

145

Irma Mäkinen, Salla Kauppi, Kirsti Erkomaa, Riitta Saares, Olli Järvinen
ja Timo Vänni

Laboratorioiden välinen vertailukoe
4/1998

145

Irma Mäkinen, Salla Kauppi, Kirsti Erkomaa, Riitta Saares, Olli Järvinen
ja Timo Vänni

Laboratorioiden välinen vertailukoe
4/1998

Vertailukokeen järjestäjä:
Suomen ympäristökeskus, tutkimuslaboratorio
Hakuninmaantie 4-6, 00430 Helsinki
puh. 09-403 000, telekopio 09-403 00890

ISBN 952-11-0444-9
ISSN 1455-0792

Painopaikka: Oy Edita Ab
Helsinki 1999

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	4
2	TOTEUTUS	4
2.1	Osanottajat	4
2.2	Näytteet	4
2.3	Laboratorioilta saatu palaute	5
2.4	Näytteiden säilyvyys ja homogeenisuus	5
2.5	Analyysimenetelmät	5
2.6	Tulosten käsittely	6
2.7	Vertailuarvot ja mittausepävarmuudet	7
3	TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	10
3.1	Määrittelykohtainen tulostenarviointi	10
3.2	Menetelmäkohtainen tulosten tarkastelu	11
3.3	Laboratorioiden pätevyyden arviointi	12
4	YHTEENVETO	13
5	SUMMARY	14
	KIRJALLISUUS	14
	LIITTEET	
Liite 1	Vertailukokeeseen osallistuneet laboratoriot	15
Liite 2	Näytteiden valmistaminen	16
Liite 3	Laboratorioilta saatu palaute	17
Liite 4	Näytteiden säilyvyydestaus	18
Liite 5	Näytteiden homogeenisuustestaus	19
Liite 6	Laboratorioiden analyysimenetelmät	22
Liite 7	Tuloksissa esiintyviä käsitteitä	23
Liite 8	Laboratorioiden ilmoittamat tulokset ja mittausepävarmuudet	24
Liite 9	Mittausepävarmuudet graafisesti esitettynä	26
Liite 10	Laboratoriokohtaiset tulokset	29
Liite 11	z-arvot graafisesti esitettynä	37
Liite 12	Yhteenveto laboratorioiden menestymisestä vertailukokeessa	41
	KUVAILELEHTI	42
	DOCUMENTATION PAGE	43

1 JOHDANTO

Suomen ympäristökeskuksen tutkimuslaboratorio järjesti lokakuussa 1998 vertailukokeen julkisen valvonnan alaisille laboratorioille, teollisuuslaitosten laboratorioille ja tutkimuslaboratorioille. Määrittävinä analyytteinä olivat elohopea (Hg), kokonaissyanidi (CN) ja mineraaliöljyt erilaisista vesistä.

Vertailukokeen tarkoituksena oli velvoitetarkkailuohjelmiin osallistuvien laboratorioiden tulosten vertailu. Myös muilla vesi- ja ympäristölaboratorioilla oli mahdollisuus osallistua vertailukokeeseen.

Vertailukokeiden järjestämisessä on noudatettu ISO/IEC Guide 43-1 mukaisia suosituksia (1) sekä muita kirjallisuudessa annettuja ohjeita (2).

2 TOTEUTUS

2.1 Osanottajat

Vertailuun osallistui yhteensä 32 laboratoriota. Osallistujat olivat julkisen valvonnan alaisten vesitutkimuslaitosten laboratorioita, kaupunkien ja kuntien ympäristölaboratorioita sekä teollisuuden ja tutkimuslaitosten laboratorioita. Näistä 18 laboratoriota osallistuu velvoitetarkkailuohjelmien näytteiden määrittämiseen.

Vertailukokeeseen osallistuneet laboratoriot esitetään liitteessä 1.

2.2 Näytteet

Laboratorioille toimitettiin elohopean määrittystä varten kaksi synteettistä näytettä, yksi luonnonvesinäyte, yksi vesi- ja viemärlaitoksen jätevesinäyte ja yksi metalliteollisuuden jätevesinäyte. Kokonaissyanidin määrittämistä varten toimitettiin kaksi synteettistä näytettä, yksi luonnonvesinäyte ja kaksi metalliteollisuuden jätevesinäytettä. Mineraaliöljyn määrittämistä varten toimitettiin kaksi synteettistä näytettä. Luonnonvesinäytteet valmistettiin joki- ja järivedestä.

Elohopean ja kokonaissyanidin synteettiset näytteet valmistettiin standardiliuoksista ionivapaaseen veteen (liite 2). Niiden pitoisuudet esitetään vertailukokeen tulosten yhteenvedossa (taulukko 2) ja laboratoriokohtaisissa tuloksissa (liitteet 10). Luonnon- ja jätevesinäytteet suodatettiin ennen näytteiden valmistamista Whatman GF/C suodattimen läpi.

Mineraaliöljynäytteet valmistettiin lisäämällä tunnettu määrä hiilivetyjä näytepulloihin. Kukin näyte oli erilainen, sillä lisätty hiilivety määrä vaihteli jonkin verran eri pulloissa. Tuloksia käsiteltäessä kunkin laboratorion saama tulos laskettiin saantona lisätystä määrästä. Tavoitearvo kullekin tulokselle oli näin ollen 100 %.

Näytteiden valmistaminen ja kestäväointi on esitetty liitteessä 2.

Näytteet toimitettiin laboratorioille 6.10.1998. Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

elohopea	7.-9.10.1998
syanidi	7.10.1998
mineraaliöljyt	7.10.1998.

Tulokset pyydettiin toimittamaan lokakuussa viikolla 43. Alustavat tuloslistat toimitettiin laboratorioille marraskuussa viikolla 45.

2.3 Laboratorioilta saatu palaute

Suurin osa laboratorioilta saaduista palautteista (liite 3) koski näytteiden viivästymistä. Näytteet toimitettiin erikoispikana tai lentorahtina 6.10.1998 ja niiden olisi pitänyt olla perillä samana päivänä. Postin erikoispikakuljetuksesta luovutaan ja siirrytään käyttämään muuta toimitustapaa silloin, kun näytteiden tulee olla perillä toimituspäivänä.

2.4 Näytteiden säilyvyys ja homogeenisuus

Kokonaissyanidin määrittämistä varten säilyvyys testattiin määrittämällä näytteiden pitoisuudet valmistuksen jälkeen (2.10.1998), varsinaisena analysointiajankohtana (7.10.1998) ja kaksi päivää myöhemmin (9.10.1998). Pitoisuuksissa on tapahtunut pienenemistä varsinkin heti valmistuksen jälkeen (liite 4). Kaksi päivää analysointiajankohdan jälkeen pitoisuuden muutos on ollut vähäinen. Analysointiajankohtana saadut pitoisuudet eivät poikkea merkittävästi vertailuarvosta. Menetelmäohjeen (SFS 5745) mukaan syanidin määrittäminen tulisi tehdä mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen.

Elohopean määrittämisessä näytteet analysointiin analysointipäivänä (7.10.1998) ja laitteen huollon vuoksi vasta noin kuukautta myöhemmin uudelleen (12.11.1998). Tällöin varsinkin synteettisten näytteiden tulokset (A1 ja A2) poikkesivat toisistaan, mikä johtuu laitteen toimintahäiriöistä ensimmäisellä analysointikerralla (liite 4). Kestävytyjen näytteiden pitoisuuksissa ei ole kuitenkaan tapahtunut muutoksia, koska noin kuukautta myöhemmin analysoitujen näytteiden pitoisuudet vastaavat suhteellisen hyvin vertailuarvoja.

Öljynäytteiden säilyvyyttä seurattiin analysoimalla näytteitä valmistuksen jälkeen (5.10.1998), varsinaisena analysointipäivänä (7.10.1998) ja noin viikkoa myöhemmin (13.10.1998). Näytteiden pitoisuuksissa ei ollut tapahtunut muutoksia.

Luonnon- ja jätevesinäytteet olivat homogeenisia testaustulosten perusteella (liite 5).

2.5 Analyysimenetelmät

Vertailututkimukseen osallistuvien laboratorioiden käyttämät analyysimenetelmät esitetään liitteessä 6.

Elohopean määrittämiseen useimmat laboratoriot käyttivät kylmähöyrymenetelmää erilaisten pelkistysten jälkeen. Muutama laboratorio käytti elohopean rikastusta kultaan ennen mittausta (3). Laboratorioiden käyttämää hapetuslämpötilaa ei tiedusteltu menetelmien yhteydessä. SFS-EN standardiohjeessa 1483 (3) hapetuslämpötilaksi suositellaan 95 °C.

Kaikki laboratoriot tekivät kokonaissyanidin SFS-standardin 5747 mukaisella menetelmällä, jossa tislauksessa vapautunut syanidi absorboidaan NaOH-liuokseen (4). Määritys tehdään fotometrisesti tai titrimetrisesti.

Mineraaliöljyjen määrittämiseen useimmat laboratoriot käyttivät SFS-standardimenetelmiä 3009 ja 3010 (5 ja 6) tai niiden sovellutuksia. Menetelmät perustuvat hiilitetrakloridi-uuttoon ja IR- mittaukseen (SFS 3010) tai gravimetriseen määrittämiseen (SFS 3009).

2.6 Tulosten käsittely

Laboratorioiden toimittamista tuloksista (liite 8) poistettiin ensin Grubbs-testin avulla niiden laboratorioiden käyttämät tulokset, jotka poikkesivat merkittävästi keskiarvosta (95 %). Mineraaliöljynäytteen CI tuloksista poistettiin ennen varsinaista tilastollista käsittelyä tulokset, joissa saantoprosentti oli suurempi kuin 200 %. Grubbs- testiä on käytetty keskiarvojen varmistamiseksi, sillä keskiarvoa on käytetty useimmissa tapauksissa näytteen vertailuarvona. Jos laboratorion tulos on hylätty Grubbs- testissä, laboratoriokohtaisissa taulukoissa on tuloksen vieressä merkintä "No" (liite 10). Tulostaulukon viimeisessä sarakkeessa on esitetty tilastolliseen käsittelyyn hyväksytyjen ja puuttuvien tulosten lukumäärä.

Grubbs-testin jälkeen on hyväksytyistä tuloksista laskettu keskiarvo ja keskihajonta. Tulosten arvioimiseksi ja graafista esitystä varten on laskettu kunkin laboratorion tuloksille z-arvo (z-scores). z-arvo lasketaan kaavasta:

$$z = (x_i - \bar{X})/s$$

x_i = yksittäisen laboratorion tulos

\bar{X} = laboratorioiden keskiarvo tai teoreettinen arvo (synteettiset näytteet)

s = kokonaisvirheelle asetettu tavoitearvo (s_{target}).

Kokonaisvirheelle asetettua tavoitearvoa arvioitaessa huomioitiin näytteiden pitoisuus, homogeenisuus ja säilyvyys sekä jossakin määrin laboratorioiden ilmoittama mittausepävarmuus . Näin saatua arvoa pidettiin vertailuarvona tuloksia tulkittaessa (liitteet 10,11 ja 12). z-arvon perusteella voidaan arvioida laboratorion menestyminen vertailukokeessa. Laboratorion tuloksia voidaan pitää:

- hyväksyttävänä, kun $|z| < 2$
- arveluttavana, kun $2 \leq |z| \leq 3$
- hylättävänä, kun $|z| > 3$

Määritys- ja näytekohtaisesti z-arvot esitetään numeerisina lukuarvoina laboratoriokohtaisissa tulostaulukoissa liitteessä 10 ja graafisesti liitteessä 11. Laboratorion saama tulos on hyväksyttävä, jos se poikkeaa vertailuarvosta vähemmän kuin kaksi kertaa kokonaisvirheelle asetettu tavoitearvo. Kun kokonaisvirheen tavoitearvoksi asetetaan esim. 10 %, tuloksista voidaan pitää vielä hyväksyttävänä ne, jotka poikkeavat teoreettisesta arvosta tai keskiarvosta vähemmän kuin 20 % ($|z| < 2$).

Tulosten yhteenveto esitetään taulukossa 2. Liitteessä 12 esitetään yhteenveto laboratorioden menestymisestä. Yhteenvetotaulukossa on seuraavat merkinnät tuloksille:

A = tulokset, joissa $|z| < 2$

Z = tulokset, joissa $2 \leq |z| \leq 3$

N = tulokset, joissa $|z| > 3$ (tai laboratorion tulos oli alle laboratorion määritysrajan)

Järjestävän laboratorion tunnus vertailukokeiden tuloksissa on 32.

2.7 Vertailuarvot ja niiden luottamusvälit

Elohopea- ja mineraaliöljymäärityksen synteettisille näytteille A1, A2, C1 ja C2 käytettiin vertailuarvona teoreettista arvoa (kuva 1 ja taulukko 1). Muuten vertailuarvona käytettiin laboratorioden tulosten keskiarvoa. Tapauksissa, joissa vertailuarvona käytettiin keskiarvoa, keskiarvo ja mediaani poikkesivat yleensä vähän toisistaan (kuva 1) ja taulukko 2. Kokonaissyänidin määrityksessä laboratorioden lukumäärä oli pieni (6-7 laboratorioita). Keskiarvo ja mediaani eivät juurikaan poikenneet toisistaan, joten vertailuarvona myös tässä tapauksessa käytettiin keskiarvoa.

Mediaani ja keskiarvo poikkesivat toisistaan elohopean synteettisissä näytteissä A1 ja A2 ja mineraaliöljyjen näytteissä C1 ja C2. Näillä näytteillä vertailuarvona käytettiin teoreettista arvoa. Mittausepävarmuus arvioitiin laskemalla tulosaineiston keskiarvon luottamusväli (taulukko 1). Luottamusväli laskettiin tulosaineistosta, josta oli poistettu poikkeavat tulokset Grubbs- testiä käyttäen. Mittausepävarmuus on suuri elohopean synteettisille näytteille (A1 ja A2) sekä mineraaliöljynäytteille (C1 ja C2). Mittausepävarmuutta ei lisännyt näytteiden säilytys. Lisäksi näytteet olivat homogeenisia.

