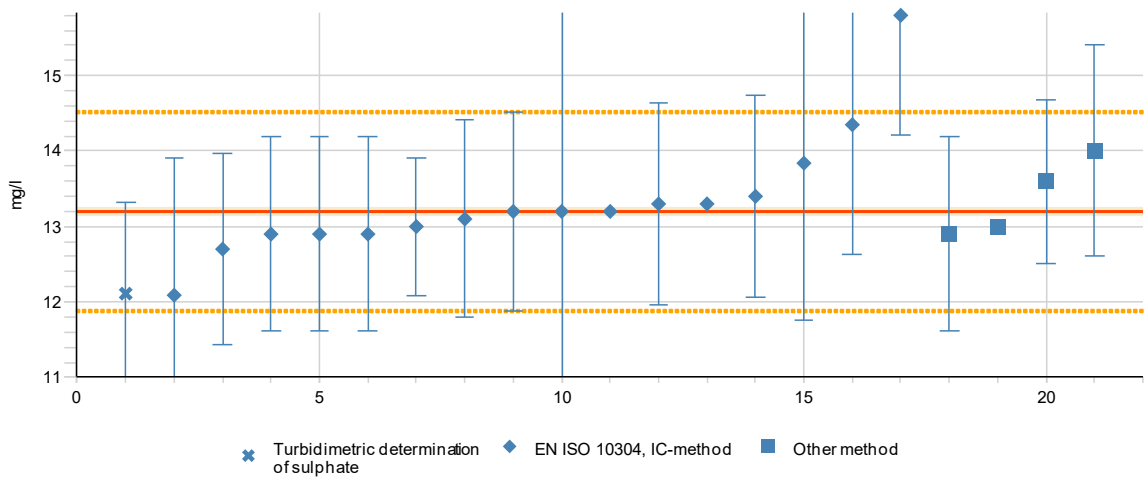
Measurand P<sub>tot</sub> Sample P2P



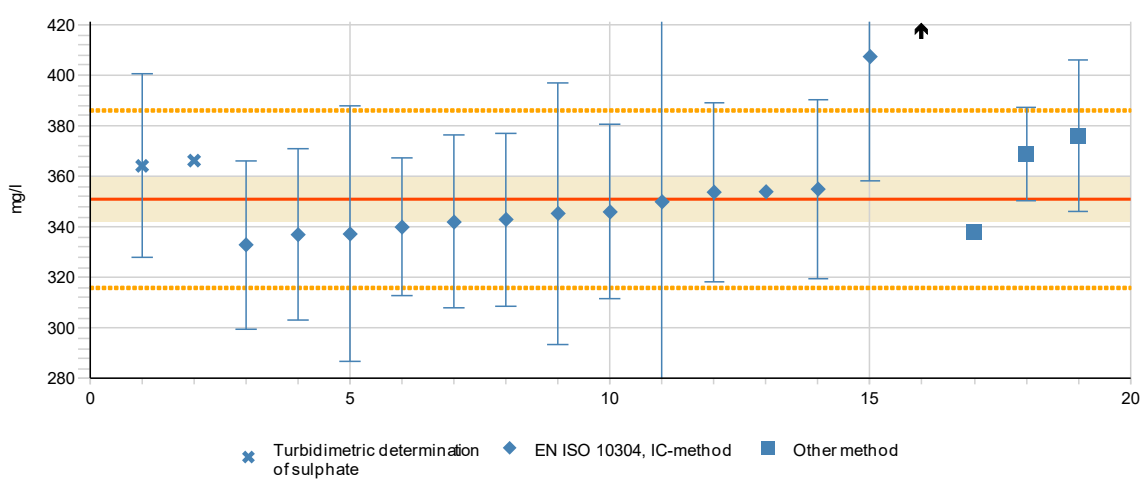
Measurand P<sub>tot</sub> Sample V3P

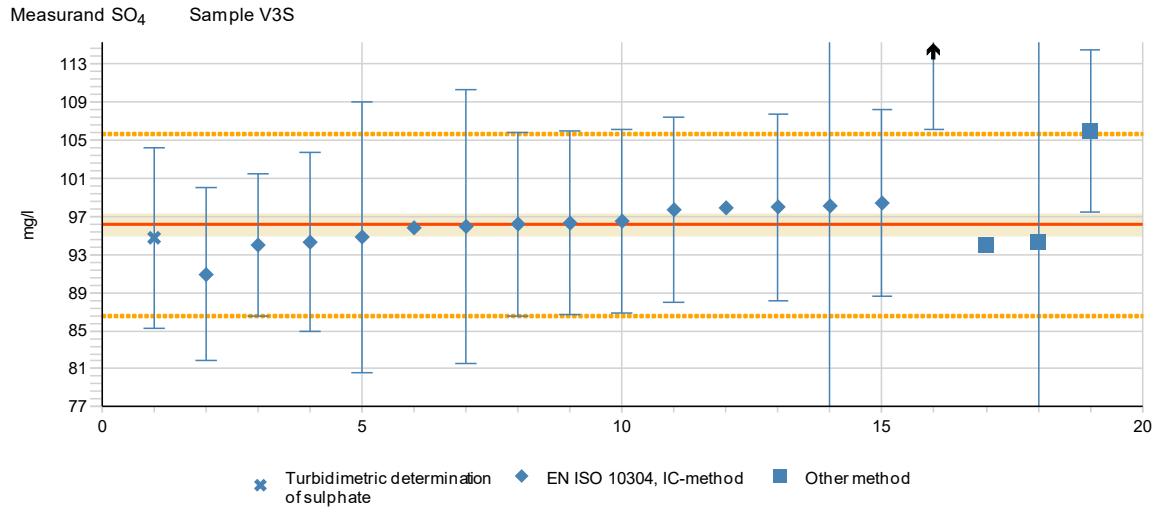


Measurand SO<sub>4</sub> Sample A1S



Measurand SO<sub>4</sub> Sample P2S





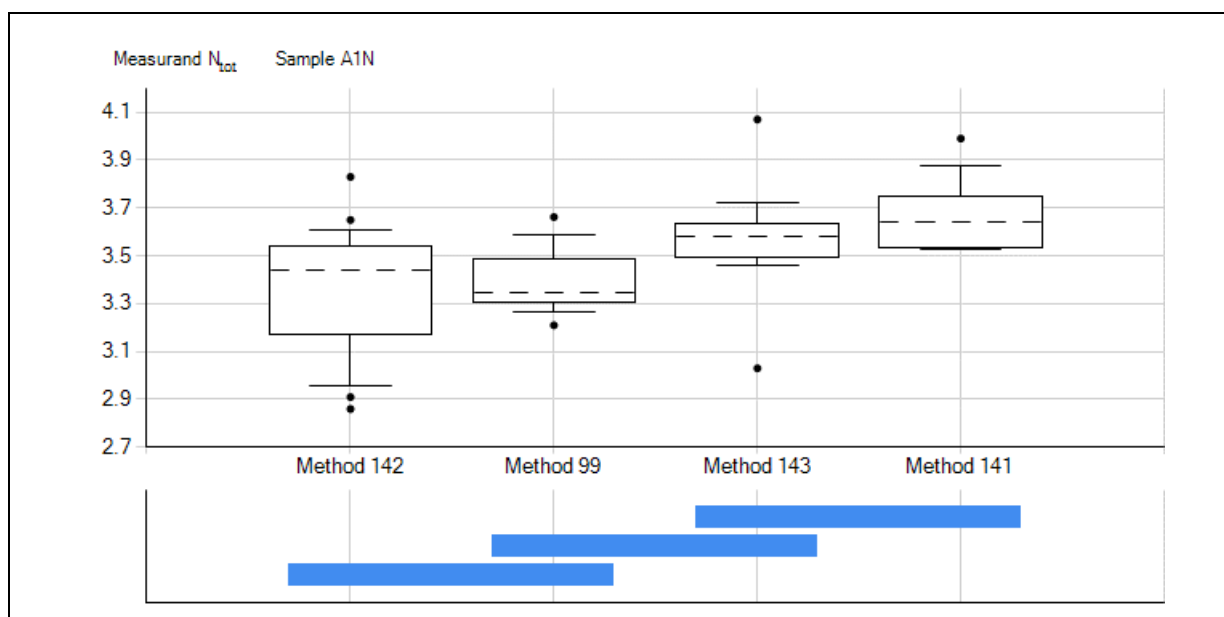
## LIITE 14: Merkitsevät erot menetelmien välillä

### Significant differences in the results reported using different methods

Boxplot kuvaajat: Laatikon ylä- ja alarajat sisältävät 50 % tuloksista. Laatikon katkoviiva on tulosten mediaani. Vertikaaliset viivat laatikon alla ja yllä kuvaavat rajat 80 % tuloksille. Mustat pisteet kuvaavat suurimmat ja pienimmät tulokset 90 % keskiarvotuloksille. Sininen viiva kuvaajan alla osoittaa niitä tuloksia, jotka ovat yhteneviä 95 % luottamusvälillä.

*Boxplot figures: In the box the upper and lower limit included 50 % of the results. The dashed vertical line in the middle of the box is the median of the results. The vertical lines above and under the box describe the limits of 80 % of the results. The black dots describe the highest and smallest results within the center 90 % of the results. The blue horizontal bar spans over results which are in the same data population with 95 % confidence level.*

