

91

Irma Mäkinen, Kirsti Erkomaa, Hanna Lattunen ja Timo Vänni

Laboratorioiden välinen vertailukoe  
2/1997

91

Irma Mäkinen, Kirsti Erkomaa, Hanna Lattunen ja Timo Vänni

Laboratorioiden välinen vertailukoe  
2/1997

Helsinki 1997  
SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUS

ISBN 952-11-0157-1  
ISSN 1455-0792

Painopaikka: Oy Edita Ab  
Helsinki 1997

## SISÄLLYSLUETTELO

	Sivu
1	<b>JOHDANTO</b> 5
2	<b>TOTEUTUS</b> 5
2.1	Osanottajat 5
2.2	Näytteet 5
2.3	Näytteiden säilyvyys ja homogeenisuus 5
2.4	Analyysimenetelmät 6
2.5	Tulosten käsittely 6
3	<b>TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI</b> 7
3.1	Määrityskohtainen tulosten tarkastelu 7
3.1.1	Elohopea 7
3.1.2	Kokonaissyaniidi 7
3.1.3	Mineraaliöljy 8
3.2	Laboratorioiden pätevyyden tarkastelu 8
4	<b>YHTEENVETO</b> 9
5	<b>SUMMARY</b> 10
	<b>KIRJALLISUUS</b> 10
	<b>LIITTEET</b>
Liite 1.	Vertailukokeeseen osallistuneet laboratoriot 11
Liite 2.	Näytteiden valmistaminen 12
Liite 3.	Näytteiden säilyvyys- ja homogeenisuustestaus 13
Liite 4.	Laboratorioiden käyttämät analyysimenetelmät 15
Liite 5.	Laboratorioiden ilmoittamat tulokset 16
Liite 6.	Tuloksissa esiintyviä käsitteitä 17
Liite 7.	Laboratoriokohtaiset tulokset 18
Liite 8.	Tulosten z-arvot 31
Liite 9.	Laboratorioiden menestyminen vertailukokeessa 34
	<b>KUVAILULEHTI</b> 35
	<b>DOCUMENTATION PAGE</b> 36



# 1 JOHDANTO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti maaliskuussa 1997 laboratorioiden välisen vertailukokeen laboratorioille, jotka määrittävät elohopeaa, syanideja ja mineraaliöljyjä eri tyyppisistä vesistä. Vertailukokeen tarkoituksena oli tarkistaa mm. velvoitetarkkailujen yhteydessä tehtävien määritysten vertailukelpoisuus.

## 2 TOTEUTUS

### 2.1 Osanottajat

Vertailuun osallistui yhteensä 39 laboratoriota. Osallistujat olivat julkisen valvonnan alaisten vesitutkimuslaitosten laboratorioita sekä teollisuuden ja tutkimuslaitosten laboratorioita. Osallistuneet laboratoriot esitetään liitteessä 1.

### 2.2 Näytteet

Laboratorioille toimitettiin elohopean määrittystä varten yksi synteettinen, yksi jokivesinäyte, yksi vesi- ja viemärlaitoksen jätevesinäyte ja yksi massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäyte. Kokonaissyanidin määrittämistä varten toimitettiin yksi synteettinen näyte ja kaksi metalliteollisuuden jätevesinäytettä. Mineraaliöljyjen määrittämistä varten toimitettiin kaksi synteettistä näytettä.

Elohopean ja kokonaissyanidin synteettiset näytteet valmistettiin standardiliuoksista ionivapaaseen veteen (liite 2). Niiden pitoisuudet esitetään vertailukokeen tulosten yhteenvedossa (taulukko 1) sekä laboratoriokohtaisissa tuloksissa (liitteet 7/1 - 7/13). Joki- ja jätevesiä seisoitettiin noin kaksi viikkoa sekä suodatettiin ennen näytteiden valmistamista Whatman GF/A-suodattimen läpi. Näytteiden valmistaminen ja kestävöinti on esitetty liitteessä 2.

Mineraaliöljynäytteet valmistettiin lisäämällä tunnetun määrän hiilivetyjä näytepulloihin. Kukin näyte oli "uniikki", lisätty hiilivety määrä eri pulloissa vaihteli jonkin verran. Kunkin laboratorion saama tulos laskettiin saantona lisätystä määrästä tuloksia käsiteltäessä. Tavoitearvo kullekin tulokselle oli näin ollen 100 %.

Näytteet toimitettiin laboratorioille maaliskuussa 1997. Tulokset pyydettiin toimittamaan huhtikuun alussa 1997.

### 2.3 Näytteiden säilyvyys ja homogeenisuus

Elohopean ja kokonaissyanidin määrittystä varten säilyvyys testattiin määrittämällä näytteen pitoisuus niiden lähettämisaikakohtana ja analysointiajankohtana. Pitoisuuksissa ei ollut eroja näiden kahden ajankohdan välillä (mittaustarkkuus huomioituna).

Myös öljynäytteiden säilyvyyttä seurattiin laboratoriossa analysoimalla mineraaliöljyjä näytepulloista valmistus-, lähetys- ja analysointipäivinä. Eri päivien mittausten keskiarvot ovat liitteessä 3. Pitoisuuksien erot ovat kontrollinäytteiden määrittämisen hajonnan luokkaa.

Elohopea- ja kokonaissyänidinäytteiden homogeenisuus testattiin tekemällä NPOC-määritys näytteiden valmistamiseen käytetyistä joki- ja jätevesistä seitsemästä eri pullosta. Liitteen 3 mukaan eri pulloista tehtyjen määritysten keskihajonta oli enintään 0,8 %, joten näytteitä voidaan pitää homogeenisina.

Mineraaliöljynäytteiden homogeenisuutta varmistettiin tarkistamalla öljyn lisäyksen toistettavuutta ja tarkkuutta. Näytteen 1 "spiikkaukseen" käytettiin 1 ml:n täyspipettiä. Kymmenen pipetoinnin punnitsemalla määritetty tarkkuus oli 0,2 % ja keskihajonta oli 0,4 %. Näytteen N2 valmistuksessa punnittiin jokaiseen pulloon lisätyn öljyn määrä analyysivaa'alla. Lisäksi näytteiden uusittavuus näytteiden valmistuksen ja analysointipäivien välisenä aikana 11 näytepullosta kuvaa myös homogeenisuuden tasoa (liite 3).

## 2.4 Analyysimenetelmät

Vertailututkimukseen osallistuvien laboratorioden käyttämät analyysimenetelmät esitetään liitteessä 4. Määrityksille ei ole tehty menetelmäkohtaisia tarkasteluja, koska eri määrityksissä vallitsevana oli yksi menetelmä. Muilla menetelmillä saatuja tuloksia oli niin vähän, että niiden keskiarvojen ja keskihajonnan luotettavuus olisi ollut epävarma.

Elohopean määrittämisen useimmat laboratoriot tekivät kylmähöyrymenetelmällä erilaisten pelkistysten jälkeen. Muutama laboratorioista käytti elohopean rikastusta kultaan ennen mittausta. Näytteiden hapetuslämpötilaa ei tiedusteltu menetelmien yhteydessä. Kansainvälisissä standardiehdotuksissa hapetuslämpötilaksi suositellaan 95 °C.

Kokonaissyänidin valmistamiseen käytettiin yleisesti SFS-standardin 5747 mukaisella menetelmällä, jossa tislauksessa vapautunut syanidi absorboidaan NaOH-liuokseen. Määritys tehdään fotometrisesti tai titrimetrisesti.

Mineraaliöljyjen määrittämiseen useimmat laboratoriot käyttivät SFS menetelmiä 3009 ja 3010 tai niiden muunnoksia, jotka perustuvat hiilitetrakloridi-uuttoon ja IR-määritykseen. Usein oli luovuttu standardimenetelmien mukaisesta puhdistuskäsittelystä.

## 2.5 Tulosten käsittely

Laboratorioiden toimittamista tuloksista (liite 5) on ensin poistettu Grubbsin hylkäämistestiä käyttäen niiden laboratorioden tulokset, jotka poikkesivat merkittävästi keskiarvosta (95 % todennäköisyys). Tämän jälkeen tulosaineistosta laskettiin keskiarvo ja keskihajonta. Laboratoriokohtaisissa tulostaulukoissa (liitteet 7/1-7/13) ovat sarakkeet <1s, 1s-2s, 2s-3s, >3s, joihin on merkitty + tai - sen mukaan, onko tulos pienempi kuin keskiarvo. Tapauksissa, joissa tulos on sama kuin keskiarvo, sarakkeeseen 1s on merkitty 0. Jos laboratorion tulos on hylätty Grubbsin testin perusteella, tuloksen vieressä on merkintä 'failed'. Tulostaulukon viimeisessä sarakkeessa on esitetty tilastolliseen käsittelyyn hyväksytyjen ja puuttuvien tulosten määrä. Merkinnällä '<' raportoidut tulokset on lisätty puuttuvien tulosten sarakkeeseen. Selitykset tulosten tilastollisesta käsittelystä esitetään liitteessä 6.