Laboratorioden ilmoittamat mittausepävarmuudet elohopean määrityksessä poikkesivat jonkin verran toisistaan (liite 9). 3 - 5 laboratorioita ilmoitti suurehkon mittausepävarmuuden. Syanidin määrityksessä mittausepävarmuudet vastasivat suhteellisen hyvin tulosten hyväksymisrajoja. Mineraaliöljyjen määrityksessä useassa tapauksessa ilmoitetut mittausepävarmuudet eivät vastanneet laboratorioden menestymistä vertailukokeessa

Taulukko 1. Vertailuarvojen luottamusväli

Määrittys	Näyte	n	Vertailu- arvo	SD	SD %	Vertailuarvon luottamusväli	
						U	U %
Hg, µg/l	A1	22	7,5	1,08	15,5	0,48	6,4
	A2	20	0,40	0,078	20,1	0,036	9
	A3	18	0,102	0,024	23,2	0,012	12
	A4	15	0,272	0,045	16,4	0,025	9
	A5	18	2,66	0,318	12,0	0,158	6
Syanidi, µg/l	B1	7	237	19,2	8,1	17,8	7,5
	B2	7	42,4	1,94	4,6	1,79	4,2
	B3	6	15,2	0,94	6,2	0,99	6,5
	B4	7	106	5,95	5,6	5,50	5
	B5	3	376	20,2	5,4	21,2	5,5
Mineraaliöljyt, %	C1 ¹⁾	11	100	32,7	33,4	22,0	22
	C2 ²⁾	18	100	26,1	28,6	13,0	13

missä,

¹⁾ Näytteen C1 pitoisuus: 0,084 - 0,118 mg/l

²⁾ Näytteen C2 pitoisuus: 4,052 - 4,199 mg/l

vertailuarvo: tulosaineiston vertailuarvo (*assigned value*)

n: tilastolliseen käsittelyyn hyväksytyjen tulosten lukumäärä

SD: tulosaineiston keskihajonta

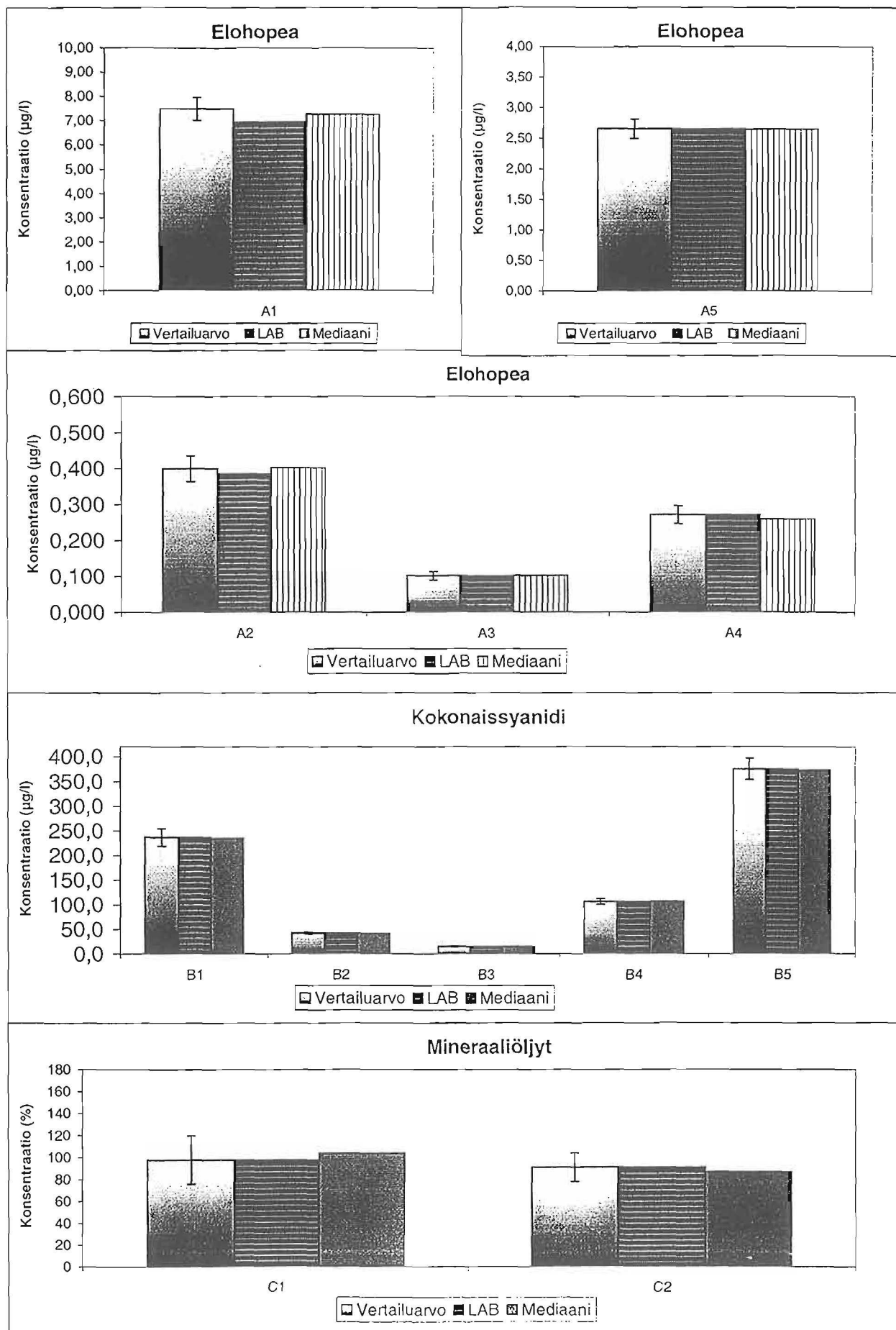
SD %: tulosaineiston keskihajonta, % (*standard deviation of the data, %*)

U: vertailuarvon 95 % luottamusväli (*95 % confidence interval*)

$$U = \pm t_{(n-1)} * s / \sqrt{n}$$

U %: vertailuarvon 95 % luottamusväli, % (*95 % confidence interval, %*)

Kuva 1. Vertailuarvo, keskiarvo (LAB), mediaani ja luottamusväli ($\pm U$)



Taulukko 2. Yhteenveto vertailukokeen tuloksista

Määrittäminen	Näyte	c	X	Md	SD %	S _{target} %	Lab lkm	Hyväksytyt z-arvot %
Hg, µg/l	A1	7,5	6,96	7,27	15,5	10	22	82
	A2	0,4	0,387	0,403	20,1	15	22	81
	A3		0,102	0,103	23,2	20	21	84
	A4		0,272	0,260	16,4	15	17	87
	A5		2,66	2,65	12,0	10	18	89
Syanidi, µg/l	B1		237	235	8,1	10	7	100
	B2		42,4	42,0	4,6	15	7	100
	B3		15,2	15,0	6,2	15	6	100
	B4		106	107	5,6	10	7	100
	B5		376	373	5,4	10	7	86
Mineraaliöljyt %	C1 ¹⁾	100	97,8	104	33,4	15	17	40
	C2 ²⁾	100	91,2	86,9	28,6	15	19	74

missä,

¹⁾ Näytteen C1 pitoisuus: 0,084 - 0,118 mg/l

²⁾ Näytteen C2 pitoisuus: 4,052 - 4,199 mg/l

c: synteettisen näytteen teoreettinen pitoisuus (*theoretical concentration of the synthetic sample*)

X: keskiarvo (*mean value*)

Md: mediaani (*median*)

SD %: keskihajonta (*standard deviation*)

S_{target} %: kokonaisvirheen tavoitearvo (*target value for total error*)

Lab lkm: osallistuneiden laboratorioden lukumäärä (*number of the participating laboratories*)

Hyväksytyt z-arvot: niiden tulosten osuus (%), joissa $|z| < 2$ (*the results (%), where $|z| < 2$*)

3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI

3.1 Määrittämissuhteiden tulosten arviointi

Tulosten tarkastelussa on käytetty hyväksi taulukoita 1 ja 2 sekä liitettä 10.

Elohopea

Elohopean määrittämistä varten laboratorioille toimitettiin kaksi synteettistä näytettä, yksi luonnonvesinäyte, yksi vesi- ja viemärlaitoksen jätevesinäyte ja yksi metalliteollisuuden jätevesinäyte. Tulosten keskihajonta Grubbs-testin käsittelyn jälkeen oli 12-23 %. Keskihajonta oli suurin luonnonvesinäytteen A3 määrittämissuhteessä, jossa elohopeapitoisuus oli 0,10 µg/l. Näytteen A3 pitoisuus on huomattavasti suurempi kuin mitä elohopeapitoisuudet yleensä ovat luonnonvesissä (<0,05 µg/l). Lisäksi synteettisen näytteen A2 (pitoisuus 0,4 µg/l) keskihajonta oli suuri, 20 %. Tulosten keskihajonta oli yleensäkin pitoisuudesta riippuvainen.

Syanidi

Kokonaissyänidin määrittystä varten laboratorioille toimitettiin kaksi synteettistä näytettä, yksi luonnonvesinäyte ja kaksi metalliteollisuuden jätevesinäytettä. Kokonaissyänidin määrittämiseen osallistuneiden laboratorioiden lukumäärä oli pieni (6-7 laboratoriota). Tulosten keskihajonta oli suhteellisen pieni 4,5-8,1 % eikä se ollut pitoisuudesta riippuvainen.

Mineraaliöljy

Mineraaliöljyjen määrittystä varten toimitettiin laboratorioille kaksi synteettistä näytettä. Tulosten keskihajonnat Grubbs- testi käsittelyn jälkeen laskettuna olivat suuria (29-33 %).

3.2 Menetelmäkohtainen tulosten tarkastelu

Laboratoriot käyttivät toisistaan poikkeavia menetelmiä elohopean määrittämisessä ja mineraaliöljyjen näytteen C2 määrittämisessä.

Taulukko 3. Eri menetelmillä saadut tulokset Hg- määrittämisessä ja mineraaliöljyjen näytteen C2 -määrittämisessä.

Määrittäminen	Näyte	Menetelmä	Vertailuarvo	X	SD	SD %	Lab lkm
Hg, µg/l	A1	1. CV-AAS, SnCl ₂ -pelkistin	7,0	7,02	1,11	15,8	14
	A1	2. CV-AAS, NaBH ₄ -pelkistin		7,22	1,34	18,6	2
	A1	3. FIMS, SnCl ₂ -pelkistin		6,87	1,344	19,5	4
	A1	4. Atomifluoresenssi		6,45	0,699	10,8	2
	A2	1. CV-AAS, SnCl ₂ -pelkistin	0,40	0,408	0,068	16,6	14
	A2	2. CV-AAS, NaBH ₄ -pelkistin		0,275	0,021	7,7	2
	A2	3. FIMS, SnCl ₂ -pelkistin		0,407	0,070	17,2	4
	A2	4. Atomifluoresenssi		0,331	0,105	31,7	2
	A3	1. CV-AAS, SnCl ₂ -pelkistin	0,102	0,107	0,017	16,3	14
	A3	2. CV-AAS, NaBH ₄ -pelkistin		0,055	0,007	12,9	2
	A3	3. FIMS, SnCl ₂ -pelkistin		0,110	0,025	22,8	3
	A3	4. Atomifluoresenssi		0,105	-		1
	A4	1. CV-AAS, SnCl ₂ -pelkistin	0,272	0,288	0,048	16,7	11
	A4	2. CV-AAS, NaBH ₄ -pelkistin		0,255	0,007	2,8	2
	A4	3. FIMS, SnCl ₂ -pelkistin		0,242	0,043	17,7	3
	A4	4. Atomifluoresenssi		0,260	-		1
	A5	1. CV-AAS, SnCl ₂ -pelkistin	2,66	2,73	0,207	7,6	12
	A5	2. CV-AAS, NaBH ₄ -pelkistin		2,82	0,566	20,1	2
	A5	3. FIMS, SnCl ₂ -pelkistin		2,24	0,369	16,5	3
	A5	4. Atomifluoresenssi		2,81	-		1
Mineraaliöljyt %	C2	1. IR- menetelmä	100	90,3	19,6	19,6	16
	C2	2. Gravimetrinen		156	-		1
	C2	3. Petrolieetteriuutto		40,4	-		1

Elohopea

Elohopean määrittämisessä suurin osa laboratorioista (yhteensä 14 laboratorioita) käytti kylmähöyry-atomiabsorptiota tinakloridipelkistykseen jälkeen (CV-AAS, SnCl₂-pelkistin). Synteettisten näytteiden A1 ja A2 analysoinnissa tulosten keskiarvo oli lähellä teoreettista arvoa ja tulosten keksihajonta oli 16-17 %. FIMS- mittauksella (flow injection mercury system) tinakloridipelkistykseen jälkeen synteettisen näytteen A1 ja jätevesinäytteiden A4 ja A5 tulosten keskiarvo oli pienempi kuin muilla menetelmillä saaduissa tuloksissa. Erityisen alhaisia pitoisuuksia mitattiin tällä menetelmällä näytteestä A1. Kylmähöyry-atomiabsorptiota natriumborohydraattipelkistykseen jälkeen (CV-AAS, NaBH₄- pelkistin) käyttäneet kaksi laboratorioita saivat erityisen alhaisia pitoisuuksia synteettisestä näytteestä A2 ja luonnonvesinäytteestä A3. Samoin liian alhaisia pitoisuuksia synteettisistä näytteistä saivat myös kaksi atomifluoresenssimenetelmää käyttänyttä laboratorioita.

Taulukossa 3 esitetyt eri menetelmille saatuja keskiarvoja verrattiin tilastollisesti toisiinsa Hg- määrittämisessä menetelmille 1 ja 3. Muita menetelmiä käyttäneitä laboratorioita oli vähemmän kuin kolme. Kahdella eri menetelmällä saadut keskiarvot poikkesivat merkittävästi (95% todennäköisyys) toisistaan vain näytteessä A5 ($t = 3,26$, $t_{0,05} = 1,77$, kun $v = 13$). Menetelmää 3 käyttäneitä laboratorioita oli vain kolme, mikä vähentää tarkastelun luotettavuutta.

Pitkään käytössä ollut kylmähöyryabsorptioon perustuvalla menetelmällä (SnCl₂-pelkistin) saatiin ko. vertailukokeessa muita luotettavampia tuloksia. Tämä voi osittain johtua myös siitä, että ko. menetelmää käyttäneiden laboratorioiden lukumäärä oli suurin. Yleisesti voidaan sanoa, että elohopean määrittäminen oli edelleen vaikeaa, vaikka pitoisuudet eivät edustaneetkaan mm. varsinaisia luonnonvesipitoisuuksia. Laboratorioiden tulisi tutkia perusteellisesti käyttämiään menetelmiä määrittämisluotettavuuden parantamiseksi.

