

Pätevyyskoe 03/2022

# Jätevesimääritykset I

Päivi Grönroos, Riitta Koivikko, Teemu Näykki,  
Timo Sara-Aho, Jaana Kolehmainen, Keijo Tervonen,  
Sari Lanteri, Ritva Väisänen ja Markku Ilmakunnas



Pätevyyskoe 03/2022

# Jätevesimääritykset I

Päivi Grönroos, Riitta Koivikko, Teemu Näykki,  
Timo Sara-Aho, Jaana Kolehmainen, Keijo Tervonen,  
Sari Lanteri, Ritva Väisänen ja Markku Ilmakunnas





Suomen ympäristökeskuksen raportteja 30 | 2022

Suomen ympäristökeskus

Laboratoriokeskus

Kirjoittajat: Päivi Grönroos, Riitta Koivikko, Teemu Näykki, Timo Sara-Aho, Jaana Kolehmainen, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Ritva Väisänen ja Markku Ilmakunnas

Julkaisija ja kustantaja: Suomen ympäristökeskus (SYKE)

Latokartanonkaari 11, 00790 Helsinki, puh. 0295 251 000, syke.fi

Taitto: Markku Ilmakunnas

Kannen kuva: Adobe Stock

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

ISBN 978-952-11-5503-1 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkoj.)

Julkaisuvuosi: 2022

## Tiivistelmä

### **Pätevyyskoe 03/2022: Jätevesimääritykset I**

Profest SYKE järjesti maaliskuussa 2022 pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille. Pätevyyskokeessa testattiin BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, kiintoaine, Na ja TOC synteettisestä näytteestä ja jätevedestä sekä BOD<sub>7</sub> ja COD<sub>Mn</sub> luonnonvedestä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 53 laboratorioita. Testisuureiden vertailuarvoina käytettiin joko laskennallista pitoisuutta tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Osallistujien pätevyys arviointi tehtiin z-arvojen avulla. Koko tulosaineistossa oli 91 % hyväksyttävää tuloksia, kun tulosten sallittiin vaihdella 10–25 % vertailuarvosta. Kiitos pätevyyskokeen osallistujille!

**Asiasanat:** vesianalyysi, jätevesi, luonnonvesi, BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, Na, kiintoaine, TOC, vesi- ja ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailumittaus

## Abstract

### **Proficiency Test 01/2022: Wastewater analyses I**

In March-April 2022, Profest SYKE carried out the proficiency test (PT) for analysis of BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, Na, suspended solids, and TOC in wastewaters. Additionally, a natural water sample for BOD<sub>7</sub> and COD<sub>Mn</sub> determinations was provided. In total, there were 53 participants in the PT. Either the calculated concentration or the robust mean of the reported results was used as the assigned values for the measurands. The overall performance of the participants was evaluated by using z scores. In this PT 91 % of the results were satisfactory when total deviation of 10–25 % was accepted from the assigned value. Warm thanks to all participants in this proficiency test!

**Keywords:** water analysis, wastewater, natural water, BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, Na, suspended solids, TOC, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparison

## Sammandrag

### **Kompetensprövning 03/2022: Avloppsvattenanalyser I**

Under mars-april 2022 genomförde Profest SYKE en kompetensprövning, som omfattade bestämningen av BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, Na, suspenderat material och TOC i avloppsvatten. För BOD<sub>7</sub>- och COD<sub>Mn</sub>-bestämningen fanns också i naturvatten. Denna kompetensprövning hade totalt 53 deltagarna. Som referensvärde av analytens koncentration användes antingen det teoretiska värdet eller robust medelvärdet av deltagarnas resultat. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. I denna kompetensprövning var 91 % av resultaten acceptabla. Resultatet var acceptabelt, om det devierade mindre än 10–25 % från referensvärdet. Ett varmt tack till alla deltagarna i testet!

**Nyckelord:** vattenanalyser, avloppsvatten, naturvatten, BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, Na, suspenderat material, TOC, kompetensprövning, vatten- och miljölaboratorier, jämförelse mellan laboratorier



## Sisällys

1	Johdanto .....	9
2	Toteutus .....	9
2.1	Vastuutahot .....	9
2.2	Osallistujat .....	9
2.3	Näytteet ja niiden toimitus .....	10
2.4	Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys .....	10
2.5	Palaute pätevyyskokeesta .....	10
2.6	Tulosten käsittely .....	11
2.6.1	Tulosaineiston esitestaus .....	11
2.6.2	Vertailuarvot .....	11
2.6.3	Pätevyyden arviointimenettely .....	11
3	Tulokset ja niiden arviointi .....	12
3.1	Tulokset .....	12
3.2	Analyysimenetelmät .....	13
3.3	Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet .....	15
4	Pätevyyden arviointi .....	16
5	Yhteenveto .....	17
6	Summary .....	17
	Lähteet .....	19
	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. Pätevyyden arvioinnissa käytettyjä termejä ja käsitteitä .....	27
	Liite 8. Osallistujakohtaiset tulokset .....	29
	Liite 9. Osallistujien tulokset ja niiden mittausepävarmuudet .....	42
	Liite 10. Yhteenveto z-arvoista .....	49
	Liite 11. z-arvot suuruusjärjestyksessä .....	52
	Liite 12. Määrittämenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset .....	59
	Liite 13. Merkitsevät erot menetelmien välillä .....	66
	Liite 14. Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista .....	68





# 1 Johdanto

Profest SYKE järjesti pätevyyskokeen luonnonvesiä analysoiville laboratorioille maaliskuussa 2022 (WW 03/2022). Pätevyyskokeessa testattiin BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, kiintoaine, Na ja TOC syntetisistä näytteistä ja jätevedestä sekä BOD<sub>7</sub> ja COD<sub>Mn</sub> luonnonvedestä. Pätevyyskokeen tarkoituksena oli velvoitetarkkailuohjelmiin osallistuvien laboratorioiden tulosten vertailu. Myös muilla laboratorioilla oli mahdollisuus osallistua pätevyyskokeeseen.

Suomen ympäristökeskus SYKE toimii ympäristönsuojelulain nojalla määrättyä 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@syke.fi](mailto:proffest@syke.fi)

#### Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt

Päivi Grönroos	koordinaattori
Riitta Koivikko	koordinaattorin sijainen
Keijo Tervonen	tekninen toteutus
Markku Ilmakunnas	tekninen toteutus
Sari Lanteri	tekninen toteutus
Ritva Väisänen	tekninen toteutus

#### Analytiikan asiantuntija

Teemu Näykki	BOD <sub>7</sub> , COD <sub>Mn</sub> ja COD <sub>Cr</sub> , kiintoaine, TOC
Timo Sara-Aho	Na
Jaana Kolehmainen	Asiantuntijaperehdytyksessä: BOD <sub>7</sub> , COD <sub>Mn</sub> ja COD <sub>Cr</sub> , kiintoaine, TOC

**Asiantuntijalaboratorio** SYKE, Oulun ja Helsingin toimipaikat (T003, [www.finas.fi](http://www.finas.fi))

**Alihankinta** BOD<sub>7</sub>-, COD<sub>Cr</sub>- ja COD<sub>Mn</sub>-määritykset  
KVVY Tutkimus Oy (T064, [www.finas.fi](http://www.finas.fi))

### 2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeessa oli yhteensä 53 osallistujaa, joista 51 kotimaasta ja 2 ulkomailta (Liite 1). Osallistujista 47 % käytti ainakin joissakin määrittelyissä akkreditoituja analyysimenetelmiä. Osallistujista 55 %:lla on standardiin SFS-EN ISO/IEC 17025 ja 36 %:lla ISO 9000-sarjan standardiin perustuva

laatujärjestelmä. Asiantuntijalaboratorion kierrostunnukset tässä pätevyyskokeessa olivat 16 (SYKE, Helsinki) ja 22 (SYKE, Oulu).

### 2.3 Näytteet ja niiden toimitus

Pätevyyskokeessa käytettyjen näyteastioiden puhtaus varmistettiin etukäteen. Näyteastiat täytettiin ionivapaalla vedellä ja kolmen vuorokauden kuluttua vedestä otettiin näytteet määrittäisiin. Astioiden puhtaus tarkistettiin määrittämällä vedestä Na, TOC tai COD<sub>Mn</sub>. Tulosten perusteella näyteastiat täyttivät puhtaudelle asetetut kriteerit.

Pätevyyskokeen osallistujille toimitettiin synteettinen näyte, viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäyte. Lisäksi BOD<sub>7</sub>- ja COD<sub>Mn</sub>-määrittämisille toimitettiin jokivesinäyte. Synteettinen näyte valmistettiin lisäämällä tunnettu määrä määritettävää yhdistettä ionittomaan veteen. Näytteiden valmistuksessa käytetyt Na- ja TOC-perusliuokset olivat NIST-jäljitettäviä (Merck Certipur) vertailuaineita. Viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäytteisiin lisättiin tarvittaessa testattavaa yhdistettä. BOD<sub>7</sub>-näytettä varten osallistujille lähetettiin BOD<sub>7</sub>-lisäysliuos ja litra näytevettä. Osallistuja valmisti lopullisen BOD<sub>7</sub>-näytteen annettujen ohjeiden mukaisesti lisäämällä tunnetun määrän lisäysliuosta litraan lähetettyä näytevettä. Näytteiden valmistus on esitetty tarkemmin liitteessä 2.

Näytteet toimitettiin ulkomaisille osallistujille viimeistään 14.3.2022 ja kotimaisille osallistujille viimeistään 15.3.2022. Näytteet olivat pääsääntöisesti perillä osallistujilla 16.3.2022, yhdelletoista osallistujalle näytteet saapuivat vasta 17.3.2022.

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

BOD <sub>7</sub> , COD <sub>Mn</sub> ja kiintoaine	17.3.2022
COD <sub>Cr</sub>	viimeistään 18.3.2022
Na, TOC	viimeistään 5.4.2022

Osallistajat raportoivat tuloksensa annetun aikataulun mukaisesti 6.4.2022 mennessä. Alustava tulosraportti toimitettiin osallistujille ProftestWEBin kautta ja sähköpostitse 12.4.2022.

### 2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys

Näytteiden homogeenisuus testattiin BOD<sub>7</sub>-, COD<sub>Cr</sub>-, COD<sub>Mn</sub>-, Na-, kiintoaine- ja TOC-määrittäysten avulla. Testin mukaan näytteet täyttivät pääosin homogeenisuudelle asetetut kriteerit (Liite 3).

COD<sub>Cr</sub>- ja COD<sub>Mn</sub>-määrittäysten näytteiden säilyvyyttä tarkkailtiin säilyttämällä näytteitä kahden vuorokauden ajan kahdessa eri lämpötilassa (4 °C ja 20 °C). Eri lämpötiloissa säilytetyistä näytteistä mitattiin testisuureiden pitoisuudet 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 muun muassa näytteiden toimitusvaikeuksia, vuotaneita näytepulloja ja puutteellisesti raportoituja tuloksia (Liite 5). Kaikki saatu palaute on arvokasta ja sitä hyödynnetään toimintaa kehitettäessä.

## 2.6 Tulosten käsittely

### 2.6.1 Tulosaineiston esitestaus

Aineiston normalisuus testattiin Kolmogorov-Smirnov -testillä. Tulosaineistosta poistettiin mediaanista merkitsevästi poikkeavat tulokset Grubbs- tai Hampel-testillä ennen keskiarvon laskemista. Laskennassa tulosaineistosta hylättiin tulokset, jotka poikkesivat robustista keskiarvosta enemmän kuin  $5 \times s_{\text{rob}}$  tai yli 50 %. Jos tulokset olivat pienempiä kuin määrittämysraja, niitä ei otettu mukaan käsittelyyn.

Osallistujien tuli raportoida COD<sub>Cr</sub>-määrittäyksistä rinnakkaistulokset. Yksittäisen osallistujan rinnakkais- tulosten hajontaa (sisäinen hajonta) verrattiin Cochranin testillä kaikkien osallistujien rinnakkais- tulosten keskimääräiseen hajontaan. Testi tunnistaa harha-arvoina rinnakkaistulokset, joiden erotus poikkeaa merkittävästi muiden rinnakkaistulosten erotuksesta. Cochranin testi hylkää tuloksen normaalia suuremman sisäisen hajonnan perusteella, vaikka z-arvo olisikin hyväksyttävä.

Lisätietoa tilastollisesta käsittelystä on saatavilla Proftest SYKE:n asiakasohjeessa [4].

### 2.6.2 Vertailuarvot

Metrologisesti jäljitettävää (NIST jäljitettävä) laskennallista arvoa käytettiin vertailuarvona synteettisten näytteiden Na ja TOC määrittäyksille. Muille testisuureille ja näytteille käytettiin vertailuarvona osallistujien tuloksista laskettua robustia keskiarvoa. Osallistujatulosten robusti keskiarvo ei ole metrologisesti jäljitettävä vertailuarvo. Kun metrologisesti jäljitettäviä vertailuarvoja ei ollut käytettävissä, vertailuarvoiksi valittiin parhaat käytettävissä olevat arvot. Vertailuarvon luotettavuus testattiin tilastollisesti [2, 3]. Väärin raportoituja tuloksia (kuten selvät yksikkövirheet tai ristiin ilmoitetut tulokset) käsiteltiin harha-arvoina, eivätkä ne olleet mukana vertailuarvojen laskennassa. **Vertailuarvoja ei ole muutettu alustavan tulosraportin toimittamisen jälkeen.**

Vertailuarvon laajennettu epävarmuus ( $U_{\text{pt}}$ ,  $k=2$ ) arvioitiin näytteen valmistuksen perusteella, kun vertailuarvona käytettiin laskennallista arvoa. Synteettisille näytteille A1N ja A1T suurin epävarmuuden lähde oli lähtökemikaalin pohjapitoisuuden epävarmuus. Kun vertailuarvona käytettiin osallistujatulosten robustia keskiarvoa, vertailuarvon epävarmuus arvioitiin robustin keskihajonnan avulla [2, 4]. Laskennallisen vertailuarvon laajennettu epävarmuus (95 %:n luottamusväli) oli  $\leq 1,2$  %. Osallistujatulosten robustin keskiarvon avulla laskettujen vertailuarvojen laajennettu epävarmuus oli 1,3–10 % (Liite 6). Liitteessä 6 on esitetty vertailuarvot ja niiden määrittämistapa, laajennetut epävarmuudet sekä vertailuarvon luotettavuus.

### 2.6.3 Pätevyyden arviointimenettely

Tämän pätevyyskokeen tuloksia arvioitiin z-arvoilla.

Tavoitehajontaa asetettaessa otettiin huomioon määritettävän testisuureen pitoisuus, sen homogeenisuus ja säilyvyys näytteessä, vertailuarvon epävarmuus sekä osallistujien menestyminen aikaisemmissa pätevyyskokeissa. Arvioitaessa tuloksia z-arvoilla tavoitehajonnaksi ( $2 \times s_{\text{pt}}$ , 95%:n luottamusvälillä) asetettiin 10–25 % näytteen ja testisuureen mukaan. **Tulosten arviointia ei ole muutettu alustavan tulosraportin toimittamisen jälkeen.**

Kun vertailuarvona käytettiin robustia keskiarvoa, sen luotettavuutta arvioitiin kriteerillä  $u_{\text{pt}} / s_{\text{pt}} \leq 0,3$ ; kriteerissä  $u_{\text{pt}}$  on vertailuarvon standardiepävarmuus ja  $s_{\text{pt}}$  on tavoitehajonta [2, 3]. Tämä kriteeri täyttyi pääsääntöisesti, joten vertailuarvoja voitiin pitää luotettavina.

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

Vertailuarvon luotettavuuskriteeri ei täytynyt seuraavan testisuureen osalta, mikä heikentää näiden tulosten arvioinnin luotettavuutta:

Näyte / Sample	Testisuure / Measurand
N2B	BOD <sub>7</sub>

## 3 Tulokset ja niiden arviointi

### 3.1 Tulokset

Yhteenveto pätevyyskokeen tuloksista on taulukossa 1. 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 ja yhteenveto z-arvoista liitteessä 10. Liitteessä 11 z-arvot on esitetty suuruusjärjestyksessä. COD<sub>Cr</sub>-määrityksistä pyydettiin rinnakkaistulokset ja yhteenveto niiden ANOVA-käsittelystä on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 1. Yhteenveto pätevyyskokeen WW 03/2022 tuloksista.

Table 1. Summary of the results in the proficiency test WW 03/2022.

Testisuure	Näyte	Yksikkö	Vertailuarvo	Keskiarvo	Rob.ka	Mediaani	$s_{rob}$	$s_{rob}$ %	2 x $s_{pt}$ %	$n_{all}$	Hyv. z %
BOD <sub>7</sub>	A1B	mg/l	129	129	129	128	11	8.3	20	27	93
	N2B	mg/l	6.8	6.8	6.8	6.6	1.0	14.5	25	14	93
	P3B	mg/l	8.5	8.5	8.5	8.5	0.8	9.5	20	22	100
	V4B	mg/l	11.5	11.5	11.5	11.5	0.8	6.7	20	20	90
COD <sub>Cr</sub>	A1CR	mg/l	124	124	124	124	4	3.0	15	38	97
	P3C	mg/l	83.2	83.0	83.2	82.8	4.2	5.1	15	32	91
	V4C	mg/l	42.0	41.5	42.0	42.4	3.2	7.7	20	28	86
COD <sub>Mn</sub>	A1CM	mg/l	9.7	9.75	9.70	9.78	0.52	5.4	15	22	91
	N2C	mg/l	16.2	16.3	16.2	16.3	0.6	3.8	15	18	83
	V4C	mg/l	6.6	6.7	6.6	6.7	0.6	9.8	20	18	100
Na	A1N	mg/l	14.1	14.0	14.0	13.9	0.7	5.2	10	19	84
	P3N	mg/l	75.7	75.3	75.7	75.0	3.0	4.0	10	17	94
	V4N	mg/l	49.3	49.8	49.3	49.4	1.7	3.5	10	14	93
Kiintoaine Suspended solids	A1K	mg/l	10.5	10.5	10.5	10.6	0.7	6.6	20	41	85
	P3K	mg/l	7.0	7.0	7.0	7.1	0.7	10.1	20	35	89
	V4K	mg/l	7.6	7.6	7.6	7.7	0.5	6.7	20	35	86
TOC	A1T	mg/l	6.0	6.1	6.1	6.1	0.3	4.8	10	16	94
	P3T	mg/l	19.2	19.2	19.2	19.0	0.9	4.5	15	13	100
	V4T	mg/l	6.1	6.1	6.1	6.1	0.1	1.9	15	14	93

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

Tulosten robustit keskihajonnat olivat pääosin  $\leq 10\%$ . Näytteen N2B BOD<sub>7</sub>-robusti keskihajonta oli 14,5 % (Taulukko 1). Robustit keskihajonnat olivat tässä pätevyyskokeessa pääosin samalla tasolla kuin vuoden 2021 vastaavassa pätevyyskokeessa [5].

COD<sub>Cr</sub>-määrittelyistä pyydettiin raportoimaan rinnakkaistulokset ja yhteenveto rinnakkaistulosten ANOVA-käsittelystä on esitetty taulukossa 2. Tulosten hajonta laboratorioden sisällä ( $s_w$ ) kuvaa määrittelyksen toistettavuutta ja yhdessä osallistujien välisen keskihajonnan ( $s_b$ ) kanssa ne kuvaavat määrittelyksen uusittavuutta ( $s_t$ ). Robusteja menetelmiä käytettäessä osallistujien välisen hajonnan ja laboratorioden sisäisen hajonnan suhteen  $s_b/s_w$  tulisi olla 2–3, jos tulosaineisto on yhtenäinen eikä eri analyysimenetelmillä ole vaikutusta tuloksiin. COD<sub>Cr</sub>-määrittelyksessä tämä kriteeri täyttyi näytteen A1CR kohdalla (Taulukko 2).

Taulukko 2. Yhteenveto rinnakkaismäärittelysten tuloksista (ANOVA käsittely)

Table 2. The summary of repeatability based on replicate determinations (ANOVA statistics).

Measurand	Sample	Unit	Assigned value	Mean	$s_w$	$s_b$	$s_t$	$s_w\%$	$s_b\%$	$s_t\%$	$s_b/s_w$
COD <sub>Cr</sub>	A1CR	mg/l	124	124	1.83	4.48	4.84	1.5	3.6	3.9	2.5
	P3C	mg/l	83.2	83.0	1.35	5.85	6.00	1.6	7.0	7.2	4.3
	V4C	mg/l	42.0	41.5	1.23	3.91	4.09	3.0	9.4	9.9	3.2

$s_w$  – toistettavuus, *repeatability standard error*;  $s_b$  – osallistujien välinen keskihajonta, *between participants standard error*;  $s_t$  – uusittavuus, *reproducibility standard error*.

### 3.2 Analyysimenetelmät

Analyysimenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset on esitetty graafisesti liitteessä 12. Pätevyyskokeen osallistujien eri analyysimenetelmillä saatujen tulosten välillä havaitut tilastollisesti merkitsevät erot on koottu liitteeseen 13. 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. Pienille tulosjoukoille ja 'Muu menetelmä' -tuloksille tehtiin tapauskohtainen visuaalinen menetelmävertailu.

#### BOD<sub>7</sub>

BOD<sub>7</sub>-määrittelyksessä käytettiin yleisimmin (näytteestä riippuen 6–19 osallistujaa) eurooppalaista standardimenetelmää SFS-EN 1899-1 (Liite 12). Tässä menetelmässä käytetään ATU-lisäystä, minkä tarkoituksena on eliminoida nitrifikaation (ammoniumin hapettuminen nitraatiksi) vaikutus BOD-tuloksiin. Standardimenetelmää ilman ATU-lisäystä (SFS-EN 1899-2) käytti näytteestä riippuen 1–3 osallistujaa ja laimennusmenetelmää ATU-lisäyksellä näytteestä riippuen 2–3 osallistujaa. Näytteestä riippuen 3–5 osallistujaa ilmoitti käyttäneensä muuta menetelmää, jotka perustuivat standardiin SFS-EN 5815-1:2019 (3 osallistujalla) tai standardiin SFS 5508. Menetelmien välillä ei havaittu tilastollisesti merkitseviä eroja.

#### COD<sub>Cr</sub>

Valtaosa osallistujista (näytteestä riippuen 20–26 osallistujaa) käytti COD<sub>Cr</sub>-määrittelyksessä standardin ISO 15705 mukaista spektrofotometrillä valmistetun valmisputkisovellutusta ja yksi titrimetrillä putkimenetelmää (Liite 12). Standardin ISO 6060 mukaista menetelmää käytti näytteestä riippuen 4–6 osallistujaa. Yksi osallistuja käytti standardiin SFS 3020 perustuvaa menetelmää. Näytteestä riippuen 1–3 osallistujaa ilmoitti käyttäneensä muuta menetelmää (Hach- tai valmistetun putkimenetelmä). Menetelmien välillä ei havaittu tilastollisesti merkitseviä tai visuaaliseen tarkasteluun perustuvia eroja.

## **COD<sub>Mn</sub>**

COD<sub>Mn</sub>-määrittelyyn käytettiin yleisesti standardimenetelmää SFS 3036 joko manuaalisesti (näytteestä riippuen 9–12 osallistujaa) tai automaattisesti (näytteestä riippuen 7–8 osallistujaa, Liite 12). 1–2 osallistujaa käytti standardin SFS-EN ISO 8467 automaattista sovellusta. Menetelmien välillä ei havaittu tilastollisesti merkitseviä eroja.

## **Kiintoaine *Suspended solids***

Valtaosa osallistujista (näytteestä riippuen 22–26 osallistujaa) käytti näytteiden kiintoainemäärittelyyn lasikuitusuodatinta Whatman GF/A ja pienempi osa (2–6 osallistujaa, näytteestä riippuen) käytti suodatinta Whatman GF/C (Liite 12). Nämä molemmat lasikuitusuodattimet ovat standardin SFS-EN 872:2005 mukaisia. Näytteestä riippuen 4–6 osallistujaa käytti muuta lasikuitusuodatinta ja yksi osallistuja käytti huokoskoon 12 µm kalvosuodatinta. Kaksi osallistujaa käytti jotain muuta suodatintyyppiä.

Menetelmävertailussa havaittiin sekä synteettisellä näytteellä A1K että jätevesinäytteellä V4K tilastollisesti merkitseviä eroja menetelmien välillä (Liite 13). Synteettisellä näytteellä A1K Whatman GF/C lasikuitusuodatin antoi tilastollisesti merkitsevästi matalampia tuloksia ( $10,0 \pm 0,87$  mg/l, keskiarvo  $\pm$  keskihajonta) kuin Whatman GF/A suodatin ( $10,7 \pm 0,53$  mg/l). Vastaava ero oli havaittavissa myös viemäri- ja jätevesinäytteellä V4K ( $6,9 \pm 0,2$  mg/l ja  $7,7 \pm 0,4$  mg/l, vastaavasti). Lisäksi viemäri- ja jätevesinäytteellä V4K Whatman GF/C lasikuitusuodattimella saadut tulokset olivat matalampia kuin Muu lasikuitusuodatin -ryhmän tulokset. Koska Muu lasikuitusuodatin -ryhmä sisältää useita suodatintyyppisiä, menetelmäkohtaisia tilastollisia laskentatuloksia ei ole käytettävissä. Ero oli havaittavissa myös visuaalisella tarkastelulla. Vuoden 2020 vastaavassa pätevyyskokeessa WW 03/2020 synteettisellä näytteellä A1K Whatman GF/C lasikuitusuodatin antoi tilastollisesti merkitsevästi korkeampia tuloksia kuin Whatman GF/A suodatin [6]. Nyt tulos oli kuitenkin päinvastainen. Tulosten erot eivät ole perusteltavissa muutoin kuin, että GF/C määritysten lukumäärä ( $n = 6$ ) ei riitä tilastolliseen käsittelyyn. Pieni tulosjoukko saattaa aiheuttaa vääristymän ja suuremmassa tulosjoukossa tulostasot voisivat olla erilaiset. Menetelmien välillä ei havaittu muita tilastollisesti merkitseviä tai visuaaliseen tarkasteluun perustuvia eroja.

## **Na**

Valtaosa osallistujista (7–10 osallistujaa) käytti määrittelyyn ICP-OES tekniikkaa (Liite 12). Kolme osallistujaa käytti määrittelyyn ICP-MS -tekniikkaa. FAAS-tekniikkaa käytti testisuureesta ja näytteestä riippuen 2–3 osallistujaa, IC-tekniikkaa 2–3 osallistujaa ja 1-2 osallistujaa muuta menetelmää (mm. liekki-fotometria).

## **TOC**

Suurin osa osallistujista (näytteestä riippuen 6–7 osallistujaa) määritteli TOC:n käyttäen NPOC-menetelmää (Liite 12). NPOC-menetelmässä TOC-pitoisuus saadaan poistamalla epäorgaaninen hiili ennen kokonaishiilen (TC) määrittelyä. Näytteestä riippuen 6–7 osallistujaa määritteli kokonaishiilen (TC) ja epäorgaanisen hiilen (TIC) määrän ja laski TOC pitoisuuden kokonaishiilen ja epäorgaanisen hiilen erotuksena. Yksi osallistuja ilmoitti käyttäneensä muuta menetelmää. Menetelmien välillä ei havaittu tilastollisesti merkitseviä tai visuaaliseen tarkasteluun perustuvia eroja.