Tulosten arvioimiseksi ja graafista esitystä varten on kunkin laboratorion tuloksille laskettu z-arvo (z scores). z-arvo lasketaan kaavasta  $z = (x_i - X)/s$ , missä  $x_i$  on yksittäisen laboratorion tulos ja  $X$  on laboratorioden keskiarvo tai teoreettinen arvo (synteettiset näytteet) ja  $s$  on laboratorioden keskihajonta. z-arvo on laskettu myös käyttäen tulosaineistosta lasketun keskihajonnan sijasta tavoitearvoa ( $s_{\text{target}}$  %, kts. laboratoriokohtaiset tulostaulukot sekä taulukko 1). Näin saatua arvoa on pidetty vertailuarvona tuloksia tulkittaessa (liitteet 7/1-7/13 ja liite 9). Laboratorion tuloksia voidaan pitää

- \* hyväksyttävänä, kun  $|z| < 2$
- \* arveluttavina, kun  $2 < |z| < 3$
- \* hylättävänä, kun  $|z| > 3$ .

Määrittämis- ja näytekohtaiset z-arvot esitetään graafisesti liitteissä 8/1-8/3 ja numeerisina lukuarvoina laboratoriokohtaisissa tulostaulukoissa, liitteissä 7/1-7/13. Keskihajonnalle asetettua tavoitetta arvioitaessa on huomioitu mm. laboratorioiden ilmoittama hajonta sisäisessä laadunohjauksessa ja näytteiden pitoisuus. Laboratorion saama tulos on hyväksyttävä, jos tuloksen ero keskiarvoon tai teoreettiseen arvoon nähden on ollut pienempi kuin kaksi kertaa asetettu tavoite keskihajonnalle (taulukko 1). Jos keskihajonnan tavoitearvoksi asetettiin esimerkiksi 15 %, tuloksista hyväksyttiin z-arvon perusteella ne, jotka poikkesivat teoreettisesta arvosta tai keskiarvosta vähemmän kuin 30 %.

Tulosten yhteenveto esitetään taulukossa 1. Liitteessä 9 esitetään yhteenveto laboratorioiden menestymisestä. Yhteenvetotaulukkoon on merkitty myös Grubbsin testin ja z-arvon perusteella hylätyt tulokset. Grubbsin testin perusteella hylätyissä tuloksissa virhe on suurempi kuin z-arvon perusteella hylätyiksi tai arveluttaviksi todetuissa tuloksissa, joten myös niissä  $|z|$  on suurempi kuin 2.

Mineraaliöljynäytteiden tuloksista laskettiin vain mediaaniarvo Grubbsin testin jälkeen tulosten suuren hajonnan vuoksi. z-arvo laskettiin teoreettisen arvon ja tavoitehajonnan perusteella.

## 3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI

### 3.1 Määrittämis- ja näytekohtainen tulosten tarkastelu

Tulosten määrittämis- ja näytekohtaisessa tarkastelussa on käytetty hyväksi taulukkoa 1 sekä liitettä 9.

#### 3.1.1 Elohopea

Tulosten keskihajonta oli pienempi kuin 15 % lukuun ottamatta pitoisuudeltaan pienintä näytettä A2 (0,13 µg/l) ja pitoisuudeltaan suurinta näytettä A4 (3,9 µg/l), joissa se oli 37 % ja 18 %. Näytteen A3 (1,19 µg/l) tuloksista hylättiin Grubbsin testillä kaksi, jonka jälkeen keskihajonta oli 11 %.

Kun tuloksille sallittiin 30 - 40 % virhe ( $2x_{s_{target}}$ ), niistä hyväksyttiin 89 %. Useilla laboratorioilla elohopeapitoisuus oli pienempi kuin tavoitearvo, mikä viittaa mm. virheeseen kalibroinnissa tai orgaanisesti sitoutuneiden elohopeayhdisteiden hajoamattomuuteen.

#### 3.1.2 Kokonaissyyanidi

Kokonaissyyanidin määrittämisessä tuloksista ei hylätty Grubbsin testauksessa. Tulosten keskihajonta oli eri näytteille 32 - 55 % ja se oli suurin näytteessä B2, jossa kokonaissyyanidipitoisuus oli 36 µg/l. Tälle samalle näytteelle keskiarvo (35,8 µg/l) ja mediaani (28 µg/l) poikkesivat toisistaan.

Kokonaissyyanidin vertailuun osallistui yhdeksän laboratoriota. Tuloksista hyväksyttiin 74 %, kun niille sallittiin virhe 40 % ( $2x s_{target}$ ).



### 3.1.3 Mineraaliöljy

Vertailuun ilmoittautuneista 26 laboratorioista tuloksensa ilmoitti 23 laboratoriota. N1 näytteen analysoineesta laboratoriosta 60 % sai hyväksytyjä tuloksia ja vastaavasti N2 näytteestä 52 %, kun suurin sallittu poikkeama teoreettisesta arvosta N1:lle oli 50 % ja N2:lle 40 %.

Tulosten tavoitearvo molemmille näytteille oli 100 %. IR-menetelmää käyttäneiden laboratorioiden tulosten käsittelyssä on otettu huomioon heksadekaanin vasteen ero verrattaessa öljyn standardikäyrän vasteeseen. IR-käyrältä saadaan heksadekaanista 1,4 kertaa liian suuria tuloksia heksadekaanista. Laboratorioiden tuloksista laskettu mediaani oli N1:lle 113 % ja N2:lle 86,9 %. z testissä hylkääminen usein johtui joko uutteen rasvasta tai öljyn epätäydellisestä uutumisesta. Tuloksista hyväksyttiin 55 %, kun sallittu suurin virhe oli 40 - 50 %.

## 3.2 Laboratorioiden pätevyyden tarkastelu

Vertailukokeeseen osallistui yhteensä 39 laboratoriota, joilla kokemus mm. vesistövesien analysoinnissa on erilainen. Tämä näkyy varsinkin pienien pitoisuuksien vertailukokeen tuloksissa. Vertailukokeen kaikkien näytteiden pitoisuudet olivat kuitenkin huomattavasti luonnonvesipitoisuuksia suurempia.

Suurin sallittu virhe oli elohopean määrittämisessä 30 - 40 %, kokonaissyänidin määrittämisessä 40 % ja mineraaliöljyjen määrittämisessä 40 - 50 %. Sallittuja virheitä voidaan pitää melko suurina. Koko tulosaineistosta hyväksyttiin 79 %. Laboratorioiden tulosten vertailukelpoisuutta tulee parantaa. Vertailukoe tullaan uusimaan vuonna 1998.

Laboratorioita pyydettiin ilmoittamaan myös sisäisessä laadunohjauksessa saatuja tuloksia. Noin 60 % laboratorioista ilmoitti sisäisen laadunohjauksen tuloksia. Eniten tuloksia jättivät ilmoittamatta laboratoriot 1 - 20. Systemaattinen sisäinen laadunohjaus on välttämätöntä tulosten vertailukelpoisuuden parantamiseksi vertailtavana olleille määrittämisille. Lisäksi osassa laboratorioista menetelmän perusteellinen tarkistaminen lienee välttämätöntä.

Tauluko 1. Yhteenvedo tuloksista  
Table 1. Summary of the results

Määrittäminen	Näyte	$c^{(1)}$	$\bar{x}$ ( $\mu\text{g/l}$ ) <sup>(2)</sup>	$Md^{(3)}$	$s$ ( $\mu\text{g/l}$ ) <sup>(4)</sup>	$s$ (%) <sup>(5)</sup>	$S_{target}$ (%) <sup>(6)</sup>	Hyväksytyt tul. (%) <sup>(7)</sup>	Lab. lkm	
Parameter	Sample	$c^{(1)}$	$\bar{x}$ ( $\mu\text{g/l}$ ) <sup>(2)</sup>	$Md^{(3)}$	$s$ ( $\mu\text{g/l}$ ) <sup>(4)</sup>	$s$ (%) <sup>(5)</sup>	$S_{target}$ (%) <sup>(6)</sup>	Accepted results (%) <sup>(7)</sup>	No of lab. $N_1^{(8)}$ $N_2^{(9)}$	
Hg	A1	1,9 $\mu\text{g/l}$	1,90	1,91 $\mu\text{g/l}$	0,272	14,3	15	96	23	0
	A2		0,126	0,130 $\mu\text{g/l}$	0,046	36,5	20	73	21	0
	A3		1,19	1,17 $\mu\text{g/l}$	0,135	11,3	15	92	24	2
	A4		3,94	3,81 $\mu\text{g/l}$	0,709	18,0	15	87	24	1
CN <sub>tot</sub>	B1		199	210 $\mu\text{g/l}$	64,4	32,4	20	78	9	0
	B2		35,8	28,0 $\mu\text{g/l}$	19,8	55,3	20	67	9	0
	B3		678	666 $\mu\text{g/l}$	243	35,8	20	78	9	0
Min	N1	100 %		113 %			25	60	18	1
	N2	100 %		86,9 %			20	52	23	0

<sup>(1)</sup> Synteettisen näytteen teoreettinen arvo

(Theoretical concentration of the synthetic sample)

<sup>(2)</sup> Näytteen keskiarvo (Mean value of the sample)

<sup>(3)</sup> Näytteen mediaani (Median of the sample)

<sup>(4)</sup> Näytteen keskihajonta (Samples standard deviation)

<sup>(5)</sup> Näytteen keskihajonta % (Samples standard deviation %)

<sup>(6)</sup> Keskihajonnan tavoitearvo (The assigned value for the target deviation)

<sup>(7)</sup> Keskihajonnan Grubbsin ja z arvo testissä hyväksytyjen tulosten osuus  
(Accepted results after the Grubbs outlier test and the z scores test)

<sup>(8)</sup> Vertailukokeeseen osallistuneiden laboratorioiden lukumäärä

(Number of the participating laboratories)

<sup>(9)</sup> Grubbsin tilastollisessa käsittelyssä hylättyjen tulosten lukumäärä (Number of outliers in Grubbs test)

## 4 YHTEENVETO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti vertailukokeen maaliskuussa 1997 elohopean, kokonaissyänidin ja mineraaliöljyjen määrittämiselle. Laboratoriolle toimitettiin 2 - 4 näytettä määrittäystä kohden. Näytteet olivat synteettisiä, luonnon- tai jätevesiä. Vertailuun osallistui yhteensä 39 laboratoriota.