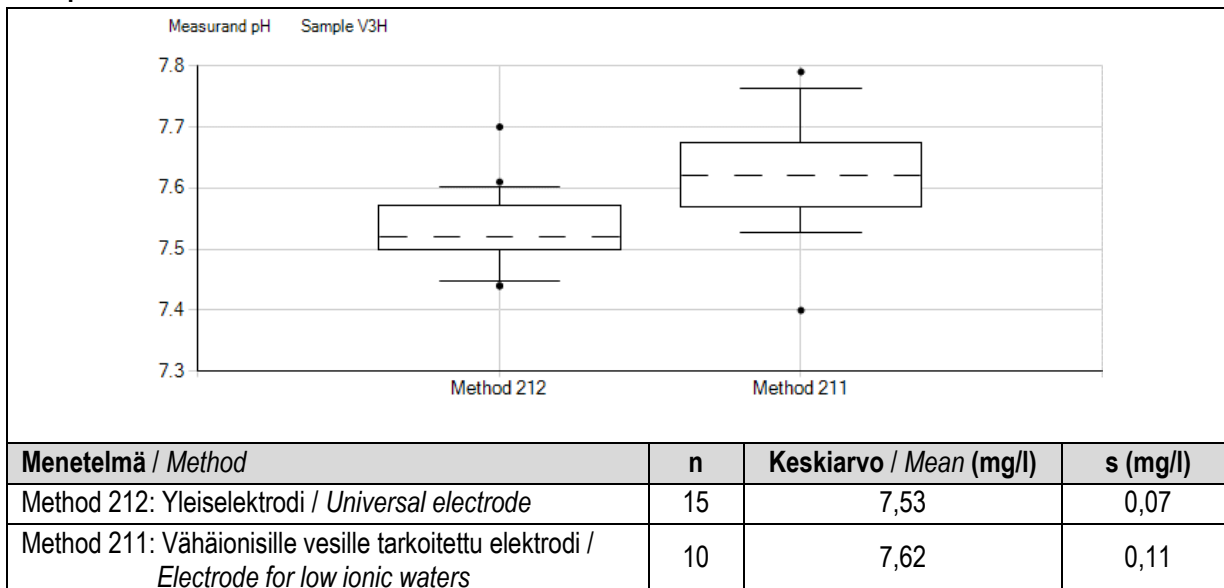
#### A1N: N<sub>tot</sub>



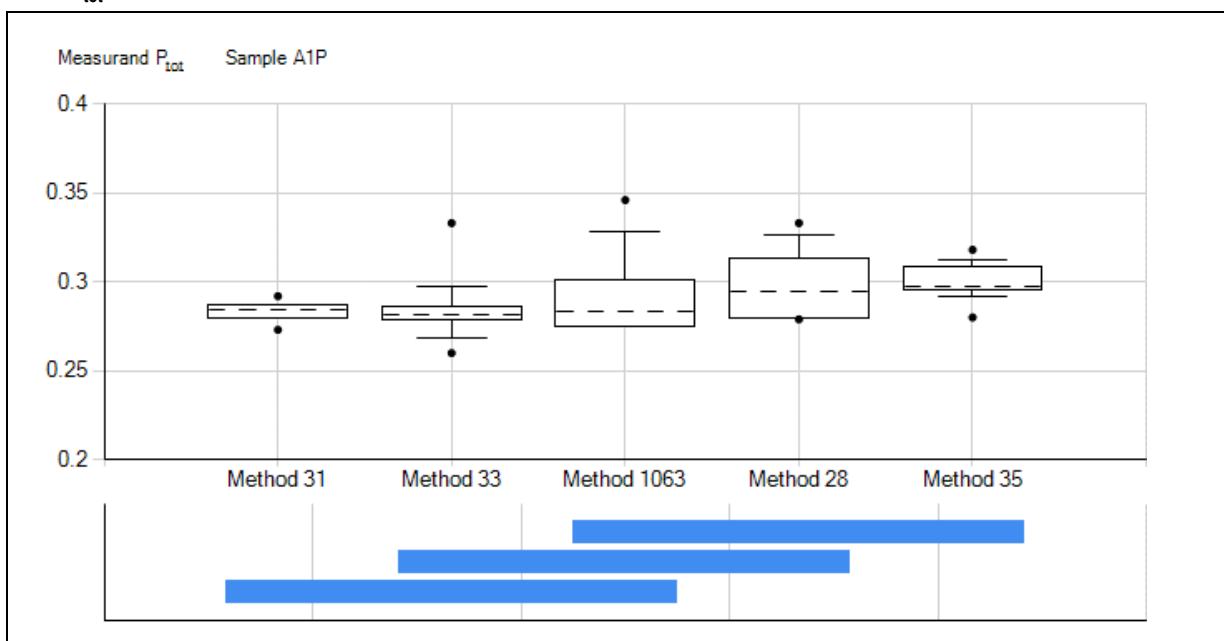
| Menetelmä / Method  | n  | Keskiarvo / Mean (mg/l) | s (mg/l) |
|---|----|-------------------------|----------|
| Method 142: SFS 5505 Modifioitu Kjeldahl typpimenetelmä / SFS 5505, Modified Kjeldahl nitrogen method | 17 | 3,36                    | 0,27     |
| Method 99: Muu menetelmä / Other method   | 7  | 3,40                    | 0,16     |
| Method 143: Valmisputkimenetelmä (Lange, Hach) / Tube method (Lange, Hach)                            | 11 | 3,57                    | 0,25     |
| Method 141: SFS-EN ISO 11905  | 7  | 3,68                    | 0,17     |

n = tulosten lukumäärä (number of results); s = keskihajonta (standard deviation)