Mineraaliöljyt

Mineraaliöljyjen määrittämiseen näytteelle C2 suurin osa laboratorioista (16 laboratorioita) käytti hiilitetrakloridiuuton jälkeen IR-mittauksia. Näiden laboratorioiden saamien tulosten saantoprosentti oli 90 %, kun taas kahdella laboratoriolla, jotka käyttivät gravimetristä menetelmää tai petrolieetteriuuttoa, saantoprosentti oli 156 % ja 40 %.

ISON työryhmä ISO/TC147/SC2/ WO15 on laatimassa uutta standardiohjetta mineraaliöljyjen määrittämiseksi, jossa uuton jälkeen mineraaliöljypitoisuus mitataan kaasukromatografisesti.

3.3 Laboratorioiden pätevyysarviointi

Vertailukokeeseen osallistui yhteensä 32 laboratorioita, joista suurin osa osallistui myös vuonna 1998 järjestettyyn vastaavien analyttien vertailukokeeseen.

Elohopean määrittämisessä hyväksyttiin 81- 89 % tuloksista, kun määrittämisessä sallittiin suurin kokonaisvirhe 20 - 40 %. Eniten hyväksytyt tulokset (89 %) olivat pitoisuudeltaan suurimman jätevesinäytteen (A5) määrittämisessä ja vähiten (81 %) hyväksytyt tulokset olivat pitoisuudeltaan pienimmän synteettisen näytteen (A2) määrittämisessä. Kylmähöyryabsorptioon ja tinakloridipelkistykseen perustuva menetelmä oli yleisin ja sitä käyttäneiden laboratorioiden tuloksista hyväksyttiin 86 % kaikkien näytteiden osalta. Vuoden 1997 vertailukokeessa hyväksyttiin 73 - 96 %, kun sallittu kokonaisvirhe oli 30 - 40 %. Tulosten vertailukelpoisuudessa ei ollut tapahtunut oleellista muutosta.

Kokonaissyänidin määrittämisessä näytteiden A1 - A4 tuloksista hyväksyttiin 100 % ja näytteen A5 tuloksista 86 %, kun suurin sallittu virhe oli 20 - 30%. Määrittämisessä vertailukelpoisuudessa oli tapahtunut edistystä vuoden 1997 jälkeen, sillä silloin hyväksyttiin 67-78 % tuloksista, kun sallittu kokonaisvirhe oli 40 %.

Mineraaliöljyjen määrittämisessä hyväksytyjen tulosten osuus oli 40 % (näyte C1) ja 74 % (näyte C2), kun suurin sallittu virhe oli 30 %. Vastaavasti vuonna 1997 hyväksyttiin 60 % ja

52 % tuloksista, kun suurin sallittu virhe oli 50 %. Jos vuoden 1998 tulosten arvioinnissa olisi sallittu yhtä suuri kokonaisvirheprosentti (50 %) kuin vuoden 1997 tuloksissa, hyväksytyjen tulosten osuus olisi 67 % ja 84 %. Näin ollen mineraaliöljyjen määrittämisessä on jonkin verran tulosten vertailukelpoisuus lisääntynyt. Sallittua kokonaisvirhettä 50 % voidaan pitää kuitenkin liian suurena.

Vertailukokeeseen osallistuneista laboratorioista oli vain neljä akkreditoitu vertailtavina olleille analyysiteille. Näin ollen ei voitu tarkastella akkreditoinnin merkitystä laboratorioiden tuloksissa.

4 YHTEENVETO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti lokakuussa 1998 vertailukokeen laboratorioille, jotka määrittävät velvoitetarkkailuohjelmiin liittyen elohopeaa, kokonaissyänidia ja mineraaliöljyjä erilaisista vesistä. Vertailukokeeseen osallistui myös muita suomalaisia ympäristölaboratorioita. Näytteet olivat synteettisiä näytteitä, luonnonvesi- ja teollisuuden jätevesinäytteitä. Yhteensä vertailukokeeseen osallistui 32 laboratorioita.

Tulosten arvioimiseksi laskettiin z-arvo ja sitä varten asetettiin kokonaisvirheelle tavoiteprosentiksi 10- 20 % määrittämisestä ja pitoisuudesta riippuen. Lopullinen keskiarvo laskettiin sen jälkeen, kun aineistosta poistettiin poikkeavat tulokset Grubbs-testiä käyttäen. Vertailuarvona käytettiin synteettisten näytteiden teoreettista arvoa tai tulosten keskiarvoa.

Vastaavien analyysien vertailukoe järjestettiin vuonna 1997. Laboratorioiden tulosten vertailukelpoisuus oli lisääntynyt erikoisesti kokonaissyänidin määrittämisessä, jossa suurin osa tuloksista hyväksyttiin. Vastaavaa positiivista muutosta ei ollut tapahtunut elohopean määrittämisessä. Elohopean määrittämisessä hyväksyttiin tuloksista 81 - 89 %. Mineraaliöljyjen määrittämisessä eri laboratorioiden tulosten vertailukelpoisuus oli jonkin verran lisääntynyt. Sekä elohopean että mineraaliöljyjen määrittämisessä tulosten vertailukelpoisuus ei ole vielä riittävän hyvä.

Osanottajien raportoimat mittausepävarmuudet vaihtelivat jonkin verran elohopean määrittämisessä. Mineraaliöljyjen määrittämisessä mittausepävarmuudet eivät aina vastanneet laboratorioiden menestymistä vertailukokeessa.

5 SUMMARY

On October 1998 the samples were distributed to 32 participating laboratories for determination of mercury, total cyanide and mineral oils from artificial, natural water or industrial waste water samples.

The results of each laboratory and the reported uncertainties are presented in Appendix 8. The results of stability and homogeneity are presented in Appendix 4 and 5 and the test is summarized in Table 3 and in Appendix 11.

The average concentration, the standard deviation and the coefficient of the variation were calculated after testing the outliers with Grubbs test. The comparison of the performance of the participants was done by using z scores (Appendixes 10 and 11). The results were considered satisfactory ($|z| < 2$), when they deviated less than 20 - 40 % from the assigned value (the theoretical value or the mean value of the data) depending on the analyte and its concentration.

In this interlaboratory comparison 81 - 89 % of the results of the mercury were considered satisfactory. The results of the total cyanide were well comparable, 86 % or 100 % of the results were satisfactory. In the determination of the mineral oils the quality of data still seems to be rather poor, only 40 % and 74 % of the results were satisfactory.

There was some variation in the reported uncertainties of the mercury determination. In some cases, especially in the determination of the mineral oils the reported uncertainties did not correspond well to the performance of the laboratories.

KIRJALLISUUS

1. Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison - Part1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes, 1996. ISO/IEC Guide 43-1.
2. Lawn, E.L., Thompson, M., Walker R.F., 1997. Proficiency testing in Analytical Chemistry. The Royal Society of Chemistry, Cambridge. 110 pp.
3. Veden laatu. Elohopean määrittäminen, 1997. SFS-EN 1483. Suomen Standardisoimisliitto SFS, Helsinki.
4. Veden öljyn ja rasvan määrittäminen. Gravimetrinen menetelmä, 1980. Suomen Standardisoimisliitto SFS, Helsinki.
5. Veden öljyn ja rasvan määrittäminen, 1994. Infrapunaspektrofotometrinen menetelmä (2. painos). Suomen Standardisoimisliitto SFS, Helsinki.
6. Veden kokonaissyänidin määrittäminen, 1992. Fotometrinen ja titrimetrinen menetelmä. Suomen Standardisoimisliitto SFS, Helsinki.

LIITE 1 VERTAILUKOKEESEEN OSALLISTUNEET LABORATORIOT

Julkisen valvonnan alaiset laboratoriot

Helsingin kaupungin ympäristölaboratorio
Insinööritoimisto Paavo Ristola Oy
Kokemäenjoen vesiensuojeluyhdistys
Lounais-Suomen vesiensuojeluyhdistys
PSV Maa- ja Vesi Oy
Suunnittelukeskus
Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio
Vesihydro Oy

Kaupungit ja kunnat

Imatran elintarvike- ja ympäristölaboratorio
Kauhajoen elintarvike ja ympäristölaboratorio
Rauman kansanterveysön kuntayhtymän elintarvike ja vesilaboratorio
Vantaan kaupunki, elintarvike- ja ympäristölaboratorio

Teollisuuslaitokset

Borealis Polymers Oy
Eka Chemicals Oy
Ekokem Oy
Enso Fine Papers Oy, Oulun tehtaat
IVO, teknologian keskus
Kemira Chemicals Oy, Kokkolan tehtaat
Neste Oy, Naantalin laadunvarmistus
Neste Oy, Porvoon jalostamo
NK Energy Oy
Outokumpu, Harjavalta
Outokumpu, Polarit Oy
Outokumpu Zinc Oy
Rautaruukki Steel, Raahе
Suomen Petrooli Oy
UPM Kymmene Oy, Pietarsaaren tehtaat

Tutkimuslaitokset

Napellus Oy
Porilab
SGS Inspection Services Oy
Suomen ympäristökeskuksen tutkimuslaboratorio
VTT, kemianteekniikka

LIITE 2 NÄYTTEIDEN VALMISTAMINEN

Näyte	Näytematriisi	Pohjajäpitoisuus	Laimennus	Reagenssi/pitoisuus	Lisäys / V _{tot}	Kestävöinti
A1	synteettinen			Hg(NO ₃) ₂ (Merck 70247681) 10 mg/l	15 ml/ 20 l	30 ml suprapure. HNO ₃ / 1 l näytettä
A2	synteettinen			Hg(NO ₃) ₂ (Merck 70247681) 10 mg/l	0,8 ml/ 20 l	
A3	luonnonvesi, Rusutjärvi-Siuntiojoki, 1:4			Hg(NO ₃) ₂ (Merck 70247681) 10 mg/l	0,24 ml/ 24 l	
A4	vesi- ja viemärlaitoksen lähtevä jätevesi, Viikin puhdistamo			Hg(NO ₃) ₂ (Merck 70247681) 10 mg/l	0,6 ml/ 24 l	
A5	metalliteollisuuden lähtevä jätevesi, Finnish Chemicals Oy, Kuusaankoski	161,9µg/l	1:100 ⁽¹⁾	Hg(NO ₃) ₂ (Merck 70247681) 10 mg/l	3,2 ml/ 20 l	
B1	synteettinen			KCN (Merck 124 K16142967) 100 mg/l	60 ml/ 20 l	yhtä näytelitraa kohden: - 5 ml 5M NaOH, 10 ml fenolftaleeniliuosta, 5 ml 2,216 M SnCl ₂ - pH säädetty n.8:aan 1M HCl:llä tai 1M NaOH - 10 ml 0,696 M ZnSO ₄
B2	synteettinen			KCN (Merck 124 K16142967) 100 mg/l	11ml/ 20 l	
B3	luonnonvesi, Rusutjärvi-Siuntiojoki, 1:4	< 10µg/l		KCN (Merck 124 K16142967) 100 mg/l	5 ml/ 20 l	
B4	metalliteollisuuden lähtevä jätevesi, A. Ahlström, Strömforsin tehdas	250 µg/l	4:3			
B5	metalliteollisuuden lähtevä jätevesi, A. Ahlström, Strömforsin tehdas	250 µg/l	1:2	KCN (Merck 124 K16142967) 100 mg/l	65 ml/ 20 l	

(1 jätevesinäytteessä runsaasti orgaanista ainesta

Näyte	Reagenssi	Lisäys	Kestävöinti
C1	voiteluöljyn ja rypsiöljyn seos (Mobilesuper ja Raision rypsiöljy), asetoni	Punnittu tarkasti määrä, jossa öljyn määrä vastaa noin 0,1 mg.	lisätty 6 M HCl kunnes pH 2
C2	Voiteluöljyn ja rypsiöljyn seos (Mobilesuper ja Raision rypsiöljy), asetoni	Punnittu tarkasti määrä, jossa öljyn määrä vastaa noin 4 mg.	lisätty 6 M HCl kunnes pH 2

LIITE 3 LABORATORIOILTA SAATU PALAUTE

Laboratorio	Kommentit näytteistä	SYKEN toimenpide
Lab 10	Noutoilmoitus annettiin puhelimitse.	Väärinkäsitysten välttämiseksi ilmoitetaan seuraavalla kerralla myös kirjeitse mistä paketin voi noutaa.
Lab 14	Tilaajan toivomus näytteiden B1-B5 kestäväinnistä oli tulkittavissa väärin. Näytekasetti saapui pikapostissa erikoispikan sijasta.	Jatkossa varmistetaan kestäväinti vielä soittamalla asiakkaalle. Pakettikortin oikeellisuus tarkastetaan postitusvaiheessa
Lab 16, 28	Näytekasetti saapunut myöhässä erikoispikalähetyksestä huolimatta.	Lähetetty uusi paketti ja tehty kirjallinen valitus postin erikoispikalpalveluun.
Lab 22	Lähetetty ylimääräiset näytteet.	Pakkauksen lopuksi tarkastetaan vielä pakettien painojen ja lähetettävien näytemäärien yhteensopivuus.
Lab 25	Näytekasettia jouduttiin etsimään sovitusta noutopaikasta	Seuraavalla kerralla ilmoitetaan kirjeitse paketin noutopaikka
Lab 28	C2 näytekasetti mennyt rikki postituksessa.	Lähetetty uusi pullo ja tehty kirjallinen valitus postin erikoispikalpalveluun.