Tulosten arvioimiseksi laskettiin z arvo ja sitä varten asetettiin keskihajonnalle tavoite 15 - 25 % määrittäyksestä ja pitoisuudesta riippuen. Näin ollen vertailussa hyväksyttiin tulokset, jotka poikkesivat vähemmän kuin 30 - 50 % tavoitearvosta (teoreettinen arvo tai keskiarvo). Lopullinen keskiarvo laskettiin sen jälkeen, kun aineistosta poistettiin poikkeavat tulokset (Grubbsin testi).

Koko tulosaineistosta hyväksyttiin 79 % sen jälkeen, kun suurimmaksi virheeksi sallittiin 30 - 50 %. Tulosten vertailukelpoisuutta vertailtavana olleille määrittämiselle tulee parantaa. Laboratorioiden korjaavien toimenpiteiden onnistumista on mahdollista tarkistaa vuonna 1998 uusittavassa vertailussa.

## 5 SUMMARY

In March 1997 two to four samples per determination were distributed to the participating laboratories for comparison of determination of mercury, total cyanide and mineral oils. Samples were made to synthetic, river and waste waters (Appendix 2). There were 39 participants in the comparison test (Appendix 1).

The analytical methods are presented in Appendix 4. The results of given by laboratories are presented in Appendix 5 and the test is summarized in Table 1. The results of stability and homogeneity are presented in Appendix 3. In Appendix 6 is the explanation of the result sheets.

The average concentration, the standard deviation and the coefficient of variation were calculated after testing the outliers with Grubbs' test. The comparison of performance of the laboratories was made using z scores (Appendixes 7/1 - 7/13 and 8/1-8/3). The results were satisfactory, if they deviated less than 30 - 50 % from the assigned value (the theoretical value or the mean value of the data).

In this comparison test totally 79 percent of the results can be regarded to be satisfactory, when the allowed total bias was 30 - 50 % (Appendix 9). The laboratories should improve their performance in the determination of the compared compounds.

## KIRJALLISUUS

Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison- Part 1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes, 1996. ISO/IEC Guide 43-1 (Draft).

The Internal Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical) Analytic Laboratories, 1993. Pure and Appl. Chem. 65, 2123-2144.

SFS 3009, 1980 Veden öljyn ja rasvan määrittäminen. Gravimetrinen menetelmä. Suomen Standardisoimisliitto SFS. Helsinki.

SFS 3010, 1994. Veden öljyn ja rasvan määrittäminen. Infrapunaspektrometrinen menetelmä (2. painos). Suomen Standardisoimisliitto SFS. Helsinki.

SFS 5747, 1992 Veden kokonaisyanidin määrittäminen. Fotometrinen tai titrimetrinen menetelmä. Suomen Standardisoimisliitto SFS. Helsinki.

PrEN 1483 (Draft), December 1996. Water analysis. Determination of mercury.

**LIITE 1. VERTAILUKOKEESEEN 2/1997 OSALLISTUNEET LABORATORIOT**

Insinööritoimisto Paavo Ristola Oy  
KCL Oy Keskuslaboratorio-Central laboratoriet Ab  
Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry  
Kuopion kaupungin ympäristöterveyslaboratorio  
Lahden Tutkimuslaboratorio  
Luonais-Suomen vesiensuojeluyhdistys  
Maa- ja Vesi Oy  
Mikkelin seudun Ympäristökeskus, elintarvike- ja ympäristölaboratorio  
Pohjanmaan Tutkimuspalvelu  
PSV- Maa ja Vesi Oy  
Suunnittelukeskus Oy, Helsinki  
Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio  
Vesihydro Oy, Helsinki

Borealis-Polymers Oy, Porvoo  
Ekokem Oy Ab, Riihimäki  
Finnish Chemicals Oy, Äetsä  
Fundia Wire Oy Ab Koverhar, Lappopohja  
Imatran Voima Oy, Vantaa  
Juvegroup Oy, Rovaniemi  
Kemira Agro Oy, Kokkola  
Neste Oy, Analyyttinen tutkimus, Porvoo  
Neste Oy, Porvoon Jalostamon laboratorio, Porvoo  
Nokia Kaapeli Oy, Pikkala  
Outokumpu Harjavalta, Harjavalta  
Outokumpu Polarit Oy, Tornio  
Outokumpu Zink Oy, Kokkola  
Rautaruukki Oy, Hämeenlinna  
Rautaruukki Oy, Raahе  
UPM-Kymmene Oy, Pietarsaari

Elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Imatra  
Heinolan elintarvike- ja ympäristölaboratorio  
Lappeenrannan kaupungin elintarvike- ja ympäristölaboratorio  
Kotkan kaupungin elintarvike- ja ympäristölaboratorio  
Vantaan kaupungin elintarvike- ja ympäristölaboratorio

Geologian Tutkimuskeskus  
Metsäntutkimuslaitos, Muhos  
Novalab Oy  
Porilab  
VTT kemiantekniikka

## LIITE 2. NÄYTTEIDEN VALMISTAMINEN

Näyte <i>Sample</i>	Matriisi <i>Matrix</i>
A1	Synteettinen näyte, johon on lisätty $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ja kestävöity 30 ml $\text{HNO}_3$ / 1 l näytettä.
A2	Luonnonvesi näyte, johon on lisätty $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ja kestävöity 30 ml $\text{HNO}_3$ / 1 l näytettä.
A3	Asumajätevesi näyte, johon on lisätty $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ja kestävöity 30 ml $\text{HNO}_3$ / 1 l näytettä.
A4	Teollisuuden jätevesi näyte, johon on lisätty $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ja kestävöity 30 ml $\text{HNO}_3$ / 1 l näytettä.
B1	Synteettinen näyte, johon on lisätty KCN-standardia. Litraa kohti näyte on kestävöity lisäämällä 5 ml natriumhydroksidiliosta, 10 ml fenoliftaleiiniliosta, 5 ml tina(II)kloridiliosta. Sen jälkeen näytteen pH on säädetty arvoon n. 8 lisäämällä suolahappoa(II) jonka jälkeen lisättiin 10 ml sinkkisulfaattiliosta.
B2	Luonnonvesi näyte, johon on lisätty KCN-standardia ja kestävöity kuten synteettinen näyte.
B3	Teollisuuden jätevesi näyte, johon on lisätty KCN-standardia ja kestävöity kuten synteettinen näyte.
N1	Synteettinen näyte, johon on lisätty 1 ml heksadekaanin ja rypsiöljyn asetoniliuksia.
N2	Synteettinen näyte, johon punnittiin voiteluöljyn ja rypsiöljyn seosta tarkasti noin 20 mg ja johon lisäksi pipetoitiin 1 ml rypsiöljyn asetoniliusta.

Määrittäminen <i>Parameter</i>	Näyte <i>Sample</i>	Tavoitearvo <i>Assigned value</i>
Hg ( $\mu\text{g/l}$ )	A1	1,90
	A2	0,126
	A3	1,19
	A4	3,94
$\text{CN}_{\text{tot}}$ ( $\mu\text{g/l}$ )	B1	199
	B2	35,8
	B3	678
Mineraaliöljy (%)	N1	100
	N2	100

### LIITE 3. NÄYTTEIDEN SÄILYVYYS- JA HOMOGEENISUUSTESTAUS

#### SÄILYVYYSTESTAUS TESTING OF PRESERVATION

Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Päivämäärä <i>Date</i>			
		18.3.1997	19.3.1997	20.3.1997	24.3.1997
Hg (µg/l)	A1	2,28		2,34	
	A2	0,131		0,129	
	A3	1,31		1,34	
	A4	4,70		4,67	
CN <sub>tot</sub> (µg/l)	B1	213		223	
	B2	34,4		35,1	
	B3	764		730	
Mineraaliöljy (%)	N1	85	96	101	92
	N2	91	85	87	85

Määrittelyn tarkkuus huomioiden pitoisuuksissa ei ole merkittäviä eroja määrittäjäkohtien välillä.