## V3H: pH

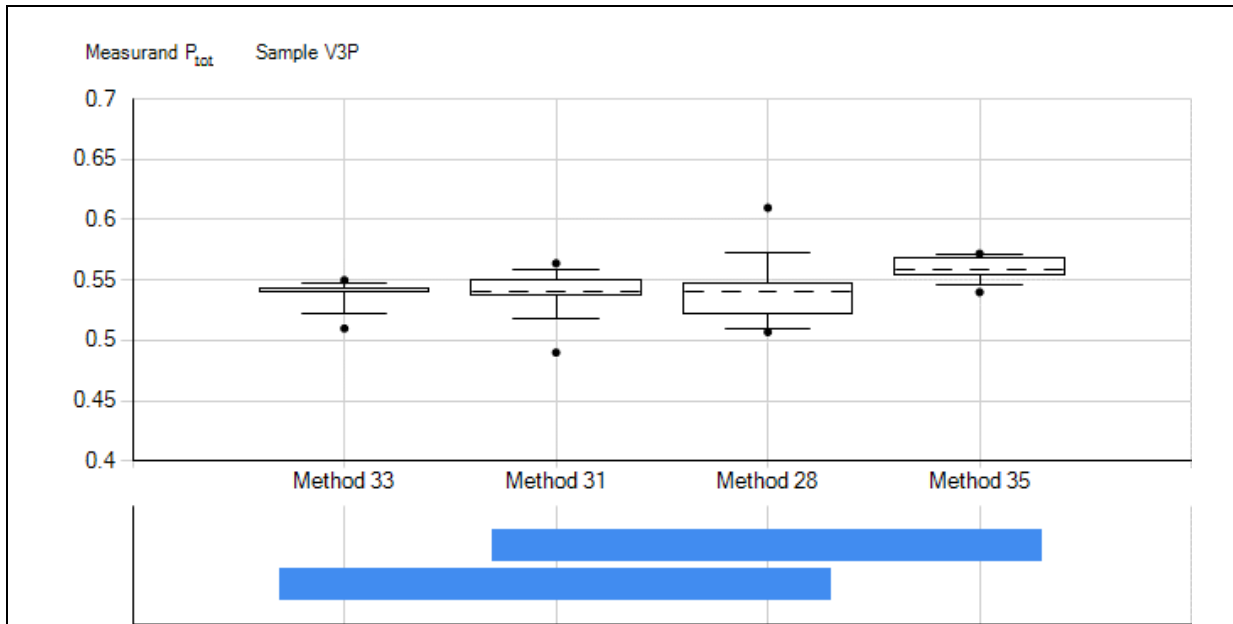


n = tulosten lukumäärä (number of results); s = keskihajonta (standard deviation)

A1P: P<sub>tot</sub>

n = tulosten lukumäärä (number of results); s = keskihajonta (standard deviation)



V3P: P<sub>tot</sub>

| Menetelmä / Method  | n | Keskiarvo / Mean (mg/l) | s (mg/l) |
|---|---|-------------------------|----------|
| Method 33: Kumottu SFS 3026, Manuaalinen ammoniummolybdaattimenetelmä / <i>Withdrawn SFS 3026 Manual ammoniummolybdate method</i>                     | 5 | 0,54                    | 0,02     |
| Method 31: SFS-EN ISO 6878 Manuaalinen ammoniummolybdaattimenetelmä / <i>EN ISO 6878 Manual ammonium molybdate method</i>                             | 7 | 0,54                    | 0,02     |
| Method 28: SFS-EN ISO 15681 Automaattinen (CFA,FIA) ammoniummolybdaattimenetelmä / <i>EN ISO 15681 Automatic (CFA, FIA) ammonium molybdate method</i> | 8 | 0,54                    | 0,03     |
| Method 35: Valmisputkimenetelmä (Lange, Hach) / <i>Tube method (Lange, Hach)</i>  | 6 | 0,56                    | 0,01     |

