

223

Irma Mäkinen, Anna-Mari Suortti, Sami Huhtala, Anri Aallonen ja Seppo Pönni

## Laboratorioiden välinen vertailukoe 5/2000

**223**

Irma Mäkinen, Anna-Mari Suortti, Sami Huhtala, Anri Aallonen<sup>1</sup> ja Seppo Pönni<sup>2</sup>

## Laboratorioiden välinen vertailukoe 5/2000

- 1) Anri Aallonen, Lahden Tutkimuslaboratorio
- 2) Seppo Pönni, Pirkanmaan ympäristökeskus

Vertailukokeen järjestäjä:  
Suomen ympäristökeskus, tutkimuslaboratorio  
Hakuninmaantie 4-6, 00430 Helsinki  
Puhelin (09) 403 000, faksi (09) 4030 0890

ISBN 952-11-0913-0  
ISSN 1455-0792

Painopaikka: Oy Edita Ab  
Helsinki 2001

# SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	5
2	TOTEUTUS	5
2.1	Vertailukokeen vastuuhenkilöt	5
2.2	Osanottajat	5
2.3	Näytteet	5
2.3.1	Näytteiden valmistus	5
2.3.1.1	Mineraaliöljynäytteiden valmistus	6
2.3.1.2	Haihtuvien yhdisteiden näytteiden valmistus	6
2.3.2	Näytteiden toimitus	7
2.3.3	Näyteastioiden ja näytteiden testaus	7
2.3.3.1	Näyteastioiden puhtauden tarkistus	7
2.3.3.2	Näytteiden homogeenisuus	7
2.3.3.3	Näytteiden säilyvyys	7
2.4	Laboratorioilta saatu palaute	8
2.5	Analyysimenetelmät	8
2.6	Tulosten käsittely	8
2.6.1	Harha-arvotestit	8
2.6.2	Vertailuarvon asettaminen	9
2.6.3	Kokonaiskeskihajonnalle asetettu tavoitearvo	9
2.6.4	z-arvo	9
2.7	Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet	10
3	TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	10
3.1	Tulokset	10
3.2	Rinnakkaismääritysten tulokset	11
3.3	Tulosten tarkastelu	12
3.3.1	Mineraaliöljyt	12
3.3.2	Haihtuvat yhdisteet	13
4	YHTEENVETO	14
5	SUMMARY	15
	KIRJALLISUUS	16
LIITTEET		
Liite 1.	Vertailukokeeseen osallistuneet laboratoriot	17
Liite 2.	Näytteiden valmistus	18
Liite 3.	Näytteiden homogeenisuuden testaus	19
Liite 4.	Näytteiden säilyvyyden testaus	20
Liite 5.	Laboratorioilta saatu palaute	22
Liite 6.	Laboratorioiden ilmoittamat tulokset	23
Liite 7.1	Laboratorioiden analyysimenetelmät	25



Liite 7.2	Menetelmien mukaan ryhmitetyt tulokset	28
Liite 8.	Laboratorioiden tulokset ja mittausepävarmuudet	42
Liite 9.	Tuloksissa esiintyviä käsitteitä	55
Liite 10.	Laboratoriokohtaiset tulokset	57
Liite 11.	Yhteenveto laboratorioiden menestymisestä vertailukokeessa 5/2000	66
Liite 12.	Esimerkkikromatogrammeja	67

KUVAILEHTI

DOCUMENTATION PAGE

# 1 JOHDANTO

Suomen ympäristökeskuksen tutkimuslaboratorio järjesti marraskuussa 2000 vertailukokeen julkisen valvonnan alaisten vesitutkimuslaitosten ja alueellisten ympäristökeskusten laboratorioille, sekä muille vesi-, ympäristö- ja tutkimuslaboratorioille. Vertailukokeessa määritettiin mineraaliöljyt ja haihtuvat yhdisteet (MTBE, TAME, bentseeni, etyylibentseeni, tolueni, styreeni sekä o-, m- ja p-ksyleeni) maanäytteistä.

Vertailukokeiden järjestämisessä on noudatettu ISO/IEC Guide 43-1 mukaisia suosituksia (1) ja ILACin vertailukokeiden järjestäjille antamia ohjeita (2) sekä muita kirjallisuudessa annettuja ohjeita (3, 4).

Ölly- ja kaasualan keskusliitto avusti taloudellisesti vertailukokeen järjestämistä.

## 2 TOTEUTUS

### 2.1 Vertailukokeen vastuuhenkilöt

Vertailukokeen järjestämisen vastuuhenkilöt olivat seuraavat:

Irma Mäkinen, SYKE	koordinaattori
Sami Huhtala, SYKE	tekninen koordinaattori
Anna-Mari Suortti, SYKE	analytiikan vastuuhenkilö (mineraaliöljyt) ja mineraaliöljynäytteiden suunnittelu ja testaus
Anri Aallonen, Lahden Tutkimuslaboratorio	analytiikan vastuuhenkilö (haihtuvat yhdisteet) ja haihtuvien yhdisteiden näytteiden valmistus ja testaus
Seppo Pönni, Pirkanmaan ympäristökeskus	mineraaliöljymaanäytteiden valmistus

### 2.2 Osanottajat

Vertailukokeeseen osallistui yhteensä 18 laboratoriota, joista kaksi oli ulkomaisia laboratoriota. Näistä 15 laboratoriota osallistui mineraaliöljyvertailuun GC-menetelmällä ja kahdeksan IR-menetelmällä. Haihtuvien yhdisteiden vertailuun osallistui 15 laboratoriota.

Vertailukokeeseen osallistuneet laboratoriot on esitetty liitteessä 1.

### 2.3 Näytteet

#### 2.3.1 Näytteiden valmistus

Mineraaliöljyvertailun näytteet suunniteltiin ja testattiin SYKEN tutkimuslaboratoriossa ja maanäytteet valmistettiin Pirkanmaan ympäristökeskuksessa. Haihtuvien yhdisteiden näytteet valmistettiin ja testattiin Lahden Tutkimuslaboratoriossa.

### 2.3.1.1 Mineraaliöljynäytteiden valmistus

Laboratorioille toimitettiin kaksi synteettistä liuosta, M0(GC) kaasukromatografista määrittystä ja M0(IR) IR-tekniikkaan perustuvaa määrittystä varten. Synteettiset näytteet valmistettiin diesel- ja voiteluöljyistä (liite 2). M0(GC) -näyte valmistettiin heksaaniin, joka valmistustapansa vuoksi sisälsi lopuksi 10 tilavuus-% hiilitetrakloridia. M0(IR) -näyte valmistettiin hiilitetrakloridiin. Molemmissa näytteissä öljyn kokonaispitoisuus oli sama. Liuokset jaettiin pipetoiden (n. 3 ml) pieniin teflontiiviisteisillä korkeilla suljettaviin pulloihin ja numeroitiin täyttöjärjestyksessä. Pullon paino punnittiin täytön jälkeen ja osallistuvia laboratorioita pyydettiin tarkistamaan pullon paino näytteiden saavuttua laboratorioon.

Voiteluöljyllä ja polttoöljyllä pilaantuneet maanäytteet käsiteltiin Pirkanmaan ympäristökeskuksen laboratoriossa. Alkuperäiset näytteet haettiin kunnostettavista kohteista ja ne ilmakeivattiin huoneenlämpötilassa. Voiteluöljyn pilaama maaerä seulottiin alle 0,5 mm:n hiukkaskokoon ja polttoöljyn pilaama maa alle 1 mm:n hiukkaskokoon. Näytteiden pitoisuudet tarkastettiin SYKEN tutkimuslaboratoriossa. Maanäytteiden lopulliset pitoisuudet pyrittiin valitsemaan siten, että toisen näytteen öljypitoisuus olisi yli saastuneille maille asetetun raja-arvon ja toisen näytteen öljypitoisuus olisi lähellä tavoitearvoa (5). Koska em. näytteiden pitoisuudet olivat liian korkeita tähän vertailukokeeseen, ne laimennettiin. Laimennusmaina käytettiin Kangasalan Lentolan harjualueelta otettua kahta eri maatyypistä, joiden hiukkaskoot vastasivat laimennettavia pilaantuneita maita. Laimennusmaat kuivattiin ja seulottiin samalla tavalla kuin alkuperäiset pilaantuneet maat. Polttoöljyn pilaama maa laimennettiin 25 %:ksi (näyte M1) ja voiteluöljyn pilaama maa 2,5 %:ksi (näyte M2) omilla laimennusmaillaan. Laimennusten jälkeen molemmat näytteet sekoitettiin mekaanisesti erittäin huolellisesti ja jaettiin tärysyötöllä varustetulla pyörivällä näytteenjakajalla 8 osaan. Tämän jälkeen jokainen osanäyte jaettiin vielä uudelleen 8 osaan, jolloin molemmista maanäytteistä saatiin 64 vertailukoenäytettä. Jokainen jakovaihe numeroitiin mahdollista myöhempää tarkastelua varten. Vertailukoenäytteet siirrettiin lasisiin näytepurkkeihin, sekoitettiin ja lähetettiin takaisin SYKEen. Näytteet säilytettiin huoneenlämmössä valolta suojattuna vertailukoenäytteiden lähetyspäivään asti (n. 1 kk).

### 2.3.1.2 Haihtuvien yhdisteiden näytteiden valmistus

Synteettinen liuos (H0) ja maanäytteiden (H1 - H3) näyteliuokset valmistettiin haihtuvista yhdisteistä metanoliin laimentaen (liite 2). H0 -liuos jaettiin pipetoiden (n. 3 ml) pieniin teflontiiviisteisillä korkeilla suljettaviin pulloihin ja numeroitiin täyttöjärjestyksessä. Pullon paino punnittiin täytön jälkeen ja osallistuvia laboratorioita pyydettiin tarkistamaan pullon paino näytteiden saavuttua laboratorioon.

Maanäytteiden pohjanäyte haettiin Lohjan harjun kangasmetsäalueelta. Pirkanmaan ympäristökeskuksen laboratoriossa maa ilmakeivattiin huoneenlämpötilassa, seulottiin alle 1 mm:n raekokoon ja sekoitettiin mekaanisesti ennen Lahden Tutkimuslaboratorioon lähettämistä.

Maanäytteet valmistettiin punnitsemalla 100 ml:n head space-pulloihin 20 g maata, pipetoimalla 4 ml vettä maan kosteusprosentin säätämiseksi ja pipetoimalla 20 ml (H1 ja H2) tai 0,5 ml (H3) vastaavaa näyteliuosta. Pullot suljettiin välittömästi septumilla varustetulla alumiinikorkilla ja numeroitiin täyttöjärjestyksessä. Pullot pakattiin kylmälaukkuihin ja toimitettiin SYKEN tutkimuslaboratorioon, missä näytteet punnittiin ja pakattiin lähetystä varten. Maanäytteiden pitoisuudet asetettiin siten, että H1:n yhdisteiden pitoisuudet olivat pääosin alle saastuneille maille asetettujen tavoitearvojen ja H2:n yhdisteiden pitoisuudet olivat pääosin tavoite- ja raja-arvojen välillä (5). H3:n pitoisuus oli kymmenen kertaa suurempi kuin H1:n pitoisuus (liite 2).

### 2.3.2 Näytteiden toimitus

Näytteet toimitettiin laboratorioille 22.11.2000 postitse pikapakettina tai lentorahtina. Näytteet olivat perillä seuraavana päivänä.

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

haihtuvat yhdisteet: 24.11.2000 mennessä  
 mineraaliöljyt: 1.12.2000 mennessä.

Tulokset pyydettiin palauttamaan 12.12.2000 mennessä. Alustavat tuloslistat toimitettiin laboratorioille viikolla 2 (2001).

### 2.3.3 Näyteastioiden ja näytteiden testaaminen

#### 2.3.3.1 Näyteastioiden puhtauden tarkistus

Mineraaliöljymäärityksen maanäytteiden astioiden puhtaus tarkistettiin kaasukromatografisen öljymäärityksen avulla. Näytepullojen puhtaus täytti niille asetetut kriteerit.

Haihtuvien yhdisteiden astiat testattiin nollanäytteiden avulla näytteiden määrityksen yhteydessä. Nollanäytteissä ei havaittu tutkittavia yhdisteitä.

#### 2.3.3.2 Näytteiden homogeenisuus

Mineraaliöljyn maanäytteiden homogeenisuus testattiin GC-määrityksellä molemmista näytteistä. Näytteet olivat homogeenisia (liite 3).

Haihtuvien yhdisteiden maanäytteiden homogeenisuus testattiin erillisillä näytteillä ennen varsinaisten vertailukoenäytteiden valmistusta. Testaustulosten perusteella näytteitä voitiin pitää homogeenisina (liite 3, esimerkkinä neljä yhdistettä). Testauksen tehneen laboratorion mittauslaitteen herkkyyden vuoksi näytteitä jouduttiin laimentamaan, mikä lisäsi tulosten hajontaa.

Synteettisten näytteiden homogeenisuus testattiin analysoimalla ensimmäinen, keskimäinen ja viimeinen näyte valmistetusta näyte-erästä. Näytteet olivat homogeenisia.

#### 2.3.3.3 Näytteiden säilyvyys

Mineraaliöljyn maanäytteiden ja synteettisen näytteen säilyvyyttä testattiin GC- ja IR-määrityksillä ennen näytteiden lähetystä, lähetyspäivänä (ei IR-määritystä) ja kaksi kertaa analysointiajanjaksolla (liite 4). Näytteissä ei tapahtunut merkittäviä muutoksia kyseisenä ajanjaksona.

Haihtuvien yhdisteiden näytteiden säilyvyys testattiin valmistuspäivänä, lähetyspäivänä, kaksi kertaa analysointiajanjaksolla sekä kolme päivää varsinaisen analysointijakson jälkeen (varmistuspäivä). Näytteissä ei ole todettavissa systemaattista pitoisuuden muutosta (liite 4). Analysointijakson viimeisen päivän (24.11.2000) tulos on kaikilla yhdisteillä pienempi kuin muina analysointikertoina saadut tulokset. Testaavan laboratorion mukaan ero johtui näytteille

tehdystä suuresta laimennoksesta ja pienestä erosta kalibroinnissa kyseisenä päivänä muihin ajankohtiin verrattuna. Varmistuspäivän (27.11.2000) tuloksissa vastaavaa poikkeavuutta ei ollut havaittavissa.