#### MINERAALIÖLJYJEN HOMOGEENISUUSTESTAUS (%) HOMOGENEITY OF MINERAL OIL SAMPLES (%)

Näyte <i>Sample</i>	Keskiarvo <i>Mean value</i>	Keskihajonta <i>Standard deviation</i>	Näytepulloja <i>Sample bottles</i>	Mittauspäiviä <i>Days of analysis</i>
N1	95,5 %	6,28 %	11 kpl	4
N2	86,7 %	2,86 %	11 kpl	4

**Hg ja CN<sub>tot</sub> HOMOGEENISUUSTESTAUS (NPOC, mg/l)**  
**HOMOGENEITY OF MERCURY AND CYANIDE SAMPLES (NPOC, mg/l)**

Pullon nro <i>Bottle number</i>	Jokivesi <i>River water</i>		Jätevesi 1 <sup>c</sup> <i>Waste water 1</i>		Jätevesi 2 <sup>c</sup> <i>Waste water 2</i>		Jätevesi 3 <sup>c</sup> <i>Waste water 3</i>	
	1	5,713	5,796	19,701	19,740	7,503	7,386	24,449
2	5,639	5,824	19,496	19,821	7,426	7,497	24,397	24,875
3	5,913	5,878	19,502	19,966	7,371	7,499	24,162	24,222
4	5,709	5,703	19,645	19,586	7,447	7,589	24,346	24,209
5	5,594	5,735	19,626	19,797	7,422	7,490	24,242	24,333
6	5,779	5,714	19,692	19,737	7,218	7,349	24,377	24,229
7	5,884	5,705	20,005	19,860	7,404	7,508	24,460	24,256

- <sup>c</sup> 1 = metalliteollisuuden jätevesi  
 2 = vesi- ja viemärlaitoksen jätevesi  
 3 = massa- ja paperiteollisuuden jätevesi

	Jokivesi <i>River water</i>	Jätevesi 1 <i>Waste water 1</i>	Jätevesi 2 <i>Waste water 2</i>	Jätevesi 3 <i>Waste water 3</i>
s <sub>w</sub>	1,5 %	0,8 %	1,1 %	0,6 %
s <sub>B</sub>	0,8 %	~ 0 %	0,6 %	0,4 %
s <sub>tot</sub>	1,6 %	0,8 %	1,2 %	0,7 %

Pullojen välinen hajonta ei ole merkittävästi suurempi kuin samasta pullosta tehtyjen rinnakkaismääritysten hajonta. Näytevesiä voidaan pitää homogeenisina.

## LIITE 4. LABORATORIOIDEN KÄYTTÄMÄT ANALYYSIMENETELMÄT

PARAMETER	TEST	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Hg	A1	1		3		1		1				1	1		1	1					2	2	2	2		1	1	2	1	1	2	1		1	1	1			4	
Hg	A2	1		4	3		1		1				1				1				2	2	2	2		1	1	2	1	1		1		1	1	1			4	
Hg	A3	1		4	3		1		1				1	1		1	1				2	2	2	2		1	1	2	1	1	2	1		1	1	1			4	
Hg	A4	1		4	3		1		1				1	1		1	1				2	2	2	2		1	1	2	1	1	2	1		1	1	1			4	
CN	B1		2						2				2							2							2	2				2						2	2	
CN	B2		1						1				1							1							1	1				1						2	1	
CN	B3		1						1				1							1							1	1				1						2	1	
Mineral oil	N1		1	1		1		1	1	1	1	3	1		1	1									1			1								4			1	
Mineral oil	N2		1	1		1		1	1	1	1	3	1		1	1						2		1			2	1			1				2	4	2	2	1	

Menetelmistä on käytetty seuraavia tunnuksia:

- Elohopea
  - 1 = CV-AAS, pelkistimenä SnCl<sub>2</sub>
  - 2 = CV-AAS, pelkistimenä NaBH<sub>4</sub>
  - 3 = CV-AFS, pelkistimenä SnCl<sub>2</sub>
  - 4 = CV-AAS, rikastus, pelkistimenä SnCl<sub>2</sub>
  
- Kokonaissyanidi
  - 1 = SFS 5747
  - 2 = Happamointi rikkihapolla, analysointi spektrofotometrillä
  
- Mineraaliöljy
  - 1 = SFS 3010
  - 2 = SFS 3009
  - 3 = Standard methods
  - 4 = GC-FID



## LIITE 5. LABORATORIOIDEN ILMOITTAMAT TULOKSET

PARAMETER	TEST	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Hg	A1	2.04			1.64		1.94		1.84				1.78	1.8
Hg	A2	0.07		<0.12	0.117		0.132		0.17				<0.1	
Hg	A3	1.4		#1.78	1.03		1.17		1.16				1.03	1.1
Hg	A4	3.8		#0.146	3.5		3.76		3.79				3.84	3.5
CN :	B1		176						217				160	
CN	B2		27						31				28	
CN	B3		666						824				670	
Mineral oil	N1		103	2086		109.4		#3822	90.1	202.3	248.4	2181	131.4	
Mineral oil	N2		82	468		86.5		518	88.5	103.9	97.9	385.5	37	

PARAMETER	TEST	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Hg	A1		2.5	1.74				1.76	2.18	1.94	1.4		2.01	1.45
Hg	A2			0.113				0.09	<1	0.12	<0.2		<0.2	0.202
Hg	A3		#1.9	1.03				1.08	1.28	1.12	1.1		1.4	1.07
Hg	A4		4	3.82				4.41	4.1	3.89	3.5		5.53	2.79
CN	B1						76.6							
CN	B2						13.7							
CN	B3						513							
Mineral oil	N1	<64	115.8		38.3	<64						<65		
Mineral oil	N2	57.2	92.5		48.1	85.8				47.3		49.3		

PARAMETER	TEST	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Hg	A1	1.99	1.91	2.19	1.81	2.01		1.44	2.1	1.87				2.343
Hg	A2	0.14	<0.2	0.13		0.15		0.01	0.18	0.13				0.129
Hg	A3	1.28	1.25	1.1	1.19	1.17		1.25	1.52	1.13				1.338
Hg	A4	5.63	3.74	3.25	3.31	4.45		4.51	<0.1	3				4.669
CN	B1	210	169				256						303.8	223
CN	B2	25	26				77.5						58.61	35.1
CN	B3	657	659				1140						226.9	750
Mineral oil	N1		109.9			116.9					53.9			101
Mineral oil	N2	67.8	86.9			69.8				399	67	270.2	226.4	88.2

# = Result failed Grubbs test

## LIITE 6. TULOKSISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

Parameter	the determinant
Sample	the sample identification number
Method code	the results are grouped by different analytical methods
Unit	the sample unit
-1s, -2s, -3s	lab's result is smaller than the assigned value
o	lab's result is equal with the assigned value
+1s, +2s, +3s	lab's result is greater than the assigned value
Min	the minimum value of accepted results passed by Grubbs test
Max	the minimum value of accepted results passed by Grubbs test
Z-value	the value-score test $ x_j - X_t  / (X_t \cdot s\%)$ , where $x_j$ is the lab's result, $X_t$ is the assigned value or the mean value, $s\%$ is the target value for the bias
Grubbs test	OK, laboratories' result is 'in control' FAILED, laboratories' result is 'out of control'
Assigned value	the theoretical concentration, the expected value for known samples (the other samples: the assigned value = the mean value of the data)
Target dev.	the relative target deviation of mean or theoretical value
Lab's result	the result of the laboratory specified in the header
Md.	the median value of the results
Mean	the mean value of the results
St. dev.	the standard deviation
CV%	the relative variation of accepted results passed by Grubbs test
Passed	the number of the laboratories that passed the test
Failed Grubbs test	the number of the laboratories which failed according to Grubbs tests
Missing	the number of results lower than limit of detection
Number of labs	the total number of participating laboratories