### 3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet

Osallistujia pyydettiin ilmoittamaan tulostensa laajennetut mittausepävarmuudet ( $k=2$ ) prosentteina (Taulukko 3, Liite 9). Osallistujista 40 (75 %) raportoi mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan. Mittausepävarmuuden raportoineiden osuus oli samalla tasolla kuin edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa [5]. SYKE on julkaissut ohjeen Laatusuosituksen ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle [7]. Julkaisusta on otettu taulukkoon 3 vertailukohteeksi jätevesistä mitattavien testisuureiden mittausepävarmuussuosituksen (sekä suositukset luonnonvesille BOD<sub>7</sub> ja COD<sub>Mn</sub> osalta). Raportoidut mittausepävarmuudet olivat monilla osallistujilla samaa suuruusluokkaa kuin suositukset. Aikaisempaan vastaavaan pätevyyskokeeseen (WW 03/2021) verrattuna mittausepävarmuuksien vaihteluvälit osallistujien välillä olivat samalla tasolla [5].

Osallistujat käyttivät mittausepävarmuuden arviointiin yleisimmin sisäisiä laadunohjaustuloksia (synteettinen näyte ja/tai rutiininäytteiden rinnakkaistulokset, Liite 14). Muita käytettyjä menettelyjä olivat sisäisen laadunohjauksen ja pätevyyskoetulosten hyödyntäminen sekä menetelmävalidoinnin avulla tehty arvio. Enimmillään yhdeksän osallistujaa oli hyödyntänyt mittausepävarmuuden arvioinnissa MUKit-mittausepävarmuusohjelmaa, joka on vapaasti saatavilla SYKEN kalibrointilaboratorion kotisivulta: [www.syke.fi/envical](http://www.syke.fi/envical) [8, 9]. Kolmea osallistujaa lukuun ottamatta osallistujat ilmoittivat mittausepävarmuuden kaikille akkreditoituilla menetelmillä määritetyille tuloksilleen.

Mittausepävarmuuden arviointimenettely ei visuaalisen arvioinnin perusteella vaikuttanut epävarmuuden suuruuteen (Liite 14). Tuloksista voi päätellä, että osallistujat tulkitsevat eri tavalla mittausepävarmuuden laskenta- ja arviointiohjeita. Osallistujien ilmoittamissa laajennetuissa mittausepävarmuuksissa on jopa kymmenkertainen ero (Taulukko 3). 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.

Taulukko 3. Osallistujien raportoimien laajennettujen mittausepävarmuuksien vaihteluvälit prosentteina sekä laatukriteereitä jätevesille [7].

Table 3. 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 <i>Measurand</i>	Massa- ja paperiteollisuuden jätevesi <i>Pulp and paper industrial waste water</i>	Viemärlaitoksen jätevesi <i>Municipal waste water</i>	Jokivesi <i>River water</i>	Suositus [7] (pitoisuusalue) <i>Recommendation [7] (Concentration range)</i>
BOD <sub>7</sub>	15 – 39 %	12 – 38 %	15 – 38 %	±20 % (>5 mg/l) ±20 % (>3 mg/l) <sup>1)</sup>
COD <sub>Cr</sub>	2.2 – 30 %	2.2 – 34 %	–	±10 mg/l (30-50 mg/l) ±20 % (>50 mg/l)
COD <sub>Mn</sub>	–	10 – 25 %	10 – 21 %	±20 % (>5 mg/l) ±10 % (>4 mg/l) <sup>1)</sup>
Na	4 – 20 %	4 – 25 %	–	–
Kiintoaine <i>Suspended solids</i>	3 – 35 %	3 – 35 %	–	±20 % (>3 mg/l)
TOC	5 – 25 %	10 – 25 %	–	±20 % (>5 mg/l)

<sup>1)</sup> Suositukset luonnonvesille taulukossa kursivoituina. *Recommendation for natural water in italics.*

## 4 Pätevyyden arviointi

Tuloksia arvioitiin z-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

Osallistujien pätevyyden arviointi osallistujakohtaisesti on esitetty liitteessä 8. Yhteenveto pätevyysko-  
keesta ja vertailu edelliseen vastaavaan pätevyyskokeeseen esitetään taulukossa 4. Pätevyyskokeessa oli  
yhteensä 53 osallistujaa. Koko tulosaineistossa oli z-arvoilla arvioituna 91 % hyväksyttäviä tuloksia,  
kun tulosten sallittiin vaihdella 10–25 % vertailuarvosta (Liite 10).

Taulukko 4. Yhteenveto pätevyyden arvioinnista pätevyyskokeessa WW 03/2022.

Table 4. Summary of the performance evaluation in the proficiency test WW 03/2022.

Testisuure Measurand	$2 \times s_{pt}\%$	Hyväksyttäviä tuloksia, % Satisfactory results, %	Huomioita Remarks
BOD <sub>7</sub>	20 – 25	94	Hyvä menestyminen. Testisuureen arviointi jäi epävarmaksi näyt- teellä N2B, sillä kriteeri vertailuarvon luotettavuudelle ei täytynyt. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 93 % [5].
COD <sub>Cr</sub>	15 – 20	91	Hyvä menestyminen. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 97 % kun tulosten sallittiin vaihdella 15 % vertailuarvosta [5].
COD <sub>Mn</sub>	15 – 20	91	Hyvä menestyminen. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 92 % [5].
Na	10	90	Hyvä menestyminen. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 89 % [5].
Kiintoaine Suspended solids	20	87	Näytteillä A1K ja V4K havaittiin tilastollisesti merkitsevä ero What- man GF/A ja Whatman GF/C lasikuitusuodatinten välillä. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 86 % kun tulosten sallittiin vaihdella 20 – 25 % vertailuarvosta [5].
TOC	10 – 15	96	Erinomainen menestyminen. Edellisen vuoden vastaavassa vertai- lussa hyväksyttäviä tuloksia oli 95 % kun tulosten sallittiin vaihdella 10 – 20 % vertailuarvosta [5].

Vuoden 2021 vastaavassa pätevyyskokeessa (WW 03/2021) oli pääosin samat testisuureet kuin tässä  
pätevyyskokeessa ja silloinkin tuloksista oli z-arvoilla arvioituna hyväksyttäviä 91 % [5]. Osallistujista  
47 % ilmoitti tuloksensa akkreditoituna ainakin joidenkin määritysten osalta. Heidän tuloksistaan hy-  
väksyttäviä oli 94 %. Eniten hyväksyttäviä tuloksia (96 %) oli TOC-määrittämisessä ja vähiten  
(87 %) kiintoainemäärittämisessä (Taulukko 4).



## 5 Yhteenveto

Profest SYKE järjesti pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille maaliskuussa 2022 (WW 03/2022). Pätevyyskokeessa testattiin BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, Na, kiintoaine ja TOC synteettisestä näytteestä ja jätevedestä. Lisäksi testattiin BOD<sub>7</sub>- ja COD<sub>Mn</sub>-määritykset luonnonvedestä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 53 laboratoriota.

Kiintoainemäärityksen menetelmien välisessä vertailussa todettiin tilastollisesti merkitsevä ero synteettisellä näytteellä A1K ja jätevesinäytteellä V4K Whatman GF/A ja Whatman GF/C lasikuitusuodatinten välillä.

Testisuureen vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta (synteettinen näyte, NIST jäljitettävä) tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Osallistujien pätevyyden arviointi tehtiin z-arvojen avulla. Koko tulosaineistossa oli 91 % hyväksyttäviä tuloksia, kun tulosten sallittiin vaihdella 10–25 % vertailuarvosta. Edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä, z-arvoilla arvioituja tuloksia oli saman verran.

## 6 Summary

In March-April 2022 Profest SYKE carried out the proficiency test (PT) for analysis of BOD<sub>7</sub>, COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, Na, suspended solids, and TOC in waste waters (WW 03/2022). Additionally, a natural water sample for BOD<sub>7</sub> and COD<sub>Mn</sub> determinations was provided. In total, 53 laboratories participated in this PT (Appendix 1).

Profest SYKE is accredited proficiency testing provider (PT01, FINAS Finnish Accreditation Service, [www.finas.fi/sites/en](http://www.finas.fi/sites/en)). This PT is included in the accreditation scope and was carried out in accordance with the international standard EN ISO/IEC 17043 [1] and applying ISO 13528 [2] and IUPAC Technical report [3].

The samples in this PT were synthetic sample and municipal waste water as well as pulp and paper industry waste water samples and river water sample (only for determination of BOD<sub>7</sub> and COD<sub>Mn</sub>). 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 as most of the criteria of the homogeneity test were met (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). The feedback from the participant mainly dealt with sample delivery. The comments from the provider mainly dealt with the reporting of the results (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 of the reported results was used as the assigned value for the measurands (Appendix 6). The expanded uncertainty of the assigned value was calculated and it was  $\leq 1.2\%$  for the calculated values and 1.3–10 % for the other assigned values (Appendix 6).

The summary of the results is presented in Table 1. The terms used in the result tables are shown in Appendix 7. The performance of the participants was evaluated by using z scores. The results of the

participants are presented in Appendix 8 and the z scores in ascending order in Appendix 11. In the result tables the expert laboratory (SYKE, Helsinki and Oulu) has the codes 16 and 22.

The results grouped according to the analytical methods are shown in Appendix 12. The statistically significant differences between the methods of analysis are presented in Appendix 13. For suspended solids measurement Whatman GF/C fiberglass filter gave statistically significantly lower results than Whatman GF/A filter with both the synthetic sample A1K and the wastewater sample V4K.

In this PT 91 % of the results were satisfactory when the deviation of 10–25 % 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 PT, WW 03/2021 [5].

In this PT 75 % 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 3, Appendix 14).

## Lähteet

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. Proftest 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., Grönroos, P., Leivuori, M., Näykki, T., Sarkkinen, M., Sara-Aho, T., Tervonen, K., Lanteri, S., Väisänen, R., Ilmakunnas, M. (2021) Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 03/2021. Jätevesimäärittelyt I Suomen ympäristökeskuksen raportteja 35/2021. Helsinki. <http://hdl.handle.net/10138/331913>.
6. Koivikko, R., Leivuori, M., Näykki, T., Sara-Aho, T., Sarkkinen, M., Tervonen, K., Lanteri, S., Väisänen, R., Ilmakunnas, M. (2020) Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 03/2020. BOD7, CODCr, CODMn, kiintoaine, Na ja TOC jätevesistä. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 23/2020. Helsinki. <http://hdl.handle.net/10138/316925>.
7. Näykki, T. ja Väisänen, T. (toim.) 2016. Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: Vesistä tehtävien analyyttien määrittelyrajat, 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/envi-cal](http://www.syke.fi/envi-cal).
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 I. Pätevyyskokeen osallistajat***Participants in the proficiency test*

<b>Maa / Country</b>	<b>Osallistuja / Participant</b>
<b>Suomi / Finland</b>	Borealis Polymers Oy, Laboratoriopalvelut Eurofins Ahma Oy Seinäjoki Eurofins Ahma Oy, Oulu Eurofins Ahma Oy, Rovaniemi Eurofins Environment Testing Finland Oy, Lahti Eurofins Nab Labs Oy, Rauma Eurofins Raisio Food & Agro Fortum Waste Solutions Oy, Riihimäki Hortilab Ab Oy Hyvinkään Vesi / Kaltevan jätevedenpuhdistamo, laboratorio Jujo Thermal Oy, Kauttua 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 MM Kotkamills Boards Oy Mondi Powerflute Oy, Kuopio Neste Oyj, Tutkimus ja kehitys/Vesilaboratorio, Kullo Norilsk Nickel Harjavalta Oy Oulun Vesi Liikelaitos Oy Essity Finland Ab Rauman Vesi / Jätevesilaboratorio Saimaan Vesi- ja Ympäristötutkimus Oy, Lappeenranta Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Kajaani Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Kuopio Savonia University of Applied Sciences, Environmental Technologies ScanLab Oy SeiLab Oy Haapaveden toimipiste SGS Analytics Finland Oy SSAB Europe Raahe, Raahe Stora Enso Biomaterials, Sunilan tehdas, Kotka Stora Enso Oulu Oy, Oulun tehdas Stora Enso Oyj, Enocellin tehdas Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas Stora Enso Oyj, Packaging Materials, Varkaus Stora Enso Oyj, Sellulaboratorio, Imatra Sucros Oy, Säskylä SYKE Oulun toimipaikka SYKE, Helsingin toimipaikka Tampereen Vesi/Viemärlaitoksen laboratorio

<b>Maa / Country</b>	<b>Osallistuja / Participant</b>
	Tervakoski Oy/ Tutkimuslaboratorio UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari Venator Yara Suomi Oy, Siilinjärvi ÅMHM laboratoriet, Jomala, Åland
<b>Sweden</b>	Eurofins Water Testing Sweden AB
<b>Uruguay</b>	UPM S.A. Fray Bentos, Uruguay

## Liite 2. Näytteiden valmistus

### Sample preparation

Testisuure <i>Measurand</i>	Näyte <i>Sample</i>	Pohjapitoisuus <i>Initial concentration</i>	Lisäys / (Valmistaja) <i>Addition / (Producer)</i>	Vertailuarvo <i>Assigned value</i>
<b>BOD<sub>7</sub></b> <sup>1)</sup> [mg/l]	A1B	-	Glukoosi / glutamiinihappo (Fluka) 132	129
	N2B	1,0	6,5	6,8
	P3B	0,5	8,4	8,5
	V4B	0,8	10,9	11,5
<b>COD<sub>Cr</sub></b> [mg/l]	A1CR	-	Kaliumvetyftalaatti (Merck) 125	124
	P3C	10	68,8	83,2
	V4C	12,3	28,6	42,0
<b>COD<sub>Mn</sub></b> [mg/l]	A1CM	-	Salisyylihappo (Fluka) 9,82	9,7
	N2C	39	-	16,2
	V4C	5,2	-	6,6
<b>Na</b> [mg/l]	A1N	-	Natriumnitraatti (Merck) 14,14	14,1
	P3N	79,0	-	75,7
	V4N	51,3	-	49,3
<b>Kiintoaine</b> <i>Suspended solids</i> [mg/l]	A1K	-	Mikroselluloosa (Merck) 11,5	10,5
	P3K	13,2	-	7,0
	V4K	1,90	Jätevedestä kerätty sakka 5,20	7,6
<b>TOC</b> [mg/l]	A1T	-	Kaliumvetyftalaatti (Merck) 6,01	6,0
	P3T	6,86	13,04	19,2
	V4T	6,41	-	6,1

<sup>1)</sup> BOD<sub>7</sub>-näyte A1B ja lisäysliuos L0B oli autoklavoitu SYKEssä. Laboratoriot valmistivat itse BOD<sub>7</sub>-näytteet seuraavasti:

- Näyte N2B: 49 ml liuosta L0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä N2B
- Näyte P3B: 64 ml liuosta L0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä P3B
- Näyte V4B: 83 ml liuosta L0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä V4B

<sup>1)</sup> The BOD<sub>7</sub> sample A1B and the addition solution L0B were autoclaved in SYKE. The participants prepared the BOD<sub>7</sub> samples as follows:

- Sample N2B: 49 ml of the addition solution L0B / 1000 ml of the sample N2B
- Sample P3B: 64 ml of the addition solution L0B / 1000 ml of the sample P3B
- Sample V4B: 83 ml of the addition solution L0B / 1000 ml of the sample V4B

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

A = Synteettinen näyte / *Synthetic sample*

N = Luonnonvesi / *Natural water*

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

V = Viemärlaitoksen jätevesi / *Municipal wastewater*

### Liite 3. Näytteiden homogeenisuuden testaus

Homogeneity of the samples

#### Homogeenisuuskriteerit / Criteria for homogeneity

$$s_{anal}/s_{pt} < 0.5$$

$$s_{sam}^2 < c, \text{ missä}$$

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

(standard deviation for proficiency assessment)

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

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

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

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

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

$$s_{all}^2 = (0.3 \times s_{pt})^2$$

F1 ja F2 ovat F-jakauman taulukoituja, osanäytteiden lukumäärän mukaisia vakioita [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 Measurand/Sample	Pitoisuus Concentration [mg/l]	n	S <sub>pt</sub> %	S <sub>pt</sub>	S <sub>anal</sub>	S <sub>anal</sub> /S <sub>pt</sub>	S <sub>anal</sub> /S <sub>pt</sub> <0.5?	S <sub>sam</sub> <sup>2</sup>	c	S <sub>sam</sub> <sup>2</sup> <c?
BOD <sub>7</sub> /N2B	6,74	3	12,5	0,84	0,10	0,12	Kyllä/Yes	0	0,24	Kyllä/Yes
BOD <sub>7</sub> /P3B	8,91	3	10	0,89	0,15	0,17	Kyllä/Yes	0	0,31	Kyllä/Yes
BOD <sub>7</sub> /V4B	11,4	3	10	1,14	0,10	0,09	Kyllä/Yes	0,0008	0,40	Kyllä/Yes
COD <sub>Cr</sub> /P3C	93,7	8	7,5	7,03	2,54	0,36	Kyllä/Yes	139	17,0	Ei/No
COD <sub>Cr</sub> /V4C	41,9	6	10	4,19	1,46	0,35	Kyllä/Yes	0	7,11	Kyllä/Yes
COD <sub>Mn</sub> /N2C	15,7	6	7,5	1,18	0,15	0,13	Kyllä/Yes	0,07	0,32	Kyllä/Yes
COD <sub>Mn</sub> /V4C	6,19	6	10	0,62	0,16	0,26	Kyllä/Yes	0,02	0,12	Kyllä/Yes
Na/P3N	76,4	4	5	3,82	1,16	0,30	Kyllä/Yes	1,50	7,19	Kyllä/Yes
Na/V4N	50,9	4	5	2,55	0,76	0,30	Kyllä/Yes	0	3,14	Kyllä/Yes
Kiintoaine/P3K	6,93	8	10	0,69	0,08	0,12	Kyllä/Yes	0	0,09	Kyllä/Yes
Kiintoaine/V4K	7,19	8	10	0,72	0,14	0,19	Kyllä/Yes	0	0,12	Kyllä/Yes
TOC/P3T HCl	20,1	3	7,5	1,51	0,10	0,07	Kyllä/Yes	0,007	0,65	Kyllä/Yes
TOC/V4T HCl	6,29	3	7,5	0,47	0,03	0,06	Kyllä/Yes	0,0003	0,06	Kyllä/Yes

**Johtopäätös:** Homogeenisuustestin kriteerit täyttyivät pääsääntöisesti, joten näytteitä voitiin pitää homogeenisina. Tapauksessa, jossa homogeenisuuskriteeri ei täyttynyt, tulosaineisto vahvistaa näytteiden homogeenisuuden asetetun tavoitehajonnan suhteen.

**Conclusion:** The samples could be considered as homogenous as most of the criteria of the homogeneity test were met. In the case where the criterion for homogeneity was not met, the results from the participants confirm the homogeneity of the samples with respect to the standard deviation for proficiency assessment.

## Liite 4. Näytteiden säilyvyyden testaus

### Stability of the samples

Näytteet toimitettiin ulkomaiselle osallistujalle 7.3. ja 14.3.2022 ja kotimaisille osallistujille pääsääntöisesti 15.3.2022. Ne olivat suurimmaksi osaksi perillä 16.3.2022. Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

BOD <sub>7</sub> , COD <sub>Mn</sub> , kiintoaine	17.3.2022
COD <sub>Cr</sub>	viimeistään 18.3.2022
Na, TOC	viimeistään 5.4.2022

Säilyvyys testattiin COD<sub>Mn</sub>- ja COD<sub>Cr</sub>-näytteistä. Tarkastelu tehtiin vertaamalla kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia.

#### COD<sub>Cr</sub>

Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result		Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result		Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result	
Pvm. Date	17.3. (20 °C)	17.3. (4 °C)	Pvm. Date	17.3. (20 °C)	17.3. (4 °C)	Pvm. Date	17.3. (20 °C)	17.3. (4 °C)
<b>A1CR</b>	120	125,5	<b>P3C</b>	81,6	83,4	<b>V4C</b>	40,8	43,4
D	5,50		D	1,80		D	2,63	
0,3×s <sub>pt</sub>	2,79		0,3×s <sub>pt</sub>	1,87		0,3×s <sub>pt</sub>	1,26	
<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>			<b>D &lt; 0,3 × s<sub>pt</sub>? Ei / No <sup>1)</sup></b>		

#### COD<sub>Mn</sub>

Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result		Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result		Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result	
Pvm. Date	17.3. (20 °C)	17.3. (4 °C)	Pvm. Date	17.3. (20 °C)	17.3. (4 °C)	Pvm. Date	17.3. (20 °C)	17.3. (4 °C)
<b>A1CM</b>	9,18	9,22	<b>N2C</b>	16,3	16,5	<b>V4C</b>	6,94	6,99
D	0,04		D	0,20		D	0,06	
0,3×s <sub>pt</sub>	0,22		0,3×s <sub>pt</sub>	0,36		0,3×s <sub>pt</sub>	0,20	
<b>D &lt; 0,3 × s<sub>pt</sub>? Kyllä / Yes</b>			<b>D &lt; 0,3 × s<sub>pt</sub>? Kyllä / Yes</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

#### Säilyvyyskriteeri / Criterion for stability:

$$D < 0.3 \times s_{pt} \quad , \text{ missä}$$

$$D = | \text{Tulos säilytyslämpötilassa 25 °C} - \text{tulos säilytyslämpötilassa 4 °C} |$$

$$| \text{the result at 20 °C} - \text{the result at 4 °C} |$$

$$s_{pt} = \text{arvioinnissa käytetty hajonta (tavoitehajonta), (standard deviation for proficiency assessment)}$$

**Johtopäätös:** Säilyvyydestin kriteerit täyttyivät pääosin ja havaitut erot sisältyivät analyttiseen virheeseen, joten näytteitä voitiin pitää säilyvinä.

**Conclusion:** The criteria of the stability test were mostly met, and the observed differences were 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 Participant	Kommentit teknisestä toteutuksesta Comments on technical execution	Profftest SYKE:n vastine Action / Profftest
5, 10, 11, 14, 20, 27, 28, 35, 44, 47, 51	Osallistujat saivat näytepaketin päivän myöhässä.	Posti ei pystynyt toimittamaan näytteitä lupaa- massaan aikataulussa.
9	Näytteet saapuivat osallistujalle vasta 17.3.22.	Lähetysseurannan mukaan näytteet saapuivat perille ajallaan 16.3.2022
37	Näytteet A1Cr ja L0B olivat hieman vuotaneet.	Pyrimme kiinnittämään asiaan huomiota näy- teitä pulloittaessa tulevilla kierroksilla. Vuoto oli pientä, eikä sillä ollut vaikutusta näytteisiin, joten uusia näytteitä ei ollut tarve toimittaa.
41	Näytteet toimitettiin pahvilaatikossa ilman testiläm- pötilapulloa.	Jätevesinäytteet lähetetään ilman lämpötilapul- loa. Talous-, luonnon- ja uima-allasvedet lähe- tetään kylmälaukussa niiden huonon säilyvyy- den vuoksi.
44	Näyte A1B oli vuotanut.	Pyrimme kiinnittämään asiaan huomiota näy- teitä pulloittaessa tulevilla kierroksilla. Osal- listuja ei pyytänyt uutta näytettä.
47	Kirjeissä COD <sub>Mn</sub> näytteiden kestäväinnistä kertova teksti ei ollut yksiselitteinen.	Osallistujalle vastattiin näytteiden olevan kes- tävöityjä. Kirjeiden tekstiä pyritään selkeyttä- mään jatkossa.

### Järjestäjän palaute osallistujille

Feedback to the participants

Osallistuja Participant	Kommentti Comments
1, 16, 19, 22, 23, 24, 25, 26, 29, 31, 37, 42, 43, 52	Näytteiden saapumisilmoitus tulisi palauttaa täytettynä järjestäjälle määräaikaan mennessä.
1, 3	Cochranin testin mukaan osallistujien COD <sub>Cr</sub> -määritysten rinnakkaistulosten hajonta oli suu- rempi kuin tulosjoukon rinnakkaistulosten keskimääräinen hajonta (näyte A1CR: Osallistujat 1 ja 3 ja näyte P3C: Osallistuja 1). Järjestäjä suosittelee osallistujia uudelleen arvioimaan rinnak- kaistulosten sallitun vaihtelun.
23, 45, 37	Akkreditoidulla menetelmällä määritetyn tuloksen mittausepävarmuus tulisi raportoida.
26, 45	Tuloslomakkeelta puuttui yksi tai useampi pullonumero. Osallistujien tulee noudattaa annettuja ohjeita.
39	Osallistuja raportoi vain yhden tuloksen näytteelle A1CR (COD <sub>Cr</sub> ). Osallistujien tulee noudattaa annettuja ohjeita tulosten raportoinnissa.

## Liite 6. Vertailuarvot ja niiden epävarmuudet

Evaluation of the assigned values and their uncertainties

Testisuure Measurand	Näyte Sample	Yksikkö Unit	Vertailuarvo Assigned value	$U_{pt}$	$U_{pt}$ , %	Vertailuarvon määrittystapa Evaluation method of assigned value	$U_{pt}/s_{pt}$
BOD <sub>7</sub>	A1B	mg/l	129	5	4.1	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.21
	N2B	mg/l	6.8	0.7	10.0	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.40
	P3B	mg/l	8.5	0.4	5.1	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.26
	V4B	mg/l	11.5	0.4	3.7	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.19
COD <sub>Cr</sub>	A1CR	mg/l	124	2	1.3	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.09
	P3C	mg/l	83.2	1.9	2.3	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.15
	V4C	mg/l	42.0	1.6	3.8	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.19
COD <sub>Mn</sub>	A1CM	mg/l	9.7	0.28	2.9	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.19
	N2C	mg/l	16.2	0.4	2.5	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.17
	V4C	mg/l	6.6	0.4	5.8	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.29
Na	A1N	mg/l	14.1	0.0	0.3	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.03
	P3N	mg/l	75.7	1.8	2.4	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.24
	V4N	mg/l	49.3	1.2	2.4	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.24
Kiintoaine Suspended solids	A1K	mg/l	10.5	0.3	2.8	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.14
	P3K	mg/l	7.0	0.3	4.6	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.23
	V4K	mg/l	7.6	0.2	3.0	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.15
TOC	A1T	mg/l	6.0	0.1	1.2	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.12
	P3T	mg/l	19.2	0.6	3.1	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.21
	V4T	mg/l	6.1	0.1	1.4	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.09

$U_{pt}$  = 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.

$U_{pt}$  = 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.

## Liite 7. Pätevyyden arvioinnissa käytettyjä termejä ja käsitteitä

Terms and definitions used in performance evaluation

Liitteen tiedot sovellettavissa kierroskohtaisten tietojen mukaisesti.