## 2.4 Laboratorioilta saatu palaute

Laboratorioiden toimittamat palautteet on luetteloitu liitteessä 5. Palautteet liittyivät pääasiassa näytepullojen kokoon (VOC-yhdisteet) tai toimitettuihin alustaviin tuloksiin.

## 2.5 Analyysimenetelmät

Vertailukokeeseen osallistuneiden laboratorioiden käyttämät analyysimenetelmät on esitetty liitteessä 7.1 sillä tarkkuudella kuin osallistuneet laboratoriot ne ilmoittivat. Mineraaliöljyjen vertailukokeessa sallittiin vain IR- ja GC-tekniikkaan perustuvat menetelmät.

Mineraaliöljyjen IR-määrittelyyn käytettiin pääasiassa vesinäytteiden analysointiin käytettävää standardia SFS 3010:1980, joka oli modifioitu maanäytteille. Lisäksi käytettiin SFS:ää vastaavaa ruotsalaista standardia tai ISON teknisessä raportissa TR 11046 esitettyä menetelmää.

Mineraaliöljyjen GC-määrittelyssä noin puolet laboratorioista käytti maanäytteiden standardiluonnokseen ISO/CD 16703 perustuvaa menetelmää. Vastaavaa vesistandardia ISO 9377-2 tai jätestandardia CEN/prEN 14039 oli myös sovellettu. Muutama laboratorio käytti NORDTEST-menetelmää (NT TECHN REPORT 329).

Haihtuvien yhdisteiden määrittelyssä käytettiin pääosin EPAn ja Nordtestin menetelmiä. Osa laboratorioista oli soveltanut näytteiden mukana toimitettua menetelmää (*Soil quality - Gas chromatographic determination of the content of volatile aromatic and halogenated hydrocarbons - Static headspace method*), jota ollaan ehdottamassa uudeksi maaperän standardisointikohteeksi ISOssa.

Menetelmät on esitetty tarkemmin liitteessä 7.1.

## 2.6 Tulosten käsittely

### 2.6.1 Harha-arvotestit

Laboratorioiden ilmoittamista tuloksista (liite 6) käsiteltiin ensin Cochranin harha-arvotestin avulla ne, joista oli pyydetty rinnakkaismäärittystulos. Tulosaineistosta poistettiin tulokset, joissa laboratorion sisäinen hajonta oli poikkeavan suuri (liite 10).

Seuraavaksi tulosaineistoa käsiteltiin Hampel-testin avulla. Hampel-testi perustuu tulosaineiston mediaanin ja yksittäisen tuloksen erotuksen itseisarvon tarkasteluun.

Aineiston normaalisuus tarkistettiin Kolmogorov-Smirnov-testillä.

Jos laboratorion tulos hylättiin harha-arvotestissä, on laboratoriokohtaisissa taulukoissa tuloksen vieressä merkintä C (Cochran) tai H (Hampel). Todettuja harha-arvoja ei otettu mukaan tulosten tilastolliseen käsittelyyn. Joissakin yksittäisissä tapauksissa tulos poistettiin manuaalisesti, jolloin tuloksen vieressä on merkintä M (liite 10).

Tilastolliseen käsittelyyn hyväksytyistä tuloksista laskettiin keskiarvo, mediaani ja keskihajonta sekä z-arvot.

## 2.6.2 Vertailuarvon asettaminen

Vertailuarvoksi (*the assigned value*) asetettiin synteettisille näytteille M0(GC) ja H0 laskennallinen pitoisuus. Synteettisen näytteen M0(IR) vertailuarvona käytettiin tulosaineiston mediaania. M0 oli valmistettu diesel- ja perusvoiteluöljystä (liite 2). IR-menetelmän kalibrointiin käytettiin yleisesti hiilivetyseosta (esim. iso-oktaanin, n-heksadekaanin ja bentseenin seos), jonka vaste poikkeaa hiukan puhtaiden öljytuotteiden vasteesta. GC-menetelmä kalibroidiin sen sijaan yleisesti näytteitä vastaavilla öljytuotteilla.

Mineraaliöljyn maanäytteiden M1 ja M2 vertailuarvona käytettiin tulosaineiston mediaania. Haihtuvien yhdisteiden maanäytteiden H1 ja H2 vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta. H1 ja H2 oli valmistettu lisäämällä tunnettu määrä tutkittavia yhdisteitä 20 ml:ssa metanolia ilmakeivattuun maanäytteeseen, joka ei sisältänyt tutkittavia yhdisteitä. Näyte H3 valmistettiin vastaavasti lisäämällä tunnettu määrä tutkittavia yhdisteitä 0,5 ml:ssa metanolia. Yhdisteiden haihtumisriski oli suurempi näytteessä H3, joten vertailuarvona käytettiin tulosaineiston mediaania.

## 2.6.3 Kokonaiskeskihajonnalle asetettu tavoitearvo

Kokonaiskeskihajonnalle asetettua tavoitearvoa arvioitaessa huomioitiin näytteiden pitoisuus, laboratorioden ilmoittama mittausepävarmuus sekä tulosaineiston hajonta, joka kuvaa yleisesti kiinteiden näytteiden orgaanisen analytiikan uusittavuutta. Kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo oli 20 - 30 % (95 % todennäköisyys).

## 2.6.4 z -arvo

Tulosten arvioimiseksi laskettiin kunkin laboratorion tuloksille z-arvo (*z score*).

z-arvo lasketaan kaavasta:

$$z = \frac{x_i - X}{s}$$

, missä

$x_i$  = yksittäisen laboratorion tulos

$X$  = vertailuarvo (*the assigned value*)

$s$  = kokonaiskeskihajonnalle asetettu tavoitearvo ( $s_{\text{target}}(\%)$ ).

z-arvon perusteella voitiin arvioida laboratorion tuloksia vertailukokeessa. Laboratorion tuloksia voidaan pitää:

- hyväksyttävinä, kun  $|z| < 2$
- arveluttavina, kun  $2 \leq |z| \leq 3$
- hylättävinä, kun  $|z| > 3$ .

Z-arvot on esitetty numeerisina lukuarvoina määrittys- ja näytekohteisesti laboratorikohtaisissa tulostaulukoissa liitteessä 10.

Tulosten yhteenveto on esitetty taulukossa 1. Liitteessä 11 esitetään yhteenveto laboratorioden tuloksista z-arvon perusteella.

Järjestävän laboratorion (SYKE) tunnus vertailukokeen tuloksissa on 9.

## 2.7 Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet

Laboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet vastasivat yleensä menestymistä vertailukokeessa (liite 8). Joillakin laboratorioilla (esim. laboratoriot 4, 9 ja 17) mittausepävarmuudet oli arvioitu menestymiseen verrattuna liian suuriksi. Mittausepävarmuutta tulisi osallistuneissa laboratorioissa tarkastella kriittisesti, koska se on tärkeä tekijä analyysitulosten jäljitettävyyttä arvioitaessa. Käytännössä rutiininäytteiden analysoinnissa mittausepävarmuuteen vaikuttaa myös näytteiden mahdollinen epähomogeenisuus. Tässä vertailukokeessa näytteet olivat homogeenisia.

## 3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI

### 3.1 Tulokset

Tulosaineistosta poistettiin hylkäämistestien jälkeen enintään kolme tulosta. Hylkäämistestikäsittelyn jälkeen tulosten keskihajonta oli mineraaliöljyjen määrittäksessä 5 - 34 % ja haihtuvien yhdisteiden määrittäksessä 8 - 29 %. Tulosten keskihajonta oli suurin mineraaliöljyjen GC-menetelmässä.

Tulosten keskihajonnan riippuvuutta pitoisuudesta ei havaittu. Synteettisissä näytteissä ei myöskään ollut muita näytteitä pienempi keskihajonta lukuun ottamatta mineraaliöljyjen IR-määrittästä.

Yhteenveto vertailukokeen tuloksista on taulukossa 1. Liitteessä 6 on esitetty laboratorioden ilmoittamat tulokset. Tulokset ja laboratorioden ilmoittamat mittausepävarmuudet on esitetty graafisesti liitteessä 8.

Haihtuvien yhdisteiden määrittäksessä m- ja p-ksyleeni eluoituvat yleisimmin käytetyiltä kolonneilta samanaikaisesti. Laboratorio 10 oli ilmoittanut ko. yhdisteet erikseen, mutta vertailukokeen tulosten tilastollista käsittelyä varten yhdisteiden pitoisuudet laskettiin yhteen.

Taulukko 1. Yhteenvedo vertailukokeen 5/2000 tuloksista  
 Table 1. Summary of the interlaboratory comparison 5/2000

Analyte	Unit	Sample	Ass. val.	Mean	Md.	SD	SD%	2*Targ SD%	Num of labs	Accepted z-val %
Min.Oil. (GC)	mg/ml	M0	5,03	5,25	4,99	1,56	29,7	20	15	40
	mg/kg	M1	2570	2420	2570	808	33,4	20	15	47
	mg/kg	M2	621	617	621	196	31,8	30	15	60
Min.Oil. (IR)	mg/ml	M0	5,65	5,53	5,65	0,326	5,89	20	8	88
	mg/kg	M1	2370	2410	2370	327	13,6	20	8	62
	mg/kg	M2	699	735	699	217	29,5	30	8	50
VOC-Benzene	mg/l	H0	1,57	1,79	1,77	0,339	19	20	15	60
	mg/kg	H1	0,16	0,161	0,16	0,0345	21,4	25	15	53
	mg/kg	H2	7,85	7,68	7,73	1,4	18,3	25	15	73
	mg/kg	H3	1,33	1,31	1,33	0,283	21,6	25	15	73
VOC-Et.benz.	mg/l	H0	8,66	8,78	9,11	1,59	18,1	20	14	64
	mg/kg	H1	0,87	0,798	0,82	0,155	19,5	25	14	57
	mg/kg	H2	43,3	40,8	41	7,65	18,7	25	14	71
	mg/kg	H3	6,95	6,75	6,95	1,69	25	25	14	71
VOC-m/p-Xyl.	mg/l	H0	17	17,3	17,6	2,96	17,1	20	15	67
	mg/kg	H1	1,71	1,59	1,61	0,309	19,4	25	15	73
	mg/kg	H2	85,3	80,6	82,7	14,2	17,6	25	15	73
	mg/kg	H3	15,2	14,6	15,2	2,5	17,1	25	15	67
VOC-MTBE	mg/l	H0	7,67	7,79	7,82	0,661	8,49	20	13	92
	mg/kg	H1	0,77	0,698	0,7	0,0875	12,5	25	13	77
	mg/kg	H2	38,3	35,5	35,3	4,05	11,4	25	13	92
	mg/kg	H3	6,92	6,81	6,92	1,37	20,1	25	13	69
VOC-o-Xylene	mg/l	H0	8,75	8,87	8,82	1,91	21,5	20	15	53
	mg/kg	H1	0,88	0,825	0,78	0,196	23,8	25	15	67
	mg/kg	H2	43,8	40,9	42,8	7,22	17,7	25	15	80
	mg/kg	H3	7,23	7,54	7,23	1,16	15,3	25	15	73
VOC-Styrene	mg/l	H0	9,02	9,06	9,11	1,3	14,3	20	12	67
	mg/kg	H1	0,9	0,76	0,76	0,156	20,5	25	12	67
	mg/kg	H2	45,1	40,9	39,9	6,33	15,5	25	12	75
	mg/kg	H3	7,57	7,31	7,57	1,93	26,4	25	12	58
VOC-TAME	mg/l	H0	7,47	7,45	7,4	0,942	12,6	20	10	70
	mg/kg	H1	0,75	0,675	0,655	0,126	18,7	25	10	60
	mg/kg	H2	37,3	33,3	34,5	3,53	10,6	25	10	80
	mg/kg	H3	7,13	6,79	7,13	1,55	22,8	25	10	70
VOC-Toluene	mg/l	H0	8,56	8,66	8,9	1,4	16,2	20	15	67
	mg/kg	H1	0,86	0,799	0,8	0,156	19,6	25	15	73
	mg/kg	H2	42,8	39,6	41,4	7,67	19,4	25	15	67
	mg/kg	H3	7,14	6,71	7,14	1,94	28,9	25	15	73

Ass. val. vertailuarvo (the assigned value)  
 Mean keskiarvo (the mean value)  
 Md: mediaani (the median value)  
 SD: keskihajonta (the standard deviation)  
 SD %: keskihajonta prosentteina (the standard deviation as percents)  
 2\*Targ. SD% Hyväksymisraja: suurin sallittu poikkeama = kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo (95 % todennäköisyys) (Acceptance level : the highest accepted deviation = the target total standard deviation) (95 % confidence level)  
 Num of Labs ko. määrittelyn tehneiden laboratorioiden lukumäärä (number of participants)  
 Accepted z-val% Hyväksytyt z arvot = niiden tulosten osuus (%), joissa  $|z| < 2$  (Accepted z values: the results (%), where  $|z| < 2$ .)

Laboratorioiden ilmoittamat kuiva-aineprosentit maanäytteistä M1 ja M2 olivat välillä 99,1 - 100 %.

### 3.2 Rinnakkaismäärittysten tulokset

Kaikista maanäytteistä pyydettiin rinnakkaismäärittelyn tulokset. Laboratorioiden välinen hajonta ( $s_p$ : 10 - 34 %) oli keskimäärin 5 - 10 kertaa suurempi kuin toistettavuus (repeatability) yksittäisessä laboratoriossa eli laboratorion sisäinen hajonta ( $s_w$ : 1,5 - 6,7 %).



Uusittavuus (*reproducibility, s, %*) oli 11 - 34 %, jonka suuruuteen vaikuttaa merkittävästi joissakin laboratorioissa esiintyvä systemaattinen virhe.