LIITE 7. LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 1					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l				o	X			0.49	OK	1.9	15.0 %	2.04	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l	X			o				-2.22	OK		20.0 %	0.07	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l				o	X			1.18	OK		15.0 %	1.4	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l				Xo				-0.24	OK		15.0 %	3.8	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%										100	20.0 %		86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 2					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l										1.9	15.0 %		1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %		0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l											15.0 %		1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l											15.0 %		3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l				X	o			-0.58	OK		20.0 %	176	210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l			X	o				-1.23	OK		20.0 %	27	28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l				X				-0.09	OK		20.0 %	666	666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%				X				0.12	OK	100	25.0 %	103	113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%			X	o				-0.90	OK	100	20.0 %	82	86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 3					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l										1.9	15.0 %		1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %	<0.12	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l				o			X	3.31	FAILED		15.0 %	1.78	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l	X			o				-6.42	FAILED		15.0 %	0.146	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%				o			X	79.44	OK	100	25.0 %	2086	113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%				o			X	18.40	OK	100	20.0 %	468	86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 4					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l			X	o				-0.91	OK	1.9	15.0 %	1.64	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l				Xo				-0.36	OK		20.0 %	0.117	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l			X	o				-0.90	OK		15.0 %	1.03	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l			X	o				-0.74	OK		15.0 %	3.5	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%										100	20.0 %		86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 5					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l										1.9	15.0 %		1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %		0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l											15.0 %		1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l											15.0 %		3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%								0.38	OK	100	25.0 %	109.4	113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%			X	o				-0.68	OK	100	20.0 %	86.5	86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 6					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l					oX			0.14	OK	1.9	15.0 %	1.94	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l					oX			0.24	OK		20.0 %	0.132	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l					X			-0.11	OK		15.0 %	1.17	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l					Xo			-0.30	OK		15.0 %	3.76	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%										100	20.0 %		86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 7					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l										1.9	15.0 %		1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %		0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l											15.0 %		1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l											15.0 %		3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%				o			X	148.88	FAILED	100	25.0 %	3822	113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%				o			X	20.90	OK	100	20.0 %	518	86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 8					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l				Xo				-0.21	OK	1.9	15.0 %	1.84	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l				o	X			1.75	OK		20.0 %	0.17	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l				Xo				-0.17	OK		15.0 %	1.16	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l				Xo				-0.25	OK		15.0 %	3.79	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l				o X				0.45	OK		20.0 %	217	210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l				X o				-0.67	OK		20.0 %	31	28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l				o X				1.08	OK		20.0 %	824	666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%				X o				-0.40	OK	100	25.0 %	90.1	113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%				X o				-0.58	OK	100	20.0 %	88.5	86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 9					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l										1.9	15.0 %		1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %		0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l											15.0 %		1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l											15.0 %		3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%				o			X	4.09	OK	100	25.0 %	202.3	113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%				oX				0.20	OK	100	20.0 %	103.9	86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 10					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l										1.9	15.0 %		1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %		0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l											15.0 %		1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l											15.0 %		3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%				o			x	5.94	OK	100	25.0 %	248.4	113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%				x				-0.11	OK	100	20.0 %	97.9	86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 11					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l										1.9	15.0 %		1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %		0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l											15.0 %		1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l											15.0 %		3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%				o			x	83.24	OK	100	25.0 %	2181	113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%				o			x	14.28	OK	100	20.0 %	385.5	86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 12					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l				X o				-0.42	OK	1.9	15.0 %	1.78	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %	<0.1	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l			X o					-0.90	OK		15.0 %	1.03	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l				Xo				-0.17	OK		15.0 %	3.84	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l			X o					-0.98	OK		20.0 %	160	210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l			X o					-1.09	OK		20.0 %	28	28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l				X				-0.06	OK		20.0 %	670	666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%				o	X			1.26	OK	100	25.0 %	131.4	113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%	X			o				-3.15	OK	100	20.0 %	37	86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 13					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l				X	o			-0.35	OK	1.9	15.0 %	1.8	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %		0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l			X	o				-0.50	OK		15.0 %	1.1	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l			X	o				-0.74	OK		15.0 %	3.5	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%										100	20.0 %		86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 14					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l										1.9	15.0 %		1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %		0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l											15.0 %		1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l											15.0 %		3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %	<64	113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%		X		o				-2.14	OK	100	20.0 %	57.2	86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 15					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l				o		X		2.11	OK	1.9	15.0 %	2.5	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %		0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l				o			X	3.98	FAILED		15.0 %	1.9	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l			X					0.10	OK		15.0 %	4	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%				o	X			0.63	OK	100	25.0 %	115.8	113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%			X	o				-0.38	OK	100	20.0 %	92.5	86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 16					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l			X	o				-0.56	OK	1.9	15.0 %	1.74	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l			X	o				-0.52	OK		20.0 %	0.113	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l			X	o				-0.90	OK		15.0 %	1.03	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l			X	o				-0.20	OK		15.0 %	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24	
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%										100	20.0 %		86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 17					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l										1.9	15.0 %		1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %		0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l											15.0 %		1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l											15.0 %		3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%	X			o				-2.47	OK	100	25.0 %	38.3	113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%	X			o				-2.60	OK	100	20.0 %	48.1	86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 18					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l										1.9	15.0 %		1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %		0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l											15.0 %		1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l											15.0 %		3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %	<64	113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%			X	o				-0.71	OK	100	20.0 %	85.8	86.9				23	0	0	23



RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 19					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l										1.9	15.0 %		1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %		0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l											15.0 %		1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l											15.0 %		3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l	x			o				-3.08	OK		20.0 %	76.6	210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l	x			o				-3.09	OK		20.0 %	13.7	28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l		x		o				-1.22	OK		20.0 %	513	666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%										100	20.0 %		86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 20					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l				x	o			-0.49	OK	1.9	15.0 %	1.76	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l		x		o				-1.43	OK		20.0 %	0.09	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l				x	o			-0.62	OK		15.0 %	1.08	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l				o	x			0.80	OK		15.0 %	4.41	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%										100	20.0 %		86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 21					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l				o	x			0.98	OK	1.9	15.0 %	2.18	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %	<1	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l				o	x			0.50	OK		15.0 %	1.28	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l				o	x			0.27	OK		15.0 %	4.1	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%										100	20.0 %		86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 22					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l				oX				0.14	OK	1.9	15.0 %	1.94	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l				Xo				-0.24	OK		20.0 %	0.12	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l			X	o				-0.39	OK		15.0 %	1.12	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l				X				-0.08	OK		15.0 %	3.89	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%	X			o				-2.64	OK	100	20.0 %	47.3	86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 23					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l		X		o				-1.75	OK	1.9	15.0 %	1.4	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %	<0.2	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l			X	o				-0.50	OK		15.0 %	1.1	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l			X	o				-0.74	OK		15.0 %	3.5	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%										100	20.0 %		86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 24					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	Stdev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l										1.9	15.0 %		1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %		0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l											15.0 %		1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l											15.0 %		3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %	<65	113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%	X			o				-2.54	OK	100	20.0 %	49.3	86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 25					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l				o	x			0.39	OK	1.9	15.0 %	2.01	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l				o							20.0 %	<0.2	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l				o	x			1.18	OK		15.0 %	1.4	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l				o			x	2.69	OK		15.0 %	5.53	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%										100	20.0 %		86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 26					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l		x		o				-1.58	OK	1.9	15.0 %	1.45	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l				o			x	3.02	OK		20.0 %	0.202	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l			x	o				-0.67	OK		15.0 %	1.07	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l		x		o				-1.95	OK		15.0 %	2.79	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%										100	20.0 %		86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 27					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l				o	x			0.32	OK	1.9	15.0 %	1.99	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l				o	x			0.56	OK		20.0 %	0.14	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l				o	x			0.50	OK		15.0 %	1.28	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l				o			x	2.86	OK		15.0 %	5.63	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l				o	x			0.28	OK		20.0 %	210	210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l		x		o				-1.51	OK		20.0 %	25	28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l				x	o			-0.15	OK		20.0 %	657	666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%		x		o				-1.61	OK	100	20.0 %		67.8	86.9			23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 28					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l				X				0.04	OK	1.9	15.0 %	1.91	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %	<0.2	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l				oX				0.34	OK		15.0 %	1.25	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l				Xo				-0.34	OK		15.0 %	3.74	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l				Xo				-0.75	OK		20.0 %	169	210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l				Xo				-1.37	OK		20.0 %	26	28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l				Xo				-0.14	OK		20.0 %	659	666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%				oX				0.40	OK	100	25.0 %	109.9	113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%				Xo				-0.66	OK	100	20.0 %	86.9	86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 29					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l				o	X			1.02	OK	1.9	15.0 %	2.19	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l				oX				0.16	OK		20.0 %	0.13	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l				Xo				-0.50	OK		15.0 %	1.1	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l				Xo				-1.17	OK		15.0 %	3.25	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%										100	20.0 %		86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 30					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l				Xo				-0.32	OK	1.9	15.0 %	1.81	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %		0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l				X				0.00	OK		15.0 %	1.19	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l				Xo				-1.07	OK		15.0 %	3.31	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%										100	20.0 %		86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																Lab 31						
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l				o	X			0.39	OK	1.9	15.0 %	2.01	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l				o	X			0.95	OK		20.0 %	0.15	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l				X				-0.11	OK		15.0 %	1.17	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l				o	X			0.86	OK		15.0 %	4.45	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%				o	X			0.68	OK	100	25.0 %	116.9	113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%		X		o				-1.51	OK	100	20.0 %	69.8	86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																Lab 32						
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l										1.9	15.0 %		1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %		0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l											15.0 %		1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l											15.0 %		3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l				o	X			1.43	OK		20.0 %	256	210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l				o			X	5.82	OK		20.0 %	77.5	28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l				o			X	3.41	OK		20.0 %	1140	666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%										100	20.0 %		86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																Lab 33						
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l			X	o				-1.61	OK	1.9	15.0 %	1.44	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l	X			o				-4.60	OK		20.0 %	0.01	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l				o	X			0.34	OK		15.0 %	1.25	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l				o	X			0.96	OK		15.0 %	4.51	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%										100	20.0 %		86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 34					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l				o	X			0.70	OK	1.9	15.0 %	2.1	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l				o		X		2.14	OK		20.0 %	0.18	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l				o		X		1.85	OK		15.0 %	1.52	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l											15.0 %	<0.1	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%										100	20.0 %		86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 35					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l				X				-0.11	OK	1.9	15.0 %	1.87	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l				o	X			0.16	OK		20.0 %	0.13	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l				X	o			-0.34	OK		15.0 %	1.13	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l		X		o				-1.59	OK		15.0 %	3	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%				o			X	14.95	OK	100	20.0 %	399	86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																	Lab 36					
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l										1.9	15.0 %		1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %		0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l											15.0 %		1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l											15.0 %		3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%		X		o				-1.84	OK	100	25.0 %	53.9	113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%		X		o				-1.65	OK	100	20.0 %	67	86.9				23	0	0	23