<b>Measurand</b>	Testisuure (määritettävä alkuaine tai yhdiste)
<b>Unit</b>	Yksikkö
<b>Sample</b>	Näytekoodi
<b>Assigned value</b>	Vertailuarvo
<b>Participant's result</b>	Osallistujan raportoima tulos (tai raportoitujen rinnakkaistulosten keskiarvo)
<b>2 × spt %</b>	Arvioinnissa käytetty tavoitehajonta 95 %:n luottamusvälillä
<b>z score</b>	z-arvo – Osallistujan suoriutumista pätevyyskokeessa arvioidaan z-arvojen perusteella. z-arvot lasketaan kaavalla:

$$z = (x_i - x_{pt})/s_{pt}, \text{ missä}$$

$x_i$  = yksittäisen osallistujan tulos

$x_{pt}$  = vertailuarvo

$s_{pt}$  = arvioinnissa käytetty tavoitehajonta

### z-arvojen tulkinta

$ z  \leq 2$	Hyväksyttävä
$2 <  z  < 3$	Kyseenalainen (varoitussignaali), tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $2 \times s_{pt}$ .
$ z  \geq 3$	Ei-hyväksyttävä (toimintesignaali), tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $3 \times s_{pt}$ .

<b><math>E_n</math> score</b>	$E_n$ -arvo ('Error, normalized') – Osallistujan tuloksen ja vertailuarvon välistä eroa voidaan arvioida $E_n$ -arvojen avulla huomioiden tulosten ja vertailuarvon laajennetut epävarmuudet. $E_n$ -arvot lasketaan kaavalla:
-------------------------------	--

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

$U_i$  = yksittäisen osallistujan tuloksen laajennettu mittausepävarmuus

$U_{pt}$  = vertailuarvon laajennettu epävarmuus

### $E_n$ -arvojen tulkinta

$ E_n  \leq 1.0$	Hyväksyttävä tulos, mikäli mittausepävarmuudet ovat realistisella tasolla.
$ E_n  > 1.0$	Ei-hyväksyttävä (toimintesignaali), voi kuvata mittausepävarmuuden uudelleen arvioinnin tai menetelmän uudelleen validoinnin tarvetta.

<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.

Lisätietoja tilastokäsittelystä löytyy standardeista SFS-EN ISO/IEC 17043 ja ISO 13528 sekä Proftest SYKEN asiakasohjeesta [1, 2, 4].

## Terms and definitions used in performance evaluation

The information could be applied according to the PT.

<b>Measurand</b>	The tested parameter
<b>Sample</b>	The code of the sample
<b>Assigned value</b>	The value attributed to a particular property of a proficiency test item
<b>Participant's result</b>	The result reported by the participant (when replicate results are reported, the mean value)
<b><math>2 \times s_{pt}</math> %</b>	The standard deviation for proficiency assessment ( $s_{pt}$ ) at the 95 % confidence level
<b>z score</b>	Used for the participant's performance evaluation in the PT. Calculated with formula:

$$z = (x_i - x_{pt})/s_{pt}, \text{ where}$$

$x_i$  = the result of the individual participant

$x_{pt}$  = the assigned value

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

### Interpretation of the z scores

$ z  \leq 2$	Satisfactory
$2 <  z  < 3$	Questionable (warning signal), the result deviates more than $2 \times s_{pt}$ from the assigned value.
$ z  \geq 3$	Unsatisfactory (action signal), the result deviates more than $3 \times s_{pt}$ from the assigned value.

<b><math>E_n</math> score</b>	Error, normalized – Used to evaluate the difference between the assigned value and participant's result within their claimed expanded uncertainty. Calculated with formula:
-------------------------------	---

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

$U_i$  = the expanded uncertainty of a participant's result

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

### Interpretation of the $E_n$ scores

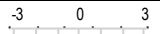






$ E_n  \leq 1.0$	Satisfactory, should be taken as an indicator of successful performance when the uncertainties are valid.
$ E_n  > 1.0$	Unsatisfactory (action signal), could indicate a need to re-view the uncertainty estimates, or to correct a measurement issue.

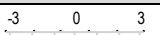










<b>Md</b>	Median
<b>s</b>	Standard deviation
<b>s %</b>	Standard deviation, %
<b><math>n_{stat}</math></b>	Number of results in statistical processing

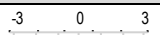






More information of the statistical calculations in international standards ISO/IEC 17043 and ISO 13528 as well as in Profest SYKE Guide for participants [1, 2, 4].

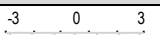












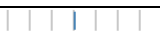

## Liite 8. Osallistujakohtaiset tulokset

## Results of each participant

Participant 1												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		0.85	129	20	140	128	129	11	8.3	25
	mg/l	P3B		1.41	8.5	20	9.7	8.5	8.5	0.8	8.9	22
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		-2.74	124	15	99	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		-1.63	83.2	15	73.0	82.8	83.0	4.0	4.8	31
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.67	10.5	20	9.8	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		0.43	7.0	20	7.3	7.1	7.0	0.7	9.5	31

Participant 2												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		0.16	124	15	126	124	124	4	3.4	36
	mg/l	V4C		0.46	42.0	20	44.0	42.4	41.5	4.0	9.6	26
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	A1CM		-0.49	9.7	15	9.34	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	V4C		-1.06	6.6	20	5.9	6.7	6.7	0.6	9.1	18
Na	mg/l	A1N		-0.43	14.1	10	13.8	13.9	14.0	0.8	5.5	17
	mg/l	V4N		-0.16	49.3	10	48.9	49.4	49.8	1.1	2.2	13
Suspended solids	mg/l	A1K		0.78	10.5	20	11.3	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	V4K		-0.95	7.6	20	6.9	7.7	7.6	0.5	6.5	30
TOC	mg/l	A1T		0.47	6.0	10	6.1	6.1	6.1	0.3	4.9	16
	mg/l	V4T		-0.22	6.1	15	6.0	6.1	6.1	0.1	1.0	13

Participant 3												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		0.54	124	15	129	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		1.65	83.2	15	93.5	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		2.50	42.0	20	52.5	42.4	41.5	4.0	9.6	26
Suspended solids	mg/l	A1K		0.29	10.5	20	10.8	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		1.29	7.0	20	7.9	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		0.92	7.6	20	8.3	7.7	7.6	0.5	6.5	30

Participant 4												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		0.31	129	20	133	128	129	11	8.3	25
	mg/l	P3B		0.62	8.5	20	9.0	8.5	8.5	0.8	8.9	22
	mg/l	V4B		0.70	11.5	20	12.3	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		0.73	124	15	131	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		1.13	83.2	15	90.3	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		2.26	42.0	20	51.5	42.4	41.5	4.0	9.6	26
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	A1CM		0.15	9.7	15	9.81	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	V4C		-0.73	6.6	20	6.1	6.7	6.7	0.6	9.1	18
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.10	10.5	20	10.4	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		0.59	7.0	20	7.4	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		0.67	7.6	20	8.1	7.7	7.6	0.5	6.5	30
TOC	mg/l	A1T		0.07	6.0	10	6.0	6.1	6.1	0.3	4.9	16
	mg/l	P3T		0.28	19.2	15	19.6	19.0	19.2	0.8	4.1	13
	mg/l	V4T		0.09	6.1	15	6.1	6.1	6.1	0.1	1.0	13

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>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		-2.98	129	20	91	128	129	11	8.3	25
	mg/l	P3B		-0.59	8.5	20	8.0	8.5	8.5	0.8	8.9	22
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		0.32	124	15	127	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		0.21	83.2	15	84.5	82.8	83.0	4.0	4.8	31

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>
Na	mg/l	A1N		-0.37	14.1	10	13.8	13.9	14.0	0.8	5.5	17
TOC	mg/l	A1T		2.60	6.0	10	6.8	6.1	6.1	0.3	4.9	16

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>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		0.93	129	20	141	128	129	11	8.3	25
	mg/l	N2B		-0.28	6.8	25	6.6	6.6	6.8	0.9	12.7	12
	mg/l	P3B		-0.36	8.5	20	8.2	8.5	8.5	0.8	8.9	22
	mg/l	V4B		0.00	11.5	20	11.5	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		-0.22	124	15	122	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		-0.05	83.2	15	82.9	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		0.62	42.0	20	44.6	42.4	41.5	4.0	9.6	26
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	A1CM		0.11	9.7	15	9.78	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	N2C		-0.16	16.2	15	16.0	16.3	16.3	0.6	3.8	15
	mg/l	V4C		-0.47	6.6	20	6.3	6.7	6.7	0.6	9.1	18
Suspended solids	mg/l	A1K		0.57	10.5	20	11.1	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		0.51	7.0	20	7.4	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		0.05	7.6	20	7.6	7.7	7.6	0.5	6.5	30








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>
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		0.00	124	15	124	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		0.29	83.2	15	85.0	82.8	83.0	4.0	4.8	31
Na	mg/l	A1N		-1.56	14.1	10	13.0	13.9	14.0	0.8	5.5	17
	mg/l	P3N		-0.98	75.7	10	72.0	75.0	75.3	2.8	3.7	17
Suspended solids	mg/l	A1K		-2.38	10.5	20	8.0	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		-2.86	7.0	20	5.0	7.1	7.0	0.7	9.5	31

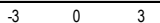







Participant 9												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2*s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		-1.55	129	20	109	128	129	11	8.3	25
	mg/l	N2B		-1.47	6.8	25	5.6	6.6	6.8	0.9	12.7	12
	mg/l	P3B		-0.08	8.5	20	8.4	8.5	8.5	0.8	8.9	22
	mg/l	V4B		-1.75	11.5	20	9.5	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		-0.59	124	15	119	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		-0.71	83.2	15	78.8	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		-0.26	42.0	20	40.9	42.4	41.5	4.0	9.6	26
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	A1CM		-1.98	9.7	15	8.26	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	N2C		-3.37	16.2	15	12.1	16.3	16.3	0.6	3.8	15
	mg/l	V4C		0.38	6.6	20	6.9	6.7	6.7	0.6	9.1	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>
Na	mg/l	A1N		0.99	14.1	10	14.8	13.9	14.0	0.8	5.5	17
	mg/l	P3N		2.06	75.7	10	83.5	75.0	75.3	2.8	3.7	17
	mg/l	V4N		2.88	49.3	10	56.4	49.4	49.8	1.1	2.2	13
Suspended solids	mg/l	A1K		0.10	10.5	20	10.6	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		1.00	7.0	20	7.7	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		2.37	7.6	20	9.4	7.7	7.6	0.5	6.5	30
TOC	mg/l	A1T		1.63	6.0	10	6.5	6.1	6.1	0.3	4.9	16
	mg/l	P3T		1.04	19.2	15	20.7	19.0	19.2	0.8	4.1	13
	mg/l	V4T		0.72	6.1	15	6.4	6.1	6.1	0.1	1.0	13








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>
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		0.11	124	15	125	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		0.09	83.2	15	83.8	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		0.48	42.0	20	44.0	42.4	41.5	4.0	9.6	26
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	A1CM		-0.36	9.7	15	9.44	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	N2C		-2.30	16.2	15	13.4	16.3	16.3	0.6	3.8	15
	mg/l	V4C		1.33	6.6	20	7.5	6.7	6.7	0.6	9.1	18
Na	mg/l	A1N		-2.84	14.1	10	12.1	13.9	14.0	0.8	5.5	17
	mg/l	P3N		-1.77	75.7	10	69.0	75.0	75.3	2.8	3.7	17
	mg/l	V4N		-1.05	49.3	10	46.7	49.4	49.8	1.1	2.2	13
Suspended solids	mg/l	A1K		0.29	10.5	20	10.8	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		0.37	7.0	20	7.3	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		0.43	7.6	20	7.9	7.7	7.6	0.5	6.5	30
TOC	mg/l	A1T		1.23	6.0	10	6.4	6.1	6.1	0.3	4.9	16
	mg/l	P3T		0.49	19.2	15	19.9	19.0	19.2	0.8	4.1	13
	mg/l	V4T		-0.02	6.1	15	6.1	6.1	6.1	0.1	1.0	13





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>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		-0.47	129	20	123	128	129	11	8.3	25
	mg/l	N2B		-0.56	6.8	25	6.3	6.6	6.8	0.9	12.7	12
	mg/l	P3B		-0.99	8.5	20	7.7	8.5	8.5	0.8	8.9	22
	mg/l	V4B		0.00	11.5	20	11.5	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		0.16	124	15	126	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		0.21	83.2	15	84.5	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		0.60	42.0	20	44.5	42.4	41.5	4.0	9.6	26
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	A1CM		0.29	9.7	15	9.91	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	N2C		0.33	16.2	15	16.6	16.3	16.3	0.6	3.8	15
	mg/l	V4C		-1.08	6.6	20	5.9	6.7	6.7	0.6	9.1	18
Na	mg/l	A1N		-0.57	14.1	10	13.7	13.9	14.0	0.8	5.5	17
	mg/l	P3N		-0.29	75.7	10	74.6	75.0	75.3	2.8	3.7	17
	mg/l	V4N		-0.37	49.3	10	48.4	49.4	49.8	1.1	2.2	13
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.59	10.5	20	9.9	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		-0.06	7.0	20	7.0	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		-1.11	7.6	20	6.8	7.7	7.6	0.5	6.5	30

Participant 12												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		-0.16	129	20	127	128	129	11	8.3	25
	mg/l	V4B		0.00	11.5	20	11.5	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		1.40	124	15	137	124	124	4	3.4	36
	mg/l	V4C		0.93	42.0	20	45.9	42.4	41.5	4.0	9.6	26
Suspended solids	mg/l	A1K		0.76	10.5	20	11.3	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	V4K		-0.26	7.6	20	7.4	7.7	7.6	0.5	6.5	30

Participant 13												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		-0.85	129	20	118	128	129	11	8.3	25
	mg/l	P3B		0.98	8.5	20	9.3	8.5	8.5	0.8	8.9	22
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		0.22	124	15	126	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		0.45	83.2	15	86.0	82.8	83.0	4.0	4.8	31
COD <sub>Min</sub>	mg/l	A1CM		1.10	9.7	15	10.50	9.78	9.75	0.61	6.2	21
Suspended solids	mg/l	A1K		0.29	10.5	20	10.8	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		-0.36	7.0	20	6.8	7.1	7.0	0.7	9.5	31

Participant 14												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		0.70	129	20	138	128	129	11	8.3	25
	mg/l	P3B		0.00	8.5	20	8.5	8.5	8.5	0.8	8.9	22
	mg/l	V4B		0.26	11.5	20	11.8	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		0.00	124	15	124	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		0.18	83.2	15	84.4	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		0.19	42.0	20	42.8	42.4	41.5	4.0	9.6	26
Suspended solids	mg/l	A1K		-1.24	10.5	20	9.2	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		-0.43	7.0	20	6.7	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		0.26	7.6	20	7.8	7.7	7.6	0.5	6.5	30

Participant 15												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
Na	mg/l	A1N		0.28	14.1	10	14.3	13.9	14.0	0.8	5.5	17
	mg/l	P3N		0.03	75.7	10	75.8	75.0	75.3	2.8	3.7	17
	mg/l	V4N		0.49	49.3	10	50.5	49.4	49.8	1.1	2.2	13
TOC	mg/l	A1T		-0.23	6.0	10	5.9	6.1	6.1	0.3	4.9	16
	mg/l	P3T		-0.83	19.2	15	18.0	19.0	19.2	0.8	4.1	13
	mg/l	V4T		0.17	6.1	15	6.2	6.1	6.1	0.1	1.0	13

Participant 16												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
Na	mg/l	A1N		1.28	14.1	10	15.0	13.9	14.0	0.8	5.5	17
	mg/l	P3N		0.95	75.7	10	79.3	75.0	75.3	2.8	3.7	17
	mg/l	V4N		0.04	49.3	10	49.4	49.4	49.8	1.1	2.2	13



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>
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.48	10.5	20	10.0	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		0.29	7.0	20	7.2	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		0.00	7.6	20	7.6	7.7	7.6	0.5	6.5	30

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>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		-0.31	129	20	125	128	129	11	8.3	25
	mg/l	P3B		-1.76	8.5	20	7.0	8.5	8.5	0.8	8.9	22
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		-0.43	124	15	120	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		-0.47	83.2	15	80.3	82.8	83.0	4.0	4.8	31
Na	mg/l	A1N		-0.43	14.1	10	13.8	13.9	14.0	0.8	5.5	17
	mg/l	P3N		0.48	75.7	10	77.5	75.0	75.3	2.8	3.7	17
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.48	10.5	20	10.0	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		-1.43	7.0	20	6.0	7.1	7.0	0.7	9.5	31

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>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		-0.04	129	20	128	128	129	11	8.3	25
	mg/l	N2B		-0.38	6.8	25	6.5	6.6	6.8	0.9	12.7	12
	mg/l	P3B		0.02	8.5	20	8.5	8.5	8.5	0.8	8.9	22
	mg/l	V4B		0.08	11.5	20	11.6	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		-0.27	124	15	122	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		-0.59	83.2	15	79.5	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		0.71	42.0	20	45.0	42.4	41.5	4.0	9.6	26
COD <sub>Min</sub>	mg/l	A1CM		-0.16	9.7	15	9.58	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	N2C		0.07	16.2	15	16.3	16.3	16.3	0.6	3.8	15
	mg/l	V4C		-0.25	6.6	20	6.4	6.7	6.7	0.6	9.1	18
Na	mg/l	A1N		0.52	14.1	10	14.5	13.9	14.0	0.8	5.5	17
	mg/l	P3N		-0.15	75.7	10	75.1	75.0	75.3	2.8	3.7	17
	mg/l	V4N		0.05	49.3	10	49.4	49.4	49.8	1.1	2.2	13
Suspended solids	mg/l	A1K		0.86	10.5	20	11.4	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		0.95	7.0	20	7.7	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		-0.13	7.6	20	7.5	7.7	7.6	0.5	6.5	30
TOC	mg/l	A1T		0.60	6.0	10	6.2	6.1	6.1	0.3	4.9	16
	mg/l	P3T		0.53	19.2	15	20.0	19.0	19.2	0.8	4.1	13
	mg/l	V4T		-0.15	6.1	15	6.0	6.1	6.1	0.1	1.0	13

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>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		-4.09	129	20	76	128	129	11	8.3	25
	mg/l	N2B		-1.88	6.8	25	5.2	6.6	6.8	0.9	12.7	12
	mg/l	P3B		-0.59	8.5	20	8.0	8.5	8.5	0.8	8.9	22
	mg/l	V4B		-0.09	11.5	20	11.4	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		-0.75	124	15	117	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		-0.99	83.2	15	77.0	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		-2.62	42.0	20	31.0	42.4	41.5	4.0	9.6	26
Na	mg/l	A1N		-2.41	14.1	10	12.4	13.9	14.0	0.8	5.5	17
	mg/l	V4N		-1.91	49.3	10	44.6	49.4	49.8	1.1	2.2	13

Liite 8 (6/13)

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>
Suspended solids	mg/l	A1K		0.67	10.5	20	11.2	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		1.43	7.0	20	8.0	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		0.53	7.6	20	8.0	7.7	7.6	0.5	6.5	30

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>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		-0.70	129	20	120	128	129	11	8.3	25
	mg/l	P3B		0.94	8.5	20	9.3	8.5	8.5	0.8	8.9	22
	mg/l	V4B		0.85	11.5	20	12.5	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		0.22	124	15	126	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		-0.31	83.2	15	81.3	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		0.17	42.0	20	42.7	42.4	41.5	4.0	9.6	26
Suspended solids	mg/l	A1K		5.42	10.5	20	16.2	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		-1.43	7.0	20	6.0	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		-3.42	7.6	20	5.0	7.7	7.6	0.5	6.5	30

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>
COD <sub>Min</sub>	mg/l	A1CM		0.25	9.7	15	9.88	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	N2C		0.02	16.2	15	16.2	16.3	16.3	0.6	3.8	15
	mg/l	V4C		0.48	6.6	20	6.9	6.7	6.7	0.6	9.1	18
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.38	10.5	20	10.1	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		-0.14	7.0	20	6.9	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		-0.75	7.6	20	7.0	7.7	7.6	0.5	6.5	30
TOC	mg/l	A1T		0.23	6.0	10	6.1	6.1	6.1	0.3	4.9	16
	mg/l	P3T		-0.15	19.2	15	19.0	19.0	19.2	0.8	4.1	13
	mg/l	V4T		-0.02	6.1	15	6.1	6.1	6.1	0.1	1.0	13

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>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		0.08	129	20	130	128	129	11	8.3	25
	mg/l	N2B		1.68	6.8	25	8.2	6.6	6.8	0.9	12.7	12
	mg/l	P3B		0.66	8.5	20	9.1	8.5	8.5	0.8	8.9	22
	mg/l	V4B		0.52	11.5	20	12.1	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		-1.18	124	15	113	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		-2.60	83.2	15	67.0	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		-2.26	42.0	20	32.5	42.4	41.5	4.0	9.6	26
COD <sub>Min</sub>	mg/l	A1CM		1.81	9.7	15	11.02	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	N2C		-0.72	16.2	15	15.3	16.3	16.3	0.6	3.8	15
	mg/l	V4C		-1.42	6.6	20	5.7	6.7	6.7	0.6	9.1	18
Na	mg/l	A1N		-0.91	14.1	10	13.5	13.9	14.0	0.8	5.5	17
	mg/l	P3N		-0.16	75.7	10	75.1	75.0	75.3	2.8	3.7	17
	mg/l	V4N		0.25	49.3	10	49.9	49.4	49.8	1.1	2.2	13
Suspended solids	mg/l	A1K		0.44	10.5	20	11.0	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		0.24	7.0	20	7.2	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		0.30	7.6	20	7.8	7.7	7.6	0.5	6.5	30
TOC	mg/l	A1T		-0.07	6.0	10	6.0	6.1	6.1	0.3	4.9	16
	mg/l	P3T		-0.78	19.2	15	18.1	19.0	19.2	0.8	4.1	13
	mg/l	V4T		-0.13	6.1	15	6.0	6.1	6.1	0.1	1.0	13

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>
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	A1CM		-2.56	9.7	15	7.84	9.78	9.75	0.61	6.2	21

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>
Suspended solids	mg/l	V4K		3.16	7.6	20	10.0	7.7	7.6	0.5	6.5	30

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>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		1.40	129	20	147	128	129	11	8.3	25
	mg/l	N2B		3.76	6.8	25	10.0	6.6	6.8	0.9	12.7	12
	mg/l	V4B		2.17	11.5	20	14.0	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		-0.11	124	15	123	124	124	4	3.4	36
	mg/l	V4C		-0.48	42.0	20	40.0	42.4	41.5	4.0	9.6	26
Suspended solids	mg/l	A1K		-1.43	10.5	20	9.0	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	V4K		-0.79	7.6	20	7.0	7.7	7.6	0.5	6.5	30

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>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	V4B		-1.22	11.5	20	10.1	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		-0.22	124	15	122	124	124	4	3.4	36
	mg/l	V4C		-0.24	42.0	20	41.0	42.4	41.5	4.0	9.6	26
Na	mg/l	A1N		-0.28	14.1	10	13.9	13.9	14.0	0.8	5.5	17
Suspended solids	mg/l	A1K		0.48	10.5	20	11.0	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	V4K		0.26	7.6	20	7.8	7.7	7.6	0.5	6.5	30
TOC	mg/l	A1T		-0.60	6.0	10	5.8	6.1	6.1	0.3	4.9	16
	mg/l	V4T		0.07	6.1	15	6.1	6.1	6.1	0.1	1.0	13

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>
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	A1CM		0.11	9.7	15	9.78	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	N2C		0.33	16.2	15	16.6	16.3	16.3	0.6	3.8	15
	mg/l	V4C		0.73	6.6	20	7.1	6.7	6.7	0.6	9.1	18
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.29	10.5	20	10.2	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	V4K		-0.53	7.6	20	7.2	7.7	7.6	0.5	6.5	30

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>
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	P3C		0.34	83.2	15	85.3	82.8	83.0	4.0	4.8	31
Na	mg/l	P3N		-0.71	75.7	10	73.0	75.0	75.3	2.8	3.7	17
Suspended solids	mg/l	P3K		3.14	7.0	20	9.2	7.1	7.0	0.7	9.5	31

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>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		0.47	129	20	135	128	129	11	8.3	25
	mg/l	V4B		-0.52	11.5	20	10.9	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		0.32	124	15	127	124	124	4	3.4	36
	mg/l	V4C		0.86	42.0	20	45.6	42.4	41.5	4.0	9.6	26

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>
Suspended solids	mg/l	A1K		0.30	10.5	20	10.8	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	V4K		1.61	7.6	20	8.8	7.7	7.6	0.5	6.5	30

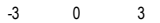















Participant 31												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2*s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		0.22	124	15	126	124	124	4	3.4	36
Suspended solids	mg/l	P3K		0.00	7.0	20	7.0	7.1	7.0	0.7	9.5	31

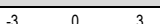



















Participant 32												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2*s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.95	10.5	20	9.5	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		-1.04	7.0	20	6.3	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		-1.05	7.6	20	6.8	7.7	7.6	0.5	6.5	30

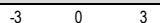








Participant 33												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2*s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	A1CM		0.12	9.7	15	9.79	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	N2C		2.80	16.2	15	19.6	16.3	16.3	0.6	3.8	15
	mg/l	V4C		0.24	6.6	20	6.8	6.7	6.7	0.6	9.1	18
Na	mg/l	A1N		-0.28	14.1	10	13.9	13.9	14.0	0.8	5.5	17
	mg/l	P3N		-0.21	75.7	10	74.9	75.0	75.3	2.8	3.7	17
	mg/l	V4N		0.20	49.3	10	49.8	49.4	49.8	1.1	2.2	13
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.71	10.5	20	9.8	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		-1.27	7.0	20	6.1	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		-0.01	7.6	20	7.6	7.7	7.6	0.5	6.5	30

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>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		0.31	129	20	133	128	129	11	8.3	25
	mg/l	N2B		0.24	6.8	25	7.0	6.6	6.8	0.9	12.7	12
	mg/l	V4B		0.43	11.5	20	12.0	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	A1CM		0.25	9.7	15	9.88	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	N2C		-0.19	16.2	15	16.0	16.3	16.3	0.6	3.8	15
	mg/l	V4C		1.97	6.6	20	7.9	6.7	6.7	0.6	9.1	18
Suspended solids	mg/l	A1K		9.05	10.5	20	20.0	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	V4K		13.68	7.6	20	18.0	7.7	7.6	0.5	6.5	30

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>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		-0.51	129	20	122	128	129	11	8.3	25
	mg/l	P3B		-0.75	8.5	20	7.9	8.5	8.5	0.8	8.9	22
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		1.24	124	15	136	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		2.28	83.2	15	97.5	82.8	83.0	4.0	4.8	31
Suspended solids	mg/l	A1K		0.29	10.5	20	10.8	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		-0.29	7.0	20	6.8	7.1	7.0	0.7	9.5	31

Participant 36												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		0.16	124	15	126	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		-0.07	83.2	15	82.8	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		0.26	42.0	20	43.1	42.4	41.5	4.0	9.6	26
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	A1CM		-0.66	9.7	15	9.22	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	N2C		0.16	16.2	15	16.4	16.3	16.3	0.6	3.8	15
	mg/l	V4C		0.59	6.6	20	7.0	6.7	6.7	0.6	9.1	18
Na	mg/l	A1N		-0.14	14.1	10	14.0	13.9	14.0	0.8	5.5	17
	mg/l	P3N		1.03	75.7	10	79.6	75.0	75.3	2.8	3.7	17
	mg/l	V4N		0.89	49.3	10	51.5	49.4	49.8	1.1	2.2	13
Suspended solids	mg/l	A1K		0.29	10.5	20	10.8	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		0.36	7.0	20	7.3	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		0.26	7.6	20	7.8	7.7	7.6	0.5	6.5	30
TOC	mg/l	A1T		1.63	6.0	10	6.5	6.1	6.1	0.3	4.9	16
	mg/l	P3T		-0.42	19.2	15	18.6	19.0	19.2	0.8	4.1	13
	mg/l	V4T		3.28	6.1	15	7.6	6.1	6.1	0.1	1.0	13