Taulukko 2. Rinnakkaismääritysten tulokset (ANOVA-tilasto)  
Table 2. The results of replicate determinations (ANOVA-statistics)

Analyte mg/kg	Sample	Ass. val.	Mean	Md	sw	sb	st	sw %	sb %	st %	2*Targ SD %	Num of labs	Ac- cepted. z-val %
Min. Oil / GC	M1	2570	2420	2570	92,5	817	823	3,8	34	34	20	15	47
	M2	621	617	621	28,7	198	200	4,7	32	32	30	15	60
Min. Oil / IR	M1	2370	2410	2370	54,6	336	340	2,3	14	14	20	8	62
	M2	699	735	699	30,5	224	226	4,1	30	31	30	8	50
VOC- benzene	H1	0,16	0,161	0,16	0,00637	0,0346	0,0352	3,9	21	22	25	15	53
	H2	7,85	7,68	7,73	0,26	1,4	1,43	3,4	18	19	25	15	73
	H3	1,33	1,31	1,33	0,0427	0,285	0,288	3,3	22	22	25	15	73
VOC- Et. bentzene	H1	0,87	0,798	0,82	0,0335	0,155	0,159	4,2	19	20	25	14	57
	H2	43,3	40,8	41	1,91	7,56	7,8	4,7	19	19	25	14	71
	H3	6,95	6,75	6,95	0,221	1,71	1,72	3,3	25	25	25	14	71
VOC- m/p-Xyl	H1	1,71	1,59	1,61	0,0486	0,312	0,315	3	20	20	25	15	73
	H2	85,3	80,6	82,7	3,66	14	14,5	4,5	17	18	25	15	73
	H3	15,2	14,6	15,2	0,225	2,54	2,55	1,5	17	17	25	15	67
VOC- MTBE	H1	0,77	0,698	0,7	0,0231	0,0865	0,0896	3,3	12	13	25	13	77
	H2	38,3	35,5	35,3	2,37	3,35	4,1	6,7	9,4	12	25	13	92
	H3	6,92	6,81	6,92	0,354	1,35	1,4	5,2	20	21	25	13	69
VOC- o-Xylene	H1	0,88	0,825	0,78	0,0365	0,197	0,2	4,4	24	24	25	15	67
	H2	43,8	40,9	42,8	2,16	7,02	7,34	5,3	17	18	25	15	80
	H3	7,23	7,54	7,23	0,148	1,17	1,18	2	16	16	25	15	73
VOC- Styrene	H1	0,9	0,76	0,76	0,027	0,157	0,159	3,6	21	21	25	12	67
	H2	45,1	40,9	39,9	1,53	6,3	6,48	3,7	15	16	25	12	75
	H3	7,57	7,31	7,57	0,357	1,94	1,97	4,9	27	27	25	12	58
VOC- TAME	H1	0,75	0,675	0,655	0,028	0,127	0,13	4,2	19	19	25	10	60
	H2	37,3	33,3	34,5	1,23	3,43	3,64	3,7	10	11	25	10	80
	H3	7,13	6,79	7,13	0,233	1,58	1,6	3,4	23	24	25	10	70
VOC- Toluene	H1	0,86	0,799	0,8	0,0357	0,155	0,159	4,5	19	20	25	15	73
	H2	42,8	39,6	41,4	1,63	7,63	7,81	4,1	19	20	25	15	67
	H3	7,14	6,71	7,14	0,194	1,97	1,98	2,9	29	29	25	15	73

### 3.3 Tulosten tarkastelu

#### 3.3.1 Mineraaliöljyt

Mineraaliöljyjen **IR-määrittelyksessä** seitsemän laboratoriota kahdeksasta sai hyväksyttävän tuloksen kalibroinnin tarkastamiseen tarkoitetusta synteettisestä näytteestä. Noin puolet laboratorioista sai hyväksyttävän tuloksen maanäytteistä. Yksi laboratorio (lab 18) käytti kvantitointiin iso-oktaanin ja heksadekaanin seosta ja siinä tulos oli huomattavasti pienempi kuin niillä, jotka käyttivät SFS 3010:n mukaista hiilivetyseosta. Tällä laboratoriolle myös maanäytteiden tulokset olivat huomattavasti pienemmät kuin muilla. Kalibroinnin ero ei kuitenkaan yksinään selitä maanäytteiden tulosten poikkeamaa. Uuttoliuottimella ei ollut merkitystä tuloksiin (liite 7.2).

Mineraaliöljyjen **GC-määrittelyksen** tuloksista on havaittavissa, että GC-menetelmä on monelle laboratoriolle vielä uusi. Vain noin puolet laboratorioista sai synteettisestä näytteestä sekä maanäytteistä hyväksyttävän tuloksen. Ne laboratoriot, jotka käyttivät standardiluonnosta ISO/CD 16703 tai sitä vastaavaa menetelmää, saivat melko samankaltaisia tuloksia (liite 7.2, Meth 1). Sen sijaan NORDTESTin mukaisella menetelmällä (Meth 2) tai muulla menetelmällä (Meth 3) saadut tulokset poikkesivat edellä mainituista tuloksista. Erot voivat johtua mm. eri uuttoliuottimista, uutteen puhdistuksista (NORDTESTin menetelmässä uutetta ei puhdisteta) tai eri öljyhiilivedyillä tehdyistä kalibroinneista.

Muutama laboratorio sai synteettisestä näytteestä liian suuren tai pienen tuloksen, mutta maanäytteistä hyväksyttävän tuloksen (liite 8). Menetelmän öljyhiilivetyjen kalibrointi on vielä virheellinen, ellei synteettisen näytteen poikkeava tulos johdu pelkästään sen laimentamisessa tapahtuneesta virheestä. Täten laboratorion maanäytteistä saamien tulosten oikeellisuutta on syytä arvioida uudelleen tarkastelemalla erikoisesti systemaattisen virheen mahdollisuutta.

Menetelmän ISO/CD 16703 mukainen mineraaliöljyä kuvaavan kokonaispinta-alan integrointi hiilivetyalueella  $C_{10}...C_{40}$  oli melko yksiselitteinen näytteissä M0 ja M1 (liite 12). Näytteessä M2 (liite 12) oli  $C_{40}$ :n ylittäviä hiilivetyjä n. 8 % verrattuna alueella  $C_{10}...C_{40}$  oleviin hiilivetyihin (laboratorio 10:n tekemä laskelma). Osallistuvilta laboratorioilta ei pyydetty integrointia kuvaavia kromatogrammeja, joten integroinnin vaikutusta tuloksiin ei voida arvioida.

Molemmat maanäytteet olivat laimennettuja. Mikäli osallistuva laboratorio ei ollut sekoittanut näytteitä kunnolla ennen osanäytteen ottoa, tulokset voivat olla hyvinkin erilaisia vertailuarvoon verrattuna.

Tällä hetkellä maa-, vesi- ja jätealan öljyanalytiikan GC-menetelmän standardisointi ISOssa ja CENissä on yhdenmukaistettu siten, että kullakin osa-alueella valmistuu periaatteiltaan samanlainen menetelmä (uutteen puhdistus, kromatografia, kalibrointiin käytettävät öljytuotteet jne.). Suomessa järjestettiin nyt ensimmäisen kerran vertailukoe liittyen juuri näihin menetelmiin. Tuloksia voidaan pitää melko hyvinä, mutta erityisesti kromatografiaan (mm. on column vs. split/splitless -injektio, uunin lämpötilaohjelma, hiilivetyjen  $C_{10}...C_{40}$  integrointi) on kiinnitettävä entistä enemmän huomiota.

Tässä vertailukokeessa IR- ja GC-menetelmillä saatiin maanäytteistä hyvin samankaltaiset tulokset. Synteettisen näytteen tuloksessa oli jonkin verran eroa (ks. 2.5.2). IR-menetelmää on kuitenkin pidettävä jo vähitellen poistuvana menetelmänä siinä käytettävien liuottimien saantiongelmien ja liuottimista aiheutuvien terveys- ja ympäristöriskien takia.

Menetelmän akkreditoinnilla ei ollut merkitystä tulosten oikeellisuuteen (laboratoriot 6, 10, 11, 14, 18).

### 3.3.2 Haihtuvat yhdisteet

Haihtuvien yhdisteiden vertailussa vähintään 2/3 laboratorioista sai hyväksyttävän tuloksen eri yhdisteistä eri näytteissä. Synteettisen näytteen H0 yhdisteiden hajonta oli saman suuruinen kuin maanäytteissä H1 ja H2. H3-näytteen yhdisteiden hajonta oli o-ksyleeniä lukuun ottamatta muita näytteitä suurempi. Se olikin oletettavissa, koska osallistuvat laboratoriot joutuivat esikäsittämään tätä näytettä muita enemmän. Yhdisteiden haihtumisriski oli tässä näytteessä huomattavasti suurempi kuin näytteissä H1 ja H2, joissa tutkittavat yhdisteet olivat metanolissa "turvassa".

Näytteiden H1 ja H2 valmistustavan vuoksi näytteiden uuttotavoissa ei juurikaan ollut eroja. Suurin osa laboratorioista oli käyttänyt metanoliravistelua. Kaksi laboratoriota (2 ja 14) oli käyttänyt metanolin lisäksi pentaania ja laboratorio 18 vettä, mutta näillä ei ollut merkittävää eroa pelkästään metanolia käyttäneisiin.

Näytteensyöttötekniikalla (head space, purge&trap tai liuotininjektio) ei näyttänyt olevan suurta merkitystä tässä vertailukokeessa (liite 7.2).

## 4 YHTEENVETO

Suomen ympäristökeskuksen tutkimuslaboratorio järjesti marraskuussa 2000 vertailukokeen mineraaliöljyjen ja haihtuvien yhdisteiden (MTBE, TAME, bentseeni, etyylibentseeni, tolueni, styreeni sekä o-, m-, ja p-ksyleeni) määrittämiseksi maanäytteistä. Vertailukokeeseen osallistui yhteensä 18 laboratoriota, joista 16 laboratoriota oli Suomesta sekä yksi laboratorio Ruotsista ja Saksasta.

Eri yhdisteiden määrittämiseksi toimitettiin yksi synteettinen näyte. Lisäksi toimitettiin mineraaliöljyjen määrittämiseksi kaksi maanäytettä ja haihtuvien yhdisteiden määrittämiseksi kolme maanäytettä.

Vertailuarvoksi (*the assigned value*) asetettiin synteettisille näytteille laskennallinen pitoisuus lukuun ottamatta mineraaliöljyjen IR-menetelmällä määritettävää näytettä, jolle vertailuarvoksi asetettiin tulosaineiston mediaani. Mediaania käytettiin vertailuarvona myös mineraaliöljyjen maanäytteiden tuloksissa. Haihtuvien yhdisteiden vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta tai mediaania.

Vertailukokeessa maanäytteiden tulosten uusittavuus (*reproducibility*) oli 11 - 34 % ja se oli 5 - 10 kertaa suurempi kuin toistettavuus (*repeatability*) yksittäisessä laboratoriossa (1,5 - 6,7 %).

Mineraaliöljyt analysoitiin sekä IR- että GC-menetelmällä. IR-menetelmällä saaduista tuloksista hyväksyttiin 67 % ja GC-menetelmällä saaduista tuloksista 49 %. GC-menetelmä oli monelle laboratoriolle vielä suhteellisen uusi menetelmä. IR-menetelmää voidaan pitää poistuvana menetelmänä siinä tarvittavien liuottimien käyttö- ja saantiongelmien vuoksi.

Haihtuvien yhdisteiden määrittämisessä tuloksista hyväksyttiin 65 - 83 %. Eniten tuloksia hyväksyttiin VOC-yhdisteiden MTBE- määrityksessä. Tulosten hajonta oli useille yhdisteille suurin näytteessä, joka vaati muita näytteitä enemmän esikäsittelyä (näyte H3).

Eri analyysimenetelmillä oli vähän vaikutusta tässä vertailukokeessa saatuihin tuloksiin.

Vertailukokeessa hyväksyttiin koko tulosaineistosta 68 %. Vertailukoe järjestettiin ensimmäisen kerran Suomessa tässä laajuudessa. Vertailukokeen tuloksia voidaan pitää tyydyttävinä.

## 5 SUMMARY

The Finnish Environment Institute carried out the interlaboratory comparison for analyses of mineral oil and volatile hydrocarbons (MTBE, TAME, benzene, toluene, styrene and o-, m- and p-xylene) in polluted soils in November 2000. A total of 16 laboratories from Finland, one German laboratory and one Swedish laboratory participated.

For analyses of mineral oil, two synthetic solutions and two soil samples were distributed. The synthetic solutions were prepared separately for IR and for GC method. For analyses of volatile hydrocarbons one synthetic solution and three soil samples were distributed.

The results of the participating laboratories are presented in Appendix 10 and the summary of the results is presented in Table 1.

The mean value, the median value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated after rejection of the outliers according to Cochran and Hampel tests. Either the theoretical concentration or the median value was chosen to be the assigned value. Evaluation of the performance of the participants was done by using z scores (Appendices 10 and 11).

The participants were asked to report duplicate results for the soil samples. Reproducibility of the results was 11 - 34 % (Table 2). Repeatability of the results (1.5 - 6.7 %) was 5 - 10 times less than reproducibility.

The analytical methods are presented in Appendix 7.1. The differences of the results obtained by different analytical methods were rather small (Appendix 7.2).

Mineral oil was analysed with the IR or the GC method. 67 % of the results analysed with the IR method were accepted. The data of mineral oil analysed with GC method showed that many participants have had a short experience on that method. Only 49 % of the results were accepted. In case of volatile hydrocarbons, 65 - 83 % of the results were accepted.

In this comparison 68 % of the data was regarded to be acceptable, when the deviation of 20 - 30 % from the assigned value was accepted. The analyses of mineral oil and volatile hydrocarbons in polluted soils were compared for the first time in this extent in Finland. The results can be regarded satisfactory.

## KIRJALLISUUS

1. Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison - Part1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes, 1996. ISO/IEC Guide 43-1.
2. ILAC Guidelines for Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes, 2000. ILAC Committee on Technical Accreditation Issues. ILAC-G13:2000.
3. Lawn, E.L., Thompson, M., Walker R.F., 1997. Proficiency Testing in Analytical Chemistry. The Royal Society of Chemistry, Cambridge. 110 pp.
4. Thompson, M., Wood, R., 1993. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories. Pure & Appl. Chem., Vol. 65, No. 9, pp. 2123-2144.
5. Ehdotus valtioneuvoston päätökseksi maa-alueen ja sen maaperän saastuneisuuden selvittämisestä ja puhdistustarpeen arvioinnista. Ympäristöministeriön muistio 8.10.1998.