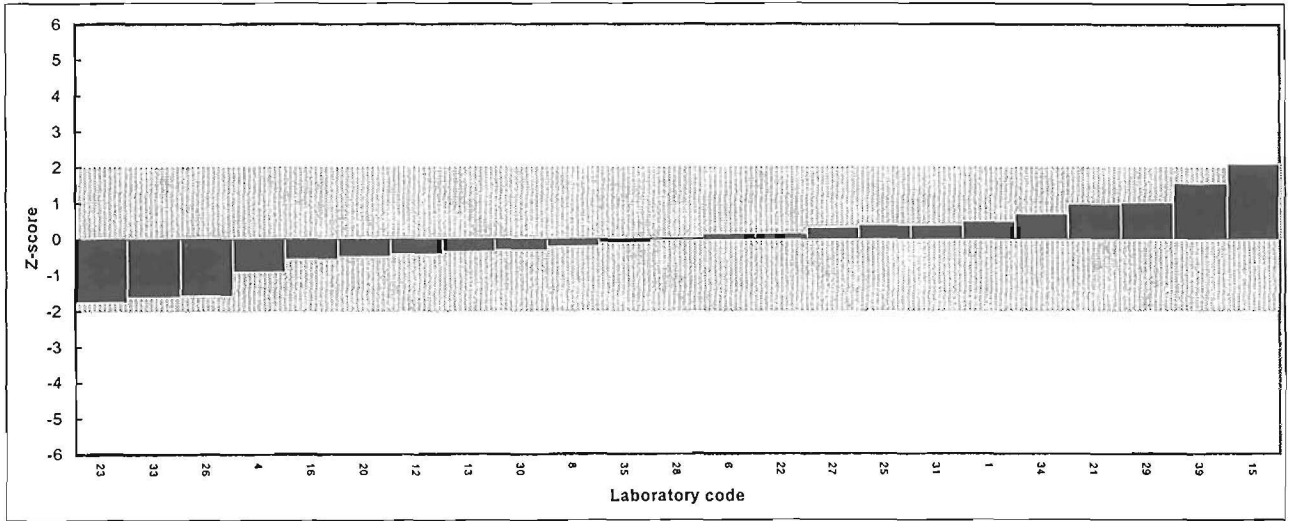
RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																Lab 37						
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l										1.9	15.0 %		1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %		0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l											15.0 %		1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l											15.0 %		3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l											20.0 %		210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l											20.0 %		28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l											20.0 %		666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%				o			x	8.51	OK	100	20.0 %	270.2	86.9				23	0	0	23

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																Lab 38						
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l										1.9	15.0 %		1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l											20.0 %		0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l											15.0 %		1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l											15.0 %		3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l				o			x	2.63	OK		20.0 %	303.8	210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l				o			x	3.19	OK		20.0 %	58.61	28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l	x			o				-3.33	OK		20.0 %	226.9	666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%										100	25.0 %		113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%				o			x	6.32	OK	100	20.0 %	226.4	86.9				23	0	0	23

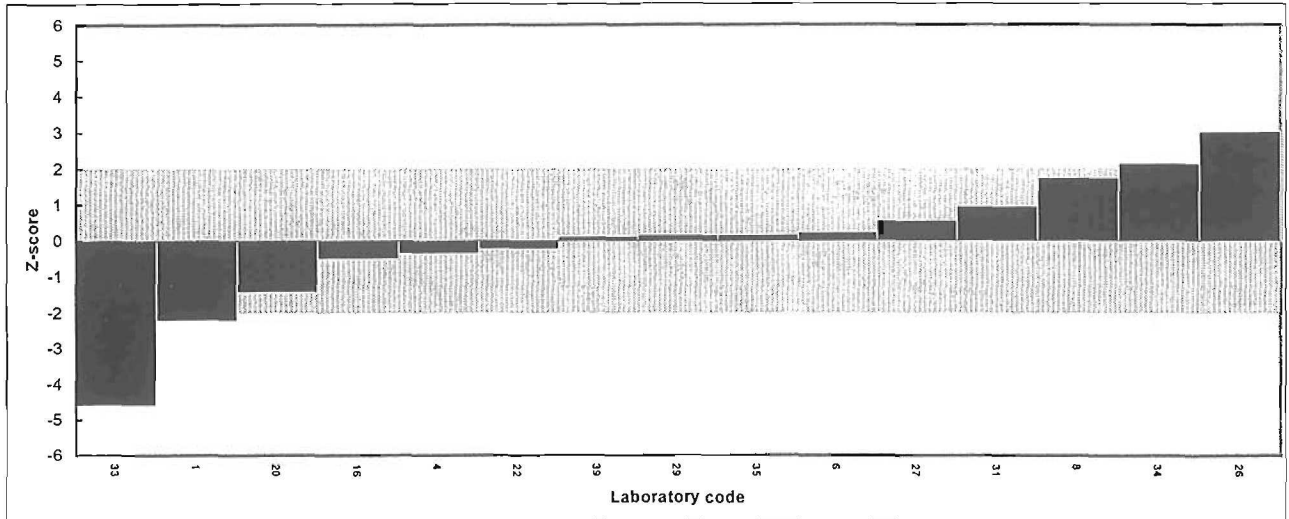
RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 2/1997																Lab 39						
Parameter	Sample	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	CV%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	mg/l				o		x		1.55	OK	1.9	15.0 %	2.343	1.91	1.90	0.272	14.3 %	23	0	0	23
Hg	A2	mg/l				x				0.12	OK		20.0 %	0.129	0.130	0.126	0.0460	36.5 %	15	0	6	21
Hg	A3	mg/l				o	x			0.83	OK		15.0 %	1.338	1.17	1.19	0.135	11.3 %	22	2	0	24
Hg	A4	mg/l				o		x		1.23	OK		15.0 %	4.669	3.81	3.94	0.709	18.0 %	22	1	1	24
CN	B1	mg/l				o	x			0.60	OK		20.0 %	223	210	199	64.4	32.4 %	9	0	0	9
CN	B2	mg/l				x				-0.10	OK		20.0 %	35.1	28.0	35.8	19.8	55.3 %	9	0	0	9
CN	B3	mg/l				o	x			0.53	OK		20.0 %	750	666	678	243	35.8 %	9	0	0	9
Mineral oil	N1	%				x				0.04	OK	100	25.0 %	101	113				14	1	3	18
Mineral oil	N2	%				x	o			-0.59	OK	100	20.0 %	88.2	86.9				23	0	0	23