Participant 37												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		-0.54	129	20	122	128	129	11	8.3	25
	mg/l	N2B		1.67	6.8	25	8.2	6.6	6.8	0.9	12.7	12
	mg/l	P3B		0.71	8.5	20	9.1	8.5	8.5	0.8	8.9	22
	mg/l	V4B		0.43	11.5	20	12.0	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		-0.27	124	15	122	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		-0.19	83.2	15	82.0	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		0.00	42.0	20	42.0	42.4	41.5	4.0	9.6	26
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	A1CM		0.69	9.7	15	10.20	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	N2C		0.58	16.2	15	16.9	16.3	16.3	0.6	3.8	15
	mg/l	V4C		0.70	6.6	20	7.1	6.7	6.7	0.6	9.1	18
Na	mg/l	A1N		2.70	14.1	10	16.0	13.9	14.0	0.8	5.5	17
	mg/l	P3N		-0.32	75.7	10	74.5	75.0	75.3	2.8	3.7	17
	mg/l	V4N		-0.16	49.3	10	48.9	49.4	49.8	1.1	2.2	13
Suspended solids	mg/l	A1K		0.10	10.5	20	10.6	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		0.00	7.0	20	7.0	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		0.13	7.6	20	7.7	7.7	7.6	0.5	6.5	30
TOC	mg/l	A1T		1.30	6.0	10	6.4	6.1	6.1	0.3	4.9	16
	mg/l	P3T		0.49	19.2	15	19.9	19.0	19.2	0.8	4.1	13
	mg/l	V4T		1.90	6.1	15	7.0	6.1	6.1	0.1	1.0	13

Participant 38												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		-0.23	129	20	126	128	129	11	8.3	25
	mg/l	N2B		-0.66	6.8	25	6.2	6.6	6.8	0.9	12.7	12
	mg/l	P3B		-0.64	8.5	20	8.0	8.5	8.5	0.8	8.9	22
	mg/l	V4B		-0.35	11.5	20	11.1	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	P3C		0.77	83.2	15	88.0	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		1.06	42.0	20	46.5	42.4	41.5	4.0	9.6	26
Suspended solids	mg/l	P3K		1.80	7.0	20	8.3	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		0.39	7.6	20	7.9	7.7	7.6	0.5	6.5	30

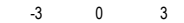
















Participant 39												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		0.47	129	20	135	128	129	11	8.3	25
	mg/l	N2B		-0.09	6.8	25	6.7	6.6	6.8	0.9	12.7	12
	mg/l	V4B		-0.45	11.5	20	11.0	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR			124	15	122	124	124	4	3.4	36
	mg/l	V4C		-1.55	42.0	20	35.5	42.4	41.5	4.0	9.6	26
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	A1CM		-0.14	9.7	15	9.60	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	N2C		-0.08	16.2	15	16.1	16.3	16.3	0.6	3.8	15
Suspended solids	mg/l	A1K		0.48	10.5	20	11.0	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	V4K		0.26	7.6	20	7.8	7.7	7.6	0.5	6.5	30

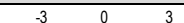






Participant 40												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		-0.27	124	15	122	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		-0.34	83.2	15	81.1	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		-0.15	42.0	20	41.4	42.4	41.5	4.0	9.6	26
Suspended solids	mg/l	A1K		-1.38	10.5	20	9.1	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		-1.86	7.0	20	5.7	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		-1.18	7.6	20	6.7	7.7	7.6	0.5	6.5	30





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>
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		-0.22	124	15	122	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		-6.85	83.2	15	40.5	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		-0.45	42.0	20	40.1	42.4	41.5	4.0	9.6	26
Suspended solids	mg/l	A1K		0.29	10.5	20	10.8	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		0.57	7.0	20	7.4	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		-0.26	7.6	20	7.4	7.7	7.6	0.5	6.5	30
TOC	mg/l	A1T		0.20	6.0	10	6.1	6.1	6.1	0.3	4.9	16
	mg/l	P3T		-0.36	19.2	15	18.7	19.0	19.2	0.8	4.1	13
	mg/l	V4T		-0.07	6.1	15	6.1	6.1	6.1	0.1	1.0	13

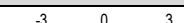








Participant 43												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	P3C		0.45	83.2	15	86.0	82.8	83.0	4.0	4.8	31
Na	mg/l	P3N		0.21	75.7	10	76.5	75.0	75.3	2.8	3.7	17
Suspended solids	mg/l	P3K		0.00	7.0	20	7.0	7.1	7.0	0.7	9.5	31

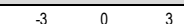




Participant 44												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		0.05	124	15	125	124	124	4	3.4	36
	mg/l	V4C		-1.55	42.0	20	35.5	42.4	41.5	4.0	9.6	26
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	A1CM		-11.57	9.7	15	1.28	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	N2C		0.37	16.2	15	16.7	16.3	16.3	0.6	3.8	15
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.48	10.5	20	10.0	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	V4K		0.26	7.6	20	7.8	7.7	7.6	0.5	6.5	30

Participant 45												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		0.16	129	20	131	128	129	11	8.3	25
	mg/l	N2B		-1.29	6.8	25	5.7	6.6	6.8	0.9	12.7	12
	mg/l	P3B		-1.53	8.5	20	7.2	8.5	8.5	0.8	8.9	22
	mg/l	V4B		-2.35	11.5	20	8.8	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		-0.05	124	15	124	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		-0.17	83.2	15	82.2	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		0.50	42.0	20	44.1	42.4	41.5	4.0	9.6	26
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	A1CM		-0.32	9.7	15	9.47	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	N2C		-0.66	16.2	15	15.4	16.3	16.3	0.6	3.8	15
	mg/l	V4C		-0.71	6.6	20	6.1	6.7	6.7	0.6	9.1	18
Na	mg/l	A1N		0.57	14.1	10	14.5	13.9	14.0	0.8	5.5	17
	mg/l	P3N		0.95	75.7	10	79.3	75.0	75.3	2.8	3.7	17
	mg/l	V4N		1.01	49.3	10	51.8	49.4	49.8	1.1	2.2	13
Suspended solids	mg/l	A1K		0.67	10.5	20	11.2	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		0.57	7.0	20	7.4	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		0.26	7.6	20	7.8	7.7	7.6	0.5	6.5	30

Participant 46												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		0.27	124	15	127	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		-0.35	83.2	15	81.0	82.8	83.0	4.0	4.8	31
Na	mg/l	A1N		-1.25	14.1	10	13.2	13.9	14.0	0.8	5.5	17
	mg/l	P3N		-0.39	75.7	10	74.2	75.0	75.3	2.8	3.7	17
Suspended solids	mg/l	A1K		-2.57	10.5	20	7.8	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		-2.86	7.0	20	5.0	7.1	7.0	0.7	9.5	31

Participant 47												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	A1CM		1.66	9.7	15	10.91	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	N2C		0.21	16.2	15	16.5	16.3	16.3	0.6	3.8	15
	mg/l	V4C		0.15	6.6	20	6.7	6.7	6.7	0.6	9.1	18

Participant 48												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		-1.08	129	20	115	128	129	11	8.3	25
	mg/l	P3B		-0.35	8.5	20	8.2	8.5	8.5	0.8	8.9	22
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		0.05	124	15	125	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		0.29	83.2	15	85.0	82.8	83.0	4.0	4.8	31
Suspended solids	mg/l	A1K		-3.43	10.5	20	6.9	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		-3.43	7.0	20	4.6	7.1	7.0	0.7	9.5	31
TOC	mg/l	A1T		-0.40	6.0	10	5.9	6.1	6.1	0.3	4.9	16
	mg/l	P3T		-0.15	19.2	15	19.0	19.0	19.2	0.8	4.1	13

Participant 49												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n <sub>stat</sub>
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		-0.16	124	15	123	124	124	4	3.4	36
	mg/l	V4C		-0.18	42.0	20	41.3	42.4	41.5	4.0	9.6	26
Suspended solids	mg/l	A1K		0.10	10.5	20	10.6	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	V4K		-0.14	7.6	20	7.5	7.7	7.6	0.5	6.5	30

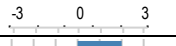




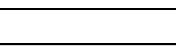
Liite 8 (12/13)







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>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		0.78	129	20	139	128	129	11	8.3	25
	mg/l	N2B		0.72	6.8	25	7.4	6.6	6.8	0.9	12.7	12
	mg/l	P3B		0.55	8.5	20	9.0	8.5	8.5	0.8	8.9	22
	mg/l	V4B		0.26	11.5	20	11.8	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		-0.43	124	15	120	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		-0.67	83.2	15	79.0	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		-0.74	42.0	20	38.9	42.4	41.5	4.0	9.6	26
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	A1CM		-0.25	9.7	15	9.52	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	N2C		1.23	16.2	15	17.7	16.3	16.3	0.6	3.8	15
	mg/l	V4C		1.03	6.6	20	7.3	6.7	6.7	0.6	9.1	18
Na	mg/l	A1N		-1.70	14.1	10	12.9	13.9	14.0	0.8	5.5	17
	mg/l	P3N		-0.29	75.7	10	74.6	75.0	75.3	2.8	3.7	17
	mg/l	V4N		-0.16	49.3	10	48.9	49.4	49.8	1.1	2.2	13
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.10	10.5	20	10.4	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		0.17	7.0	20	7.1	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		0.79	7.6	20	8.2	7.7	7.6	0.5	6.5	30
TOC	mg/l	A1T		-1.43	6.0	10	5.6	6.1	6.1	0.3	4.9	16
	mg/l	P3T		-0.28	19.2	15	18.8	19.0	19.2	0.8	4.1	13
	mg/l	V4T		-1.36	6.1	15	5.5	6.1	6.1	0.1	1.0	13

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>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		-1.16	129	20	114	128	129	11	8.3	25
	mg/l	P3B		0.06	8.5	20	8.6	8.5	8.5	0.8	8.9	22
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		0.81	124	15	132	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		1.97	83.2	15	95.5	82.8	83.0	4.0	4.8	31

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>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		-0.40	129	20	124	128	129	11	8.3	25
	mg/l	N2B		0.71	6.8	25	7.4	6.6	6.8	0.9	12.7	12
	mg/l	P3B		0.71	8.5	20	9.1	8.5	8.5	0.8	8.9	22
	mg/l	V4B		0.26	11.5	20	11.8	11.5	11.5	0.7	6.5	20
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		0.22	124	15	126	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		0.08	83.2	15	83.7	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		0.58	42.0	20	44.5	42.4	41.5	4.0	9.6	26
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	A1CM		-0.69	9.7	15	9.20	9.78	9.75	0.61	6.2	21
	mg/l	N2C		-0.66	16.2	15	15.4	16.3	16.3	0.6	3.8	15
	mg/l	V4C		-0.45	6.6	20	6.3	6.7	6.7	0.6	9.1	18
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.38	10.5	20	10.1	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		-0.86	7.0	20	6.4	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		-0.53	7.6	20	7.2	7.7	7.6	0.5	6.5	30
TOC	mg/l	A1T		0.67	6.0	10	6.2	6.1	6.1	0.3	4.9	16
	mg/l	P3T		0.00	19.2	15	19.2	19.0	19.2	0.8	4.1	13
	mg/l	V4T		-0.22	6.1	15	6.0	6.1	6.1	0.1	1.0	13



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>
BOD <sub>7</sub>	mg/l	A1B		1.99	129	20	155	128	129	11	8.3	25
	mg/l	P3B		1.53	8.5	20	9.8	8.5	8.5	0.8	8.9	22
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		-0.34	124	15	121	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		-0.26	83.2	15	81.6	82.8	83.0	4.0	4.8	31
Suspended solids	mg/l	A1K		-2.38	10.5	20	8.0	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		-1.71	7.0	20	5.8	7.1	7.0	0.7	9.5	31

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>
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	A1CR		-0.38	124	15	121	124	124	4	3.4	36
	mg/l	P3C		-0.38	83.2	15	80.9	82.8	83.0	4.0	4.8	31
	mg/l	V4C		-0.11	42.0	20	41.6	42.4	41.5	4.0	9.6	26
Suspended solids	mg/l	A1K		1.05	10.5	20	11.6	10.6	10.5	0.7	6.5	35
	mg/l	P3K		1.43	7.0	20	8.0	7.1	7.0	0.7	9.5	31
	mg/l	V4K		-2.37	7.6	20	5.8	7.7	7.6	0.5	6.5	30

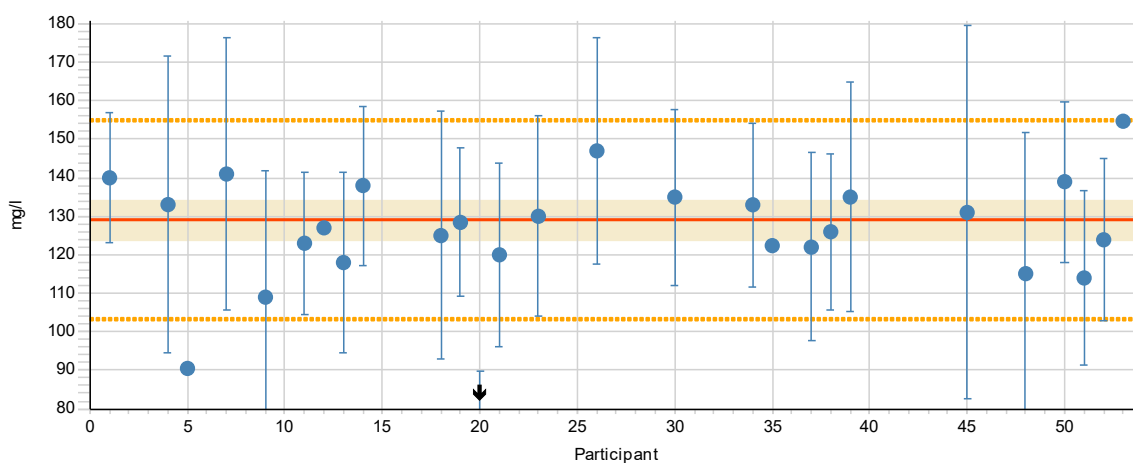
## Liite 9. Osallistujien tulokset ja niiden mittausepävarmuudet

Results and their uncertainty estimates

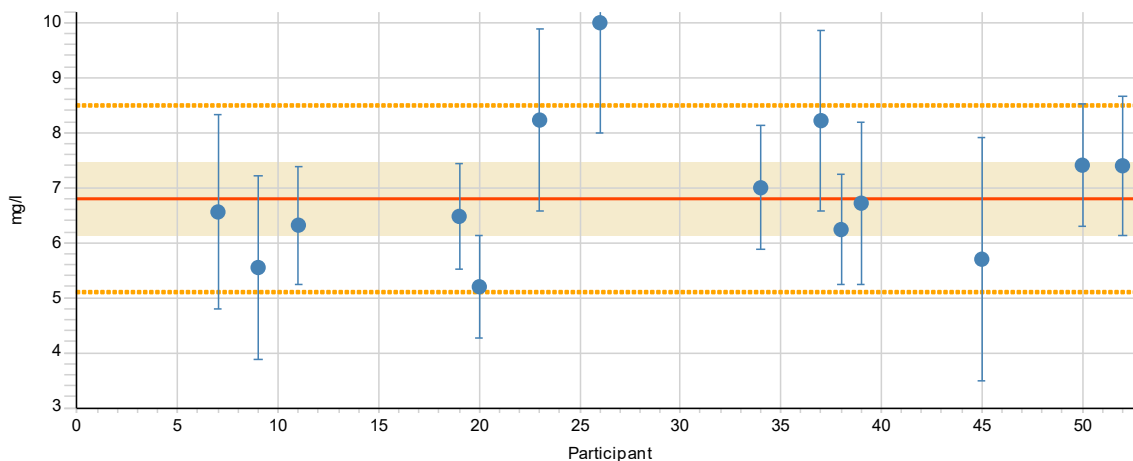
Kuvissa / In figures:

- 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 uncertainty of the assigned value, and arrow describes the value outside the scale.