**LIITE 1. VERTAILUKOKEESEEN 5/2000 OSALLISTUNEET LABORATORIOT**  
*Appendix 1. Participants in the interlaboratory comparison 5/2000*

AnalyCen Laboratoriot Oy

Dekati Measurements Oy

EKOKEM Oy Ab

Federal Institute for Materials Research and Testing, BAM-Berlin (Germany)

Fortum Oil and Gas Oy, Analyttinen tutkimus

Golder Associates Oy

Insinööritoimisto Paavo Ristola Oy

JuveGroup Oy

Jyväskylän yliopisto, ympäristötutkimus

Lahden Tutkimuslaboratorio

Novalab Oy

PSV-Maa- ja Vesi Oy

SGS Inspection Services Oy

Suomen IP-tekniikka Oy

Suomen ympäristökeskus, tutkimuslaboratorio

Tampereen aluetyöterveyslaitos

VTT Kemianteekniikka

VVL (Sweden)

**LIITE 2. NÄYTTEIDEN VALMISTUS***Appendix 2. Preparation of samples***Mineraaliöljyn synteettinen näyte**

Öljytyyppi	Perusliuoksen valmistus	M0 (GC)		M0 (IR)	
		Valmistus perusliuoksista	Pitoisuus (mg/ml)	Valmistus perusliuoksista	Pitoisuus (mg/ml)
I: Dieselöljy (talvilaatu 150181, Fortum Oil and Gas Oy)	2500,3 mg öljyä punnittu 50 ml:n mittapulloon <sup>1)</sup> , täyttö merkkiin hiilitetrakloridilla (Rathburn RG2028) = 50,16 mg/ml	5 ml I + 5 ml II lisättyä 100 ml:n mittapulloon <sup>1)</sup> , täyttö merkkiin heksaanilla (Riedel 34484)	5,03	5 ml I + 5 ml II lisättyä 100 ml:n mittapulloon <sup>1)</sup> , täyttö merkkiin hiilitetrakloridilla (Rathburn RG2028)	5,03
II: Voiteluöljy (NEXBASE™ 3030, 443000, Neste Oy)	2500,2 mg öljyä punnittu 50 ml:n mittapulloon <sup>1)</sup> , täyttö merkkiin hiilitetrakloridilla (Rathburn RG2028) = 50,18 mg/ml				

<sup>1)</sup> liuosten valmistus tehty punnitsemalla, tarkat pitoisuudet laskettu punnitustulosten perusteella

**Haihtuvien yhdisteiden näytteiden valmistus ja lopulliset pitoisuudet**

Yhdiste (Valmistaja ja ilm. puhtaus)	Perusliuoksen valmistus	Näyteliuosten valmistus <sup>2)</sup>	H0 (mg/l)	H1 <sup>3)</sup> (mg/kg)	H2 <sup>3)</sup> (mg/kg)	H3 <sup>4)</sup> (mg/kg)
MTBE (Fluka 20267)	75,5 mg / 9,85 ml <sup>1)</sup> = 7665 mg/l	Liuos H2: 5 ml perusliuoksesta 1000 ml:n mittapulloon	7,67	0,77	38,35	7,67
TAME (Fluka 67848, 97,9 %)	73,6 mg / 9,85 ml <sup>1)</sup> = 7472 mg/l		7,47	0,75	37,35	7,47
Bentseeni (Merck 929, 99,7 %)	15,5 mg / 9,85 ml <sup>1)</sup> = 1574 mg/l	Liuos H3: 2 ml perusliuoksesta 50 ml:n mittapulloon	1,57	0,16	7,85	1,57
Etyylibentseeni (Fluka 03082, >98 %)	85,3 mg / 9,85 ml <sup>1)</sup> = 8660 mg/l		8,66	0,87	43,30	8,66
Tolueni (Merck 8325, 99,5 %)	84,3 mg / 9,85 ml <sup>1)</sup> = 8558 mg/l	Liuos H0: 5 ml liuosta H3 200 ml:n mittapulloon	8,56	0,86	42,80	8,56
Styreeni (Fluka 259685386, >99 %)	88,8 mg / 9,85 ml <sup>1)</sup> = 9015 mg/l		9,02	0,90	45,10	9,02
o-ksyleeni (Fluka 95660, >99,5 %)	86,2 mg / 9,85 ml <sup>1)</sup> = 8751 mg/l	Liuos H1: 20 ml liuosta H2 1000 ml:n mittapulloon	8,75	0,88	43,75	8,75
m-ksyleeni (Fluka 95670, >99,5 %)	84,9 mg / 9,85 ml <sup>1)</sup> = 8619 mg/l		17,05	1,71	85,25	17,05
p-ksyleeni (Fluka 95680, >99,5 %)	83,3 mg / 9,85 ml <sup>1)</sup> = 8457 mg/l	Mittapullot täytetty merkkiin metanolilla (J.T.Baker 8402)	(m+ p-)	(m+ p-)	(m+ p-)	(m+ p-)

<sup>1)</sup> metanolin (J.T.Baker 8402) ja liuottimien lopputilavuus

<sup>2)</sup> liuosten valmistus tehty punnitsemalla, tarkat pitoisuudet laskettu punnitustulosten perusteella

<sup>3)</sup> näytepulloihin lisätty 20 ml liuosta H1 tai H2

<sup>4)</sup> näytepulloihin lisätty 0,5 ml liuosta H3

### LIITE 3. NÄYTTEIDEN HOMOGEENISUUDEN TESTAUS

#### Appendix 3. Testing of homogeneity

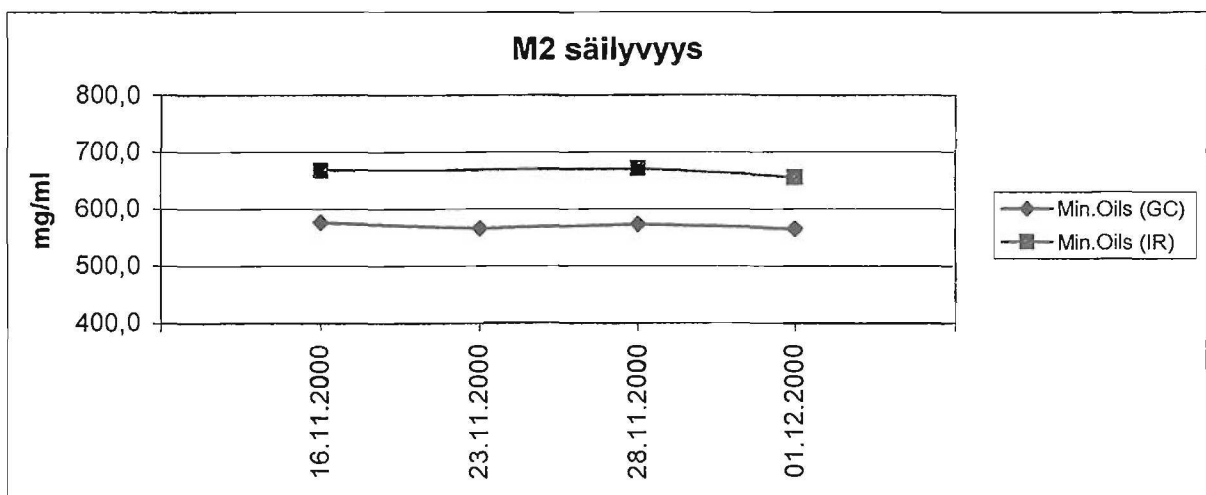
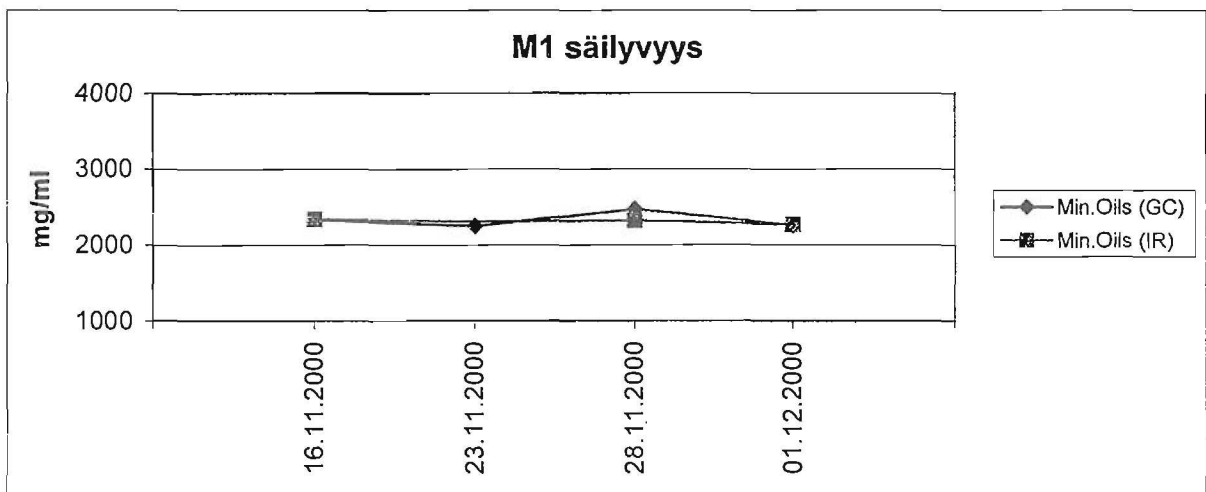
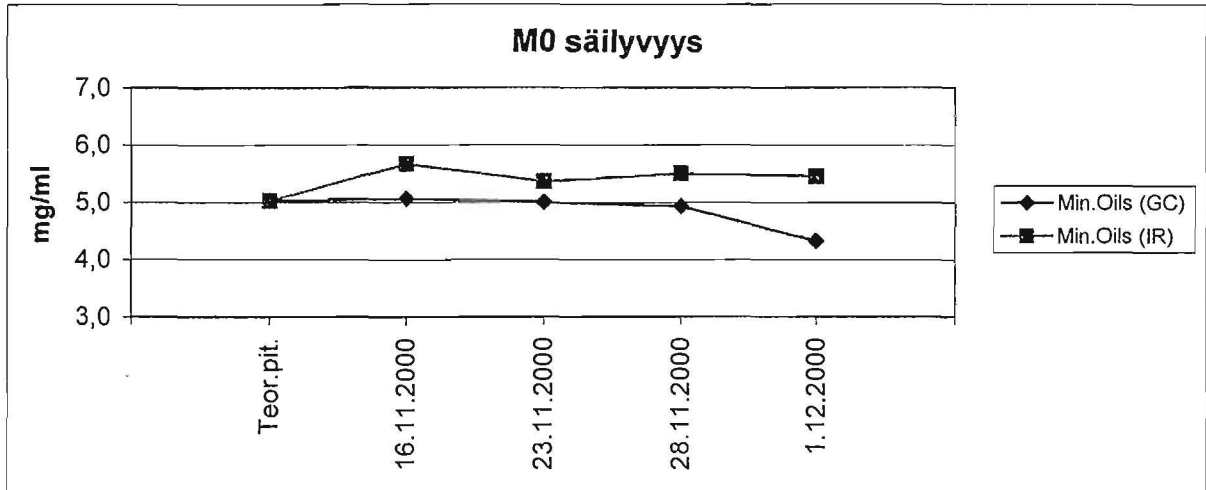
Määrittäminen Analyte	n	Näyte Sample	2s <sub>t</sub> %	X	s <sub>a</sub> (s <sub>a</sub> %)	s <sub>b</sub> (s <sub>b</sub> %)	F-l	F-k
Min. Oils (GC) (mg/kg)	8	M1	20	2706	77 (2,8 %)	51 (1,9 %)	1,89	3,50
	9	M2	30	642	18 (2,9 %)	9,6 (1,5 %)	1,55	3,23
MTBE (mg/kg)	8	H1	25	1,11	0,15 (14 %)	~0	0,41	3,50
	8	H2	25	46,5	5,7 (12 %)	2,2 (4,6 %)	1,23	3,50
	6	H3	25	7,17	0,88 (12 %)	1,1 (15 %)	3,90	4,39
Benzene (mg/kg)	8	H1	25	0,21	0,04 (17 %)	~0	0,22	3,50
	8	H2	25	9,34	0,94 (10 %)	0,42 (4,5 %)	1,40	3,50
	6	H3	25	1,21	0,14 (12 %)	0,17 (14 %)	3,82	4,39
Toluene (mg/kg)	8	H1	25	1,26	0,16 (13 %)	~0	0,47	3,50
	8	H2	25	60,9	6,2 (10 %)	3,4 (5,6 %)	1,61	3,50
	5	H3	25	7,87	0,68 (8,6 %)	0,57 (7,2 %)	2,39	5,19
o-Xylene (mg/kg)	8	H1	25	1,42	0,18 (12 %)	~0	0,52	3,50
	8	H2	25	61,3	6,0 (9,8 %)	4,4 (7,1 %)	2,07	3,50
	5	H3	25	8,74	0,80 (9,1 %)	0,72 (8,2 %)	2,62	5,19

missä

- 2s<sub>t</sub> % = 2 \* tavoiteprosentti kokonaiskeskihajonnalle (*the target percent value for the total standard deviation*)
- X = testausaineiston keskiarvo (*the mean value of the testing data*)
- s<sub>a</sub> = analyttinen hajonta testauksessa (*the analytical standard deviation*)
- s<sub>b</sub> = näytepullojen välinen hajonta testauksessa (*the sampling standard deviation*)
- F-l = laskettu F-arvo (*the calculated F-value*)
- F-k = kriittinen F-arvo, 95 % luotettavuus (*the critical F-value, 95 % confidence level*)
- n = homogeenisuustestauksessa käytettyjen näytteiden lukumäärä (*the number of samples*), jotka analysoitiin kahtena rinnakkaismäärityksenä.