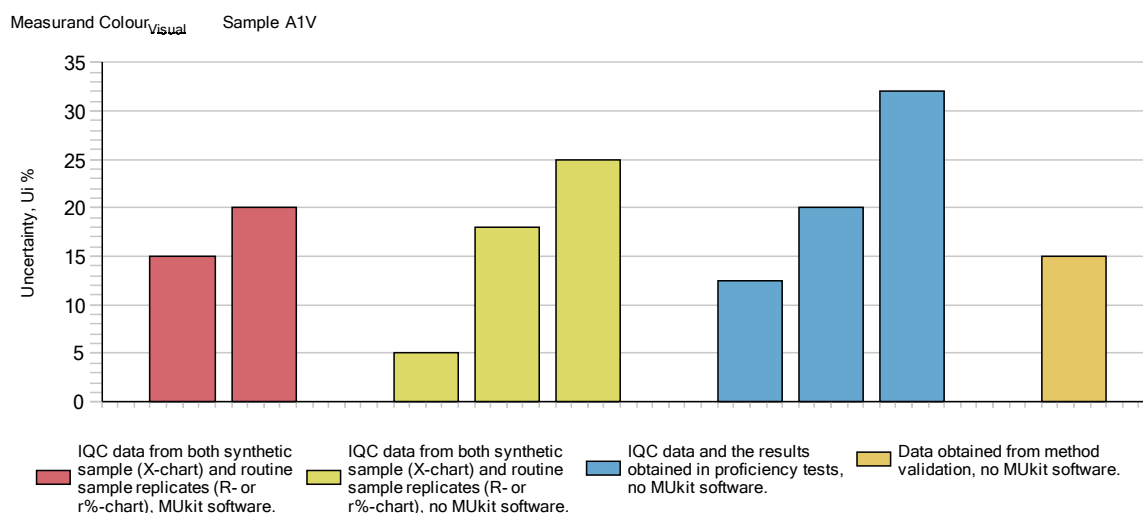
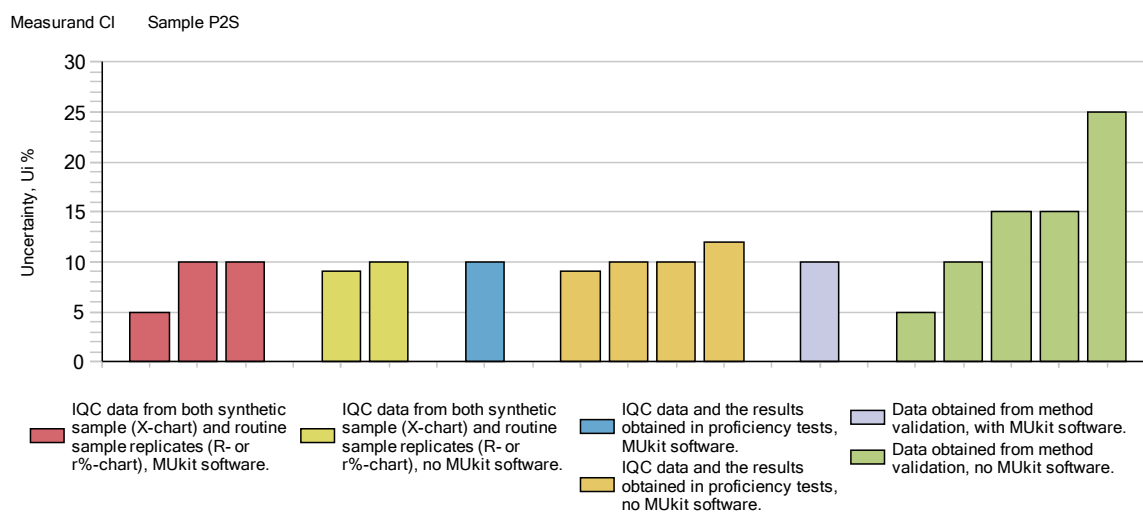
n = tulosten lukumäärä (number of results); s = keskihajonta (standard deviation)

## LIITE 15: Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista

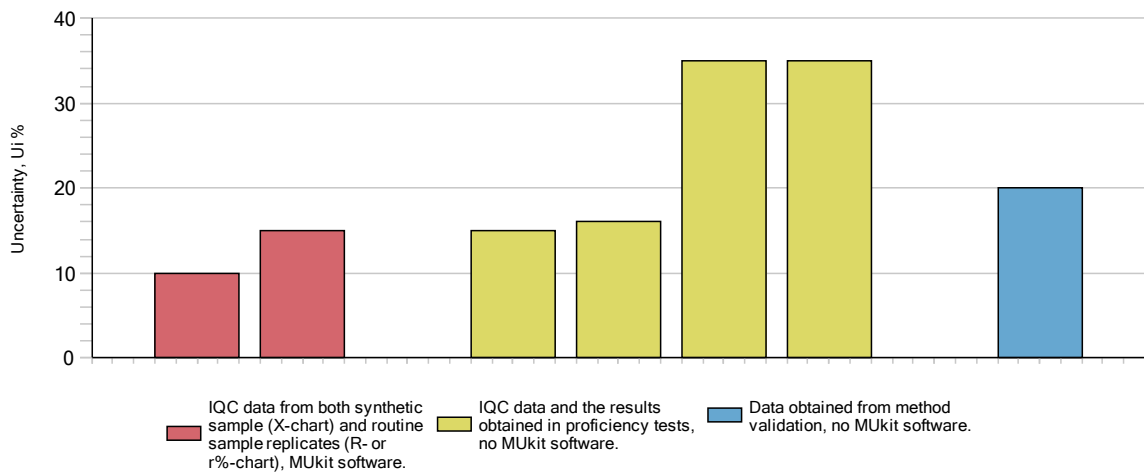
*Examples of measurement uncertainties reported by the participants*

Kuvissa esitetyt laajennetut mittausepävarmuudet 95 % merkitsevyystasolla ( $k=2$ ) on ryhmitelty arviointitavan mukaisesti. Mittausepävarmuudet on määritetty pääosin käyttämällä sisäistä laadunohjausdataa (IQC, *Internal quality control*). Käytetyt arviointimenettelyt on kuvaajissa ryhmitelty muun muassa sen mukaan onko käytetty MUKit-mittausepävarmuusohjelmaa [8, 9] tai onko käytetty menetelmävalidoinnin tulosaineistoa [9].