Laboratorio	Kommentit tuloksista	SYKEN toimenpide
Lab 7	Näytteen C1 tuloksessa desimaalipilkku väärin. Laboratorion ilmoittama tulos oli 0,97 mg/l, oikea tulos oli 0,097 mg/l.	Ei muutettu loppuraporttiin
Lab 21	Tuloslomake puuttui lähetyskirjeestä.	Lähetetty uusi lomake.
Lab 26	Tuloksissa A1, A2 ja A3 laskettu väärin laimennuskerroin. Hg- tulokset olisi pitänyt kertoa laimennus-suhteella 100/70, jolloin tulokset olivat 7,06 µg/l, 0,46 µg/l ja 2,60 µg/l.	Ei muutettu loppuraporttiin

LIITE 4 NÄYTTEIDEN SÄILYVYYSTESTAUS**Elohopea, Hg, (µg/l):**

Näyte	Päivämäärä		Vertailuarvo
	7.10.1998	23.2.1999	
A1	8,00	8,21	7,5
A2	0,457	0,51	0,4
A3	0,119	0,116	0,102
A4	0,204	0,296	0,272
A5	2,39	3,25	2,66

Pitoisuuksissa ei ole tapahtunut pienenemistä 7.10.1998- 23.2.1999 välisenä aikana. Elohopealaiterikon vuoksi Hg- säilyvyystestauksia jouduttiin tekemään pidemmällä aikavälillä. SYKEN laboratorion menetelmällä saadaan suurissa pitoisuuksissa (näytteet A1, A2 ja A5) vertailuarvoa jonkin verran suurempia tuloksia. Käytetyn menetelmän normaalimittausalue on 0,005- 0,05 µg/l tai 0,1- 1,0 µg/l, joten näytteitä jouduttiin laimentamaan 5- 8 kertaisesti ennen mittausta.

Kokonaissyaniidi, CN (µg/l):

Näyte	Päivämäärä			Vertailuarvo
	2.10.1998	7.10.1998	9.10.1998	
A1	292	248	244	237
A2	46,23	42,50	40,65	42,4
A3	16,8	14,00	13,25	15,2
A4	142	110	106	106
A5	437,5	395	381	376

Mineraaliöljyt (mg/l):

Näyte	Pitoisuus ¹⁾	Päivämäärä			Vertailuarvo %
		5.10.1998	7.10.1998	13.10.1998	
C1	0,084-0,118 mg/l	96	96	96	100
C2	4,052- 4,199 mg/l	87	90	88	100

1) kullekin laboratoriolle toimitettiin näyte, jonka pitoisuus oli taulukossa esitetyllä alueella.

LIITE 5 NÄYTTEIDEN HOMOGEENISUUSTESTAUS

Elohopeanäytteiden A3-A5 homogeenisuustestaus:

Näyte	s_{target}	X ($\mu\text{g/l}$)	N	δ	s_a	s_a/δ	s_s	s_s/δ	F-l	F-k
A3	20	0,102	5	0,020	0,0010	0,050	0,0009	0,450	2,65	5,19
A4	15	0,282	5	0,042	0,0024	0,057	~0	~0	0,73	5,19
A5	10	3,193	5	0,32	0,0509	0,159	~0	~0	0,90	5,19

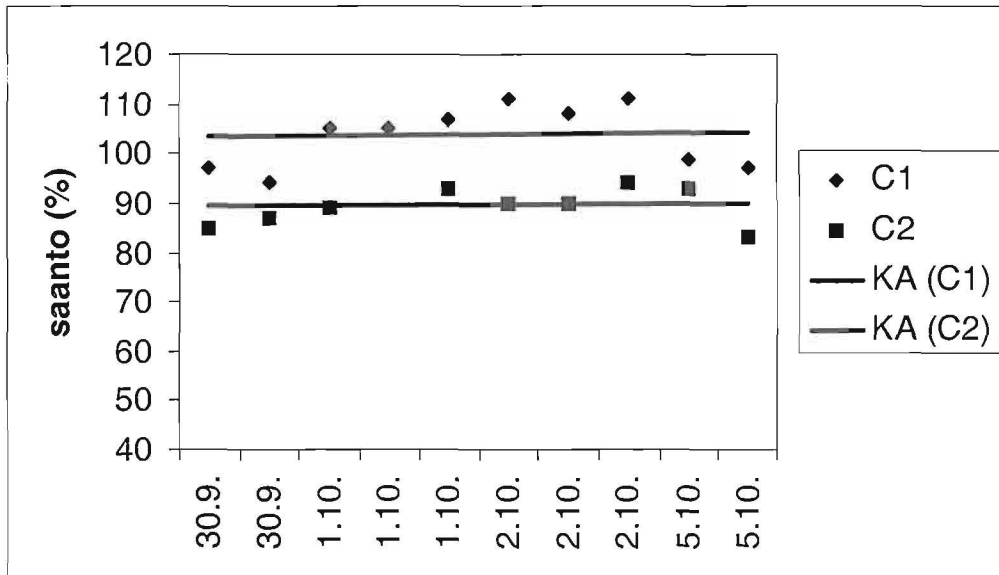
missä

s_{target} :	vertailukokeen kokonaisvirheen tavoitearvo
X :	testisarjan keskiarvo
N:	pullojen lukumäärä
δ :	testisarjan kokonaisvirheentavoitearvo
s_a :	keskihajonta määrittäksessä (analyttinen virhe)
s_s :	keskihajonta näytteen jaossa (pullojen välinen virhe)
F-l :	laskennallinen F-arvo
F-k :	kriittinen F-arvo

Vertailukoenäytteiden homogeenisuuden testaustuloksia arvioitaessa tarkastellaan, onko

- $s_a/\delta < 0,3$: analyttinen virhe on riittävän pieni
- $s_s/\delta < 0,3$ näyte on jaettu homogeenisesti ja F-l < F-k:

Elohopeanäytteiden A3-A5 homogeenisuustestaus tehtiin rinnakkaismäärittäksinä. Tulosten perusteella voidaan todeta näytteiden olleen homogeenisia, sillä analyttinen sekä ($s_a/\delta < 0,3$) että pullojen välinen virhe ($s_s/\delta < 0,3$) olivat pieniä. Tämän lisäksi laskennallinen F- arvo oli pienempi kuin kriittinen F-arvo.

Mineraaliöljynäytteiden homogeenisuustestaus:

C1: 0,084- 0,118 mg/l, C2: 4,052-4,199 mg/l

Näyte	Vertailu- arvo	Keskiarvo	Keski- hajonta	Näytepullojen lkm	Mittauspäivien lkm
C1	100 %	103,4 %	6,19 %	10 kpl	4
C2	100 %	89,3 %	3,78 %	9 kpl	4

Mineraaliöljynäytteiden homogeenisuustestauksessa seurattiin käytetyn öljyseoksen homogeenisuutta 30.09.-5.10.1998 välisenä aikana, sillä jokainen näytepullon sisältö valmistettiin erikseen. Mineraalinäytteet C1 ja C2 voidaan tulosten perusteella todeta homogeenisiksi.

Kokonaissyänidinäytteiden B3-B5 homogeenisuustestaus:

Näyte	Vertailuarvo (µg/l)	Pullon nro	1. määrittys (µg/l)	2. määrittys (µg/l)
B3	15,2	1	16,18	16,12
		7	14,02	14,91
		11	14,60	14,70
		14	15,69	15,60
B4	106	2	109,42	106,99
		8	109,40	108,21
		16	108,49	104,93
B5	376	2	381	376
		9	410	397
		16	389	384

Näyte	Keskiarvo (µg/l)	Vertailuarvo (µg/l)	Kokonaiskeskihajonta (%)
B3	15,23	15,2	5,5 %
B4	107,0	106	1,7 %
B5	389,0	376	1,6 %

Näytteiden voidaan todeta olevan homogeenisia. Pullojen väliset erot ovat yhtä pieniä kuin menetelmän toistettavuus näytteiden pitoisuusalueella 5-6 %.

LIITE 6 LABORATORIOIDEN ANALYYSIMENETELMÄT

Määrittäminen	Koodi	Menetelmä
Hg	1	CV- AAS, pelkistin Sn ₂ Cl
	2	CV- AAS, pelkistin NaBH ₄
	3	FIMS, rikastus, pelkistin Sn ₂ Cl
	4	Muu; AFS atomifluoresenssi, pelkistin Sn ₂ Cl
CN	1	SFS 5747 (tislauk; fotometrinen tai titrimetrinen määrittäminen)
Mineraaliöljyt	1	SFS 3010 (IR- menetelmä)
	2	SFS 3009 (gravimetrinen menetelmä)
	3	Muu; SFS 3009 sekä petroleetteriututto menetelmän mukaan; STD Methods for Examination of Waters 1960

Suomen ympäristökeskuksen tutkimuslaboratorion käyttämät menetelmät:

Määrittäminen	Koodi	Menetelmä
Hg	3	FIMS, rikastus, pelkistin Sn ₂ Cl
CN	1	SFS 5747 (tislauk; fotometrinen tai titrimetrinen määrittäminen)
Mineraaliöljyt	1	SFS 3010 (IR- menetelmä)

SUMMARY ON THE METHODS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998

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	
Hg	A1	1	2	1	1	1	2	1	1	1		1	1	4					1	3		4		1			3	1	3	1	1		3	
Hg	A2	1	2	1	1	1	2	1	1	1		1	1	4					1	3		4		1			3	1	3	1	1		3	
Hg	A3	1	2	1	1	1	2	1	1	1		1	1	4					1	3		4		1				1	3	1	1		3	
Hg	A4	1	2	1	1	1	2	1	1	1		1		4						3				1				3	1	1		3		
Hg	A5	1	2	1	1	1	2	1	1	1				4					1	3				1			3	1		1	1		3	
CN	B1					1	1	1	1											1							1							1
CN	B2					1	1	1	1											1							1							1
CN	B3					1	1	1	1											1														1
CN	B4					1	1	1	1											1							1							1
CN	B5					1	1	1	1											1							1							1
mineral oil	C1	1		1				1			1				1	1	3	1		1	1		1		1	1	1			1		1	1	
mineral oil	C2	1		1			2	1			1				1	1	3	1		1	1		1		1	1	1		2	1		1	1	

LIITE 7 TULOKSISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

Variable	the determinant
Test	the sample identification number
Method code	the results are grouped by different analytical methods
Unit	the sample unit
-1s, -2s, -3s	laboratory's result is smaller than the assigned value
0	laboratory's result is equal to the assigned value
+1s, +2s, +3s	laboratory's result is greater than the assigned value
z value	the value- score test
Grubbs test passed	YES, laboratory's result passed Grubbs outlier test NO, laboratory's result failed Grubbs outlier test
Assigned value	for synthetic samples: the theoretical concentration for other samples: the mean value of the data
Target dev.	the target bias
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
SD %	the relative variation of the accepted results passed by Grubbs test
Passed	the number of laboratories passed the test
Failed in Grubbs test	the number of laboratories which failed according to Grubbs test
Missing	the number of results which are below the detection limit
Number of labs	the total number of participating laboratories

LIITE 8 LABORATORIOIDEN ILMOITTAMAT TULOKSET JA MITTAUSEPÄVARMUUKSET

INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998													
PARAMETER	TEST	UNIT	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Hg	A1	tulos (µg/l)	6,62	6,27	7,5	7,6	7,3	8,17	8	7,68	7,06		4,15
		U (%)		20	9,3	15	10		10	10	15		8,8
		U (µg/l)		1,254	0,6975	1,140	0,73		0,8	0,768	1,059		0,3652
Hg	A2	tulos (µg/l)	0,4	0,26	0,44	0,43	0,43	0,29	0,458	0,235	<1		0,03
		U (%)			9,3	15			10	15			8,8
		U (µg/l)		0,2	0,0409	0,0645	0,2		0,0458	0,0353			0,0026
Hg	A3	tulos (µg/l)	0,1	0,06	0,11	0,1	0,14	0,05	0,081	0,083	<1		0,13
		U (%)			9,3	35			10	20			8,8
		U (µg/l)		0,2	0,0102	0,035	0,2		0,0081	0,0166			0,0114
Hg	A4	tulos (µg/l)	0,25	0,26	0,28	0,26	0,36	0,25	0,296	0,212	<1		0,36
		U (%)			9,3	15			10	15			8,8
		U (µg/l)		0,2	0,026	0,039	0,2		0,0296	0,0318			0,0317
Hg	A5	tulos (µg/l)	2,88	2,42	2,6	2,7	2,78	3,22	2,75	2,57	2,52		
		U (%)		20	9,3	15	10		10	10	15		
		U (µg/l)		0,484	0,2418	0,405	0,278		0,275	0,257	0,378		
CN	B1	tulos (µg/l)					228	266	249	229			
		U (%)					20		8	10			
		U (µg/l)					45,6		19,92	2,29			
CN	B2	tulos (µg/l)					42	40	46,3	41,3			
		U (%)					20	8,5	12	20			
		U (µg/l)					8,4	3,4	5,556	8,26			
CN	B3	tulos (µg/l)					16	14,9	16,6	15			
		U (%)					20	8,5	12	20			
		U (µg/l)					3,2	1,267	1,992	3			
CN	B4	tulos (µg/l)					105	108	116	107			
		U (%)					20	8,5	8	10			
		U (µg/l)					21	9,18	9,28	10,7			
CN	B5	tulos (µg/l)					344	478	400	371			
		U (%)					20		8	10			
		U (µg/l)					68,8		32	37,1			
mineral oil	C1	tulos (%)	69,4		1063				961,4			212,3	
		U (%)							20				
		U (µg/l)							192,28				
mineral oil	C2	tulos (%)	88,07		132,03			156,49	70,22			76,91	
		U (%)							20				
		U (µg/l)							14,044				