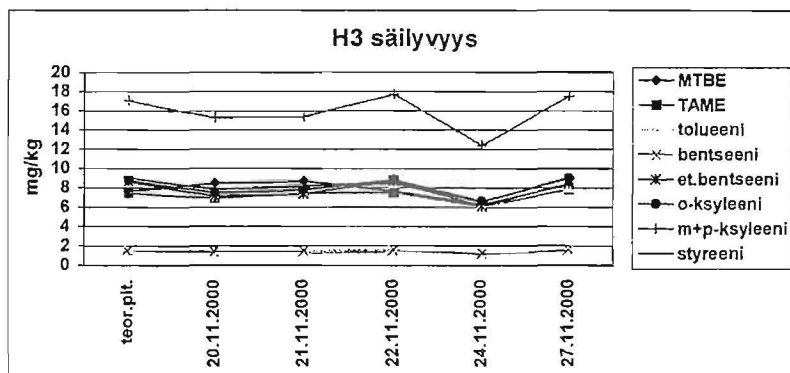
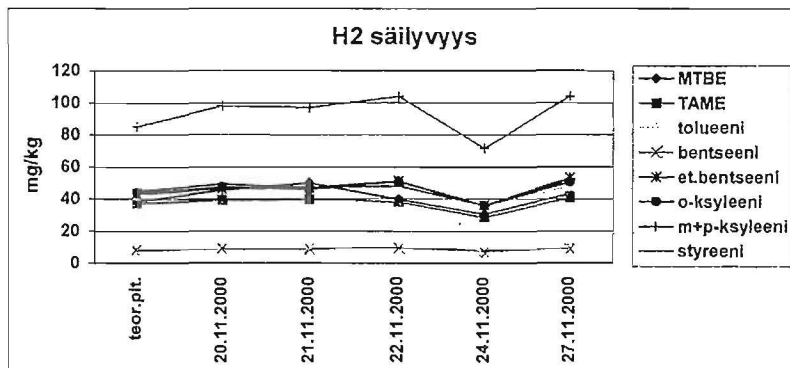
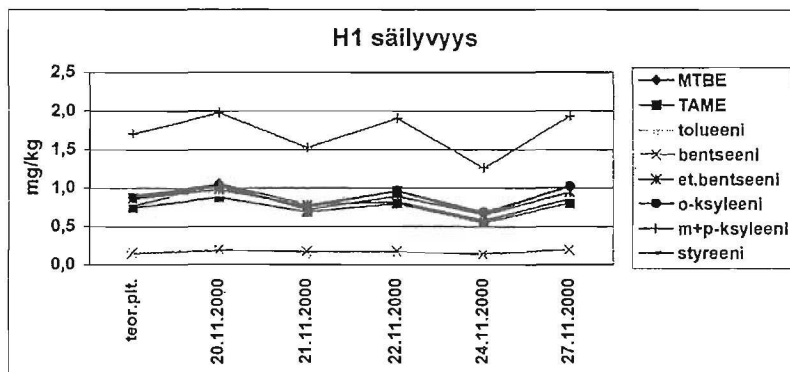
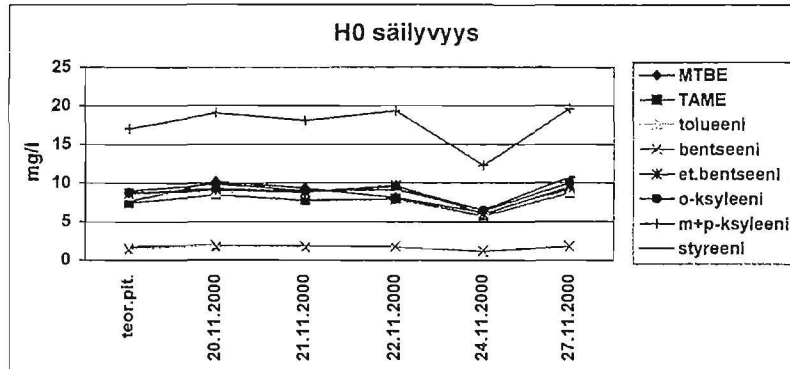
s<sub>a</sub> analyttinen hajonta (analyysin toistettavuus) oli VOC-yhdisteille suurempi (2,8 % - 17 %) kuin se on yleensä esim. epäorgaanisessa analytiikassa. Analyttisen hajonnan suuruuteen vaikutti mm. testauksen tehneen laboratorion laitteen suuri herkkyys, mistä syystä vertailtavana olleita näytteitä jouduttiin laimentamaan. Astioiden välinen hajonta s<sub>b</sub> ei F-testin perusteella ollut merkittävästi suurempi kuin analyttinen hajonta s<sub>a</sub> (F-l < F-k) lukuun ottamatta bentseenin määrittystä näytteestä H3. Samasta näytteestä muiden yhdisteiden tulokset eivät osoita merkittävää eroa.



**LIITE 4. NÄYTTEIDEN SÄILYVYYDEN TESTAUS***Appendix 4. Testing of stability***Mineraaliöljyt näytteistä M0, M1 ja M2:**

Näytteissä ei ole tapahtunut merkittävää muutosta tutkittuna ajanjaksona.

## VOC-yhdisteet näytteistä H0, H1, H2 ja H3



Kaikissa VOC-näytteissä mitattiin muita pienempi pitoisuus viimeisenä analysointi päivänä (24.11.2000). Muutos johtui testauksen tehneen laboratorion mukaan muutoksesta kalibroinnissa, ei näytteissä. Pitoisuus testausjakson lopussa on samalla tasolla kuin valmistusajankohtana.

**LIITE 5. LABORATORIOILTA SAATU PALAUTE***Appendix 5. Comments sent by the participants*

Lab. nro	Kommentit näytteistä	SYKE:n toimenpide
4, 13	Liian suuret näyteastiat VOC-näytteissä. Epäiltiin yhdisteiden haihtumista ilmatilaan (mm. H <sub>3</sub> ), sillä pulloet poksahtelivat avattaessa.	Pullojen kokoa pienennetään seuraavassa vertailukokeessa vastaamaan paremmin näytemäärää.

Lab. nro	Kommentit tuloksista	SYKE:n toimenpide
10	H <sub>2</sub> :n bentseenitulos kirjattu SYKE:ssä väärin. Tulos oli 7,51 mg/kg (ei 2,51 mg/kg)	Käsiala oli tulkittu SYKE:ssä väärin. Tulos korjattiin lopullisessa laskennassa.
2	Laboratorio kommentoi tulostensa laskutapaa. Ilmoitettuja tuloksia paremman yhteensopivuuden vertailuarvoon nähden laboratorio sai, kun se käytti ulkoista standardia eikä pakottanut vertailukäyrää kulkemaan origon kautta.	Ei toimenpiteitä.
14	VOC-yhdisteiden analysoinnissa käytetty annostelija annosteli väärin. Virhe huomattiin vasta tulosten toimittamisen jälkeen.  H <sub>0</sub> -näytteessä vuotoa kuljetuksen aikana. SYKE:stä pyydettiin uusi näyte. Uudesta näytteestä saatiin kuitenkin liian suuret tulokset. Ensimmäisestä näytteestä alunperin saadut tulokset olivat lähempänä vertailuarvoa.	Ei toimenpiteitä.  Näytepullojen sulkemiseen kiinnitetään jatkossa enemmän huomiota. Näytepulloet punnitaan edelleen vuotamisen kontrolloimiseksi. Toimitettujen näytepullojen tuloseroihin liittyen ei SYKE:n toimenpiteitä.

## LIITE 6. LABORATORIOIDEN ILMOITTAMAT TULOKSET

Appendix 6. Results reported by the laboratories

Analyte, unit	Sample	1		2		3		4		5		6		7								
Min.Oils (GC), mg/ml mg/kg mg/kg	M0			6,57		1		7,980		1	4,72	1	4,7	2	4,9887	1						
	M1			3170	3160	1		3710	3610	1	2200	2350	1	1480	1590	2	3000	2750	1			
	M2			621	620	1		620	600	1	825	830	1	250	251	2	970	980	1			
Min.Oils (IR), mg/ml mg/kg mg/kg	M0	5,16		2							5,650		1									
	M1	2340	2450	2							2640	2630	1									
	M2	793	859	2							925	950	1									
VOC-Benzene, mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0	2,5		1	1,44		1	2,2		3	1,77		1	1,522		2	1,10		2	1,86		1
	H1	0,380	0,390	1	0,134	0,130	1	0,2	0,2	3	0,172	0,186	1	0,110	0,104	2	0,113	0,098	2	0,19	0,18	1
	H2	19,5	16,9	1	7,24	6,60	1	6,3	6,5	3	9,44	9,35	1	5,77	5,70	2	5,10	5,78	2	8,35	8,63	1
	H3	4,6	4,2	1	1,31	1,24	1	0,6	0,6	3	1,66	1,49	1	1,10	1,10	2	0,360	0,333	2	1,60	1,53	1
VOC-Et.benz., mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0	20,7		1	6,48		1	7,7		3	9,63		1	7,346		2	6,11		2	9,54		1
	H1	2,21	2,14	1	0,608	0,587	1	0,8	0,7	3	0,944	0,972	1	0,890	0,832	2	0,608	0,558	2	0,89	0,84	1
	H2	113	91,0	1	45,3	40,3	1	41	41	3	48,9	53,3	1	29,67	29,92	2	23,95	29,60	2	43,55	44,77	1
	H3	20,2	17,8	1	6,46	6,50	1	5,4	5,3	3	8,90	8,50	1	5,66	5,56	2	3,35	2,60	2	8,09	7,76	1
VOC-m/p-Xyl., mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0	39,9		1	12,8		1	15		3	19,3		1	14,997		2	11,77		2	19,49		1
	H1	4,08	4,10	1	1,15	1,12	1	1,4	1,4	3	1,84	1,95	1	1,80	1,67	2	1,18	1,10	2	1,75	1,66	1
	H2	160	154	1	79,3	75,0	1	79	78	3	98,8	109	1	59,21	59,13	2	47,70	61,18	2	86,44	89,27	1
	H3	29,1	28,0	1	12,9	13,1	1	11	11	3	17,9	17,4	1	11,55	11,40	2	7,23	5,62	2	15,73	15,0	1
VOC-MTBE, mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0	16,5		1	6,92		1				8,08		1	7,889		2	7,11		2	7,24		1
	H1	1,64	1,76	1	0,578	0,560	1				0,846	0,790	1	0,777	0,741	2	0,618	0,569	2	0,60	0,58	1
	H2	106	105	1	30,8	27,4	1				38,5	40,5	1	34,91	35,29	2	29,85	39,78	2	34,21	36,58	1
	H3	25,2	30,0	1	6,11	5,73	1				7,78	7,45	1	7,63	7,57	2	6,92	5,57	2	6,81	6,70	1
VOC-o-Xylene, mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0	20,4		1	6,76		1	7,1		3	9,54		1	8,213		2	5,07		2	11,67		1
	H1	1,94	1,98	1	0,625	0,608	1	0,8	0,7	3	0,959	0,966	1	0,944	0,877	2	0,531	0,517	2	0,82	0,77	1
	H2	102	99,2	1	47,8	42,9	1	34	35	3	49,7	51,4	1	32,77	33,15	2	21,75	30,35	2	42,73	43,55	1
	H3	17,3	15,2	1	6,75	7,00	1	5,7	5,8	3	8,95	8,63	1	6,79	6,66	2	4,04	3,30	2	7,78	7,38	1
VOC-Styrene, mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0				7,20		1				9,11		1	9,432		2	4,87		2	8,72		1
	H1				0,642	0,630	1				0,883	0,899	1	1,05	0,977	2	0,521	0,521	2	0,54	0,54	1
	H2				44,8	40,9	1				47,1	48,9	1	38,55	38,87	2	21,07	33,00	2	33,40	28,88	1
	H3				6,70	6,91	1				8,49	8,43	1	7,63	7,51	2	4,44	3,66	2	6,04	4,70	1
VOC-TAME, mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0	15,7		1	5,93		1				7,92		1	7,882		2				6,43		1
	H1	1,71	1,89	1	0,545	0,527	1				0,802	0,792	1	0,851	0,808	2				0,55	0,52	1
	H2	95,7	87,4	1	30,3	27,1	1				36,3	39,5	1	33,42	34,02	2				30,38	31,22	1
	H3	20,7	22,6	1	5,59	5,47	1				7,91	7,13	1	7,70	7,72	2				5,86	5,51	1
VOC-Toluene, mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0	19,2		1	6,81		1	7,9		3	9,45		1	7,648		2	5,91		2	9,38		1
	H1	2,09	2,01	1	0,707	0,669	1	0,8	0,7	3	0,949	0,990	1	0,885	0,832	2	0,556	0,529	2	0,90	0,93	1
	H2	105	91,0	1	41,3	37,2	1	31	32	3	49,4	52,6	1	29,47	29,75	2	22,85	28,40	2	43,07	44,50	1
	H3	21,9	21,7	1	6,17	5,92	1	3,9	4,0	3	8,68	8,27	1	5,77	5,78	2	2,79	2,05	2	8,54	8,34	1
Analyte, unit	Sample	8		9		10		11		12		13		14								
Min.Oils (GC), mg/ml mg/kg mg/kg	M0			4,93		1	5,18		1	7,0		3	6,6		1	5,31		1	2,66		2	
	M1			2600	2370	1	2482	2674	1	1500	1500	3	2900	3000	1	3110	3140	1	3400		2	
	M2			576	579	1	621	636	1	420	350	3	750	770	1	630	631	1	572		2	
Min.Oils (IR), mg/ml mg/kg mg/kg	M0	5,020		1	5,500		1	5,65		2												
	M1	2370	2500	1	2330	2340	1	2354	2375	2												
	M2	667	623	1	701	653	1	696	688	2												
VOC-Benzene, mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0				1,67		1	2,03		1	1,8		1	1,65		3	1,54		1	2,0		3
	H1				0,16	0,16	1	0,14		1	0,20	0,20	1	0,18	0,19	3	0,15	0,14	1	0,34		3
	H2				8,42	8,68	1	7,51		1	8,6	8,7	1	8,04	7,94	3	7,28	7,25	1	10,9		3
	H3				1,52	1,53	1	1,33		1	1,4	1,4	1	1,32	1,35	3	1,34	1,32	1	1,81		3
VOC-Et.benz., mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0							10,69		1	10		1	9,11		3	7,84		1	11,4		3
	H1							0,83		1	1,1	1,1	1	0,82	0,86	3	0,71	0,74	1	1,86		3
	H2							42,16		1	48	48	1	42,9	43,8	3	37,4	38,0	1	56,6		3
	H3							8,03		1	7,4	7,5	1	7,75	7,86	3	7,41	7,47	1	10,2		3
VOC-m/p-Xyl., mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0				17,5		1	20,08		1	19		1	17,8		3	15,6		1	21,7		3
	H1				1,60	1,50	1	1,61		1	2,1	2,1	1	1,68	1,65	3	1,46	1,44	1	3,51		3
	H2				86,6	86,1	1	82,96		1	91	90	1	85,6	84,5	3	74,0	75,1	1	109		3
	H3				17,3	17,6	1	15,78		1	14	14	1	15,4	15,6	3	15,4	15,6	1	19,6		3
VOC-MTBE, mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0				8,18		1				7,4		1	7,75		3	7,13		1	9,1		3
	H1				0,76	0,75	1				0,82	0,80	1	0,74	0,76	3	0,69	0,68	1	1,12		3
	H2				40,0	38,7	1				35	35	1	37,8	38,1	3	35,6	35,6	1	44,8		3
	H3				8,38	7,80	1				4,9	5,3	1	7,58	7,87	3	7,35	7,52	1	10,2		3
VOC-o-Xylene, mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0				8,78		1	11,24		1	9,4		1	8,82		3	8,07		1	11,4		3
	H1				0,78	0,74	1	0,84		1	1,1	1,0	1	0,74	0,75	3	0,79	0,78	1	1,87		3
	H2				44,0	43,1	1	43,30		1	45	45	1	42,9	42,4	3	38,1	38,6	1	56,4		3
	H3				9,07	9,23	1	8,28		1	6,7	6,9	1	7,98	8,05	3	7,84	7,93	1	10,5		3
VOC-Styrene, mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0				9,06		1	10,55		1	7,0		1	9,43		3	8,11		1	11,3		3
	H1				0,87	0,79	1	0,92		1	0,70	0,68	1									