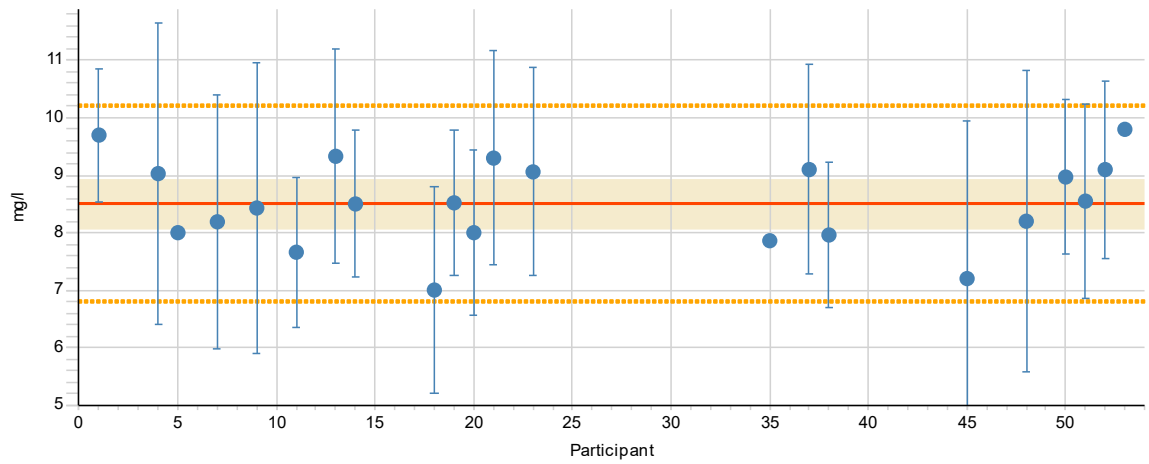
Measurand BOD<sub>7</sub> Sample A1B



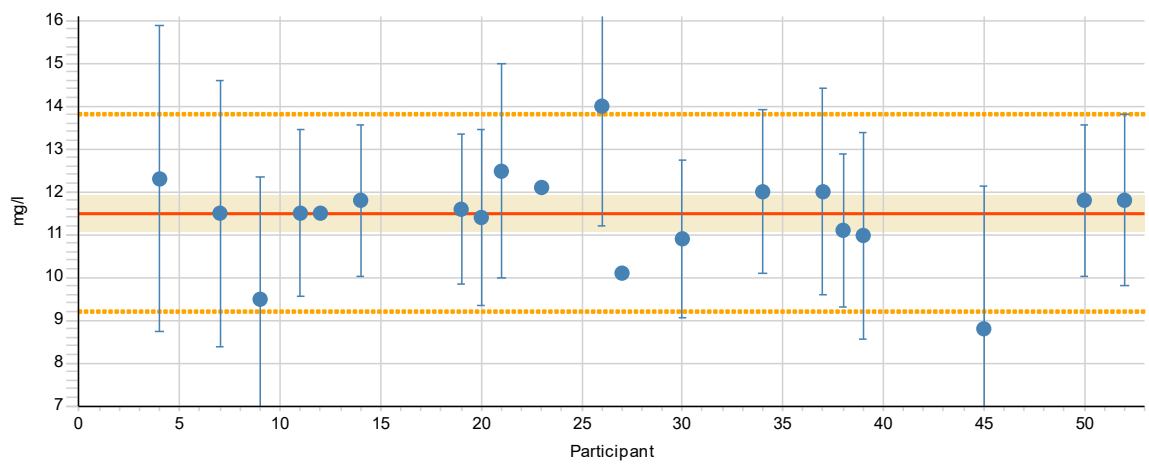
Measurand BOD<sub>7</sub> Sample N2B



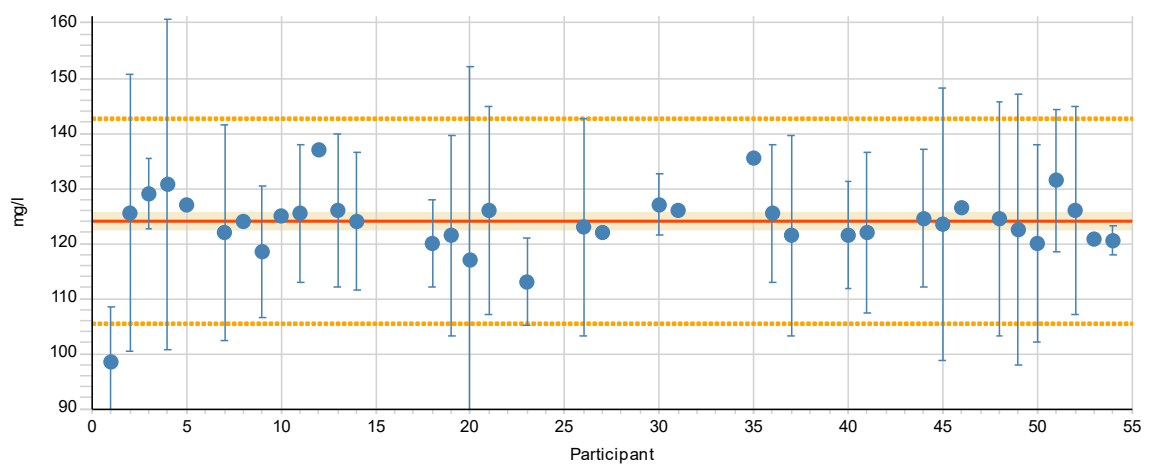
Measurand BOD<sub>7</sub> Sample P3B



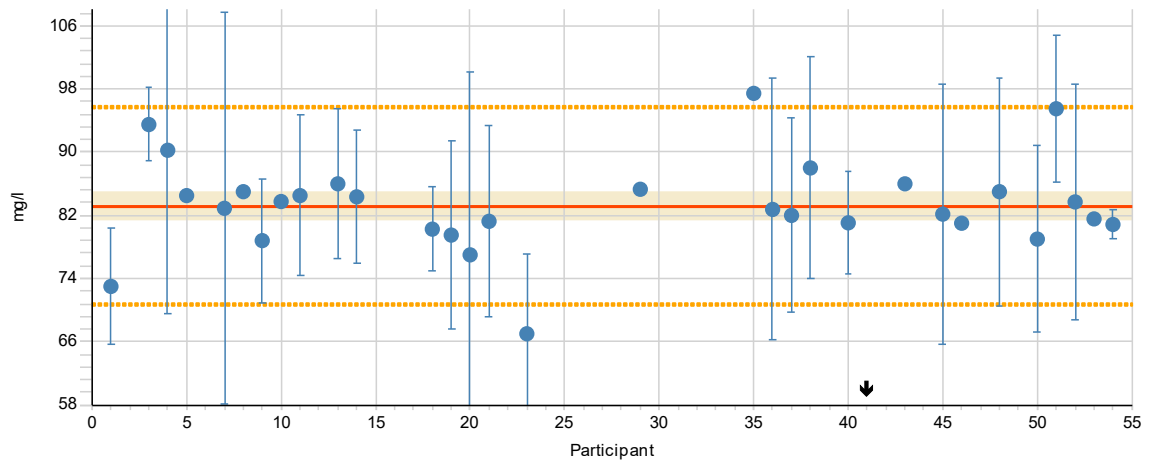
Measurand BOD<sub>7</sub> Sample V4B



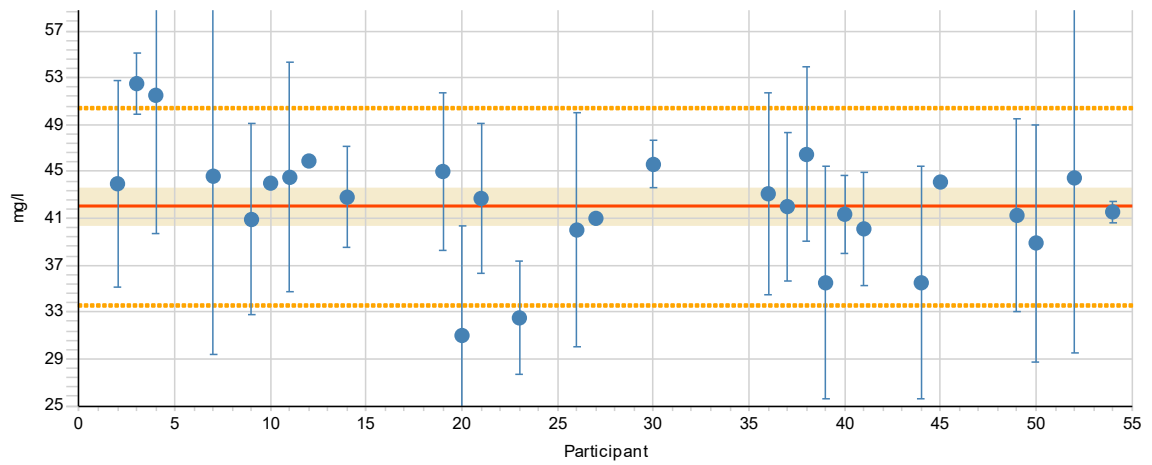
Measurand COD<sub>Cr</sub> Sample A1CR



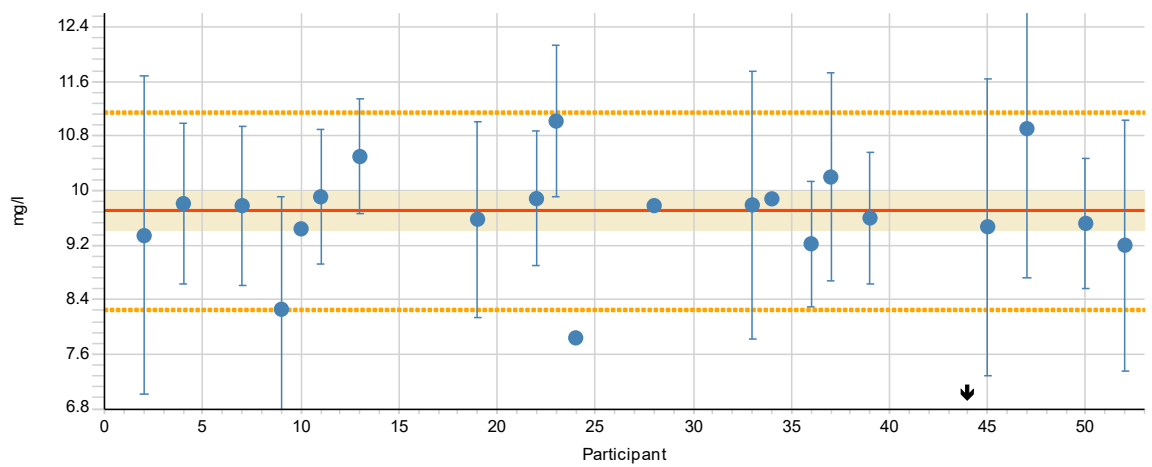
Measurand COD<sub>Cr</sub> Sample P3C



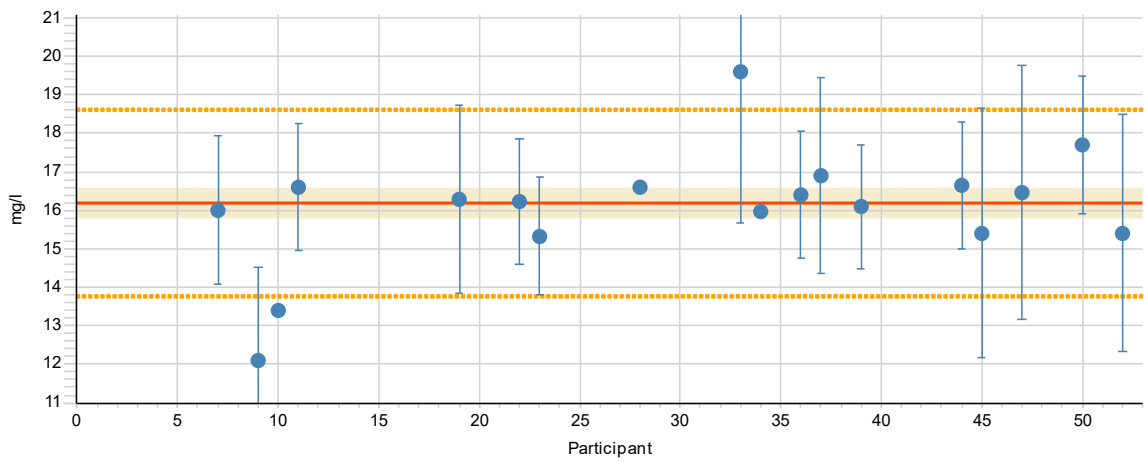
Measurand COD<sub>Cr</sub> Sample V4C



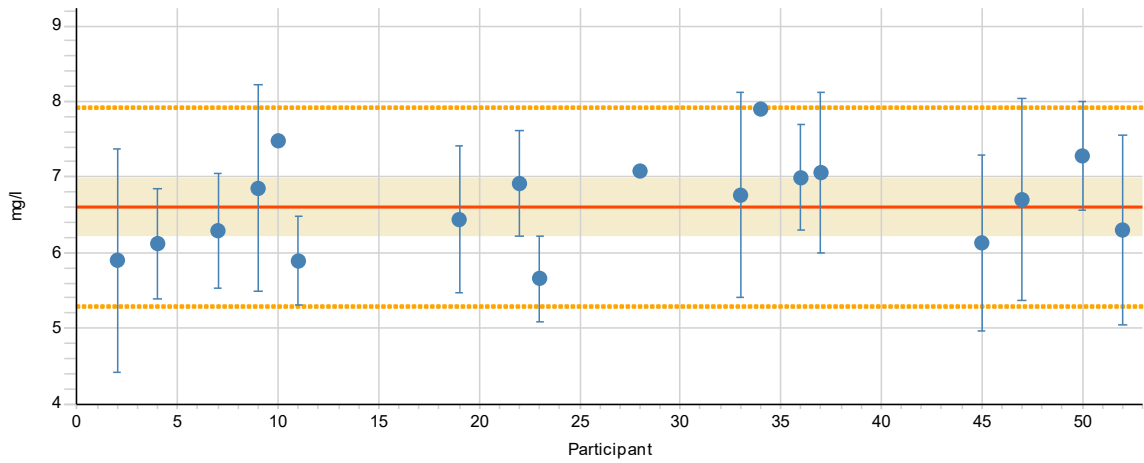
Measurand COD<sub>Mn</sub> Sample A1CM



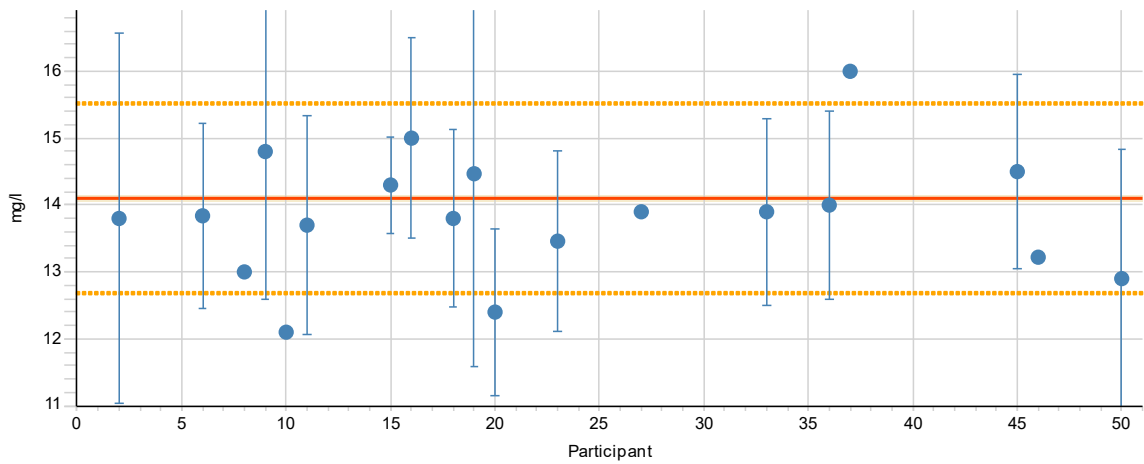
Measurand COD<sub>Mn</sub> Sample N2C



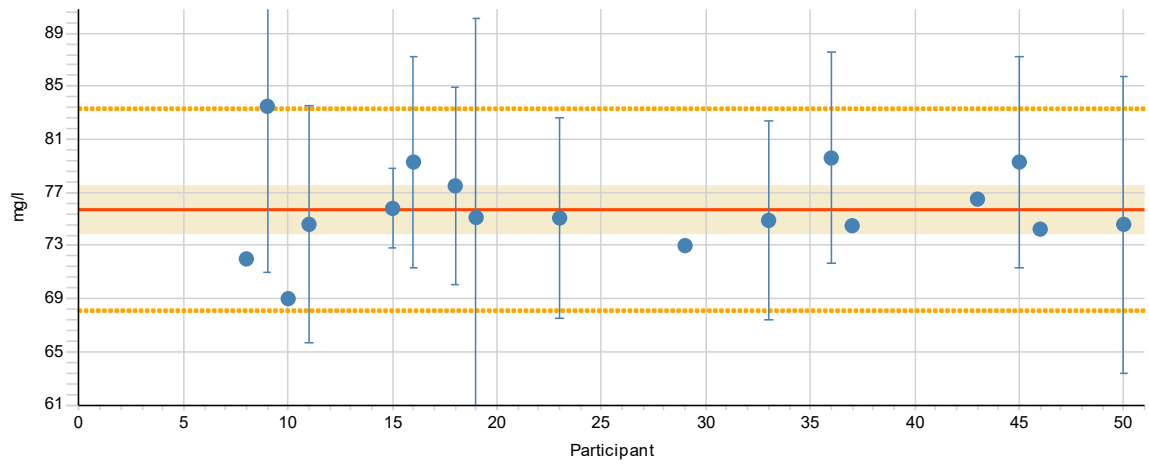
Measurand COD<sub>Mn</sub> Sample V4C



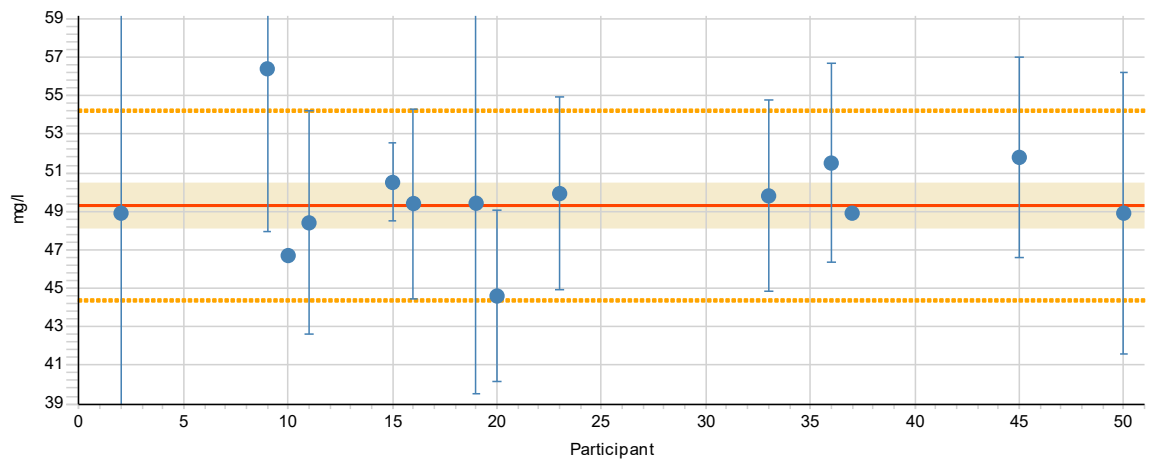
Measurand Na Sample A1N



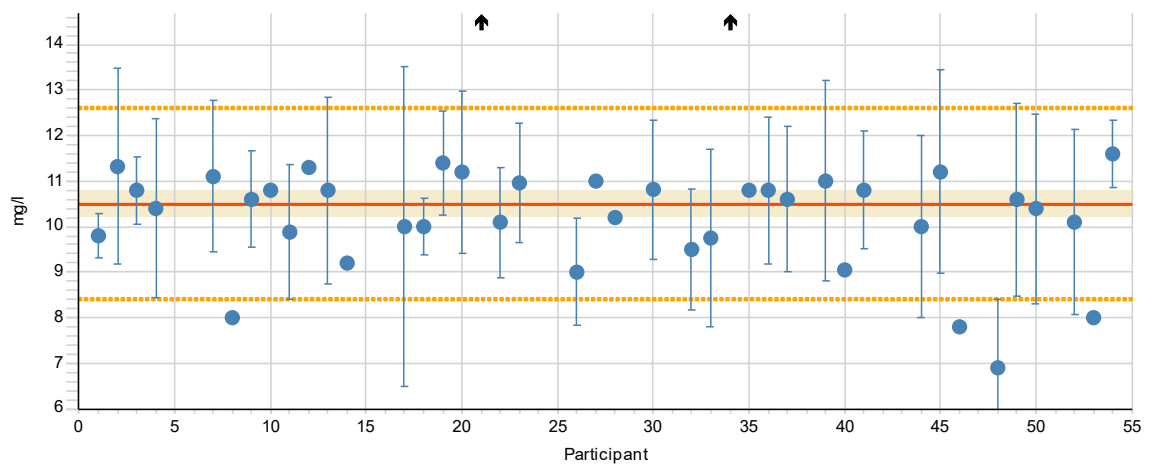
Measurand Na Sample P3N



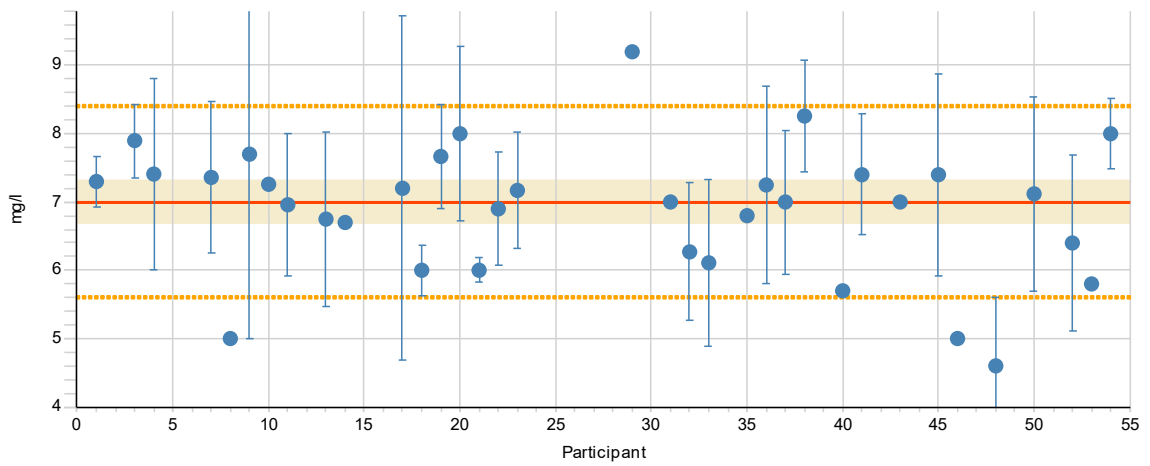
Measurand Na Sample V4N



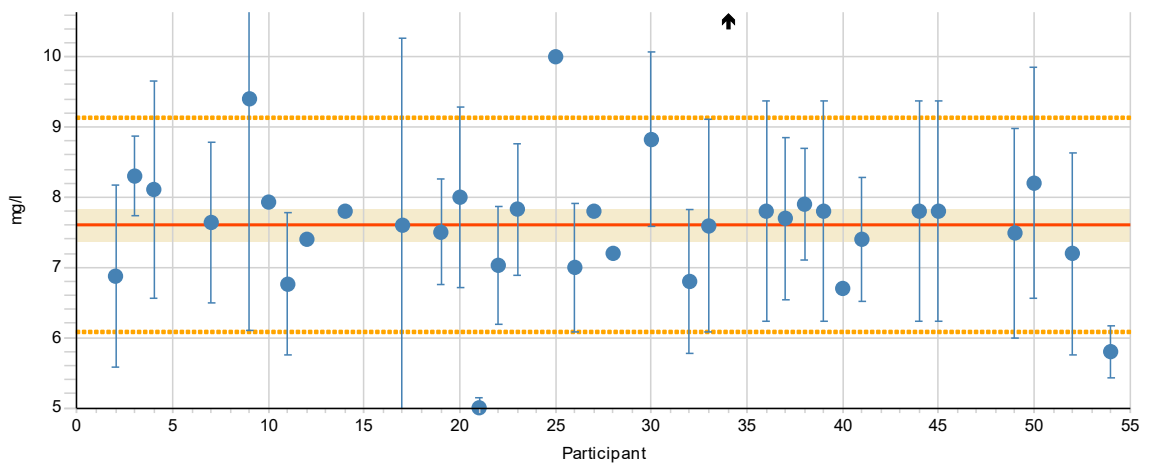
Measurand Suspended solids Sample A1K



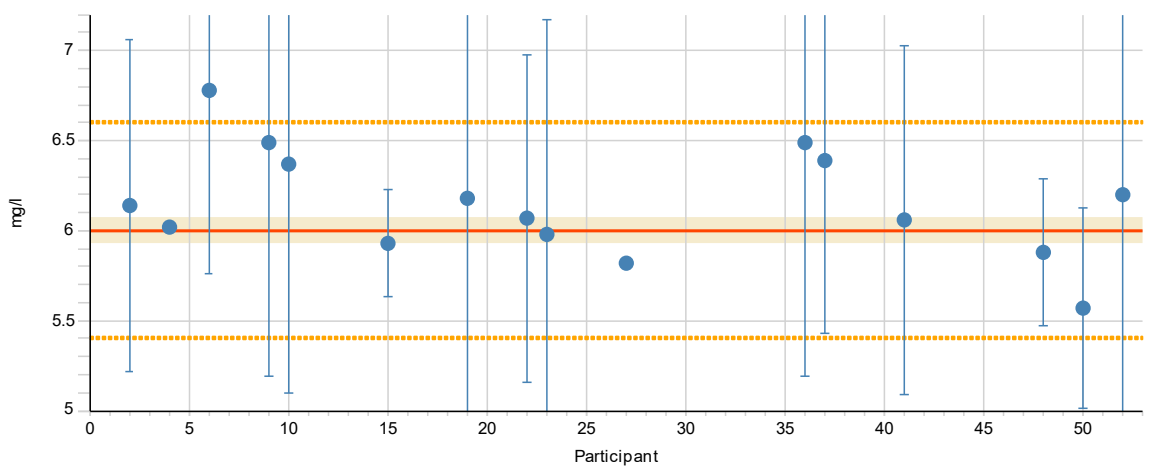
Measurand Suspended solids Sample P3K



Measurand Suspended solids Sample V4K

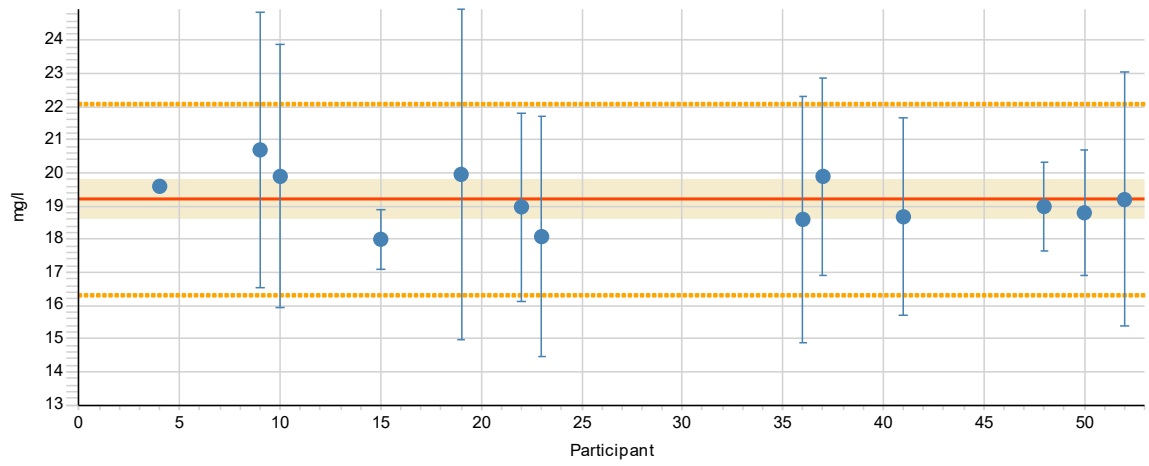


Measurand TOC Sample A1T

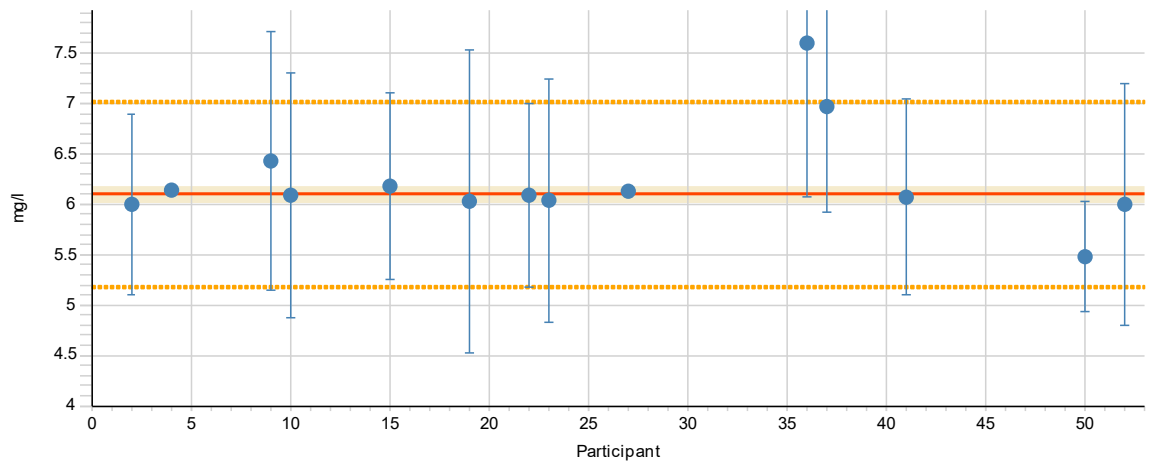


Liite 9 (7/7)

Measurand TOC Sample P3T



Measurand TOC Sample V4T





## Liite 10. Yhteenveto z-arvoista

Summary of the z scores

Testisuure Measurand	Näyte Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	%
BOD <sub>7</sub>	A1B	S	.	.	S	q	.	S	.	S	.	S	S	S	S	.	.	.	S	S	u	S	.	S	92,6
	N2B	.	.	.	.	.	.	S	.	S	.	S	.	.	.	.	.	.	.	S	S	.	.	S	92,9
	P3B	S	.	.	S	S	.	S	.	S	.	S	.	S	S	.	.	.	S	S	S	S	.	S	100
	V4B	.	.	.	S	.	.	S	.	S	.	S	S	.	S	.	.	.	.	S	S	S	.	S	90,0
COD <sub>Cr</sub>	A1CR	q	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	.	.	.	S	S	S	S	.	S	97,3
	P3C	S	.	S	S	S	.	S	S	S	S	S	.	S	S	.	.	.	S	S	S	S	.	q	90,6
	V4C	.	S	Q	Q	.	.	S	.	S	S	S	S	.	S	.	.	.	.	S	q	S	.	q	85,7
COD <sub>Mn</sub>	A1CM	.	S	.	S	.	.	S	.	S	S	S	.	S	.	.	.	.	.	S	.	.	S	S	90,9
	N2C	.	.	.	.	.	.	S	.	u	q	S	.	.	.	.	.	.	.	S	.	.	S	S	83,3
	V4C	.	S	.	S	.	.	S	.	S	S	S	.	.	.	.	.	.	.	S	.	.	S	S	100
Na	A1N	.	S	.	.	.	S	.	S	S	q	S	.	.	.	S	S	.	S	S	q	.	.	S	84,2
	P3N	.	.	.	.	.	.	.	S	Q	S	S	.	.	.	S	S	.	S	S	.	.	.	S	94,1
	V4N	.	S	.	.	.	.	.	.	Q	S	S	.	.	.	S	S	.	.	S	S	.	.	S	92,9
Kiintoaine	A1K	S	S	S	S	.	.	S	q	S	S	S	S	S	.	.	.	S	S	S	S	U	S	S	85,4
	P3K	S	.	S	S	.	.	S	q	S	S	S	.	S	S	.	.	.	S	S	S	S	S	S	88,6
	V4K	.	S	S	S	.	.	S	.	Q	S	S	S	.	S	.	.	.	S	.	S	S	u	S	85,7
TOC	A1T	.	S	.	S	.	Q	.	.	S	S	.	.	.	.	S	.	.	.	S	.	.	S	S	93,8
	P3T	.	.	.	S	.	.	.	.	S	S	.	.	.	.	S	.	.	.	S	.	.	S	S	100
	V4T	.	S	.	S	.	.	.	.	S	S	.	.	.	.	S	.	.	.	S	.	.	S	S	92,9
%		83	100	83	93	75	50	100	67	79	87	100	100	100	100	100	100	100	100	100	75	78	100	89	
accredited			2				2	13		19	3	16		4			3	3		18	6		9	15	

Liite 10 (2/3)

Testisuure Measurand	Näyte Sample	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	43	44	45	46	%
BOD <sub>7</sub>	A1B	.	.	S	.	.	.	S	.	.	.	S	S	.	S	S	S	.	.	.	.	S	.	92,6
	N2B	.	.	U	.	.	.	.	.	.	.	S	.	.	S	S	S	.	.	.	.	S	.	92,9
	P3B	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	S	.	S	S	.	.	.	.	.	S	.	100
	V4B	.	.	Q	S	.	.	S	.	.	.	S	.	.	S	S	S	.	.	.	.	q	.	90,0
COD <sub>Cr</sub>	A1CR	.	.	S	S	.	.	S	S	.	.	.	S	S	S	.	.	S	S	.	S	S	S	97,3
	P3C	.	.	.	.	.	S	.	.	.	.	.	Q	S	S	S	.	S	u	S	.	S	S	90,6
	V4C	.	.	S	S	.	.	S	.	.	.	.	.	S	S	S	S	S	S	.	S	S	.	85,7
COD <sub>Mn</sub>	A1CM	q	.	.	.	S	.	.	.	.	.	S	S	.	S	S	.	S	.	.	u	S	.	90,9
	N2C	.	.	.	.	S	.	.	.	.	Q	S	.	S	S	.	S	.	.	.	S	S	.	83,3
	V4C	.	.	.	.	S	.	.	.	.	S	S	.	S	S	.	.	.	.	.	.	S	.	100
Na	A1N	.	.	.	S	.	.	.	.	.	S	.	.	S	Q	.	.	.	.	.	.	S	S	84,2
	P3N	.	.	.	.	.	S	.	.	.	S	.	.	S	S	.	.	.	S	.	.	S	S	94,1
	V4N	.	.	.	.	.	.	.	.	.	S	.	.	S	S	.	.	.	.	.	.	S	.	92,9
Kiintoaine	A1K	.	.	S	S	S	.	S	.	S	S	U	S	S	S	.	S	S	.	S	S	q	.	85,4
	P3K	.	.	.	.	.	U	.	S	S	S	.	S	S	S	S	.	S	S	S	.	S	q	88,6
	V4K	.	U	S	S	S	.	S	.	S	S	U	.	S	S	S	S	S	S	.	S	S	.	85,7
TOC	A1T	.	.	.	S	.	.	.	.	.	.	.	.	S	S	.	.	S	.	.	.	.	.	93,8
	P3T	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	S	S	.	.	S	.	.	.	.	.	100
	V4T	.	.	.	S	.	.	.	.	.	.	.	.	U	S	.	.	S	.	.	.	.	.	92,9
%	0	0	71	100	100	67	100	100	100	89	75	83	93	95	100	100	100	89	100	83	94	67		
accredited											2	3		15	19	8	6				6	16		

Testisuure Measurand	Näyte Sample	47	48	49	50	51	52	53	54	%
BOD <sub>7</sub>	A1B	.	<b>S</b>	.	<b>S</b>	S	<b>S</b>	S	.	92,6
	N2B	.	.	.	<b>S</b>	.	<b>S</b>	.	.	92,9
	P3B	.	<b>S</b>	.	<b>S</b>	S	<b>S</b>	S	.	100
	V4B	.	.	.	<b>S</b>	.	<b>S</b>	.	.	90,0
COD <sub>Cr</sub>	A1CR	.	<b>S</b>	S	S	S	<b>S</b>	S	S	97,3
	P3C	.	<b>S</b>	.	<b>S</b>	S	<b>S</b>	S	S	90,6
	V4C	.	.	S	<b>S</b>	.	<b>S</b>	.	S	85,7
COD <sub>Mn</sub>	A1CM	<b>S</b>	.	.	<b>S</b>	.	S	.	.	90,9
	N2C	<b>S</b>	.	.	<b>S</b>	.	S	.	.	83,3
	V4C	<b>S</b>	.	.	S	.	S	.	.	100
Na	A1N	.	.	.	<b>S</b>	.	.	.	.	84,2
	P3N	.	.	.	<b>S</b>	.	.	.	.	94,1
	V4N	.	.	.	<b>S</b>	.	.	.	.	92,9
Kiintoaine	A1K	.	<b>u</b>	S	<b>S</b>	.	<b>S</b>	<i>q</i>	S	85,4
	P3K	.	<b>u</b>	.	<b>S</b>	.	<b>S</b>	S	S	88,6
	V4K	.	.	S	<b>S</b>	.	<b>S</b>	.	<i>q</i>	85,7
TOC	A1T	.	<b>S</b>	.	<b>S</b>	.	<b>S</b>	.	.	93,8
	P3T	.	<b>S</b>	.	<b>S</b>	.	<b>S</b>	.	.	100
	V4T	.	.	.	<b>S</b>	.	<b>S</b>	.	.	92,9
%	100	75	100	100	100	100	83	83		
accredited	3	8		17		13				

S - hyväksyttävä ( $-2 \leq z \leq 2$ ), Q - kyseenalainen ( $2 < z < 3$ ), q - kyseenalainen ( $-3 < z < -2$ ),