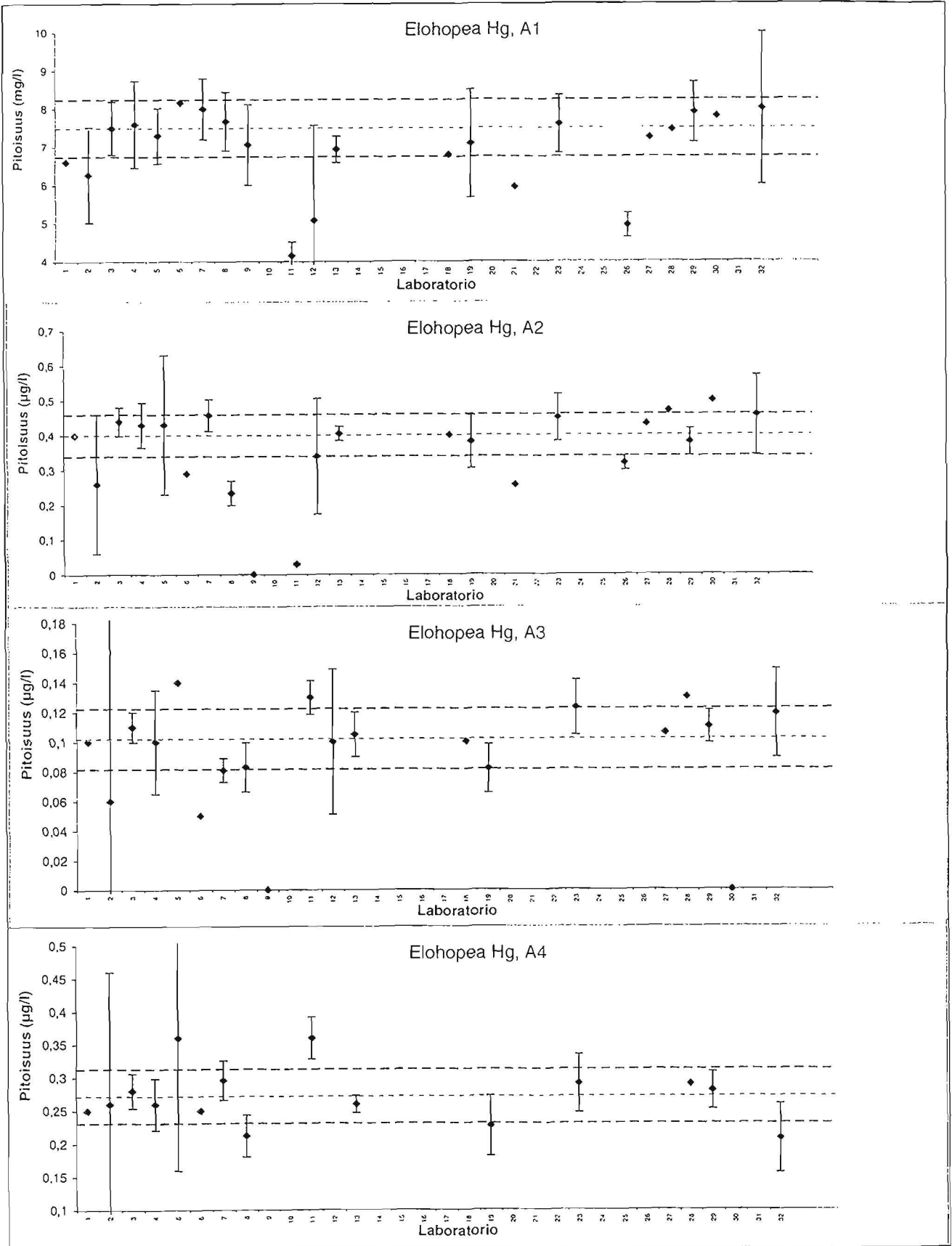
INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998												
PARAMETER	TEST	UNIT	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Hg	A1	tulos (µg/l)	5,08	6,941					6,8	7,09		5,953
		U (%)	49	5						20		
		U (µg/l)	2,4892	0,3471						1,418		
Hg	A2	tulos (µg/l)	0,34	0,405					0,4	0,381		0,257
		U (%)	49	5						20		
		U (µg/l)	0,1666	0,0203						0,0762		
Hg	A3	tulos (µg/l)	0,1	0,105					0,1	0,082		0,249
		U (%)	49	10						20		
		U (µg/l)	0,049	0,015						0,0164		
Hg	A4	tulos (µg/l)		0,26						0,227		
		U (%)		5						20		
		U (µg/l)		0,013						0,0454		
Hg	A5	tulos (µg/l)		2,81					2,6	2,513		
		U (%)		5						20		
		U (µg/l)		0,1405						0,5026		
CN	B1	tulos (µg/l)								206		
		U (%)								20		
		U (µg/l)								41,2		
CN	B2	tulos (µg/l)								42,6		
		U (%)								20		
		U (µg/l)								8,52		
CN	B3	tulos (µg/l)								14,7		
		U (%)								20		
		U (µg/l)								2,94		
CN	B4	tulos (µg/l)								97,3		
		U (%)								20		
		U (µg/l)								19,46		
CN	B5	tulos (µg/l)								375		
		U (%)								20		
		U (µg/l)								75		
mineral oil	C1	tulos (%)			104	<0,1	<1	147,3		104,5	81,3	
		U (%)				9,3		12,4?		20	9	
		U (µg/l)						18,265		20,9	7,317	
mineral oil	C2	tulos (%)			83,25	79,72	40,35	114,37		79,02	87,44	
		U (%)				9,3		12,4?		20	9	
		U (µg/l)				7,414		14,182		15,804	7,87	

PARAMETER	TEST	UNIT	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
Hg	A1	tulos (µg/l)		7,6			4,94	7,24	7,45	7,91	7,8		8,004
		U (%)		10			6,4			10			25
		U (µg/l)		0,76			0,31616			0,791			
Hg	A2	tulos (µg/l)		0,45			0,32	0,431	0,47	0,38	0,5		0,457
		U (%)		15			6,4			10			25
		U (µg/l)		0,0675			0,02048			0,038			
Hg	A3	tulos (µg/l)		0,123				0,106	0,13	0,11	<0,5		0,119
		U (%)		15						10			25
		U (µg/l)		0,0185						0,011			
Hg	A4	tulos (µg/l)		0,291					0,29	0,28	<0,5		0,208
		U (%)		15						10			25
		U (µg/l)		0,0437						0,028			
Hg	A5	tulos (µg/l)		3,09			1,82	3,05		2,76	2,4		2,385
		U (%)		10			6,4			10			25
		U (µg/l)		0,309			0,11648			0,276			
CN	B1	tulos (µg/l)					235						248
		U (%)					15						15
		U (µg/l)					35,25						
CN	B2	tulos (µg/l)					41,9						42,6
		U (%)					15						15
		U (µg/l)					6,285						
CN	B3	tulos (µg/l)											14
		U (%)											15
		U (µg/l)											
CN	B4	tulos (µg/l)					102						110
		U (%)					15						15
		U (µg/l)					15,3						
CN	B5	tulos (µg/l)					368						395
		U (%)					15						15
		U (µg/l)					55,2						
mineral oil	C1	tulos (%)	42,4		146,7	1114	119,5			66,5		105,8	88,85
		U (%)					8			20		7,3	16,7
		U (µg/l)					9,56			13,3		7,723	14,838
mineral oil	C2	tulos (%)	95,62		106,71	86,37	107,86		457,97	63,02		79,16	95,51
		U (%)					8			20		5,4	10
		U (µg/l)					8,629			12,604		4,275	9,551

Lab	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
U _c	--	2u _c	2s	2u _c	2u _c	2s	2u _c	--	2u _c	--	2s	2u _c	--	--	2s	--

Lab	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
U _c	2s	--	2u _c	2s	--	--	2u _c	--	2u _c	2s	--	--	2u _c	--	2u _c	2u _c

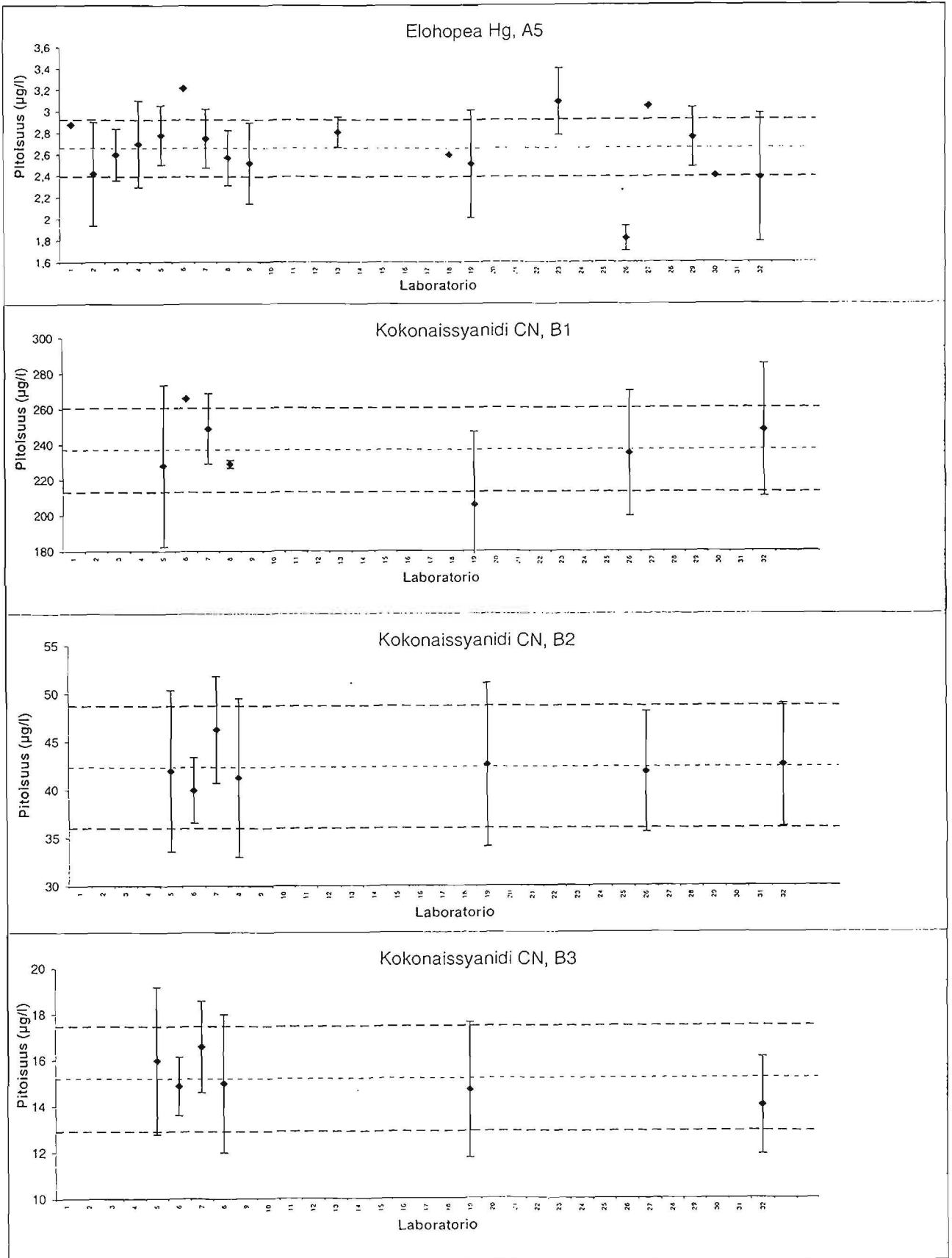
LIITE 9 MITTAUSEPÄVARMUUKSET GRAAFISESTI ESITETTYINÄ



Asteikon ulkopuolelle jäävät "outliers"

Näyte	Lab
A1	--
A2	--
A3	21
A4	

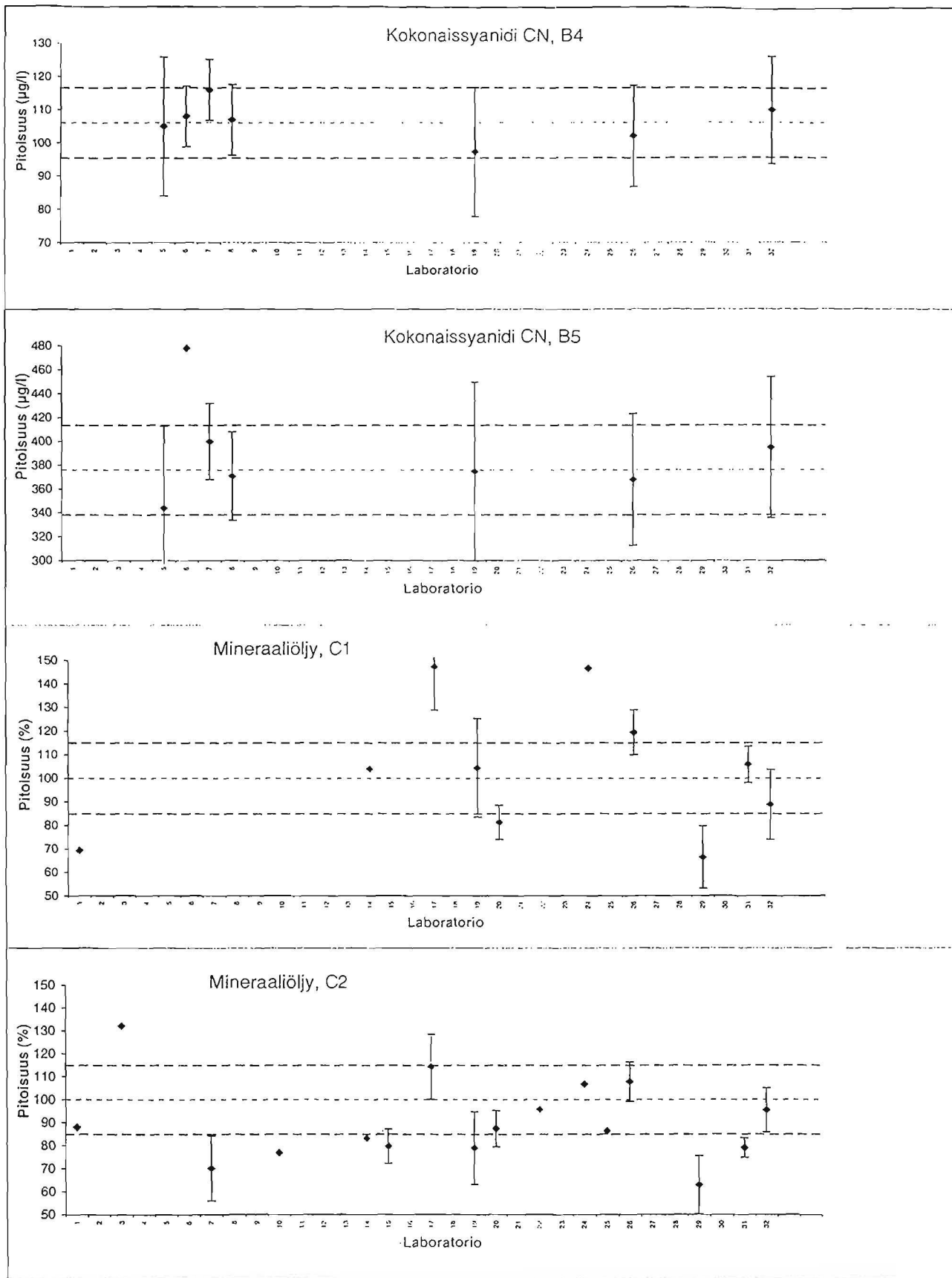
----- |2z|
 - - - - - Tavoitearvo



Asteikon ulkopuolelle jäävät "outliers"