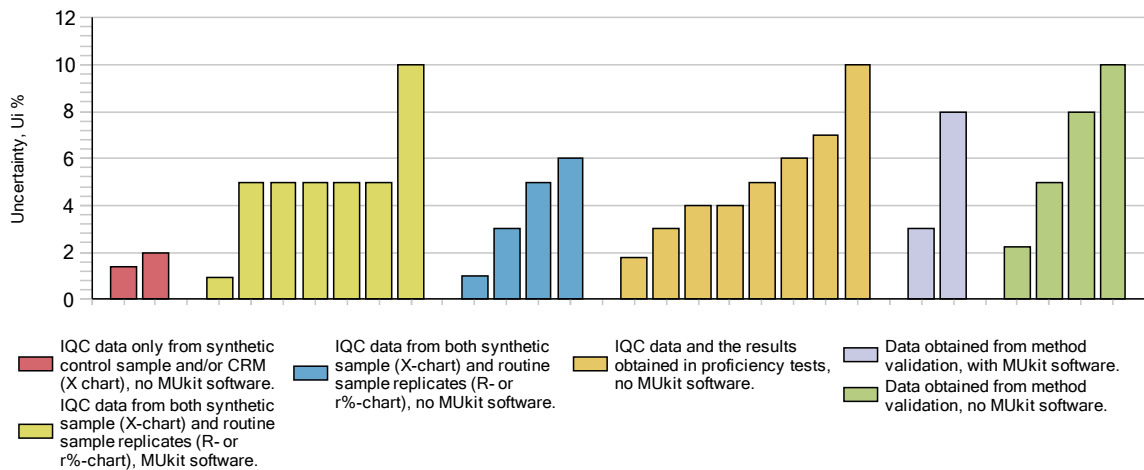
*In figures, the presented expanded measurement uncertainties are grouped according to the method of estimation at 95 % confidence level ( $k=2$ ). The expanded uncertainties were estimated mainly by using the internal quality control (IQC) data. The used procedures in figures below are grouped according to e.g. using or not using MUKit software for uncertainty estimation [8, 9] or using method validation [9].*



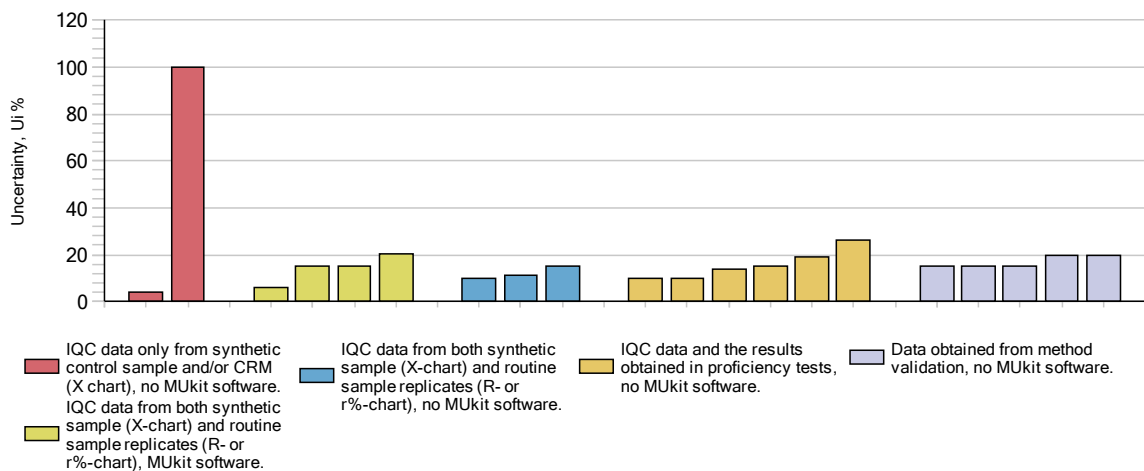
Measurand Colour<sub>Spectrophotometric</sub> Sample V3V