**LIITE 8. TULOSTEN Z-ARVOT**

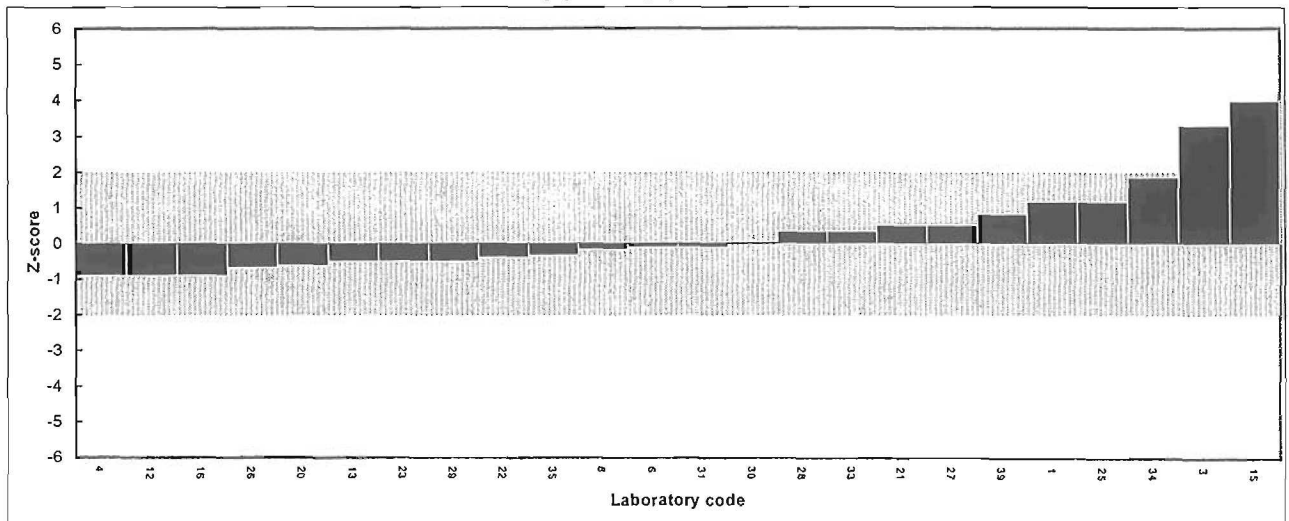
**Hg (1.9 mg/l), test A1**



**Hg (0.126 mg/l), test A2**

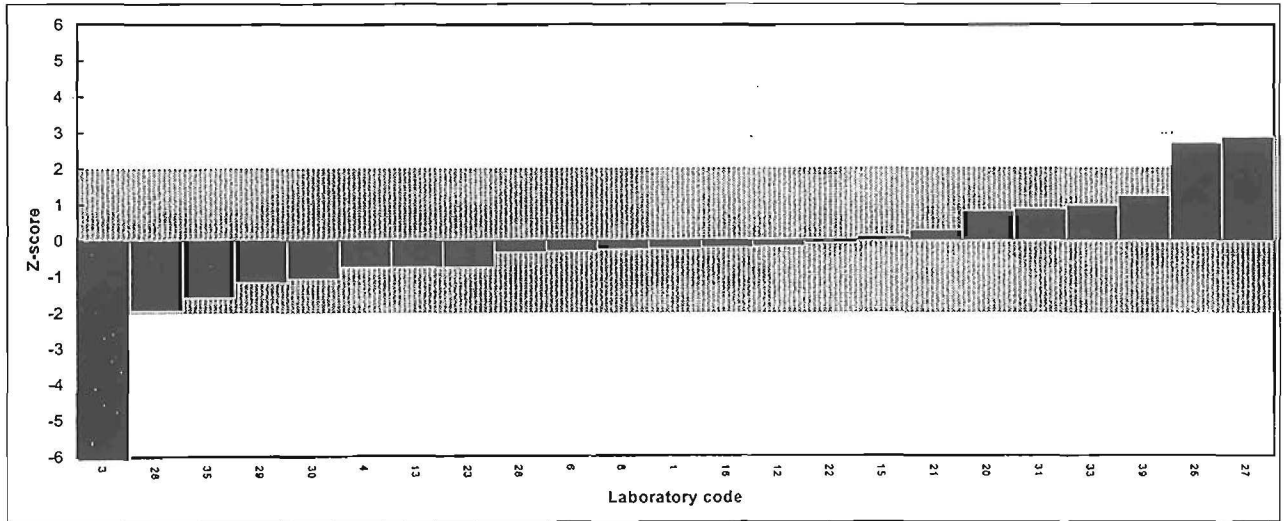


**Hg (1.19 mg/l), test A3**

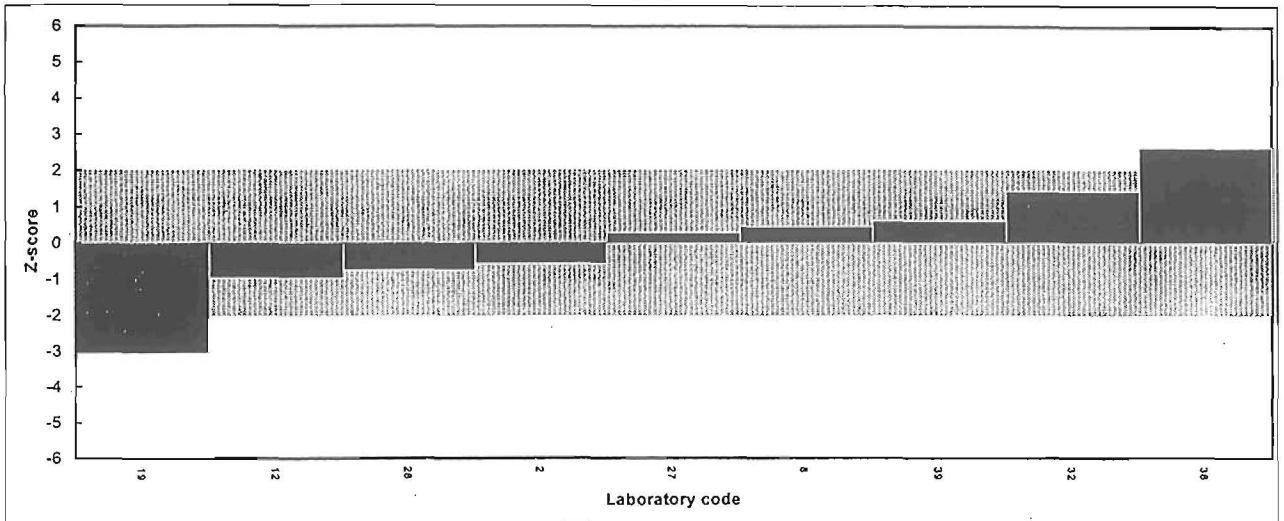




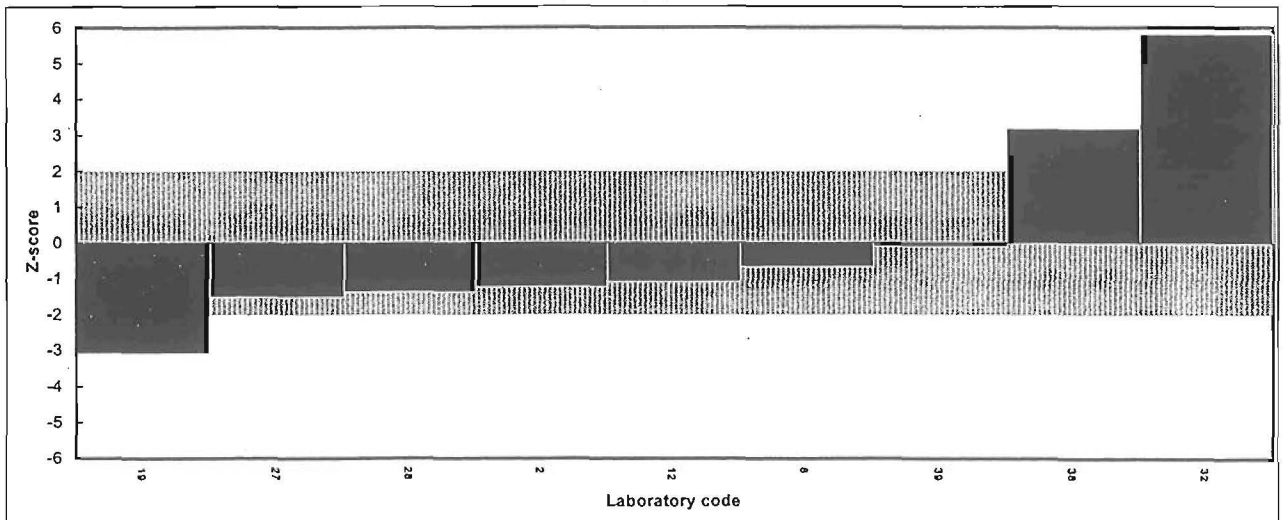
Hg (3.94 mg/l), test A4



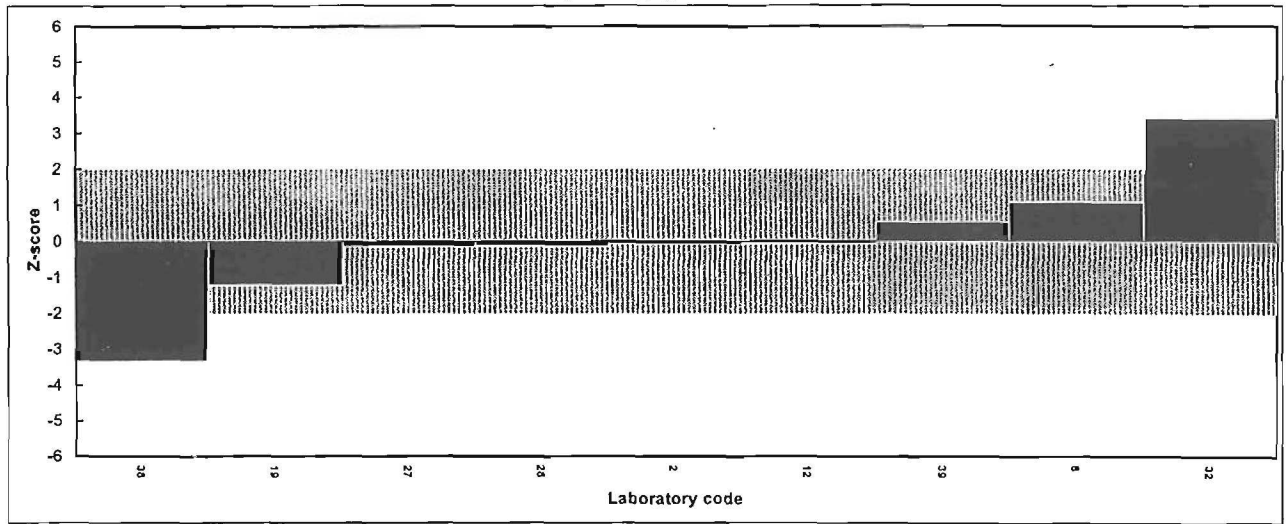
CN (199 mg/l), test B1



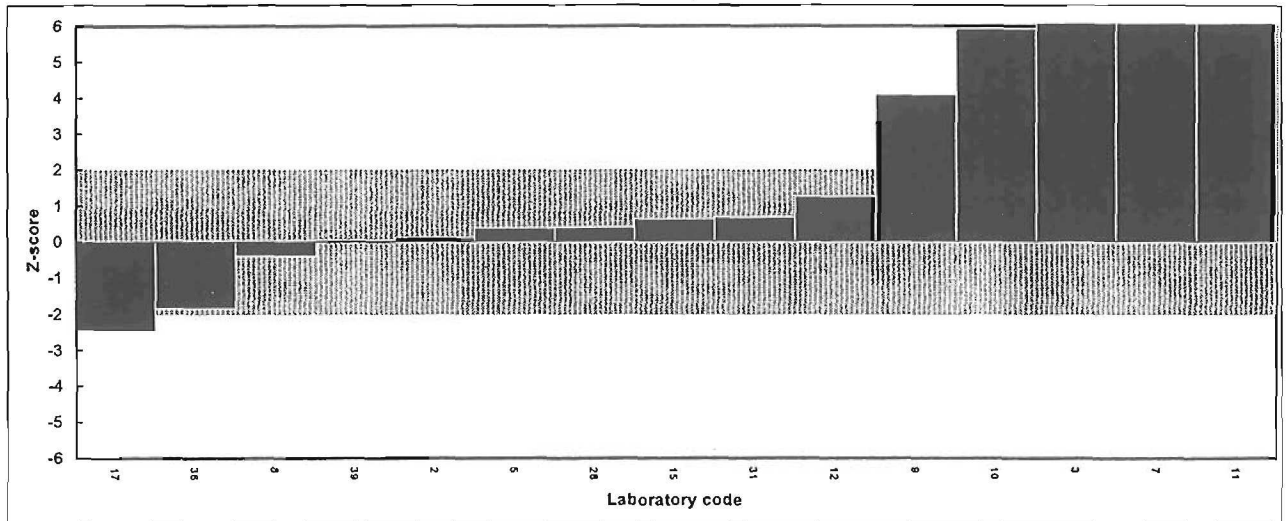
CN (35.8 mg/l), test B2



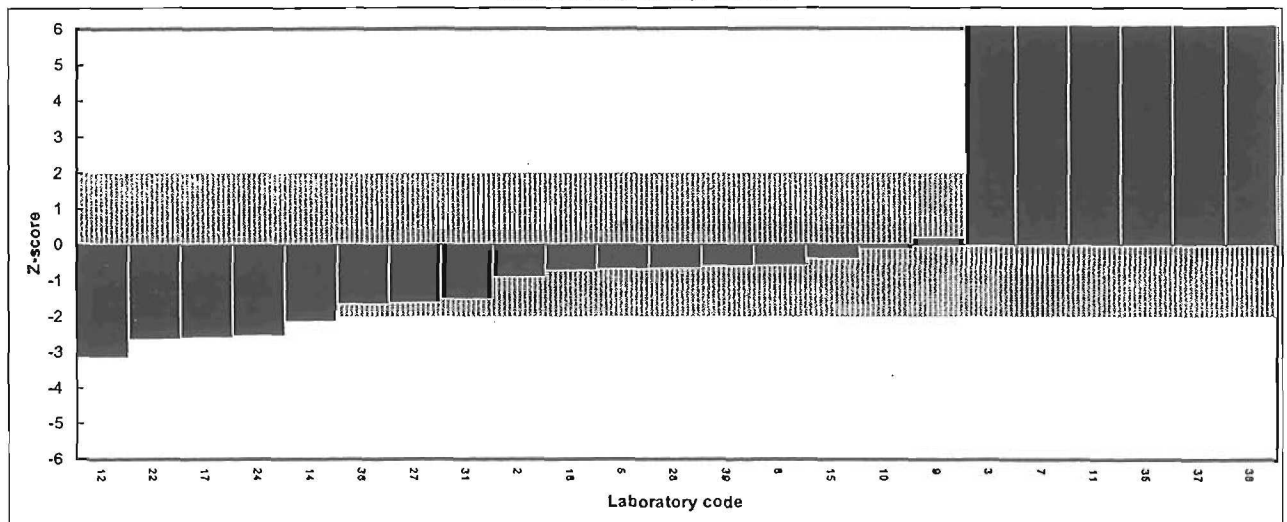
CN (678 mg/l), test B3



Mineral oil (100 %), test N1



Mineral oil (100 %), test N2



LIITE 9. LABORATORIOIDEN MENESTYMINEN VERTAILUKOKEESSA

PARAMETER	TEST	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	%*		
Hg	A1	a			a		a		a				a	a		Z	a				a	a	a	a		a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	96		
Hg	A2	Z		-	a		a		a					-		a				a	-	a	-			-	Z	a	-	a		a		Z	Z	a				a	73		
Hg	A3	a		G	a		a		a				a	a		G	a			a	a	a	a		a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	92	
Hg	A4	a		G	a		a		a				a	a		a	a			a	a	a	a		Z	a	Z	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	87	
CN	B1		a						a				a							Z																					a	78	
CN	B2		a						a				a							Z																						a	67
CN	B3		a						a				a							Z																						a	78
Mineral oil	N1		a	Z		a		G	a	Z	Z	Z	a		-	a			Z																							a	60
Mineral oil	N2		a	Z		a		Z	a	a	a	Z	Z		Z	a			Z				Z		Z																	a	52
%*		75	100	0	100	100	100	0	100	50	50	0	88	100	0	60	100	0	100	33	100	100	80	100	0	67	75	88	100	100	100	100	100	100	33	75	67	80	100	0	0	100	

a = Result accepted

- = Result missing

Z = Result passed Grubbs test but failed Z-score test ( $|z| > 2$ )

G = Result failed Grubbs test

%\* Percentage of accepted results

Julkaisija  
Suomen ympäristökeskus

Julkaisun päivämäärä  
Syyskuu 1997

*Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)*  
Irma Mäkinen, Kirsti Erkomaa, Hanna Lattunen ja Timo Vänni

*Julkaisun nimi (myös ruotsinkielinen)*  
Laboratorioiden välinen vertailukoe 2/1997

<i>Julkaisun laji</i>	<i>Toimeksiantaja</i>	<i>Toimielimen asettamispm</i>
Raportti	*	*

*Julkaisun osat*  
\*

#### *Tiivistelmä*

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti vertailukokeen maaliskuussa 1997 elohopean, kokonaissyänidin ja mineraaliöljyjen määrittämiselle. Laboratoriolle toimitettiin 2 - 4 näytettä määritystä kohden. Näytteet olivat synteettisiä, luonnon- tai jätevesiä. Vertailuun osallistui yhteensä 39 laboratoriota.

Tulosten arvioimiseksi laskettiin Z-arvo ja sitä varten asetettiin keskihajonnalle tavoite 15 - 25 % määrittämisestä ja pitoisuudesta riippuen. Näin ollen vertailussa hyväksyttiin tulokset, jotka poikkesivat vähemmän kuin 30 - 50 % tavoitearvosta (teoreettinen arvo tai keskiarvo). Lopullinen keskiarvo laskettiin sen jälkeen, kun aineistosta poistettiin poikkeavat tulokset (Grubbsin testi).