Analyte, unit	Sample	8	9	10	11	12	13	14
VOC-TAME, mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0				7,4	1 7,21	3 7,09	1 9,1
	H1				0,84	0,82 1 0,54	0,62 3 0,69	0,68 1 1,48
	H2				36	35 1 35,9	35,3 3 35,4	35,9 1 54,5
	H3				5,0	5,3 1 7,16	7,30 3 7,42	7,29 1 11,4
VOC-Toluene, mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0		8,90	1 10,60	1 9,3	1 8,42	3 7,45	1 10,9
	H1		0,84	0,82 1 0,75	1 1,1	1,0 1 0,61	0,61 3 0,69	0,70 1 1,82
	H2		43,9	43,4 1 41,55	1 44	44 1 41,5	40,9 3 35,9	36,2 1 55,2
	H3		8,43	8,53 1 7,86	1 8,5	8,7 1 7,13	7,21 3 7,16	7,20 1 9,71
Analyte, unit	Sample	15	16	17	18			
Min.Oils (GC), mg/ml mg/kg mg/kg	M0	3,5	2 7,3	1 4,0	1 3,310	3		
	M1	1375	1484 2 2570	2670 1 2400	2500 1 734	742 3		
	M2	393	271 2 790	780 1 650	670 1 60,9	50,5 3		
Min.Oils (IR), mg/ml mg/kg mg/kg	M0		5,800	1 5,900	1 3,850	2		
	M1		2970	2860 1 1800	1800 1 649	518 2		
	M2		1020	1030 1 310	370 1 83	76 2		
VOC-Benzene, mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0			1,7	1 2,03	1		
	H1			0,15	0,14 1 0,20	0,21 1		
	H2			6,9	6,8 1 9,35	8,63 1		
	H3			1,1	1,1 1 1,31	1,31 1		
VOC-Et.benz., mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0			8,8	1 9,46	1		
	H1			0,69	0,67 1 1,04	2,01 1		
	H2			37	36 1 39,6	39,5 1		
	H3			6,1	6,2 1 5,83	6,26 1		
VOC-m/p-Xyl., mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0			17	1 20,5	1		
	H1			1,3	1,3 1 2,01	2,04 1		
	H2			72	70 1 83,5	82,4 1		
	H3			12	12 1 9,71	6,26 1		
VOC-MTBE, mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0			8,6	1 8,08	1		
	H1			0,68	0,64 1 0,71	0,67 1		
	H2			31	30 1 34,6	33,5 1		
	H3			6,3	6,3 1 4,54	4,30 1		
VOC-o-Xylene mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0			9,2	1 1,05	1		
	H1			0,74	0,69 1 1,28	1,29 1		
	H2			37	36 1 44,5	41,9 1		
	H3			6,6	6,6 1 6,85	7,07 1		
VOC-Styrene, mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0			9,8	1			
	H1			0,79	0,75 1			
	H2			38	37 1			
	H3			7,1	7,2 1			
VOC-TAME, mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0			8,1	1			
	H1			0,63	0,58 1			
	H2			29	28 1			
	H3			5,8	5,8 1			
VOC-Toluene, mg/l mg/kg mg/kg mg/kg	H0			8,9	1 9,62	1		
	H1			0,71	0,70 1 0,97	1,02 1		
	H2			36	36 1 45,1	43,7 1		
	H3			5,9	6,0 1 5,96	6,01 1		

**LIITE 7.1. LABORATORIOIDEN ANALYYSIMENETELMÄT***Appendix 7.1. The analytical methods***Min.Oils (IR)**

Lab	Sample weight	Extraction solvent and volume	Extraction method and time	Clean-up	Calibration
1	30 g	Freon 50 ml	Shaking 2 h	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fuel oil
5	6 - 10 g	CCl <sub>4</sub> 50 ml	Shaking 1 h	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hydrocarbon mixture (benzene, isooctane, hexadecane)
8	10 g	CCl <sub>4</sub> 50 ml	Mixing 2 - 24 h	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hydrocarbon mixture (benzene, isooctane, hexadecane)
9	5 g	CCl <sub>4</sub> 50+25+25 ml	Ultrasonic 1+½+½ h	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hydrocarbon mixture (benzene, isooctane, hexadecane)
10	7 - 22 g	Freon 50 ml	Ultrasonic 1h	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Based on specific absorbance coefficients
16	18 g	CCl <sub>4</sub> 50 ml	Soxtec, 1+1 h	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hydrocarbon mixture (benzene, isooctane, hexadecane)
17	10 g	CCl <sub>4</sub> 50 ml	Shaking 1 h	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hydrocarbon mixture (benzene, isooctane, hexadecane)
18	30 - 40 g	Freon 50 ml	30 min	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hexadecane:iso-octane

Suurin osa laboratorioista ilmoitti käyttäneensä SFS 3010:1980 -standardia tai sitä vastaavaa menetelmää. Menetelmät oli modifioitu maanäytteille. Osa ilmoitti käyttäneensä ISO/TR 11406 -menetelmää.

## Min.Oils (GC)

Lab	Method reference	Sample weight (g)	Extraction solvent and volume	Extraction method and time	Clean-up	Calibration, hydrocarbon range	GC: injection and detection
2	ISO/DIS 9377-4, ISO TR 11046, ISO/CD 16703	20	Acetone:hexane (2:1), 30 ml	Shaking, 30 min	Florisil	Diesel and lubricating oil, C <sub>9</sub> - C <sub>40</sub>	Split 1 µl 270 °C; FID 330 °C
4	ISO/CD 16703, ISO/DIS 9377-4	5 - 25	Acetone:hexane (2:1), 75 ml	Shaking, 5/30 min	Florisil	Diesel and lubricating oil, C <sub>10</sub> - C <sub>40</sub>	Splitless 2 µl; FID 340 °C
5	ISO/CD 16703, NT TR 329, ISO/TR 11046	10	Hexane/Sodium-pyrophosphate/ Acetone, 10/10 ml	Shaking and stirring, 30 min	Florisil	C <sub>8</sub> - C <sub>44</sub> hydrocarbon mix, fuel oil and baseoil, C <sub>10</sub> - C <sub>40</sub>	Split 2 µl 330 °C; FID 360 °C
6	Nordtest	-	Pentane, 20 ml	Shaking, 2 h	-	Diesel oil, C <sub>7</sub> - C <sub>35</sub>	Splitless 1µl 325 °C; FID 350 °C
7	CEN/prEN 14039	10 - 20	Acetone:heptane (2:1), 30 ml	Shaking, 40 min	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Diesel and lubricating oil, C <sub>10</sub> - C <sub>40</sub>	Split 2 µl 250 °C; FID 300 °C
9	ISO/CD 16703	10	Acetone:heptane (2:1), 30 ml	Ultrasonic, 30 min	Florisil	Diesel and lubricating oil, C <sub>10</sub> - C <sub>40</sub>	On column 1µl 63 °C; FID 330 °C
10	ISO/CD 16703	10 - 25	Acetone:heptane (2:1), 60 ml	Ultrasonic, 1 h	Florisil	Diesel and lubricating oil, C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub>	On column 2 µl 60°C;FID
11	ISO/DIS 9377-4	15	Hexane, 25 ml	Reflux, 1 h	Florisil	Supelco D-2887, Diesel and lubricat. oil, C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub>	On column 5 µl; FID 360 °C
12	Fresenius J Anal Chem (1994) 350: 638-641	10	Acetone:hexane (2:1), 15 ml	Shaking, 1+1 h	Silica	Diesel and motor oil, C <sub>10</sub> - C <sub>35</sub>	Splitless 2 µl, 280 °C; FID 290 °C
13	ISO/CD 16703	20	Acetone:heptane (2:1), 30 ml	Ultrasonic, 30 min	Florisil	Mineral and lubricating oil, C <sub>10</sub> - C <sub>40</sub>	On column 0,2 µl 63 °C; FID 325 °C
14	-	20	Pentane, 20 ml	Shaking, 2 h	-	-	Autosampler
15	NT Techn Report 329	20	Pentane, 20 ml	Solvent extraction, 2h	-	BTEX, hydrocarbons C <sub>8</sub> -C <sub>35</sub> , C <sub>5</sub> - C <sub>35</sub>	Autosampler 0,5 µl 250 °C; MSD
16	ISO/CD 16703	20	Acetone:heptane (2:1), 30 ml	Ultrasonic, 30 min	Florisil	Diesel and lubricating oil, C <sub>9</sub> - C <sub>40</sub>	On column 0,5 µl 63 °C; FID 300 °C
17	ISO/CD 16703	20	Acetone:hexane (2:1), 30 ml	Shaking, 30 min	Florisil	Diesel and lubricating oil, C <sub>10</sub> - C <sub>40</sub>	On column 2 µl 53 °C; FID 360 °C
18	NT Techn Report 329 and others	16	Ethylacetate/ cyclohexane (1:1), 10 ml	-	0,05M pyrophosphate	ACCU standard C <sub>8</sub> -C <sub>40</sub> , DRH-004S-5X, C <sub>10</sub> -C <sub>35</sub>	Splitless 1 µl 225 °C; MSD

## VOC

Lab	Method reference	Extraction solvent and volume	Extraction method and time	Internal standard	Injection/Sampling technique	GC-detector
1	-	-	-	Benzotrifluoride	Head space	FID 300 °C
2	EPA 8260B and 5021	Methanol, 20 ml	Shaking, 5 min	Fluorobenzene	Head space	MSD
3	NT TECHN REPORT 329	Pentane, 2 x 10 ml	Shaking, 60 min	Chlorobenzene, bromobenzene	Split 1 µl, 40 °C	FID 280 °C
4	Nordtest projekt 1143-93	Methanol, 20 ml	Ultrasonic, 5 min	Bromotrichloromethane	Head space	MSD
5	ISO/DIS 15009, ASTM D5790, EPA 8260 and 5025	Methanol, 20 ml	Shaking, 30 min	D8-toluene	Purge&Trap	MSD
6	EPA 524	Methanol, 20 ml	Warming in water bath (40 °C), 15 min	Fluorobenzene	Head space	MSD
7	VOC-ana2/eng/Ver2/8.8.95, Sintef, Oslo; EPA 8240 and 8260	Methanol, 20 ml	Shaking, 30 min	D6-benzene, D8-toluene	Head space	MSD
9	New proposal for an ISO/TC190-standard	Methanol, 20 ml	Shaking, 30 min	Trifluorotoluene	Head space	MSD
10	In house method and New proposal for an ISO/TC190-standard	Methanol, 20 ml	Shaking, 30 min	Chlorobenzene, butylbenzene	Head space	FID 250 or 285 °C
11	-	Methanol, 10 ml	Ultrasonic, 10 min	-	Head space	FID 280 °C
12	EPA 8260 and new proposal for an ISO/TC190-standard	Methanol, 20 ml	Shaking, 30 min	Fluorobenzene	Split 2 µl, 250 °C	FID 260 °C
13	EPA 5021, 8015B, 8021B, ISO 11423-1	Methanol, 20ml	Ultrasonic, 10 min	Chlorobenzene	Head space	FID 300 °C, PID 280 °C
14	-	Methanol and pentane, 20 ml	Shaking, 1 h	-	Autosampler	-
17	-	Methanol, 20 or 5 ml	Shaking, 30 min	not used	Head space	FID 260 or 300 °C
18	In house method and others	1% methanol in water, 10 ml	-	Bromobenzene, D8-toluene	Head space	MSD



**LIITE 7.2 MENETELMIEN MUKAAN RYHMITETYT LABORATORIOIDEN  
TULOKSET**

*Appendix 7.2 Results from all laboratories according to the methods*

Kuvaajissa (liite 7.2 / 2 - 14) on käytetty seuraavia menetelmiä:

**Min.Oils (GC)**

Meth 1	ISO/CD 16703 tai vastaava
Meth 2	Nordtest (NT Techn Report 329)
Meth 3	Sekalaiset