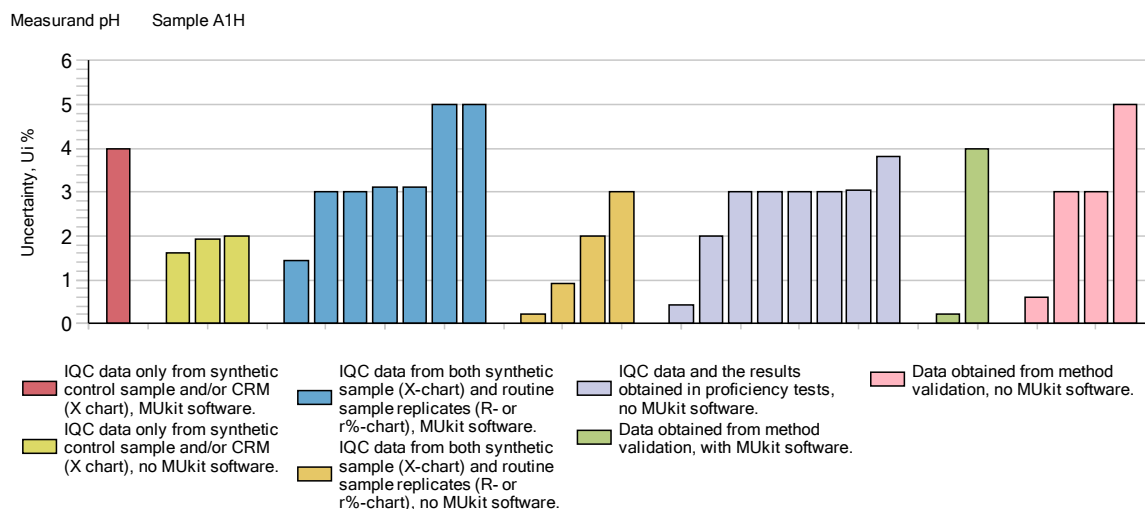
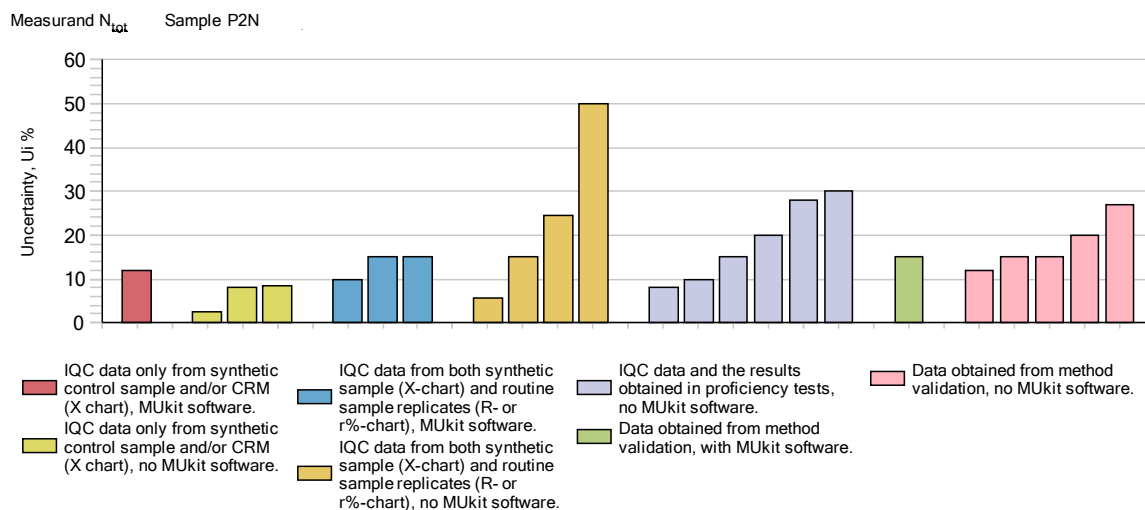
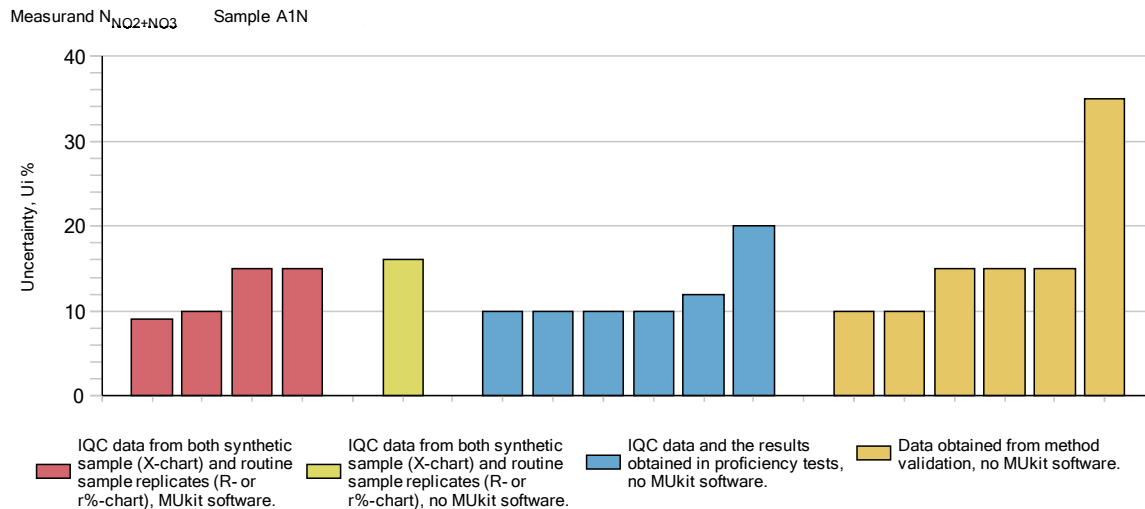