Näyte	Lab
A5	--
B1	--
B2	--
B3	--

----- |2z|
 - - - - - Tavoitearvo



Asteikon ulkopuolelle jäävät "outliers":

Näyte	Lab
B4	--
B5	--
C1	3, 7, 10, 22, 25
C2	6, 16, 28

----- |2σ|
 - - - - - Tavoitearvo

LIITE 10 LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 1					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l			X	o				-1,17	Yes	7,5	10,0 %	6,62	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l		X		X				0,00	Yes	0,4	15,0 %	0,4	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l				X				-0,10	Yes		20,0 %	0,1	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l				X	o			-0,54	Yes		15,0 %	0,25	0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l				o	X			0,83	Yes		10,0 %	2,88	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%		X		o				-2,04	Yes	100	15,0 %	69,4	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%			X	o				-0,80	Yes	100	15,0 %	88,07	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 2					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l			X	o				-1,64	Yes	7,5	10,0 %	6,27	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l		X		o				-2,33	Yes	0,4	15,0 %	0,26	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l		X		o				-2,06	Yes		20,0 %	0,06	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l				X	o			-0,29	Yes		15,0 %	0,26	0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l				X	o			-0,90	Yes		10,0 %	2,42	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%				o			X		No	100	15,0 %	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17	
mineral oil	C2	%				o		X			Yes	100	15,0 %		86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 3					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l				X				0,00	Yes	7,5	10,0 %	7,5	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l				o	X			0,67	Yes	0,4	15,0 %	0,44	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l				o	X			0,39	Yes		20,0 %	0,11	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l				o	X			0,20	Yes		15,0 %	0,28	0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l				X	o			-0,23	Yes		10,0 %	2,6	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%				o			X	64,20	No	100	15,0 %	1063	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%				o		X		2,14	Yes	100	15,0 %	132,03	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 4					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l				o	X			0,13	Yes	7,5	10,0 %	7,6	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l				o	X			0,50	Yes	0,4	15,0 %	0,43	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l				X				-0,10	Yes		20,0 %	0,1	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l				X	o			-0,29	Yes		15,0 %	0,26	0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l				o	X			0,15	Yes		10,0 %	2,7	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%										100	15,0 %		104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%										100	15,0 %		86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 5					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs- test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l				o	x			-0,27	Yes	7,5	10,0 %	7,3	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l				o	x			0,50	Yes	0,4	15,0 %	0,43	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l				o		x		1,86	Yes		20,0 %	0,14	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l				o		x		2,16	Yes		15,0 %	0,36	0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l				o	x			0,45	Yes		10,0 %	2,78	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l				x	o			-0,38	Yes		10,0 %	228	235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l				x				-0,06	Yes		15,0 %	42	42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l				ox				0,35	Yes		15,0 %	16	15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l				x				-0,09	Yes		10,0 %	105	107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l				x	o			-0,85	Yes		10,0 %	344	373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%										100	15,0 %		104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%										100	15,0 %		86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 6					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs- test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l				o	x			0,89	Yes	7,5	10,0 %	8,17	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l		x		o				-1,83	Yes	0,4	15,0 %	0,29	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l		x		o				-2,55	Yes		20,0 %	0,05	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l				x	o			-0,54	Yes		15,0 %	0,25	0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l				o		x		2,11	Yes		10,0 %	3,22	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l				o	x			1,22	Yes		10,0 %	266	235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l				x	o			-0,38	Yes		15,0 %	40	42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l				ox				-0,13	Yes		15,0 %	14,9	15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l				ox				0,19	Yes		10,0 %	108	107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l				o		x		2,71	No		10,0 %	478	373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%										100	15,0 %		104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%				o			x	3,77	Yes	100	15,0 %	156,49	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 7					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs- test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l				o	x			0,67	Yes	7,5	10,0 %	8	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l				o	x			0,97	Yes	0,4	15,0 %	0,458	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l				x	o			-1,03	Yes		20,0 %	0,081	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l				o	x			0,59	Yes		15,0 %	0,296	0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l				ox				0,34	Yes		10,0 %	2,75	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l				o	x			0,51	Yes		10,0 %	249	235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l				o	x			0,61	Yes		15,0 %	46,3	42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l				o	x			0,61	Yes		15,0 %	16,6	15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l				o	x			0,94	Yes		10,0 %	116	107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l				o	x			0,64	Yes		10,0 %	400	373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%				o			x	57,43	No	100	15,0 %	961,4	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%		x		o				-1,99	Yes	100	15,0 %	70,22	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 8					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs- test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l				ox				0,24	Yes	7,5	10,0 %	7,68	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l		x		o				-2,75	Yes	0,4	15,0 %	0,235	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l				x	o			-0,93	Yes		20,0 %	0,083	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l				x	o			-1,47	Yes		15,0 %	0,212	0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l				ox				-0,34	Yes		10,0 %	2,57	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l				ox				-0,34	Yes		10,0 %	229	235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l				ox				-0,17	Yes		15,0 %	41,3	42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l				x				-0,09	Yes		15,0 %	15	15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l				x				0,09	Yes		10,0 %	107	107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l				ox				-0,13	Yes		10,0 %	371	373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%										100	15,0 %		104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%										100	15,0 %		86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 9					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed/Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l			x	o				-0,59	Yes	7,5	10,0 %	7,06	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l										0,4	15,0 %	<1	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l										20,0 %	<1	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21	
Hg	A4	µg/l										15,0 %	<1	0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17	
Hg	A5	µg/l			x	o				-0,53	Yes	10,0 %		2,52	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l										10,0 %			235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l										15,0 %			42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l										15,0 %			15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l										10,0 %			107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l										10,0 %			373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%										100	15,0 %		104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%										100	15,0 %		86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 10					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed/Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l										7,5	10,0 %		7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l										0,4	15,0 %		0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l										20,0 %		0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21	
Hg	A4	µg/l										15,0 %		0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17	
Hg	A5	µg/l										10,0 %		2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18	
CN	B1	µg/l										10,0 %			235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l										15,0 %			42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l										15,0 %			15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l										10,0 %			107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l										10,0 %			373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%				o			x	7,49	No	100	15,0 %	212,3	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%		x		o				-1,54	Yes	100	15,0 %	76,91	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 11					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed/Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l	x			o				-4,47	Yes	7,5	10,0 %	4,15	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l	x			o				-6,17	No	0,4	15,0 %	0,03	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l				o	x			1,37	Yes	20,0 %		0,13	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l				o		x		2,16	Yes	15,0 %		0,36	0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l										10,0 %			2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l										10,0 %			235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l										15,0 %			42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l										15,0 %			15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l										10,0 %			107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l										10,0 %			373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%										100	15,0 %		104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%										100	15,0 %		86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 12					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed/Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l	x			o				-3,23	Yes	7,5	10,0 %	5,08	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l			x	o				-1,00	Yes	0,4	15,0 %	0,34	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l				x				-0,10	Yes	20,0 %		0,1	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l										15,0 %			0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l										10,0 %			2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l										10,0 %			235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l										15,0 %			42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l										15,0 %			15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l										10,0 %			107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l										10,0 %			373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%										100	15,0 %		104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%										100	15,0 %		86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 13					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l			x	o				-0,75	Yes	7,5	10,0 %	6,941	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l				x				0,08	Yes	0,4	15,0 %	0,405	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l				ox				0,15	Yes		20,0 %	0,105	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l				xo				-0,29	Yes		15,0 %	0,26	0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l				o	x			0,56	Yes		10,0 %	2,81	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%										100	15,0 %		104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%										100	15,0 %		86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 14					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l										7,5	10,0 %		7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l										0,4	15,0 %		0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l											20,0 %		0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l											15,0 %		0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l											10,0 %		2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%					ox			0,27	Yes	100	15,0 %		104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%			x	o				-1,12	Yes	100	15,0 %	83,25	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 15					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l										7,5	10,0 %		7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l										0,4	15,0 %		0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l											20,0 %		0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l											15,0 %		0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l											10,0 %		2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%										100	15,0 %	<0,1	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%			x	o				-1,35	Yes	100	15,0 %	79,72	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 16					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l										7,5	10,0 %		7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l										0,4	15,0 %		0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l											20,0 %		0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l											15,0 %		0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l											10,0 %		2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%										100	15,0 %	<1	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%	x			o				-3,98	Yes	100	15,0 %	40,35	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 17					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed/Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l										7,5	10,0 %		7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l										0,4	15,0 %		0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l											20,0 %		0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l											15,0 %		0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l											10,0 %		2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%				o			x	3,15	Yes	100	15,0 %	147,3	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%				o	x			0,96	Yes	100	15,0 %	114,37	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 18					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed/Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l			x	o				-0,93	Yes	7,5	10,0 %	6,8	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l				x				0,00	Yes	0,4	15,0 %	0,4	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l				x				-0,10	Yes		20,0 %	0,1	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l											15,0 %		0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l				x	o			-0,23	Yes		10,0 %	2,6	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%										100	15,0 %		104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%										100	15,0 %		86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 19					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed/Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l				x	o			-0,55	Yes	7,5	10,0 %	7,09	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l					x	o		-0,32	Yes	0,4	15,0 %	0,381	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l				x	o			-0,98	Yes		20,0 %	0,082	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l				x	o			-1,10	Yes		15,0 %	0,227	0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l					x	o		-0,55	Yes		10,0 %	2,513	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l				x	o			-1,31	Yes		10,0 %	206	235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l					x			0,03	Yes		15,0 %	42,6	42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l					x	o		-0,22	Yes		15,0 %	14,7	15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l				x	o			-0,82	Yes		10,0 %	97,3	107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l					x			-0,03	Yes		10,0 %	375	373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%					o	x		0,30	Yes	100	15,0 %	104,5	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%				x	o			-1,40	Yes	100	15,0 %	79,02	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 20					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed/Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l										7,5	10,0 %		7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l										0,4	15,0 %		0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l											20,0 %		0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l											15,0 %		0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l											10,0 %		2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%				x	o			-1,25	Yes	100	15,0 %	81,3	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%				x	o			-0,84	Yes	100	15,0 %	87,44	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 21					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l		x		o				-2,06	Yes	7,5	10,0 %	5,953	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l	x			o				-2,38	Yes	0,4	15,0 %	0,257	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l				o			x	7,21	No		20,0 %	0,249	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l										15,0 %		0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17	
Hg	A5	µg/l										10,0 %		2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18	
CN	B1	µg/l										10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7	
CN	B2	µg/l										15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7	
CN	B3	µg/l										15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6	
CN	B4	µg/l										10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7	
CN	B5	µg/l										10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7	
mineral oil	C1	%										100	15,0 %	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17	
mineral oil	C2	%										100	15,0 %	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19	

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 22					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l										7,5	10,0 %		7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l										0,4	15,0 %		0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l											20,0 %		0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l											15,0 %		0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l											10,0 %		2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%	x			o				-3,84	Yes	100	15,0 %	42,4	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%				x				-0,29	Yes	100	15,0 %	95,62	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 23					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l				o	x			0,13	Yes	7,5	10,0 %	7,6	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l				o	x			0,83	Yes	0,4	15,0 %	0,45	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l				o	x			1,03	Yes		20,0 %	0,123	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l				o	x			0,47	Yes		15,0 %	0,291	0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l				o		x		1,62	Yes		10,0 %	3,09	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%										100	15,0 %	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17	
mineral oil	C2	%										100	15,0 %	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19	

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 24					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l										7,5	10,0 %		7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l										0,4	15,0 %		0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l											20,0 %		0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l											15,0 %		0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l											10,0 %		2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%				o			x	3,11	Yes	100	15,0 %	146,7	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%				o	x			0,45	Yes	100	15,0 %	106,71	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																Lab 25						
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l										7,5	10,0 %		7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l										0,4	15,0 %		0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l											20,0 %		0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l											15,0 %		0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l											10,0 %		2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%				o			x	67,60	No	100	15,0 %	1114	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%			x	o				-0,91	Yes	100	15,0 %	86,37	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																Lab 26						
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l	x			o				-3,41	Yes	7,5	10,0 %	4,94	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l			x	o				-1,33	Yes	0,4	15,0 %	0,32	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l											20,0 %		0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l											15,0 %		0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l	x			o				-3,16	Yes		10,0 %	1,82	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l				x				-0,08	Yes		10,0 %	235	235	19,2	8,1 %	7	0	0	7	
CN	B2	µg/l				x				-0,08	Yes		15,0 %	41,9	42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l				x	o			-0,38	Yes		10,0 %	102	107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l				x	o			-0,21	Yes		10,0 %	368	373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%				o	x			1,30	Yes	100	15,0 %	119,5	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%				o	x			0,52	Yes	100	15,0 %	107,86	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																Lab 27						
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l				x	o			-0,35	Yes	7,5	10,0 %	7,24	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l				o	x			0,52	Yes	0,4	15,0 %	0,431	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l				o	x			0,20	Yes		20,0 %	0,106	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l											15,0 %		0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l				o	x			1,47	Yes		10,0 %	3,05	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%										100	15,0 %		104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%										100	15,0 %		86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																Lab 28						
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l				x				-0,07	Yes	7,5	10,0 %	7,45	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l				o	x			1,17	Yes	0,4	15,0 %	0,47	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l				o	x			1,37	Yes		20,0 %	0,13	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l				o	x			0,44	Yes		15,0 %	0,29	0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l											10,0 %		2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%										100	15,0 %		104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%				o			x	23,86	No	100	15,0 %	457,97	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