**Min.Oils (IR)**

Meth 1	Uutto hiilitetrakloridilla
Meth 2	Uutto freonilla

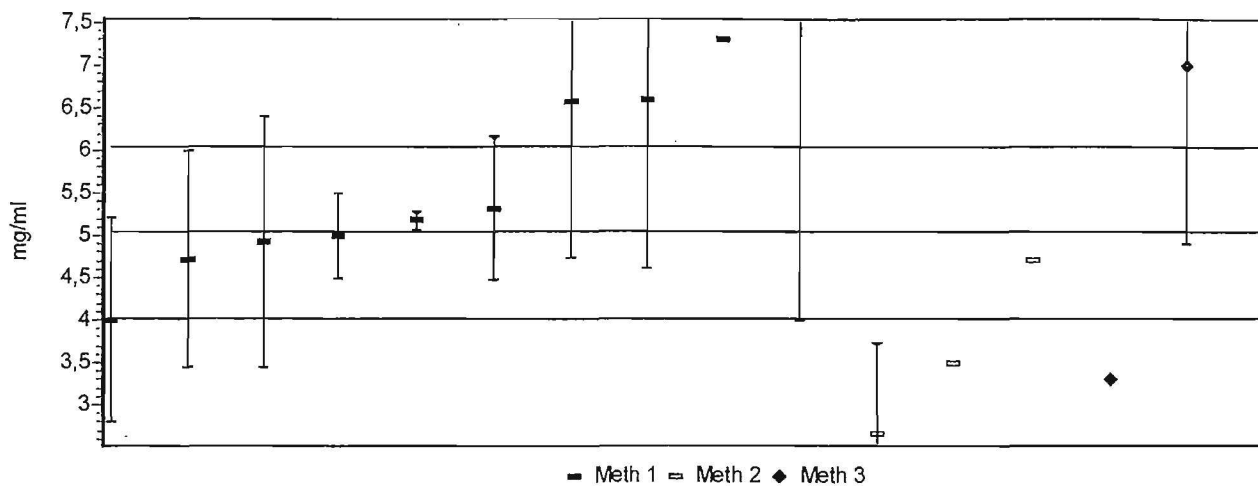
**VOC**

Meth 1	Head-space -menetelmä
Meth 2	Purge&Trap -menetelmä
Meth 3	Suora liuotininjektio

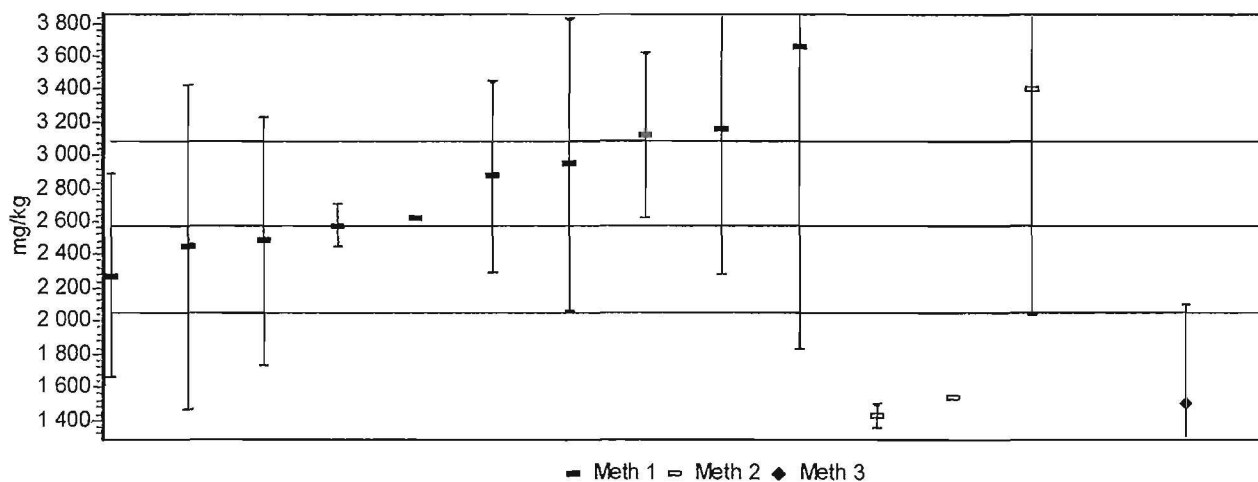
LIITE 72. MENETELMIEN MUKAAN RYHMITETYT TULOKSET

Appendix 72. Results according to the methods

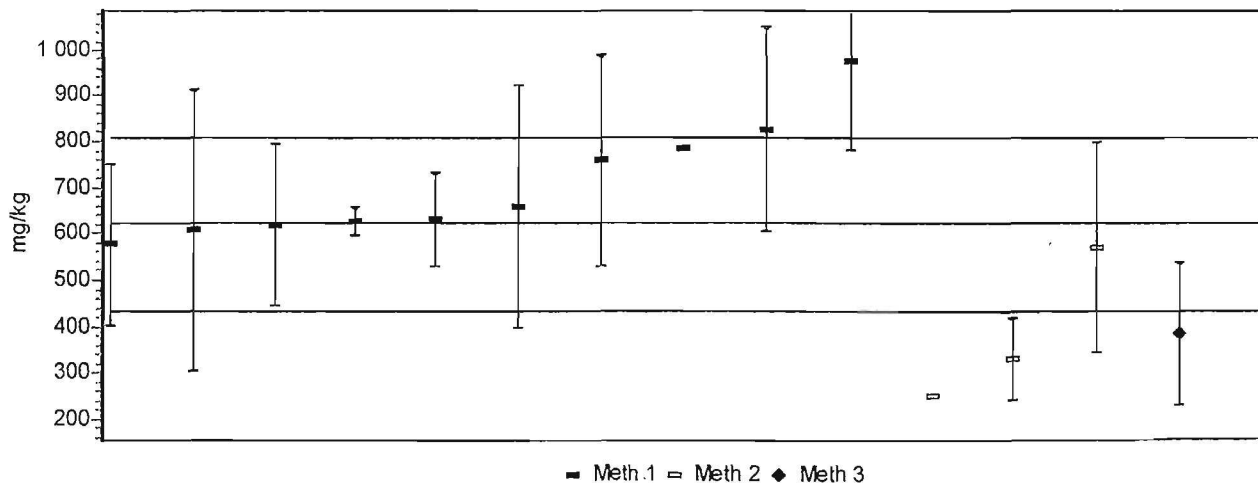
Analyytti (Analyte) Min.Oils (GC) Näyte (Sample) M0



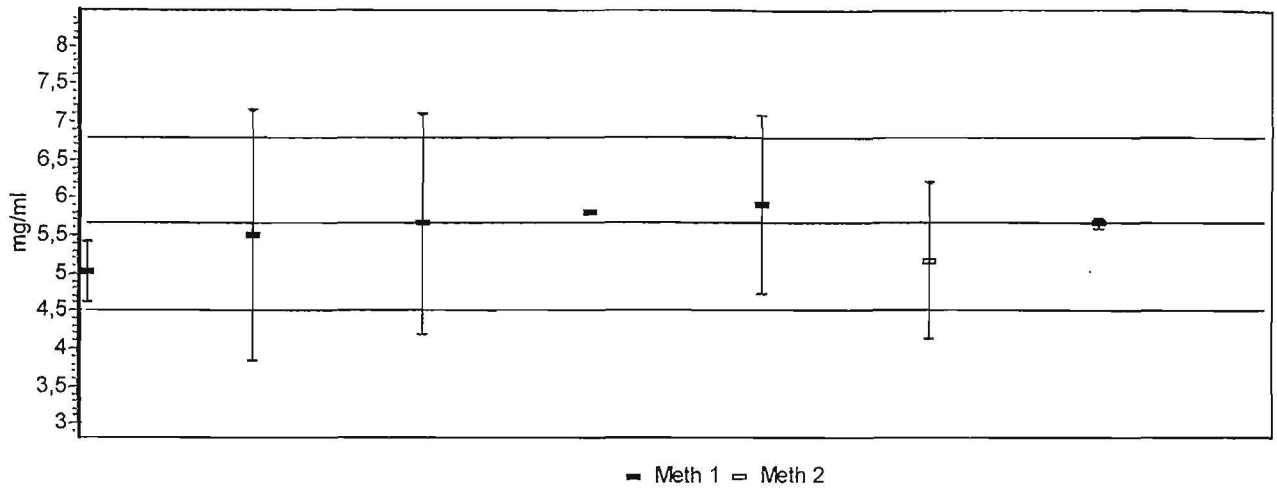
Analyytti (Analyte) Min.Oils (GC) Näyte (Sample) M1



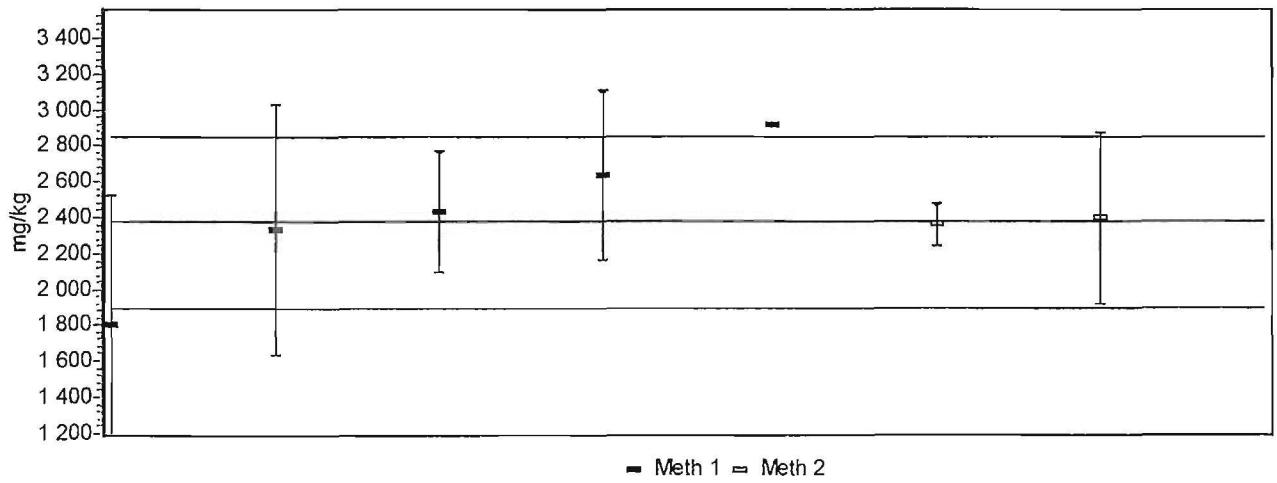
Analyytti (Analyte) Min.Oils (GC) Näyte (Sample) M2



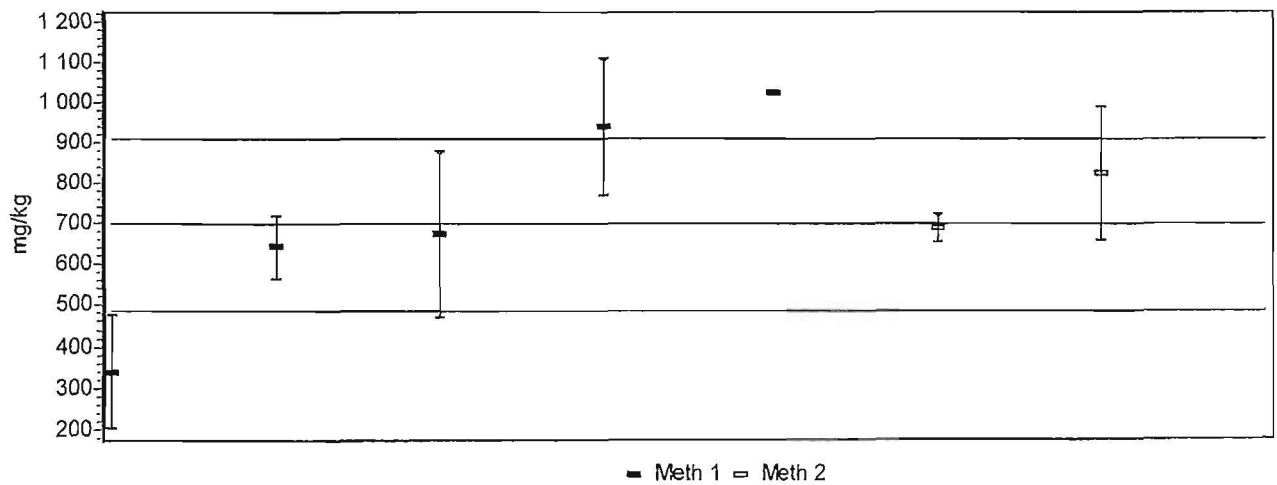
Analyytti (Analyte) Min.Oils (IR) Näyte (Sample) M0



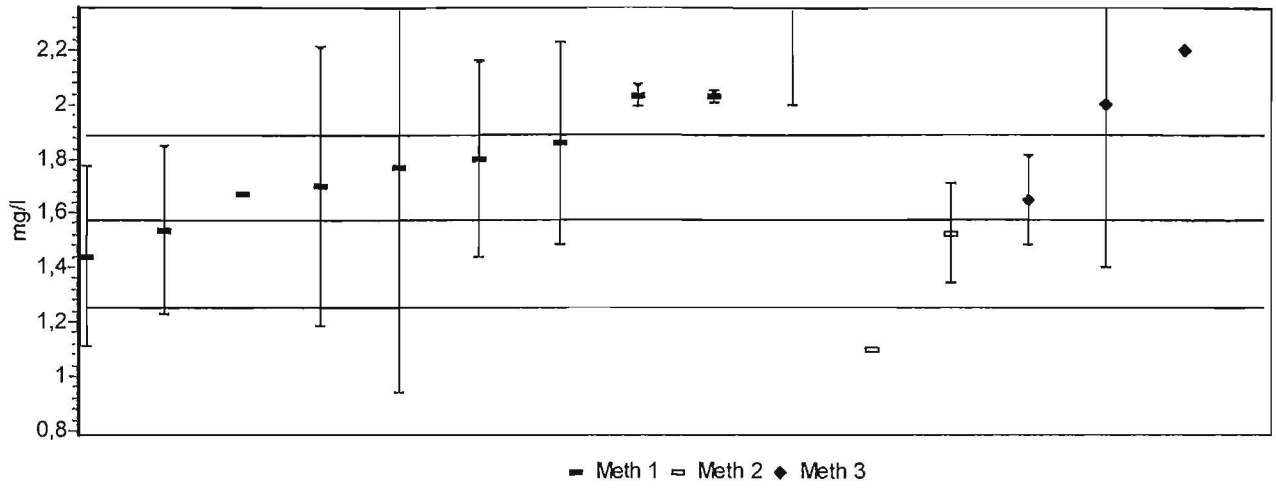
Analyytti (Analyte) Min.Oils (IR) Näyte (Sample) M1