Measurand Conductivity 25 Sample A1J

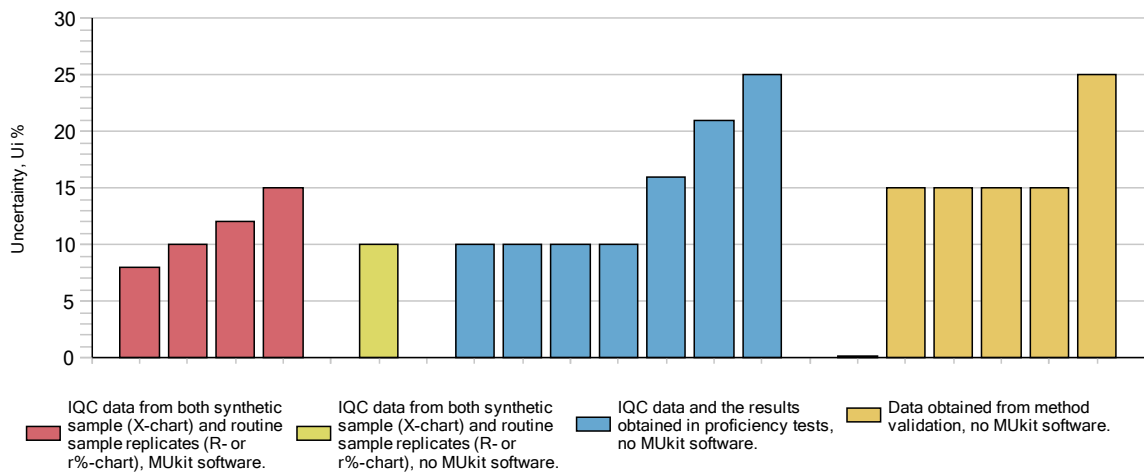


Measurand N<sub>NH4</sub> Sample V3N

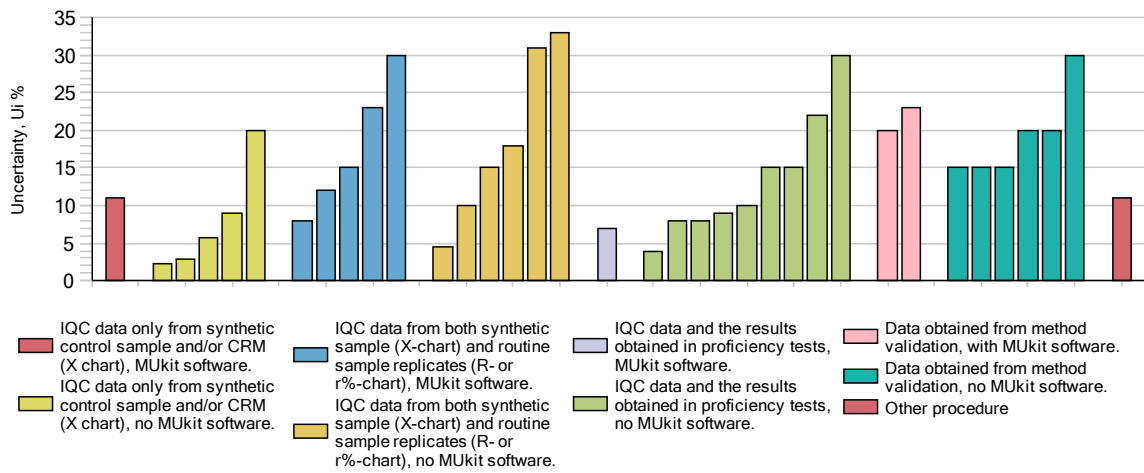




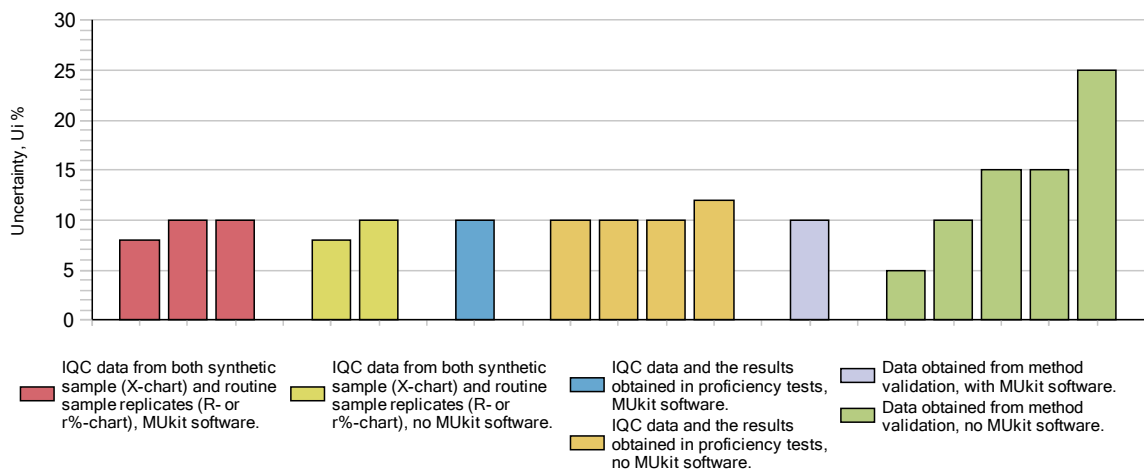
Measurand  $P_{PQ4}$  Sample V3P



Measurand  $P_{tot}$  Sample A1P



Measurand  $SO_4$  Sample P2S





ISBN 978-952-11-5147-7 (nid.)  
ISBN 978-952-11-5148-4 (PDF)  
ISSN 1796-1718 (pain.)  
ISSN 1796-1726 (verkkokj.)