U - ei-hyväksyttävä ( $z \geq 3$ ) ja u - ei-hyväksyttävä ( $z \leq -3$ ), vastaavasti  
lihavoitu - akkreditoitu, kurssiivi - akkreditoimaton, normaali - tuntematon

% - hyväksyttävien tulosten prosenttiosuus

Hyväksyttäviä tuloksia, yhteensä %: 91      akkreditoituista, %: 94      akkreditoimattomista, %: 88

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

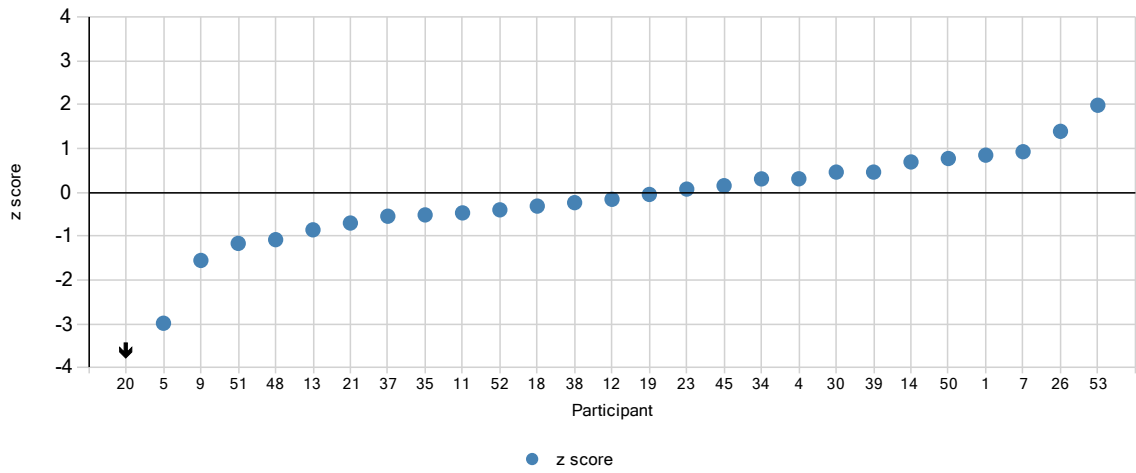
bold - accredited, italics - non-accredited, normal - unknown

% - percentage of satisfactory results

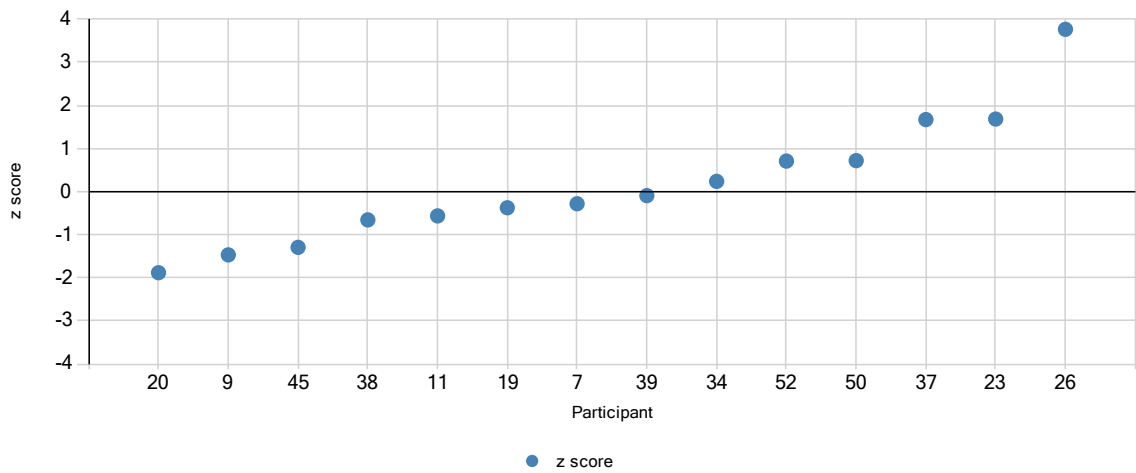
Satisfactory results, in total %: 91      in accredited %: 94      in non-accredited %: 88

**Liite I I.z-arvot suuruusjärjestyksessä**  
 z scores in ascending order

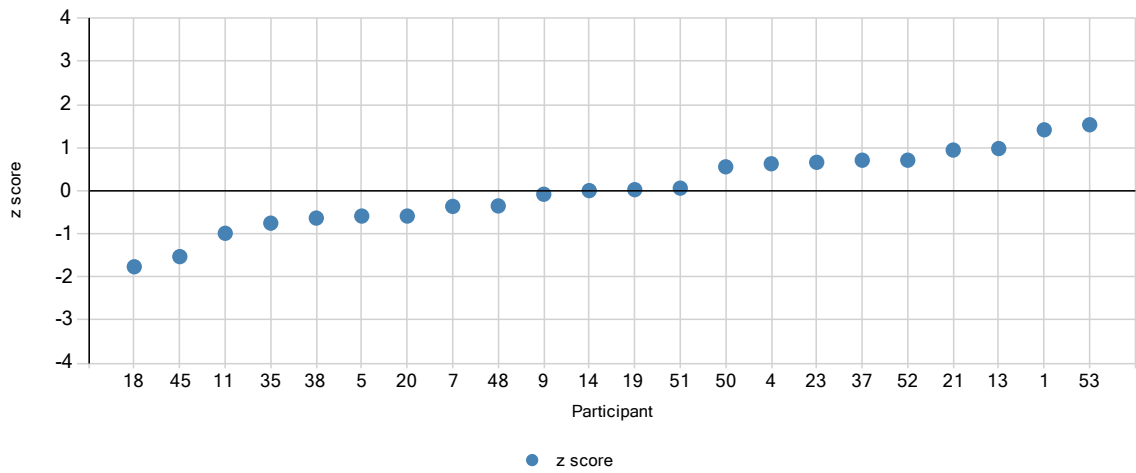
Measurand BOD<sub>7</sub> Sample A1B



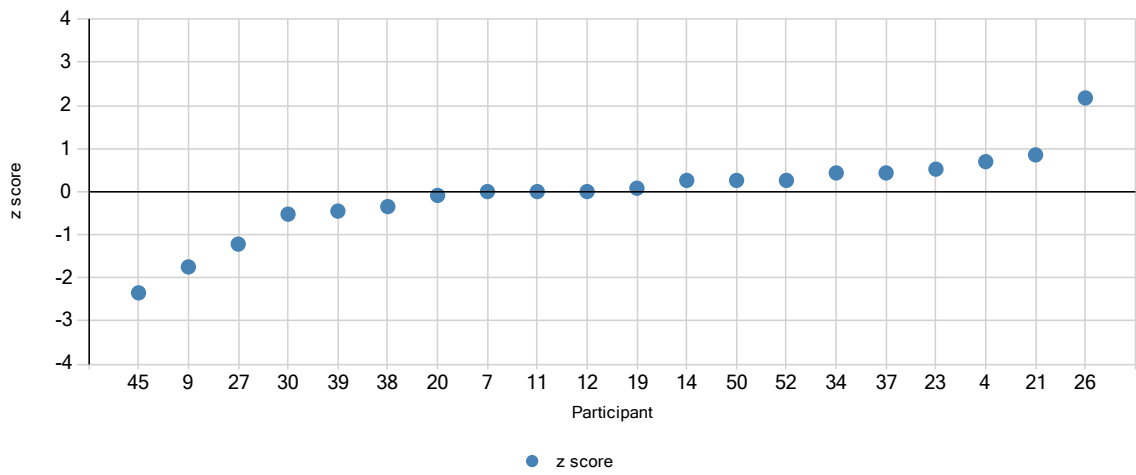
Measurand BOD<sub>7</sub> Sample N2B



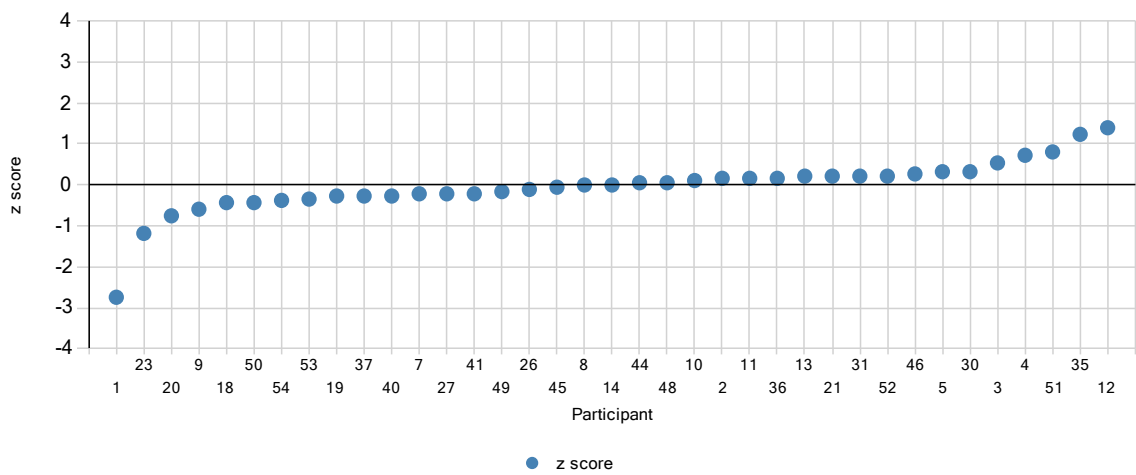
Measurand BOD<sub>7</sub> Sample P3B



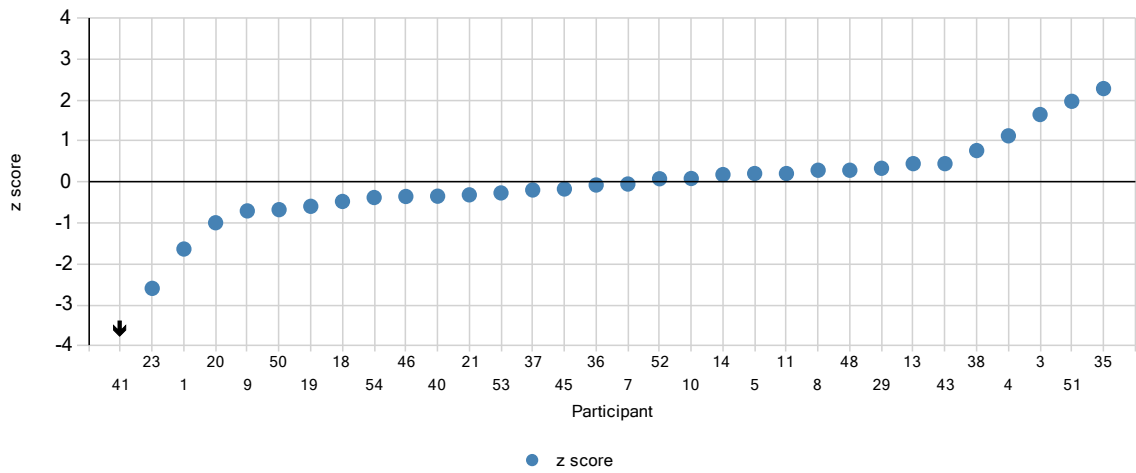
Measurand BOD<sub>7</sub> Sample V4B



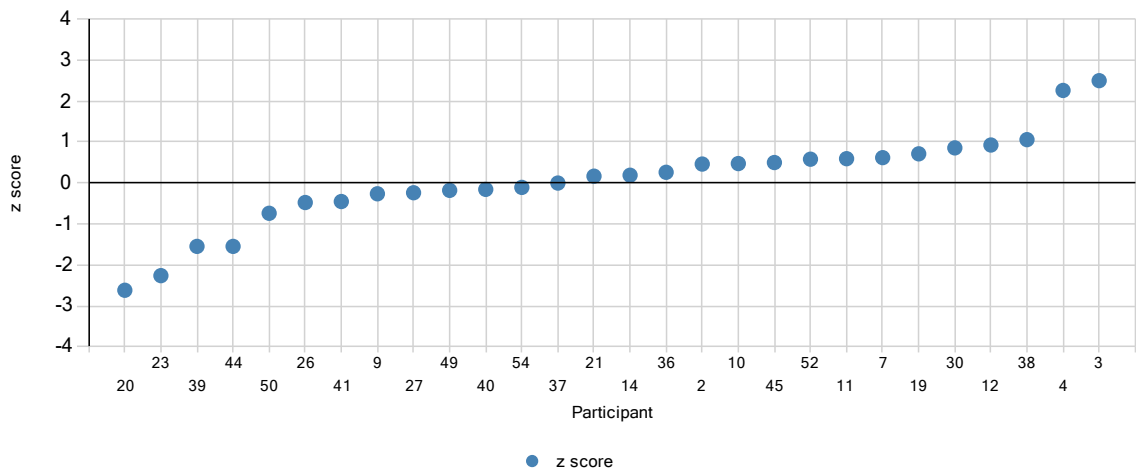
Measurand COD<sub>Cr</sub> Sample A1CR



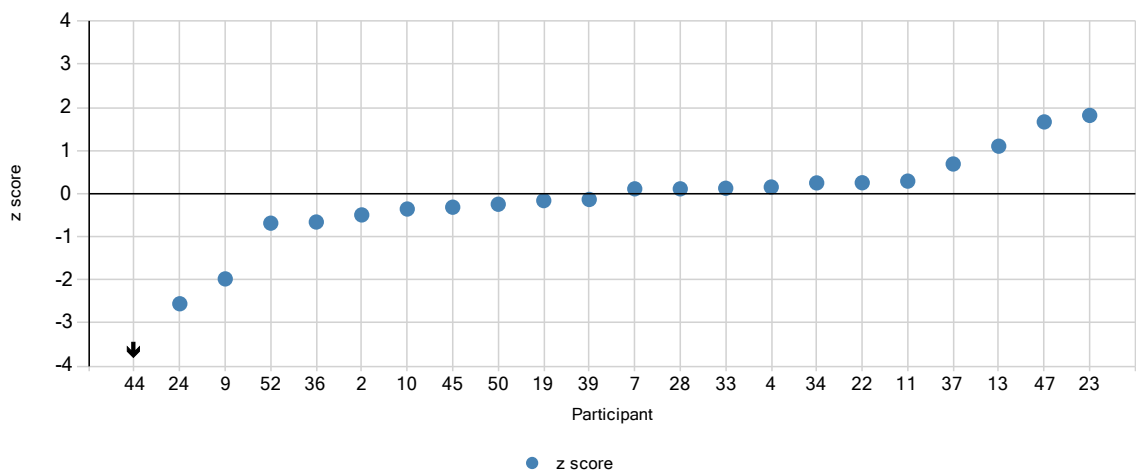
Measurand COD<sub>Cr</sub> Sample P3C



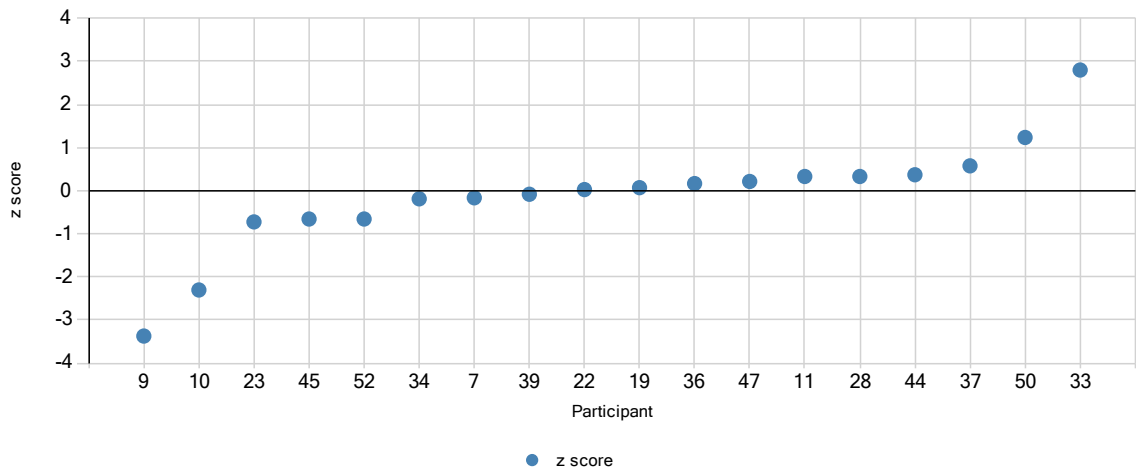
Measurand COD<sub>Cr</sub> Sample V4C



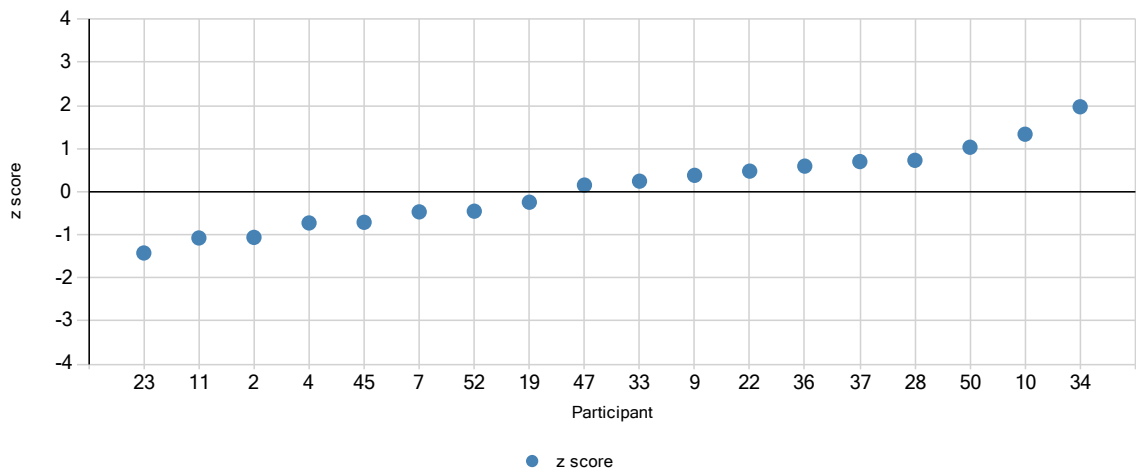
Measurand COD<sub>Mn</sub> Sample A1CM



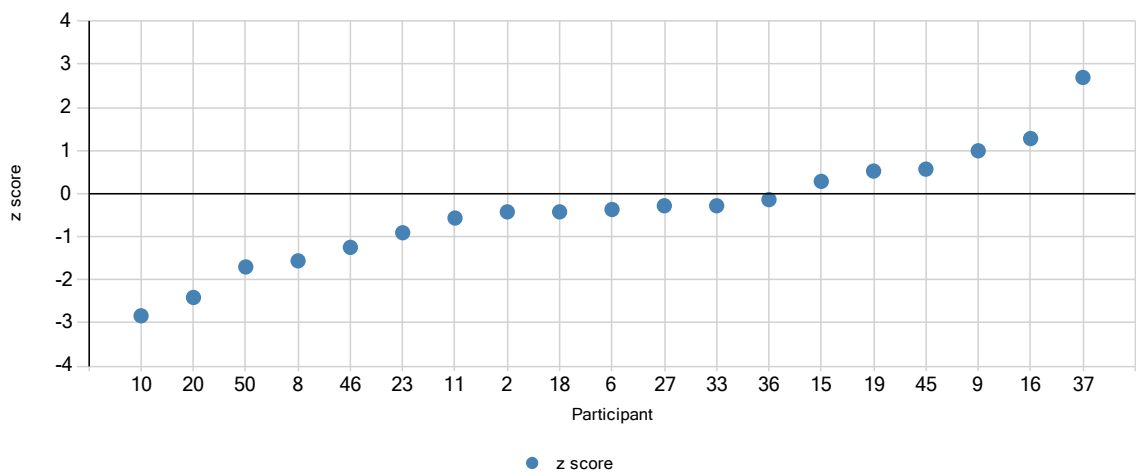
Measurand COD<sub>Mn</sub> Sample N2C



Measurand COD<sub>Mn</sub> Sample V4C

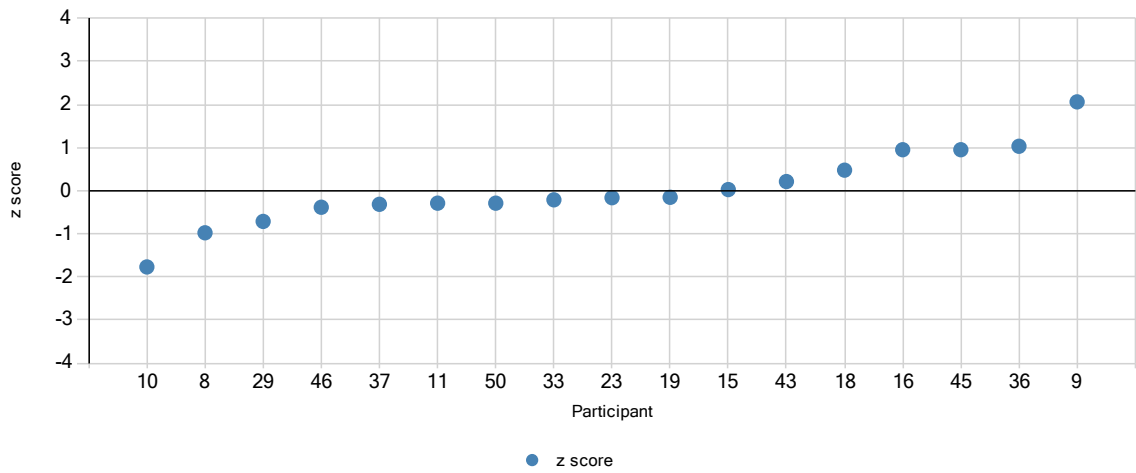


Measurand Na Sample A1N

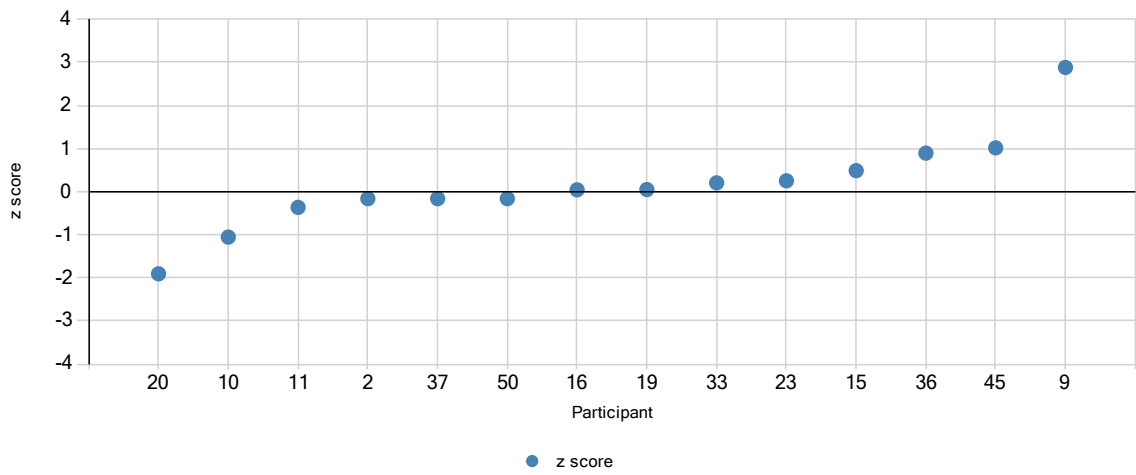


Liite II (5/7)