Koko tulosaineistosta hyväksyttiin 79 % sen jälkeen, kun suurimmaksi virheeksi sallittiin 30 - 50 %. Tulosten vertailukelpoisuutta vertailtavana olleille määrityksille tulee parantaa. Laboratorioiden korjaavien toimenpiteiden onnistumista on mahdollista tarkistaa vuonna 1998 uusittavassa vertailussa.

#### *Asiasanat (avainsanat)*

Vesinäytteet, elohopea, kokonaissyänidi, mineraaliöljyt, ympäristölaboratoriot, vertailukoe, interkalibrointi

#### *Muut tiedot*

English summary

<i>Sarjan nimi ja numero</i>	<i>ISBN</i>	<i>ISSN</i>
Suomen ympäristökeskuksen moniste 91	952-11-0157-1	1455-0792

<i>Kokonaissivumäärä</i>	<i>Kieli</i>	<i>Hinta</i>	<i>Luottamuksellisuus</i>
36	Suomi	*	*

<i>Jakaja</i>	<i>Kustantaja</i>
Suomen ympäristökeskus puh: (09) 40 300 0100 fax: (09) 40 300 0190	Suomen ympäristökeskus PL 140 00251

Published by  
Finnish Environment Institute

Date of publication  
September 1997

---

Author(s)

Irma Mäkinen, Kirsti Erkomaa, Hanna Lattunen and Timo Vänni

---

Title of publication

Interlaboratory Comparison Test 2/1997

---

Type of publication

Report

---

Commissioned by

\*

\*

---

Parts of publication

\*

---

Abstract

In March 1997 two to four samples per determination were distributed to the participating laboratories for comparison of determination of mercury, total cyanide and mineral oils. Samples were made to synthetic, river and waste waters. There were 39 participants in the comparison test.

The average concentration, the standard deviation and the coefficient of variation were calculated after testing the outliers with Grubbs' test. The comparison of performance of the laboratories was made using z scores. The results were satisfactory, if they deviated less than 30 - 50 % from the assigned value (the theoretical value or the mean value of the data).

In this comparison test totally 79 percent of the results can be regarded to be satisfactory, when the allowed total bias was 30 - 50 %. The laboratories should improve their performance in the determination of the compared compounds.

---

Keywords

Water samples, mercury, total cyanide, mineral oils, environment laboratories, interlaboratory comparison test

---

Other information

English summary

---

Series (key title and no.)

Mimeograph series of the Finnish Environment Institute  
91

---

ISBN

952-11-0157-1

---

ISSN

1455-0792

---

Pages

36

---

Language

Finnish

---

Price

\*

---

Confidentiality

Public

---

Distributed by

Finnish Environment Institute  
phone: (9) 4030 0100  
fax: (9) 40300 0190

---

Publisher

Finnish Environment Institute  
P.O. Box 140  
00251 HELSINKI

---

ISBN 952-11-0157-1

ISSN 1455-0792