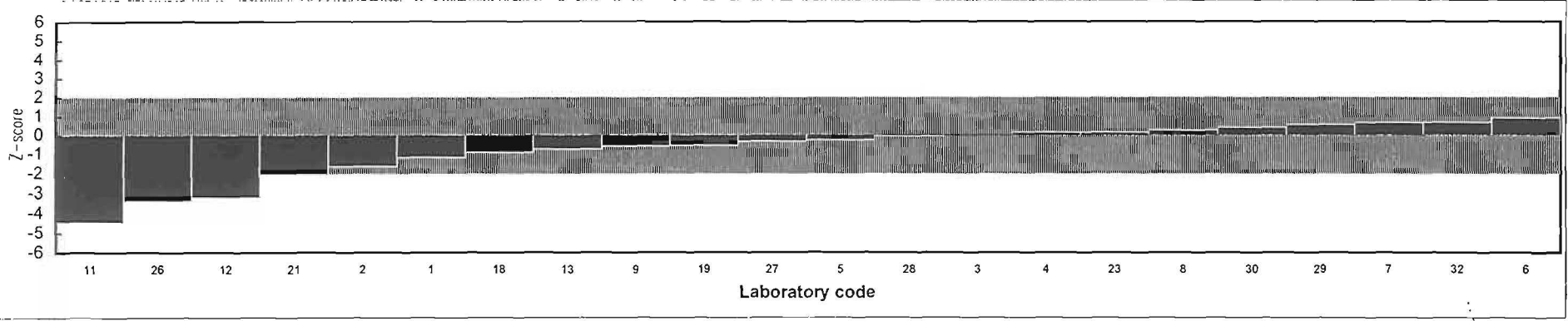
RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 29					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l				o	x			0,55	Yes	7,5	10,0 %	7,91	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l				x	o			-0,33	Yes	0,4	15,0 %	0,38	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l				o	x			0,39	Yes		20,0 %	0,11	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l				o	x			0,20	Yes		15,0 %	0,28	0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l				o	x			0,38	Yes		10,0 %	2,76	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%		x		o				-2,23	Yes	100	15,0 %	66,5	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%		x		o				-2,47	Yes	100	15,0 %	63,02	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 30					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l				o	x			0,40	Yes	7,5	10,0 %	7,8	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l				o	x	x		1,67	Yes	0,4	15,0 %	0,5	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l											20,0 %	<0,5	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l											15,0 %	<0,5	0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l			x	o				-0,98	Yes		10,0 %	2,4	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%				o	x			0,39	Yes	100	15,0 %	104	97,8	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%											100	15,0 %	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

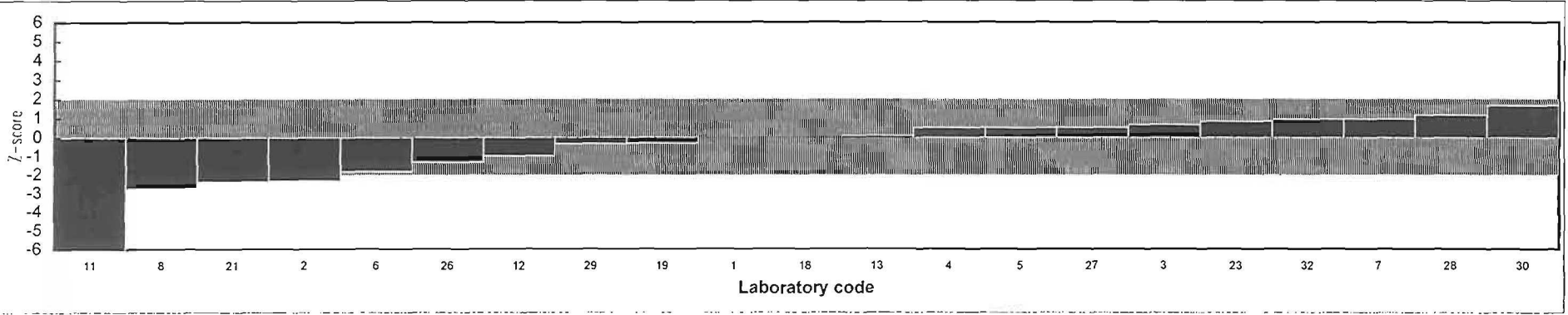
RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 31					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l											7,5	10,0 %	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l											0,4	15,0 %	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l											20,0 %	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21	
Hg	A4	µg/l											15,0 %	0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17	
Hg	A5	µg/l											10,0 %	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18	
CN	B1	µg/l											10,0 %		235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l											15,0 %		42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l											15,0 %		15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l											10,0 %		107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l											10,0 %		373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%				o	x			0,39	Yes	100	15,0 %	105,8	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%			x	o				-1,39	Yes	100	15,0 %	79,16	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

RESULTS OF THE INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998																	Lab 32					
Variable	Test	Unit	-3s	-2s	-1s	0	1s	2s	3s	Z-value	Grubbs test passed	Assigned value	Target dev.	Lab's result	Md.	Mean	St.dev.	SD%	Passed	Failed Grubbs-test	Missing	Number of labs
Hg	A1	µg/l				o	x			0,67	Yes	7,5	10,0 %	8,004	7,27	6,96	1,08	15,5 %	22	0	0	22
Hg	A2	µg/l				o	x			0,95	Yes	0,4	15,0 %	0,457	0,403	0,387	0,0778	20,1 %	20	1	1	22
Hg	A3	µg/l				o	x			0,83	Yes		20,0 %	0,119	0,103	0,102	0,0237	23,2 %	18	1	2	21
Hg	A4	µg/l			x	o				-1,57	Yes		15,0 %	0,208	0,260	0,272	0,0447	16,4 %	15	0	2	17
Hg	A5	µg/l			x	o				-1,03	Yes		10,0 %	2,385	2,65	2,66	0,318	12,0 %	18	0	0	18
CN	B1	µg/l				o	x			0,46	Yes		10,0 %	248	235	237	19,2	8,1 %	7	0	0	7
CN	B2	µg/l				x				0,03	Yes		15,0 %	42,6	42,0	42,4	1,94	4,6 %	7	0	0	7
CN	B3	µg/l				x	o			-0,53	Yes		15,0 %	14	15,0	15,2	0,940	6,2 %	6	0	0	6
CN	B4	µg/l				o	x			0,38	Yes		10,0 %	110	107	106	5,95	5,6 %	7	0	0	7
CN	B5	µg/l				o	x			0,51	Yes		10,0 %	395	373	376	20,2	5,4 %	6	1	0	7
mineral oil	C1	%				x	o			-0,74	Yes	100	15,0 %	88,85	104	97,8	32,7	33,4 %	11	4	2	17
mineral oil	C2	%				o	x			-0,30	Yes	100	15,0 %	95,51	86,9	91,2	26,1	28,6 %	18	1	0	19