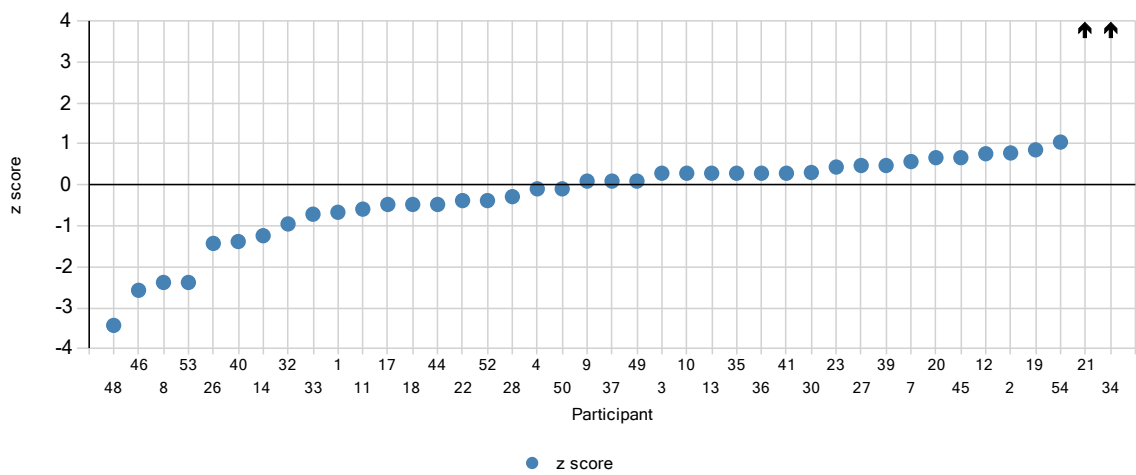
Measurand Na Sample P3N



Measurand Na Sample V4N

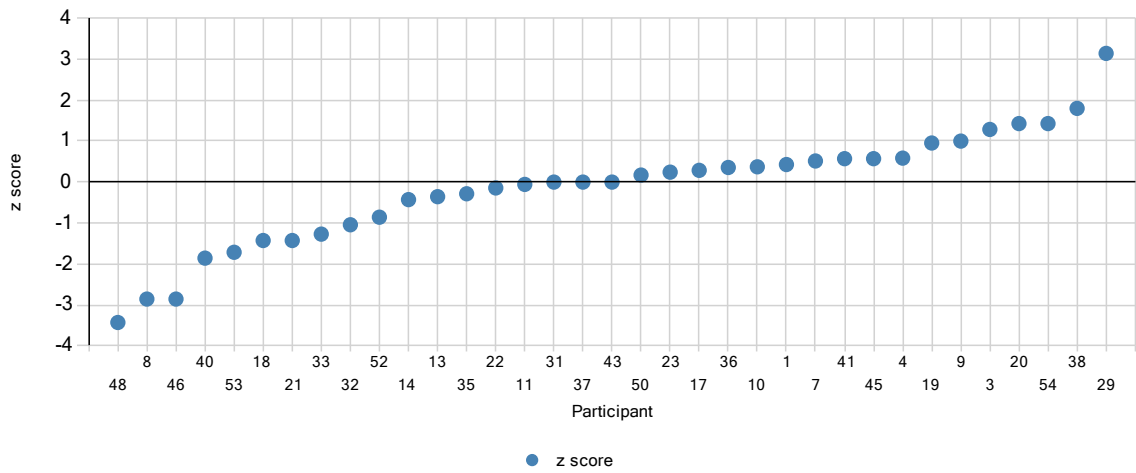


Measurand Suspended solids Sample A1K

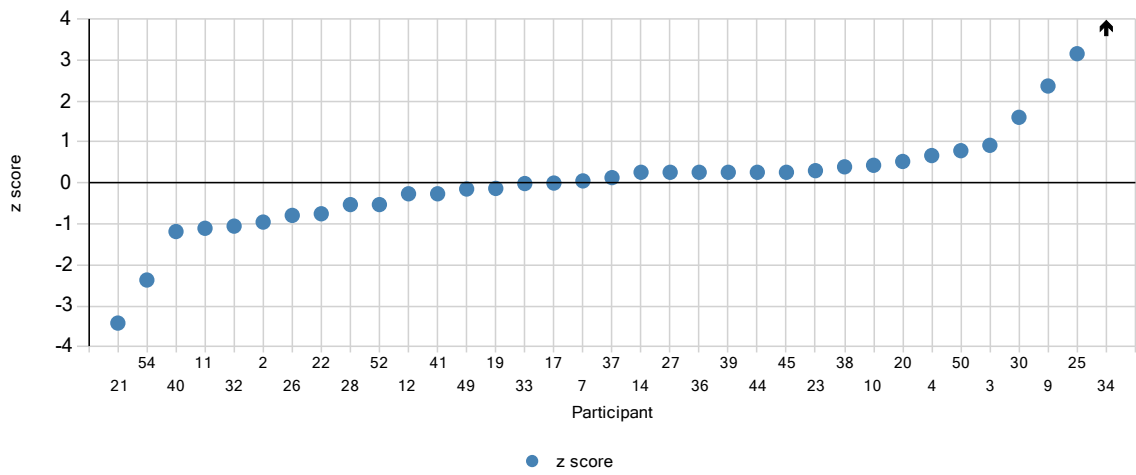




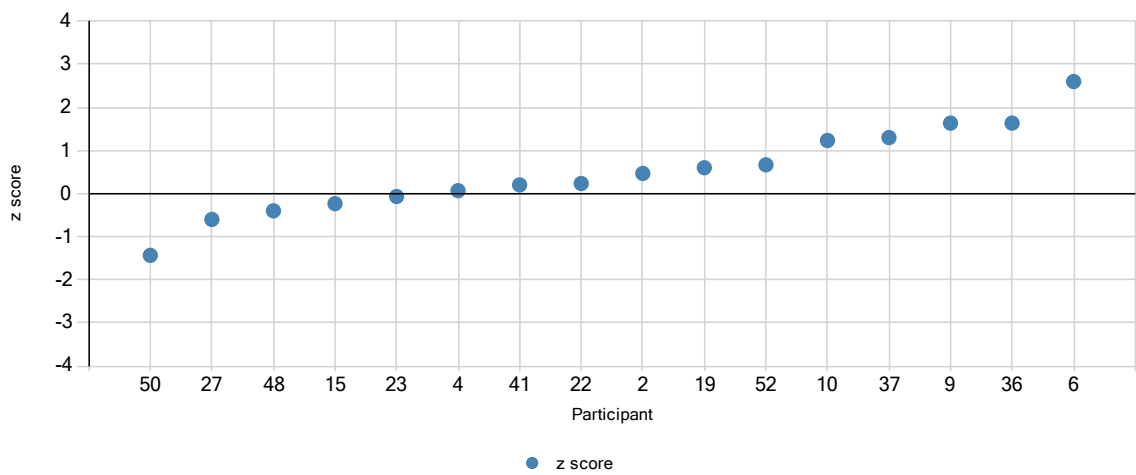
Measurand Suspended solids Sample P3K



Measurand Suspended solids Sample V4K

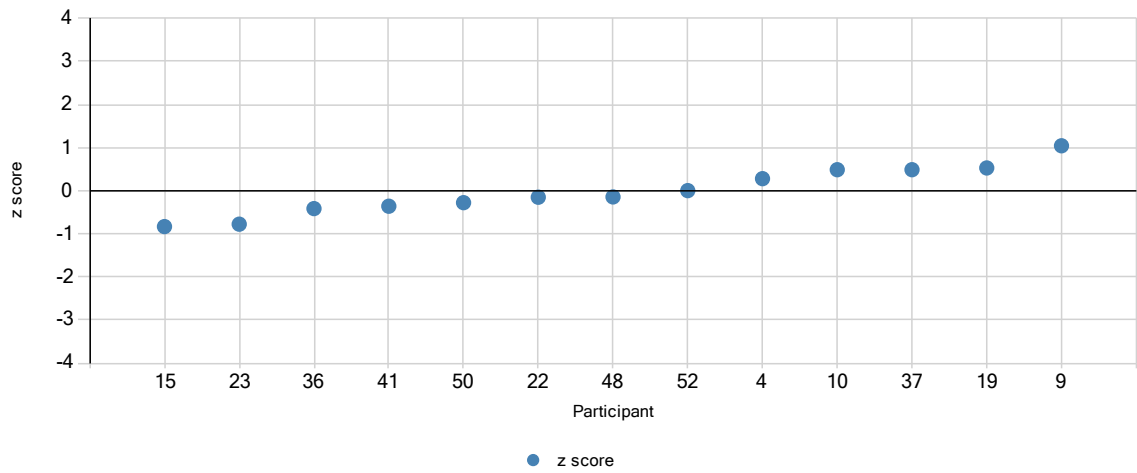


Measurand TOC Sample A1T

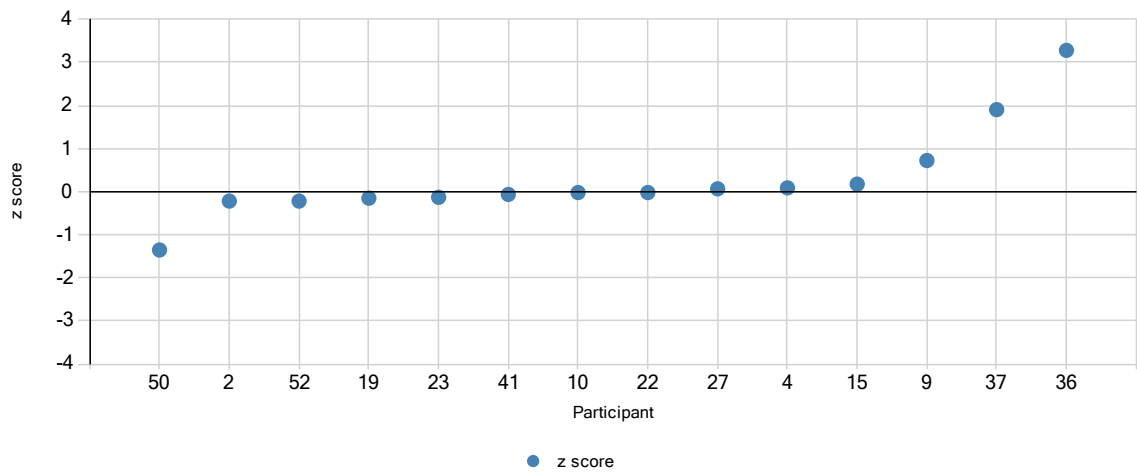


Liite II (7/7)

Measurand TOC Sample P3T



Measurand TOC Sample V4T

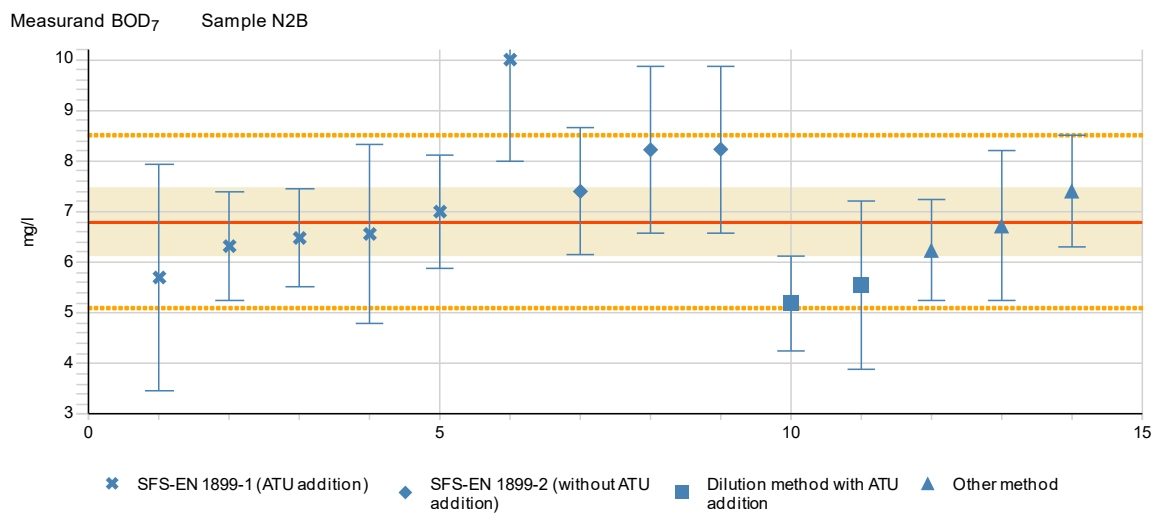
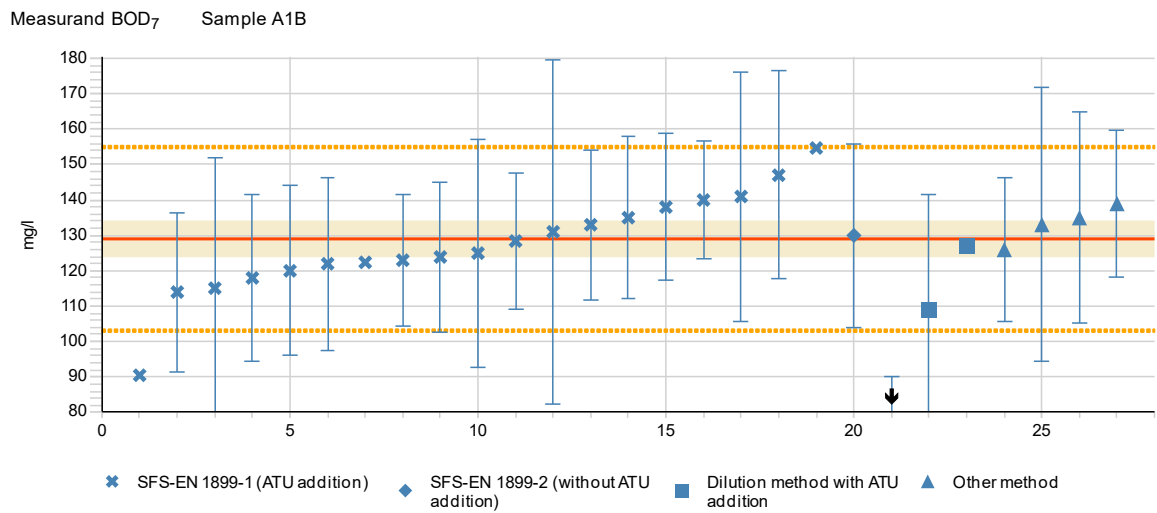


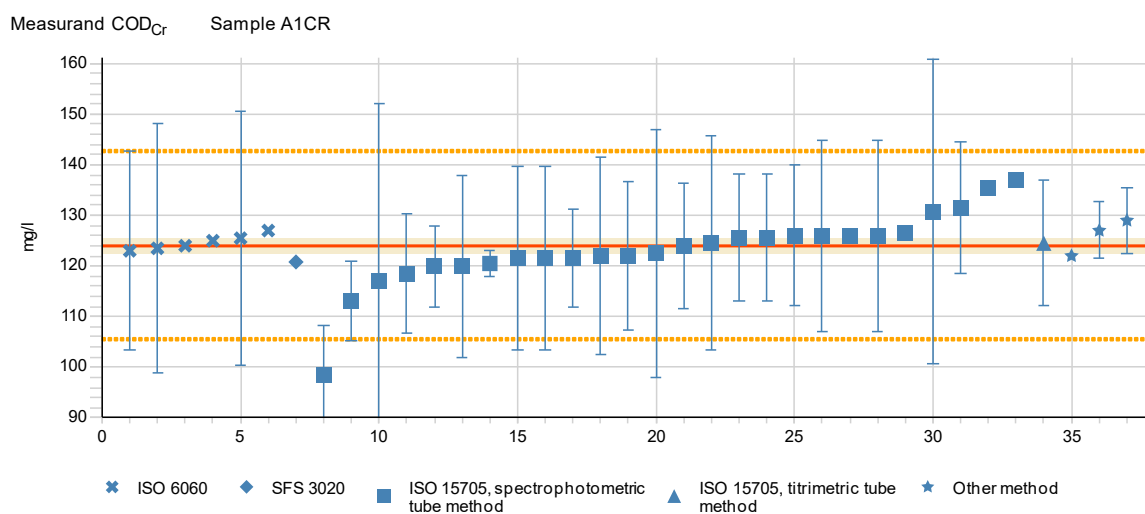
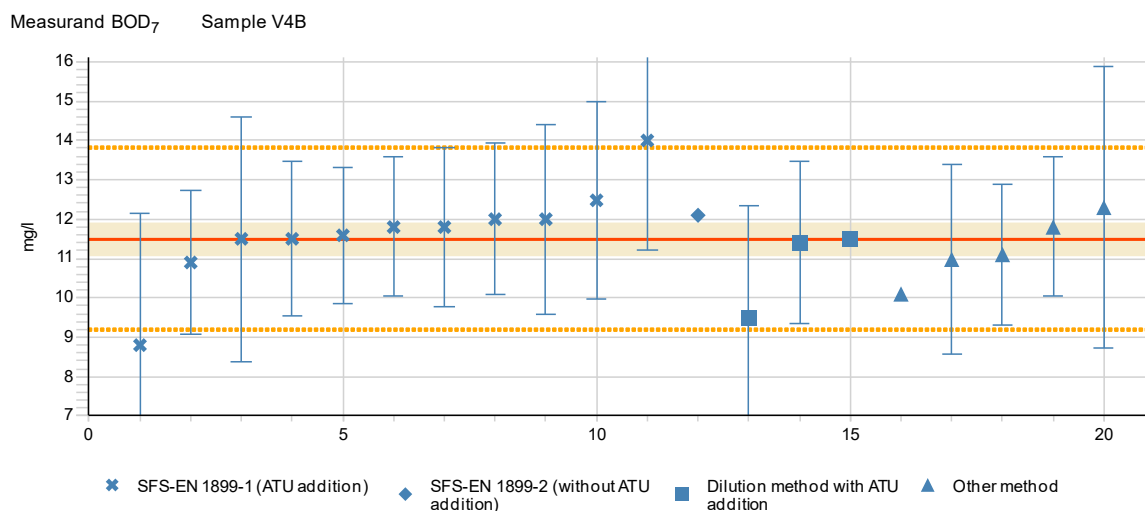
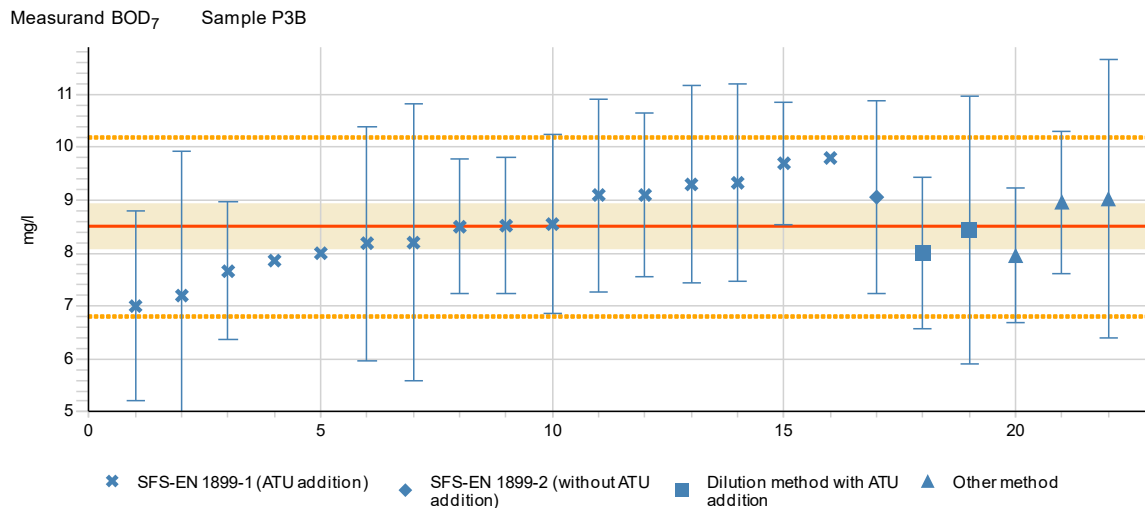
## Liite 12. Määrittysmenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset

Results grouped according to the methods

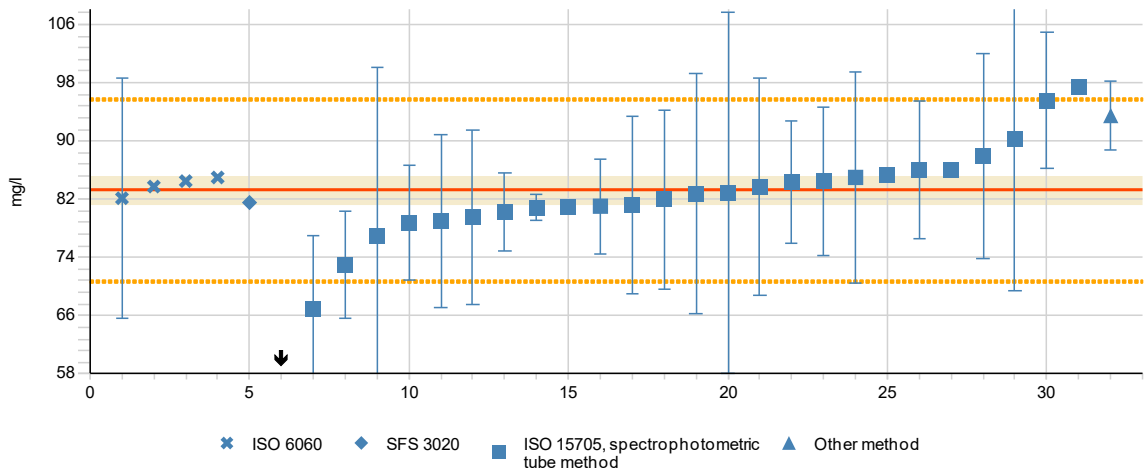
Kuvien selitystekstit löytyvät liitteestä 9.

The explanations for the figures are described in the Appendix 9.

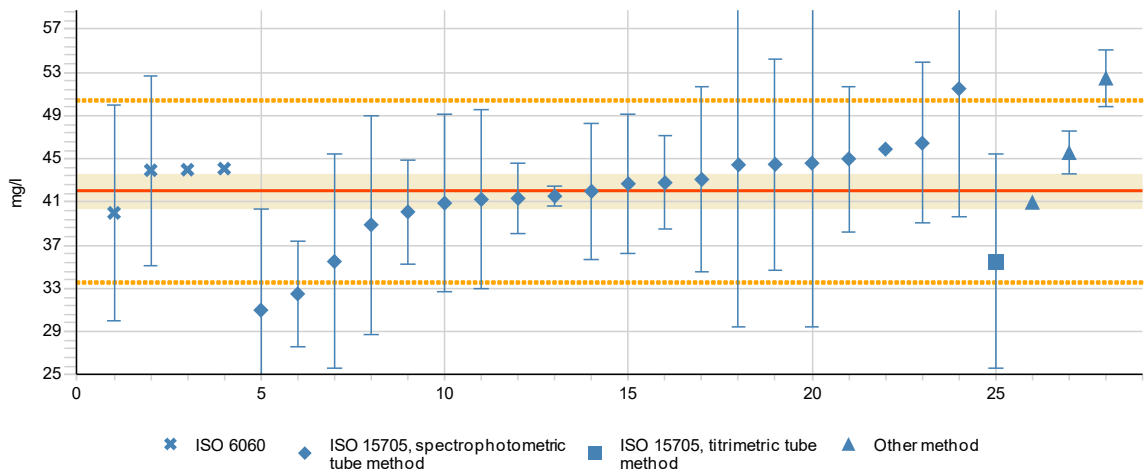




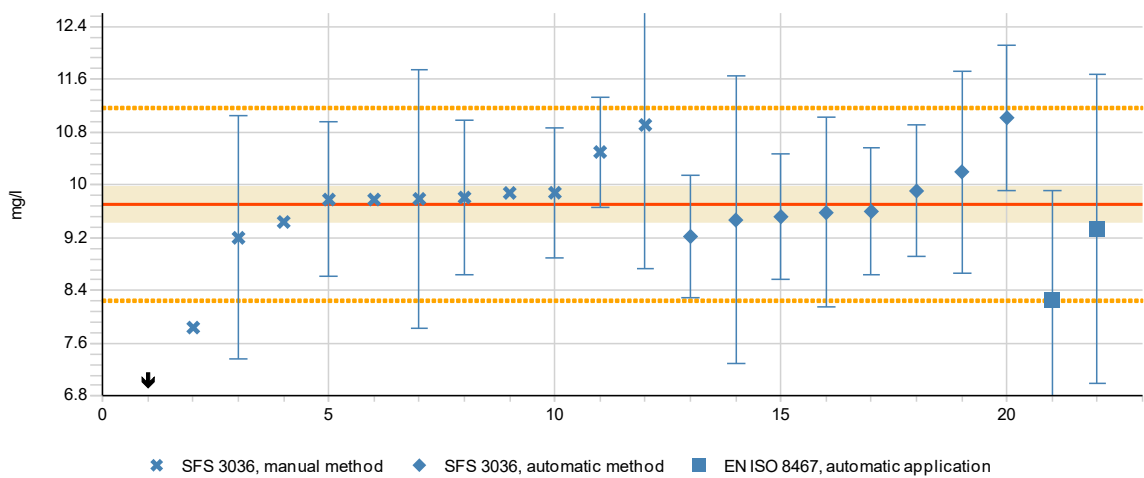
Measurand COD<sub>Cr</sub> Sample P3C



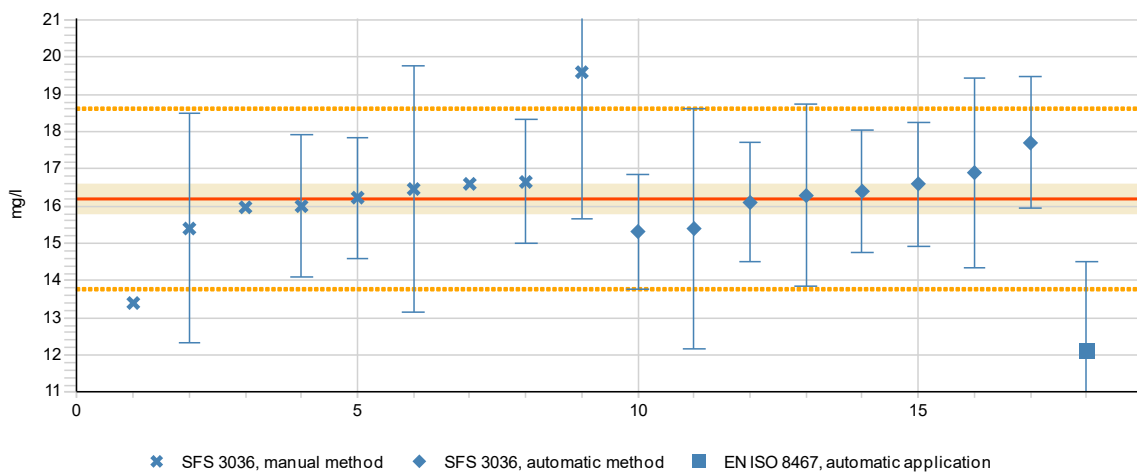
Measurand COD<sub>Cr</sub> Sample V4C



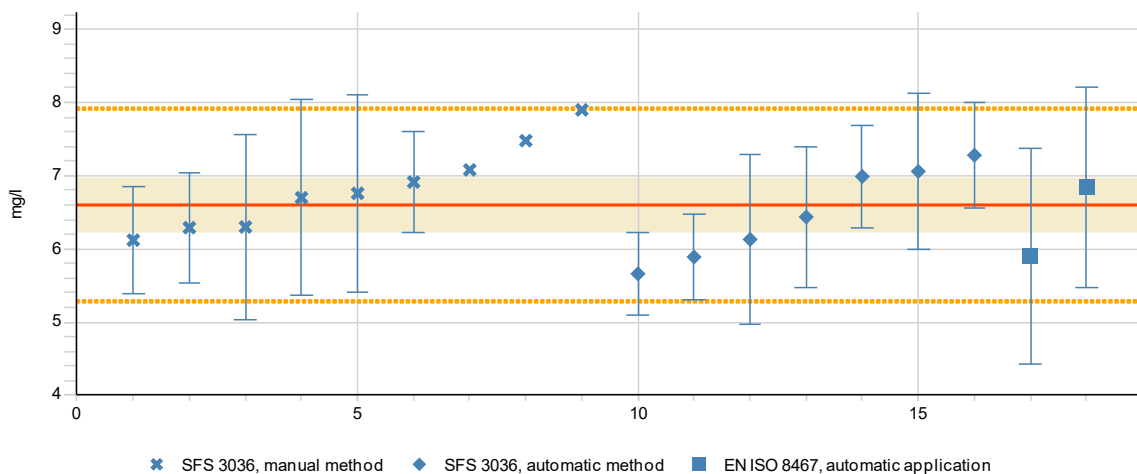
Measurand COD<sub>Mn</sub> Sample A1CM



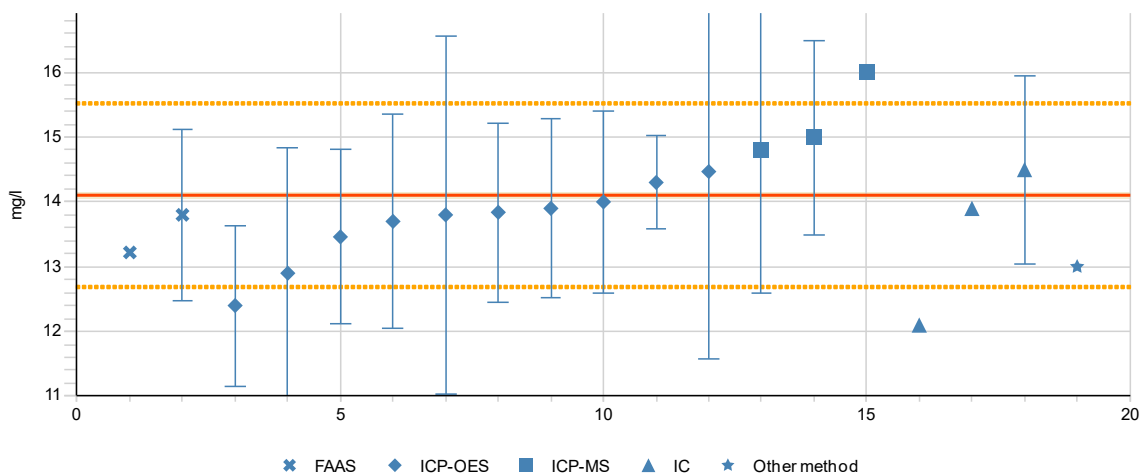
Measurand COD<sub>Mn</sub> Sample N2C



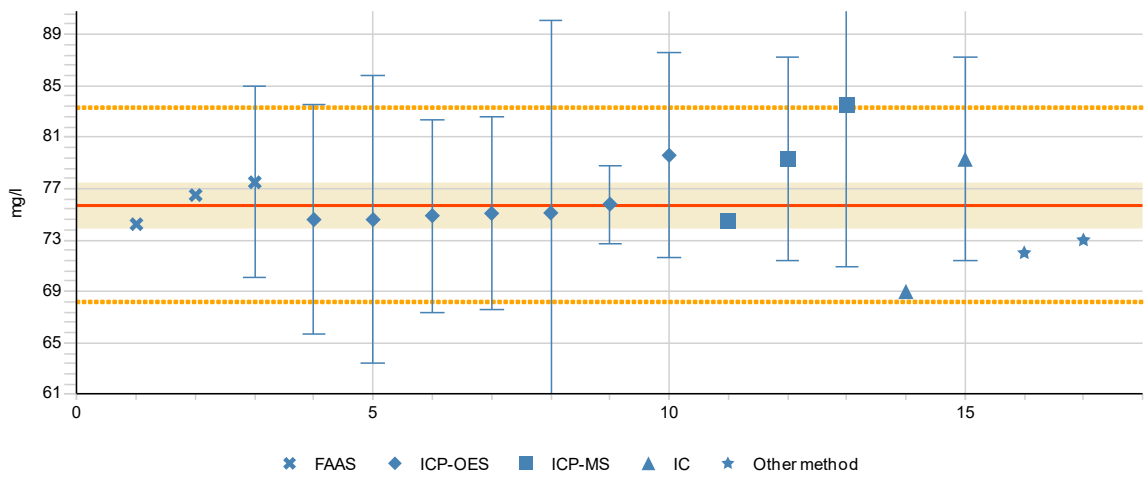
Measurand COD<sub>Mn</sub> Sample V4C



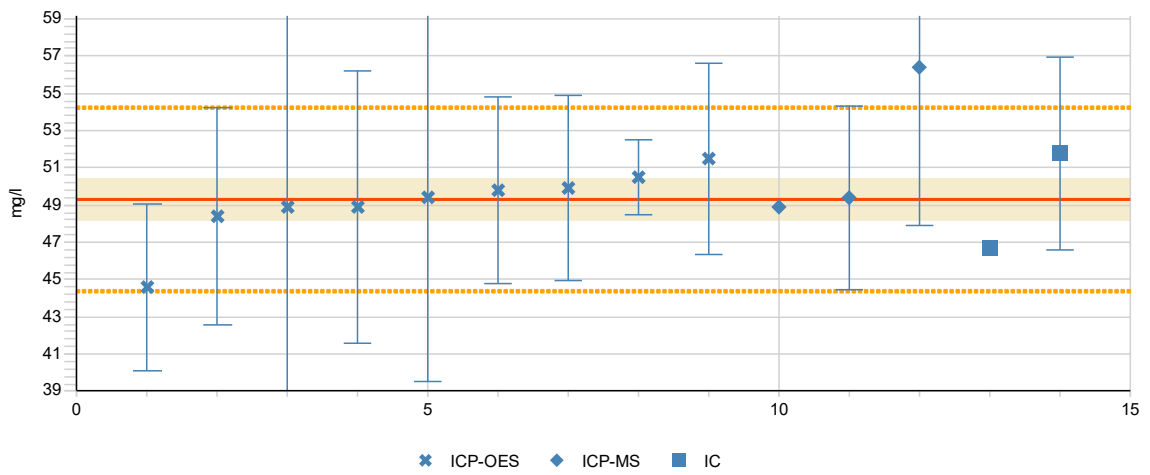
Measurand Na Sample A1N



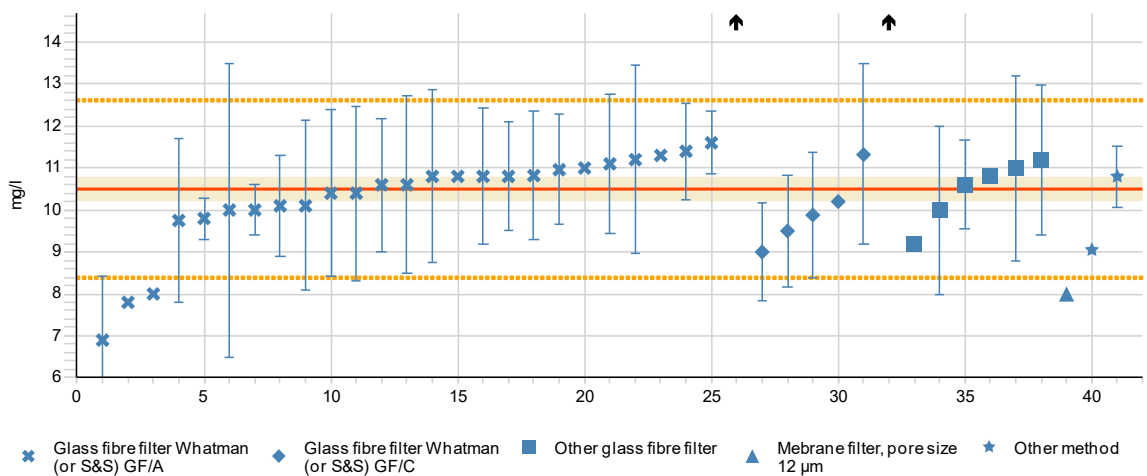
Measurand Na Sample P3N



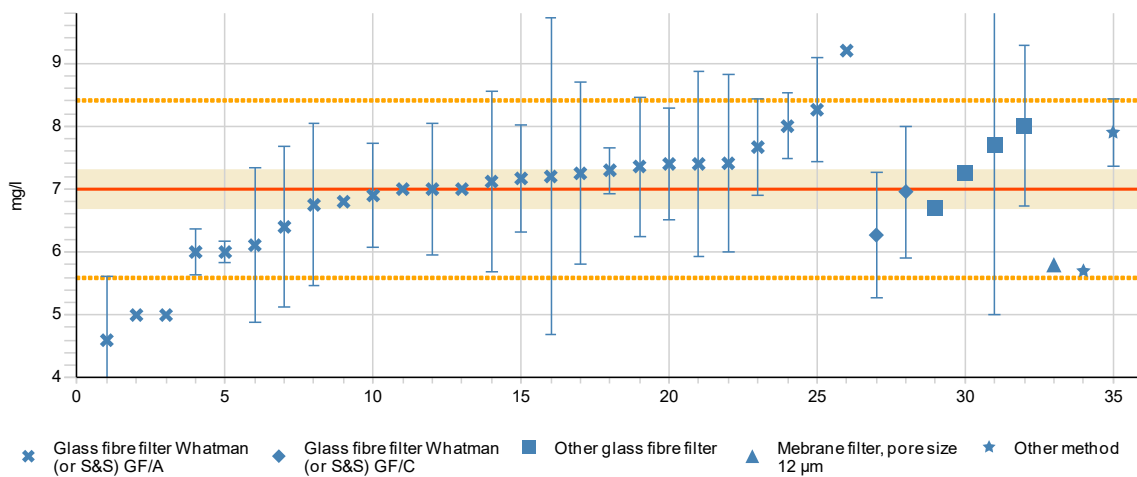
Measurand Na Sample V4N



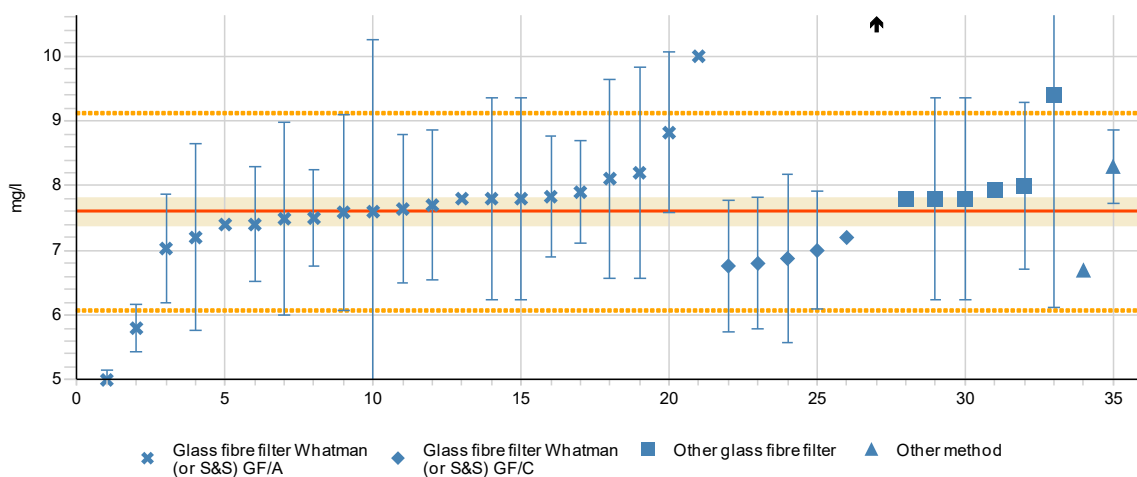
Measurand Suspended solids Sample A1K



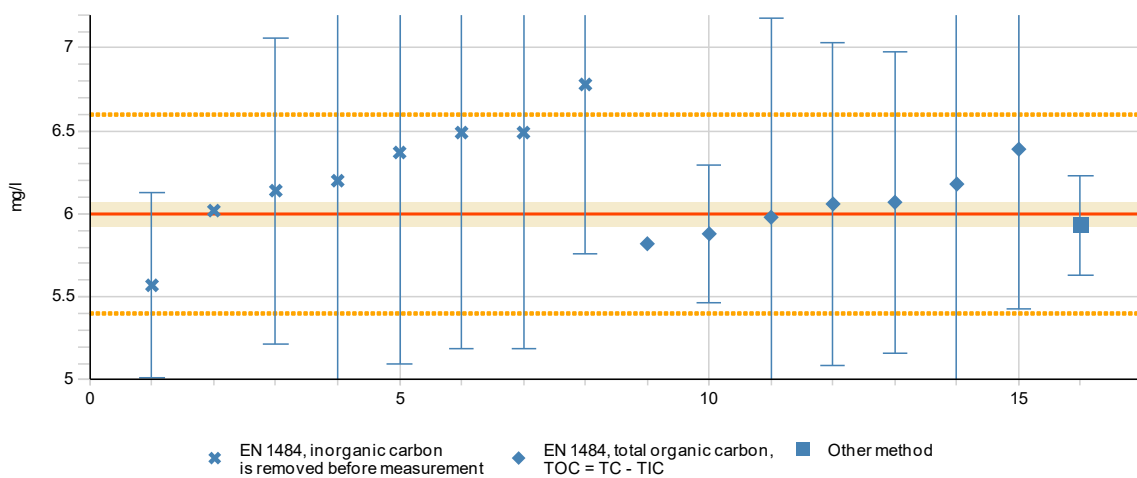
Measurand Suspended solids Sample P3K



Measurand Suspended solids Sample V4K

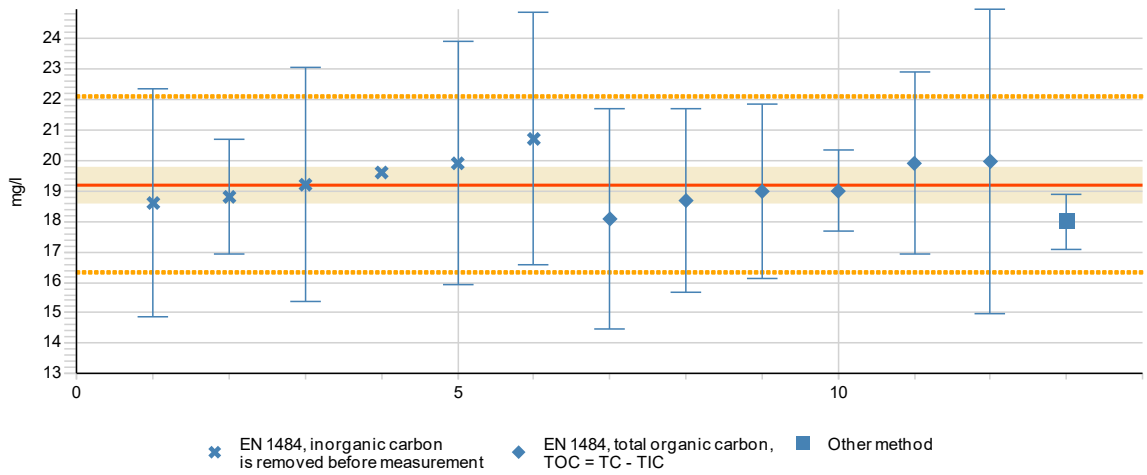


Measurand TOC Sample A1T

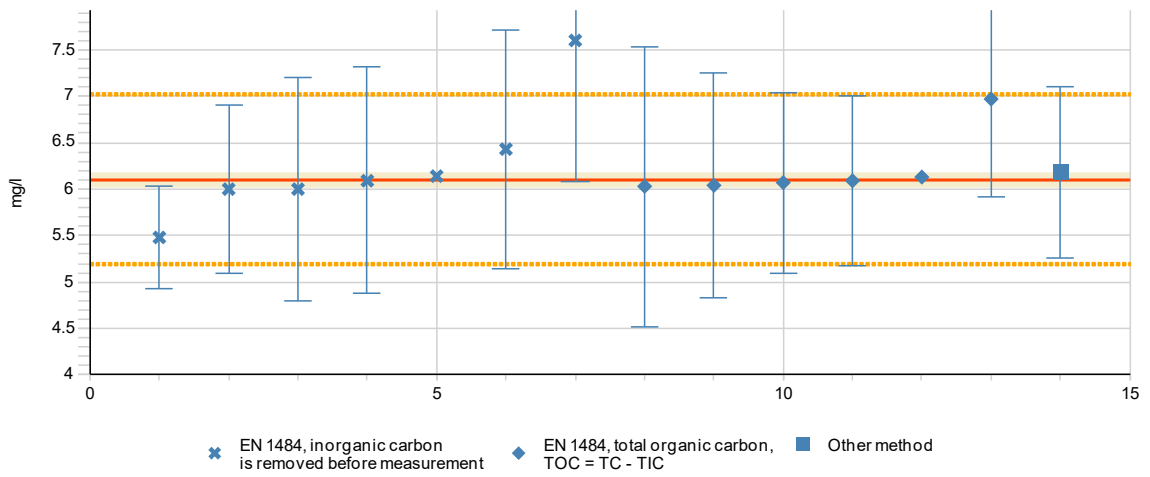




Measurand TOC Sample P3T



Measurand TOC Sample V4T



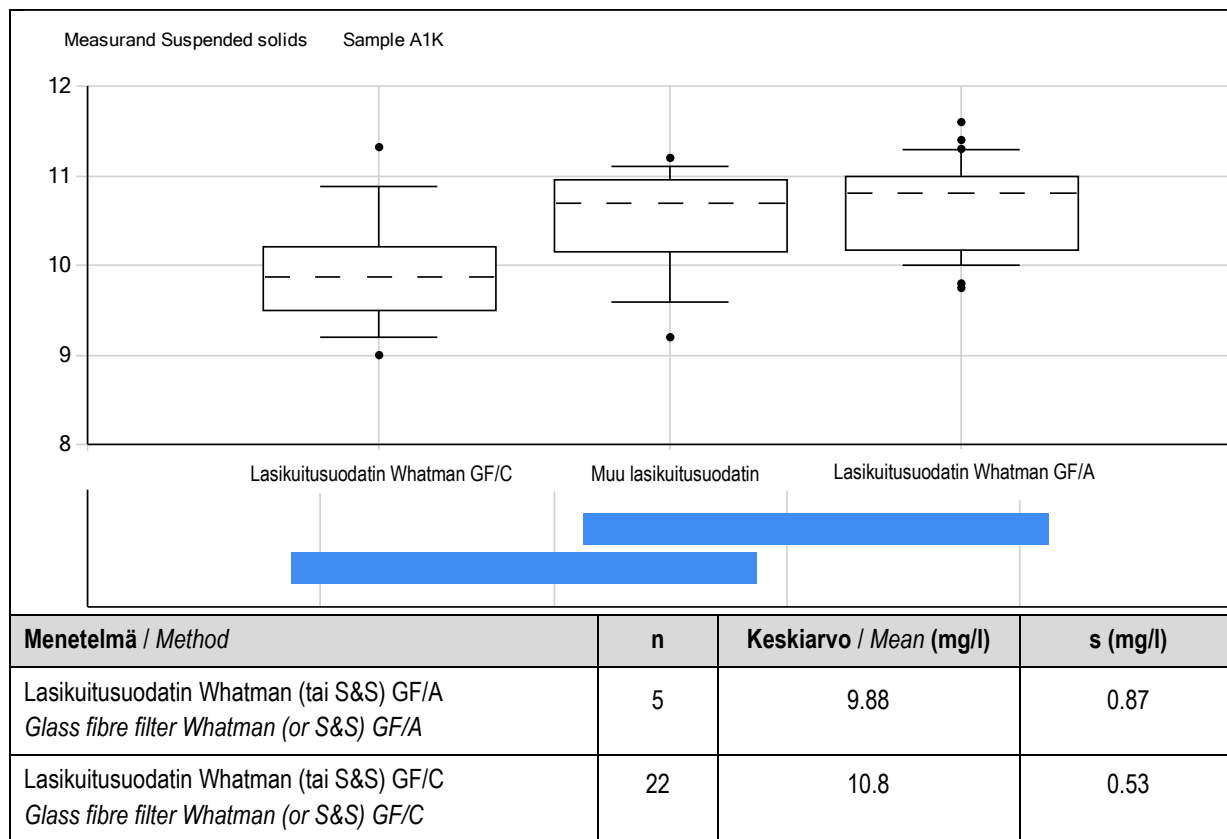
### Liite 13. Merkitsevät erot menetelmien välillä

Significant differences in the results reported using different methods

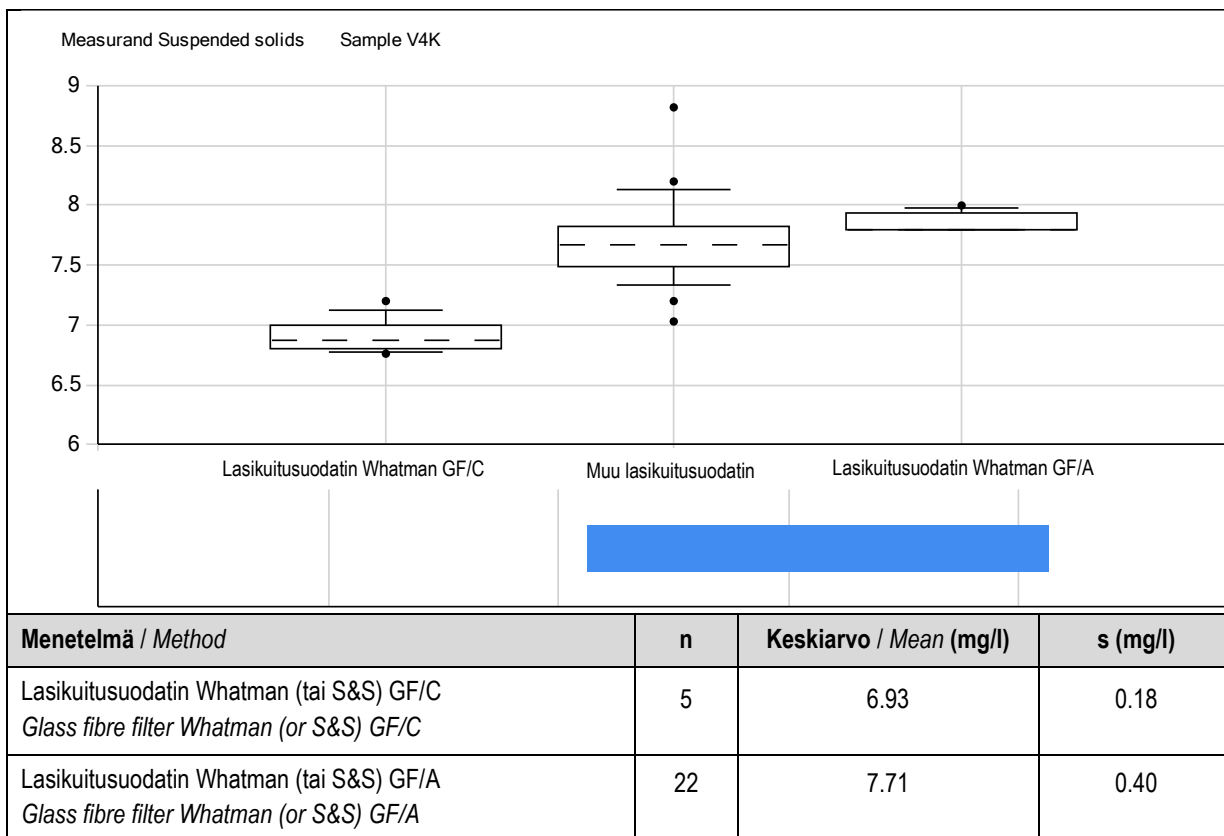
Boxplot kuvaajat: Laatikon ylä- ja alarajat sisältävät 50 % tuloksista. Laatikon katkoviiva on tulosten mediaani. Vertikaaliset viivat laatikon alla ja yllä kuvaavat rajat 80 % tuloksille. Mustat pisteet kuvaavat suurimmat ja pienimmät tulokset 90 % keskiarvotuloksille. Sininen viiva kuvaajan alla osoittaa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

#### A1K: Kiintoaine / Suspended solids



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

V4K: Kiintoaine / *Suspended solids*

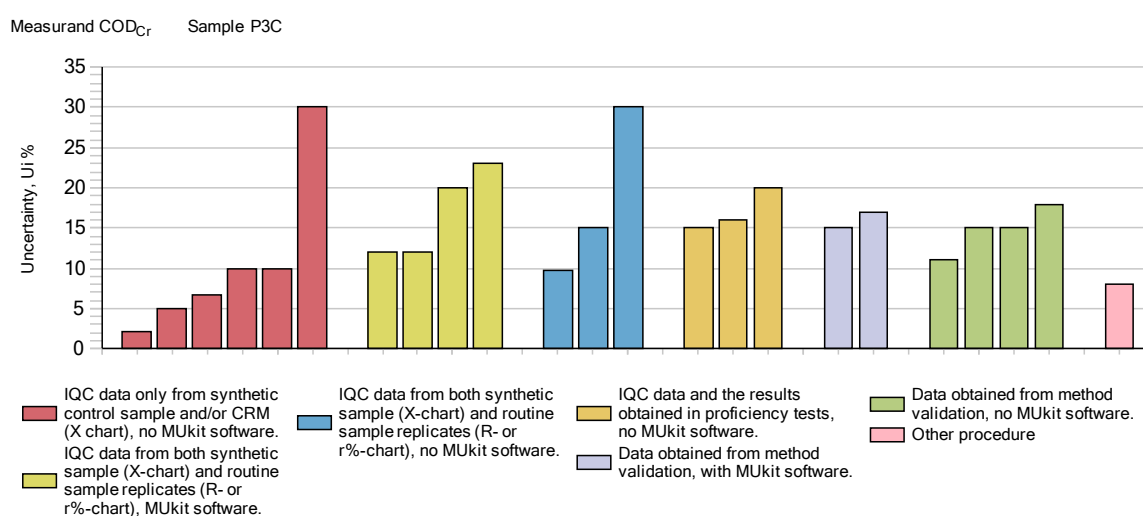
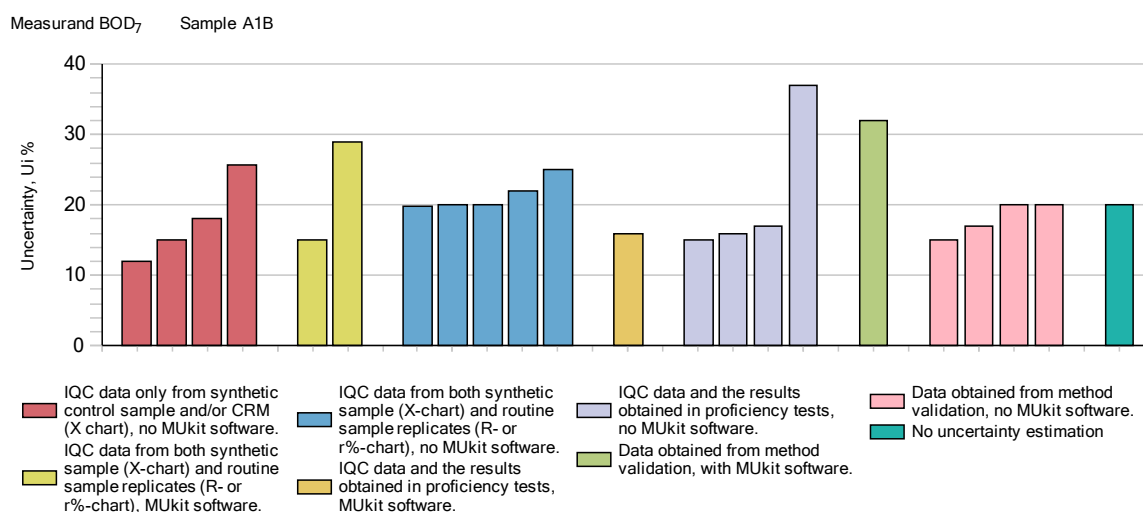
n = tulosten lukumäärä (*number of results*); s = keskihajonta (*standard deviation*)

## Liite 14. Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista

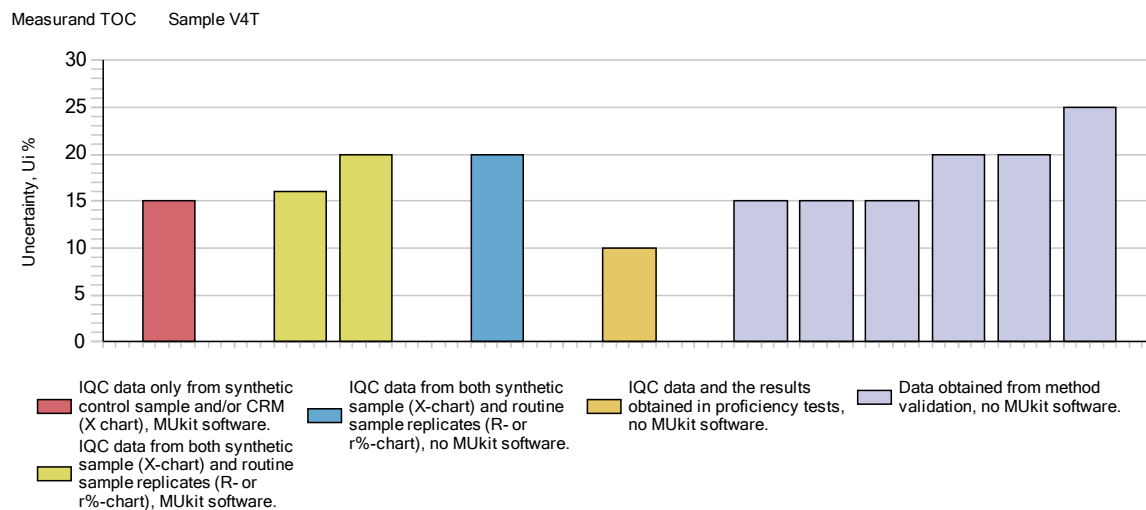
Examples of measurement uncertainties reported by the participants

Kuvissa esitetyt laajennetut mittausepävarmuudet 95 % merkitsevyytasolla ( $k=2$ ) 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].*









ISBN 978-952-11-5503-1 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkot.)