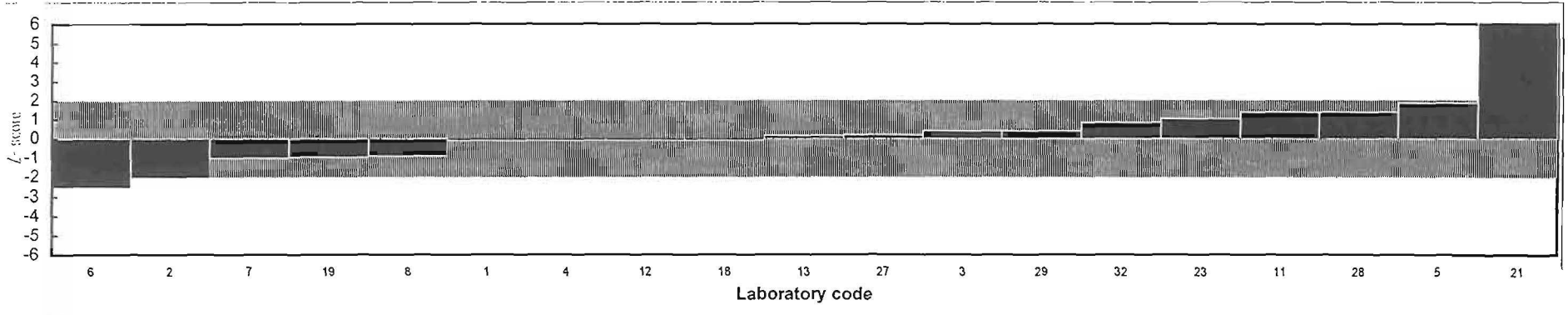
Hg (7,5 µg/l), test A1



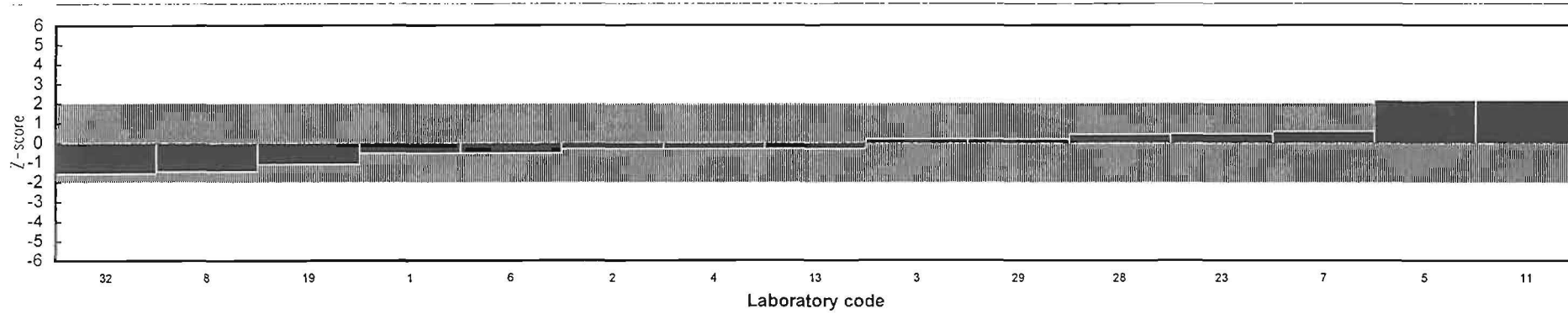
Hg (0,4 µg/l), test A2



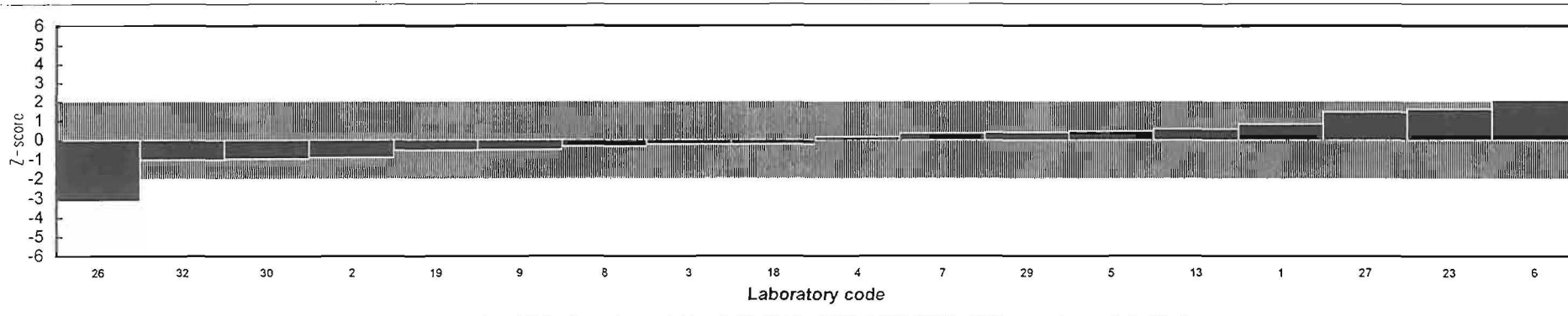
Hg (0,102 µg/l), test A3



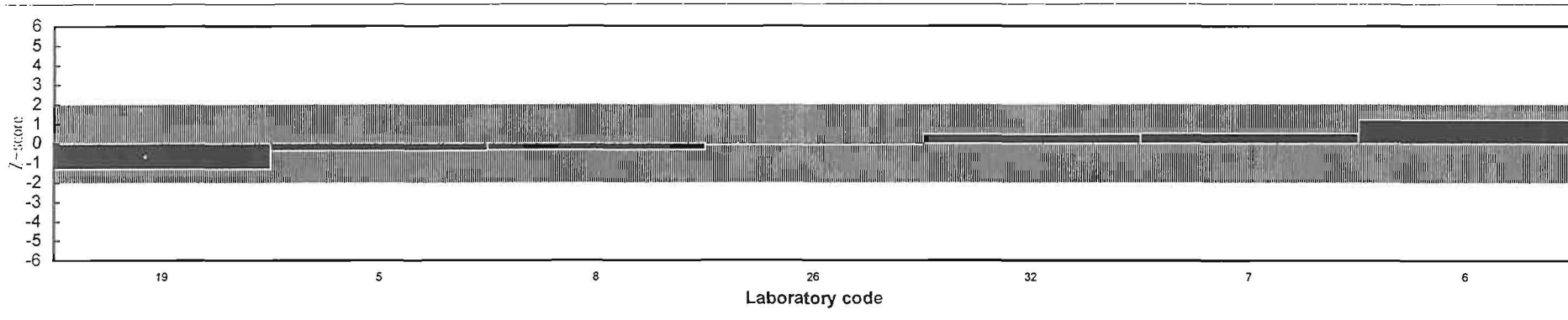
Hg (0,272 µg/l), test A4



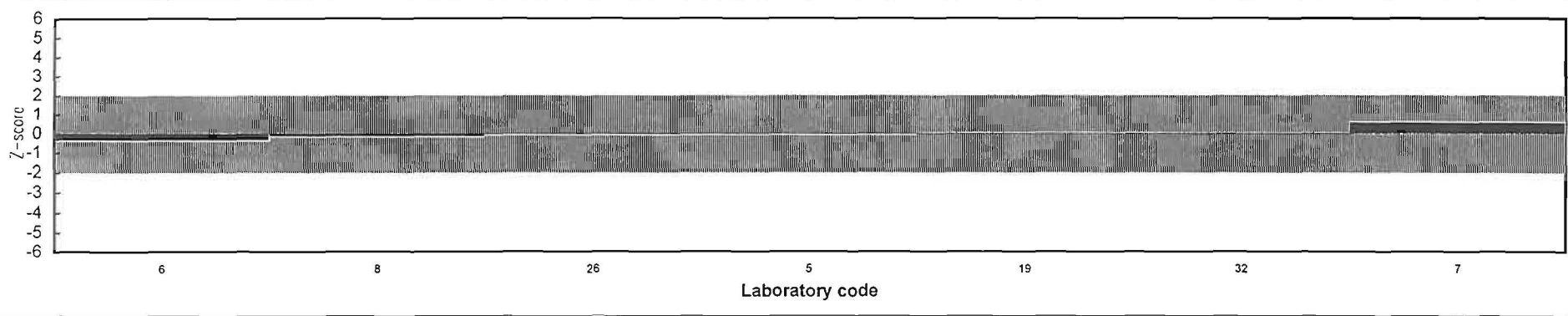
Hg (2,66 µg/l), test A5



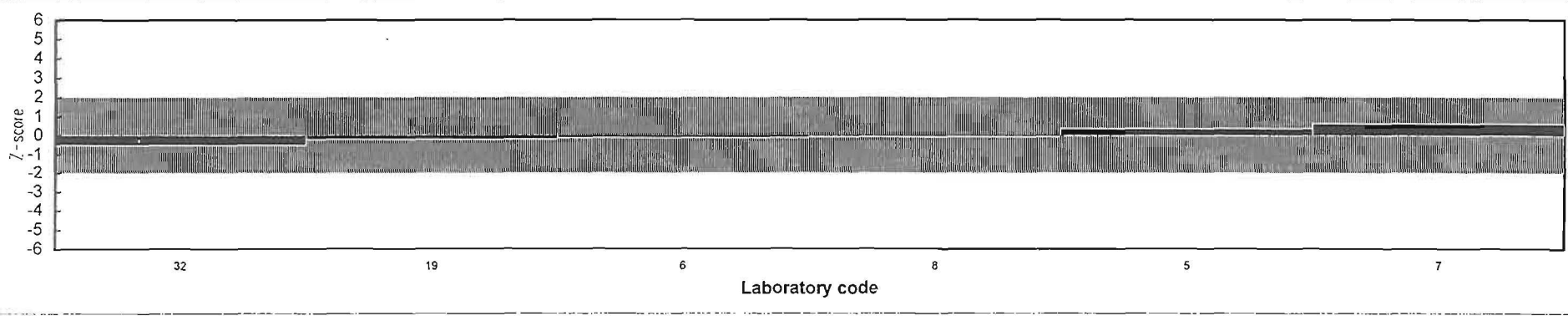
CN (237 µg/l), test B1



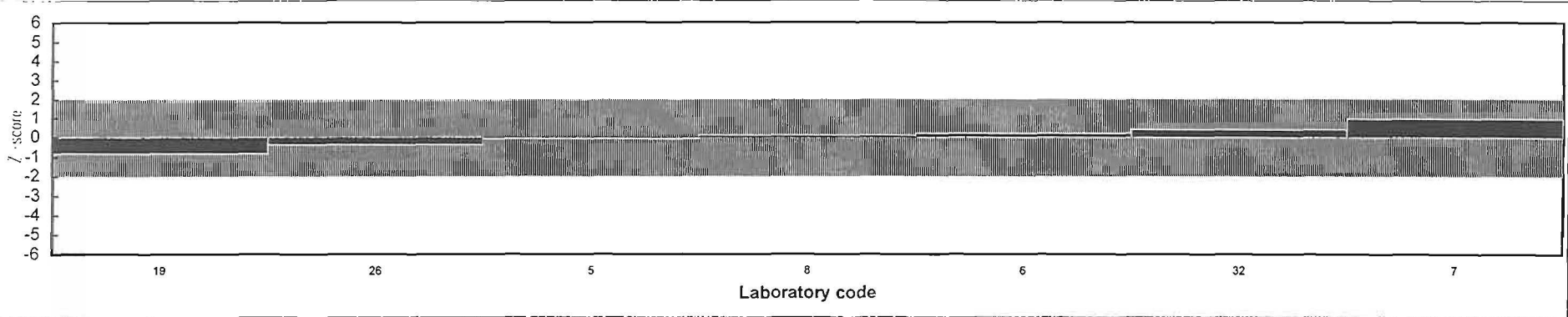
CN (42,4 µg/l), test B2



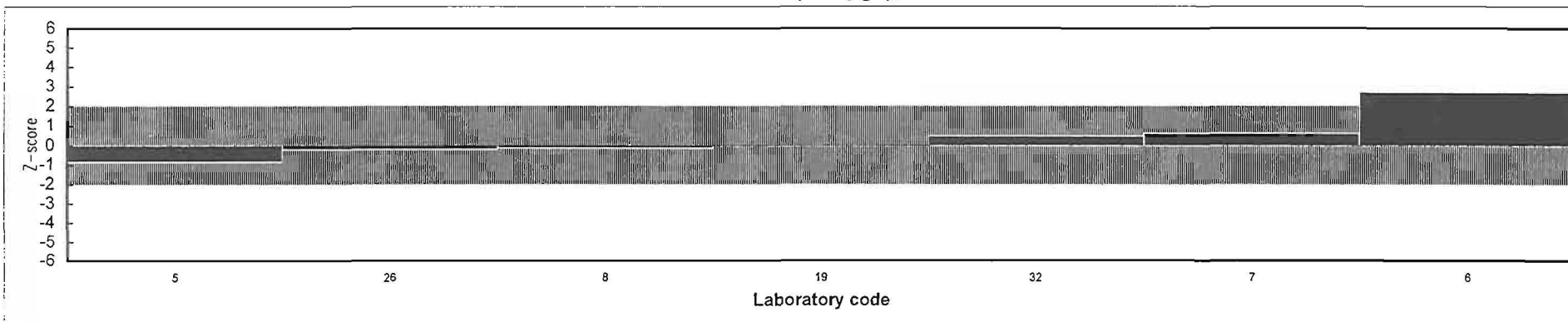
CN (15,2 µg/l), test B3



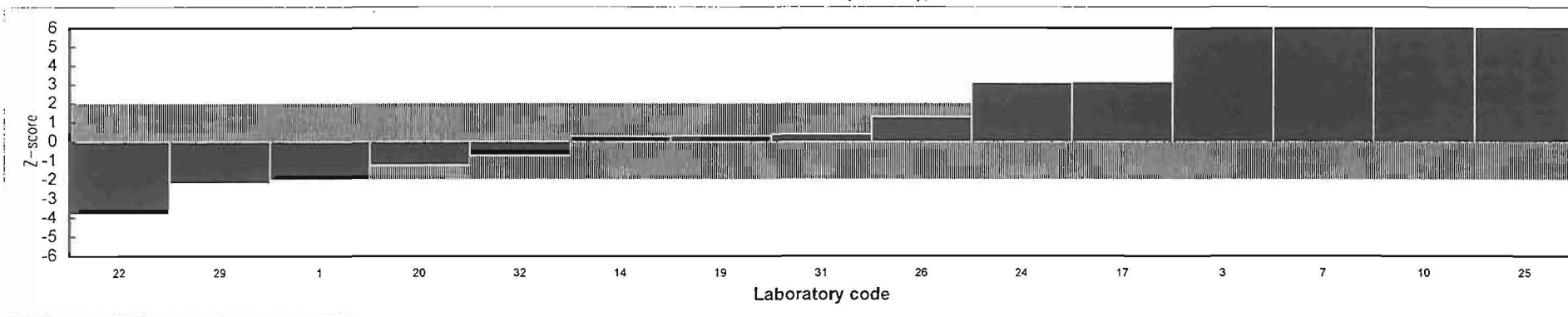
CN (106 µg/l), test B4



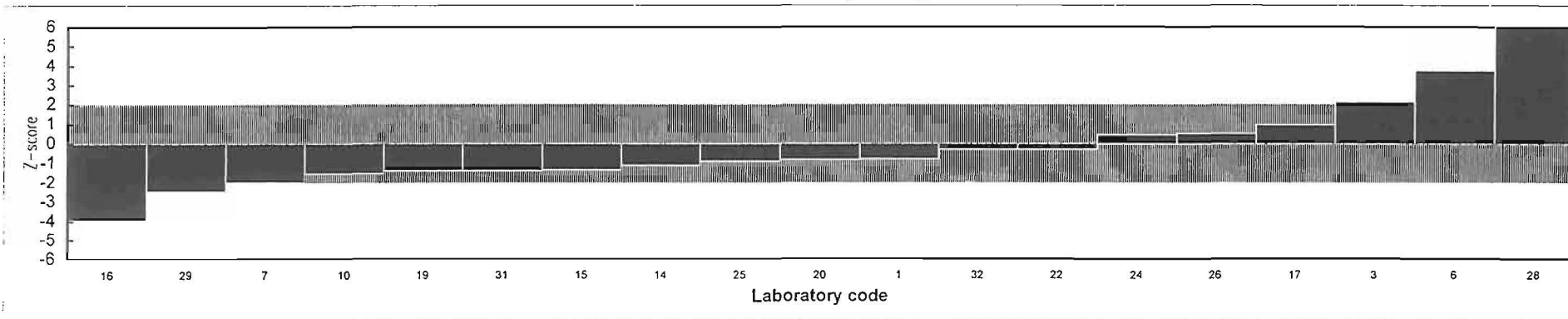
CN (376 µg/l), test B5



mineral oil (100 %), test C1



mineral oil (100 %), test C2



SUMMARY ON THE PERFORMANCE OF THE LABORATORIES -INTERLABORATORY COMPARISON 4/1998

PARAMETER	Test \ lab	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	%*
Hg	A1	A	A	A	A	A	A	A	A	A		N	N	A						A	A	Z		A		N	A	A	A	A		A	82	
Hg	A2	A	Z	A	A	A	A	A	Z	-		N	A	A						A	A	Z		A		A	A	A	A	A		A	81	
Hg	A3	A	Z	A	A	A	Z	A	A	-		A	A	A						A	A	N		A		A	A	A	-		A	84		
Hg	A4	A	A	A	A	Z	A	A	A	-		Z		A						A				A			A	A	-		A	87		
Hg	A5	A	A	A	A	A	Z	A	A	A				A						A	A			A		N	A		A		A	89		
CN	B1					A	A	A	A											A						A						A	100	
CN	B2					A	A	A	A											A						A						A	100	
CN	B3					A	A	A	A											A						A						A	100	
CN	B4					A	A	A	A											A						A						A	100	
CN	B5					A	Z	A	A											A						A						A	86	
mineral oil	C1	Z		N					N		N				A	-	-	N		A	A	N		N	N	A			Z		A	A	40	
mineral oil	C2	A		Z		N		A			A				A	A	N	A		A	A	A		A	A	A		N	Z		A	A	74	
%*		86	60	71	100	90	64	92	90	100	50	25	67	100	100	100	0	50	100	100	100	0	50	100	50	50	78	100	80	71	100	100	100	
QC LEVEL																																		

A = Result accepted (passed Z-score test, $|Z| \leq 2$)
 Z = Result questionable (failed Z-score test, $2 < |Z| \leq 3$) - = Result missing or below the detection limit
 N = Result non-accepted (failed Z-score test, $|Z| > 3$) %* Percentage of accepted results

Julkaisija

1999

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)

Irma Mäkinen, Salla Kauppi, Kirsti Erkomaa, Riitta Saares, Olli Järvinen ja Timo Vänni

Julkaisun nimi (myös ruotsinkielinen)

Laboratorioiden välinen vertailukoe 4/1998

*Julkaisun laji**Toimeksiantaja*

raportti

*Toimielimen asettamispvm**Julkaisun osat**Tiivistelmä*

Suomen ympäristökeskuksen tutkimuslaboratorio järjesti lokakuussa 1998 vertailukokeen julkisen valvonnan alaisille laboratorioille, teollisuuslaitosten laboratorioille ja tutkimuslaboratorioille. Määritettävänä analyytteinä olivat elohopea (Hg), kokonaissyaniidi (CN) ja mineraaliöljyt luonnon- ja jätevesistä. Vertailuun osallistui 32 laboratorioita.

Tulosten arvioimiseksi laskettiin z- arvo ja sitä varten asetettiin kokonaisvirheelle tavoite 10-20 % määrytyksestä riippuen. Näin ollen vertailussa hyväksyttiin tulokset, jotka poikkesivat vähemmän kuin 20-40 % asetetusta vertailuarvosta. Lopullinen keskiarvo laskettiin sen jälkeen kun tulosaineistosta oli poistettu poikkeavat tulokset (Grubbs-testi).

Laboratorioiden tuloksia voidaan pitää vertailukelpoisina kokonaissyaniidin osalta, mutta elohopean ja mineraaliöljytulosten kohdalla vertailukelpoisuus ei ole vielä riittävän hyvä.

Laboratorioiden raportoimat mittausepävarmuudet vaihtelivat jonkin verran elohopean ja mineraaliöljyjen määrytyksessä.

Koko tulosaineistosta hyväksyttiin 85 %.

Asiasanat (avainsanat)

vesianalyysit, vesi- ja ympäristölaboratoriot, vertailukoe, interkalibrointi

Muut tiedot

English summary

Sarjan nimi ja numero

Suomen ympäristökeskuksen moniste

ISBN

952-11-0444-9

ISSN

1455-0792

Kokonaissivumäärä

43

Kieli

suomi

*Hinta**Luottamuksellisuus*

julkinen

Jakaja

Suomen ympäristökeskus

Asiakaspalvelu

puh: (09) 40 300 0100

Fax: (09) 40 300 0190

Kustantaja

Suomen ympäristökeskus

PL 140

00251 Helsinki

Published by
Finnish Environment Institute

Date of publication
*

Author(s)

Irma Mäkinen, Salla Kauppi, Kirsti Erkomaa, Riitta Saares, Olli Järvinen ja Timo Vänni

Title of publication

Interlaboratory Comparison 4/1998

Type of publication

Commissioned by

Parts of publication

Abstract

On October 1998 the samples were distributed to the participating laboratories for determination mercury (Hg), total cyanide (CN) and mineral oils from different waters. 32 laboratories participated the comparison test.

The average concentration, the standard deviation and the coefficient of variation were calculated after testing the outliers with Grubbs's test. The comparison of performance of the laboratories was made by using the z scores. The results were accepted ($|z| < 2$), if they deviated less than 10-30 % from the assigned value (the synthetic sample: the theoretical concentration; the natural and waste water samples: the mean value of the data)

There were some variation in the reported uncertainties for the mercury and mineral oils determinations.

In this comparison test totally 85 % of the results can be regarded to be accepted.

Keywords

Water analyses, water and environment laboratories, interlaboratory comparison, performance testing

Other information

English summary

Series (key title and no.)

Mimeograph series of Finnish Environment Institute

ISBN

952-11-0444-9

ISSN

1455-0792

Pages

43

Language

Finnish

Price

Confidentiality

Public

Distributed by

Finnish Environment Institute

Tel: (09) 40 300 0100

Fax: (09) 40 300 0190

Publisher

Finnish Environment Institute

P.O.Box 140

00251 Helsinki

ISBN 952-11-0444-9
ISSN 1455-0792