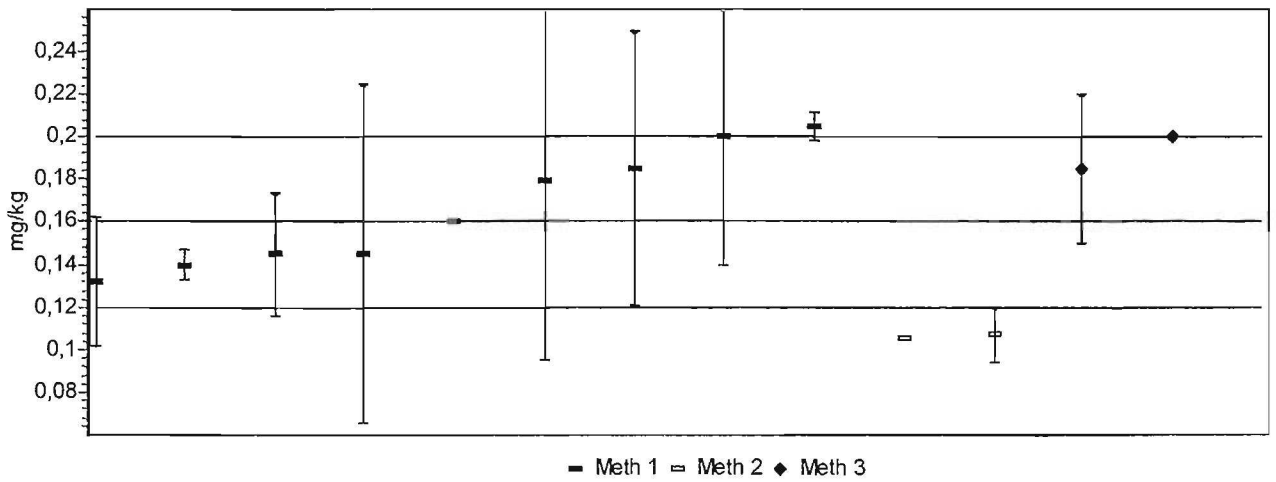
Analyytti (Analyte) Min.Oils (IR) Näyte (Sample) M2



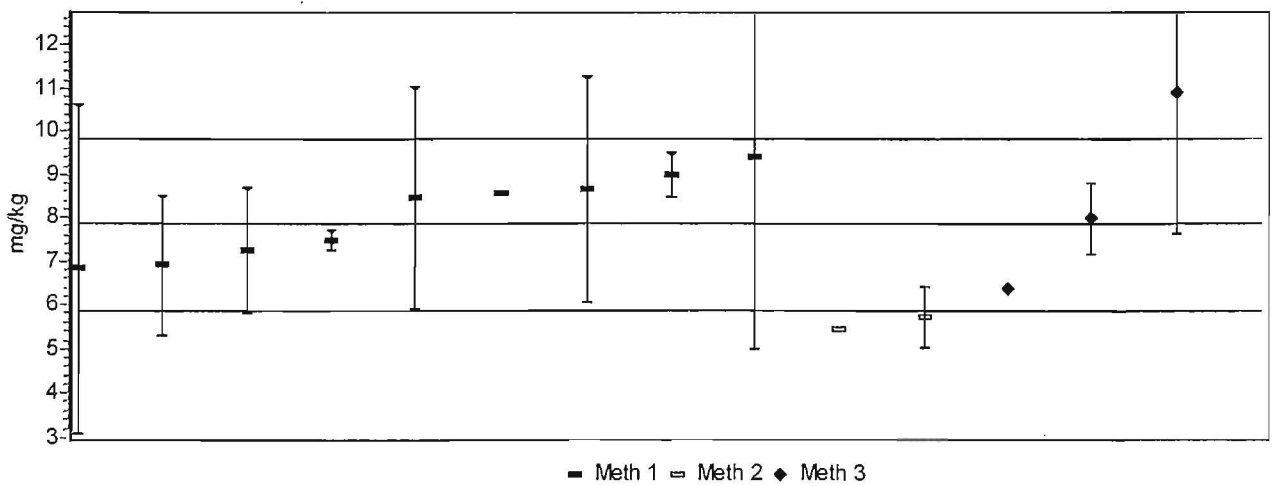
Analyytti (Analyte) VOC-Benzene Näyte (Sample) H0



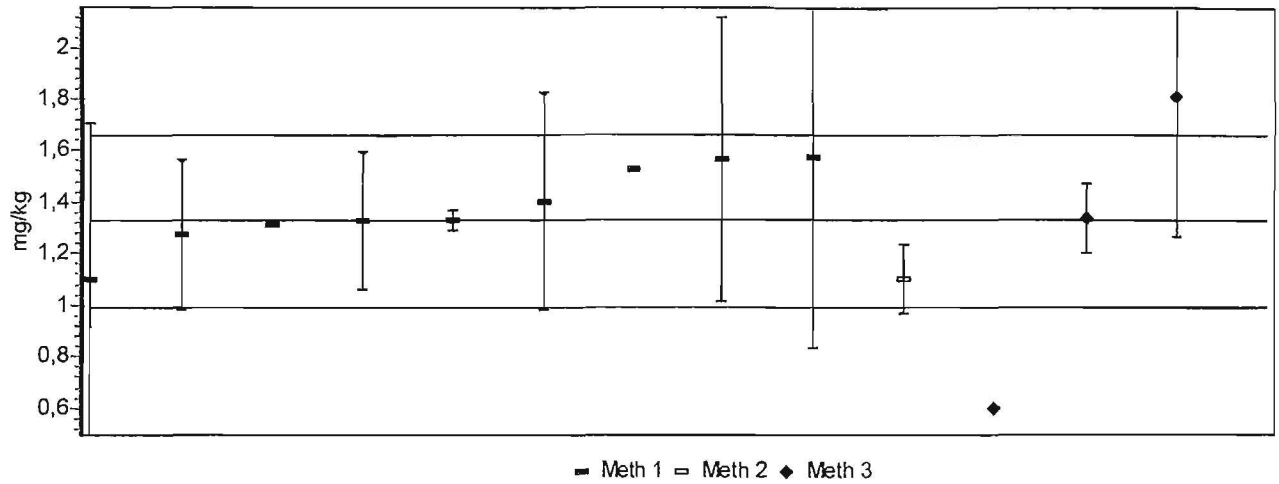
Analyytti (Analyte) VOC-Benzene Näyte (Sample) H1



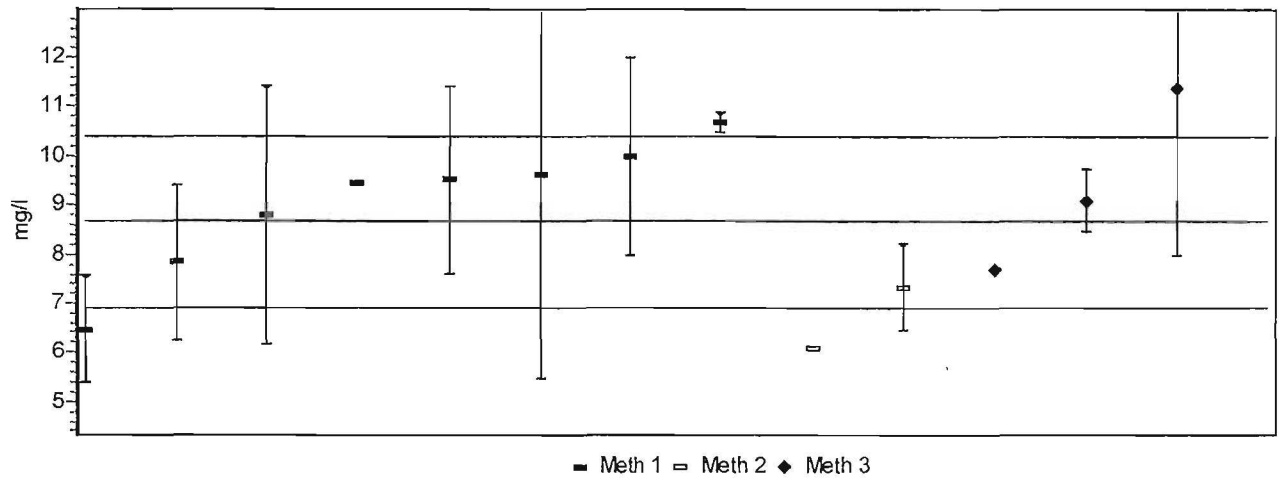
Analyytti (Analyte) VOC-Benzene Näyte (Sample) H2



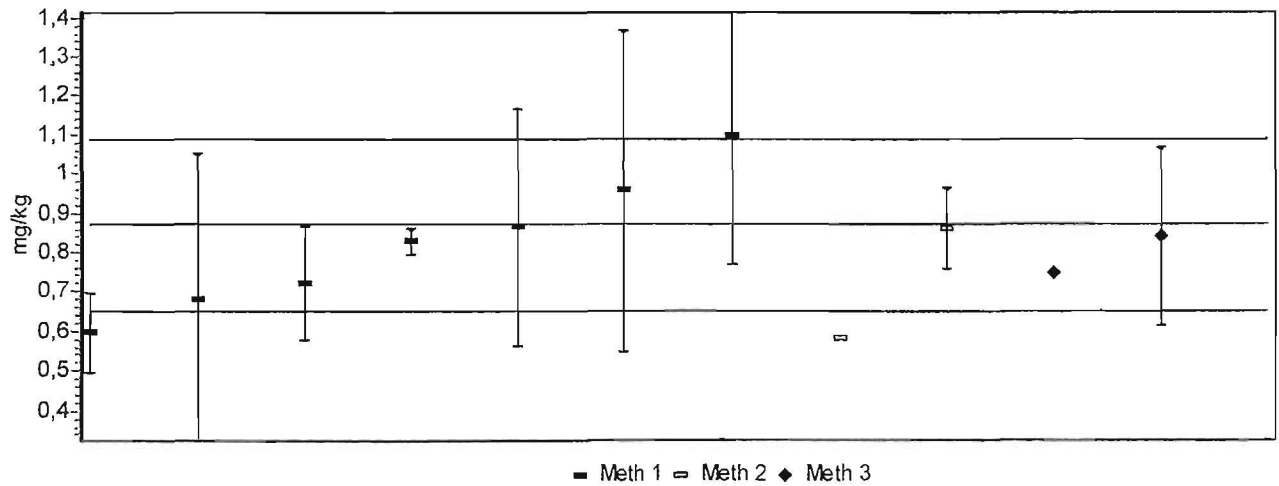
Analyytti (Analyte) VOC-Benzene Näyte (Sample) H3



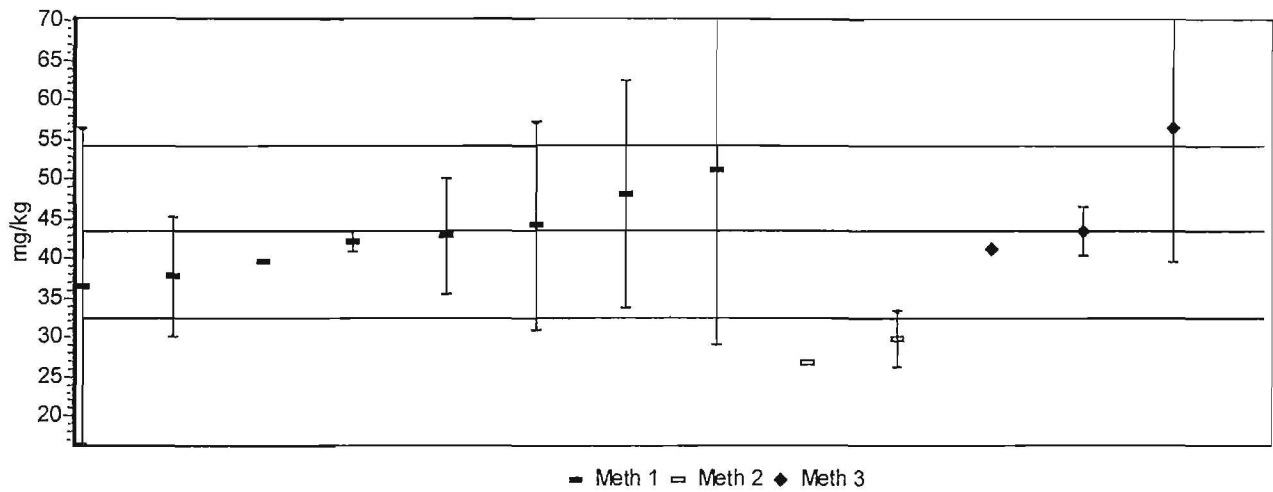
Analyytti (Analyte) VOC-Et.benz. Näyte (Sample) H0



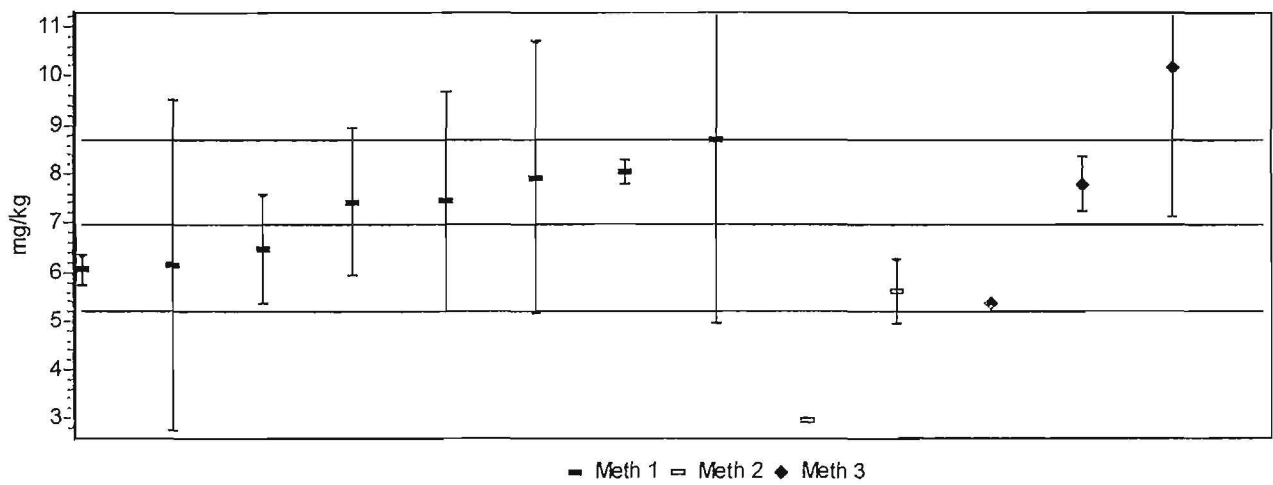
Analyytti (Analyte) VOC-Et.benz. Näyte (Sample) H1



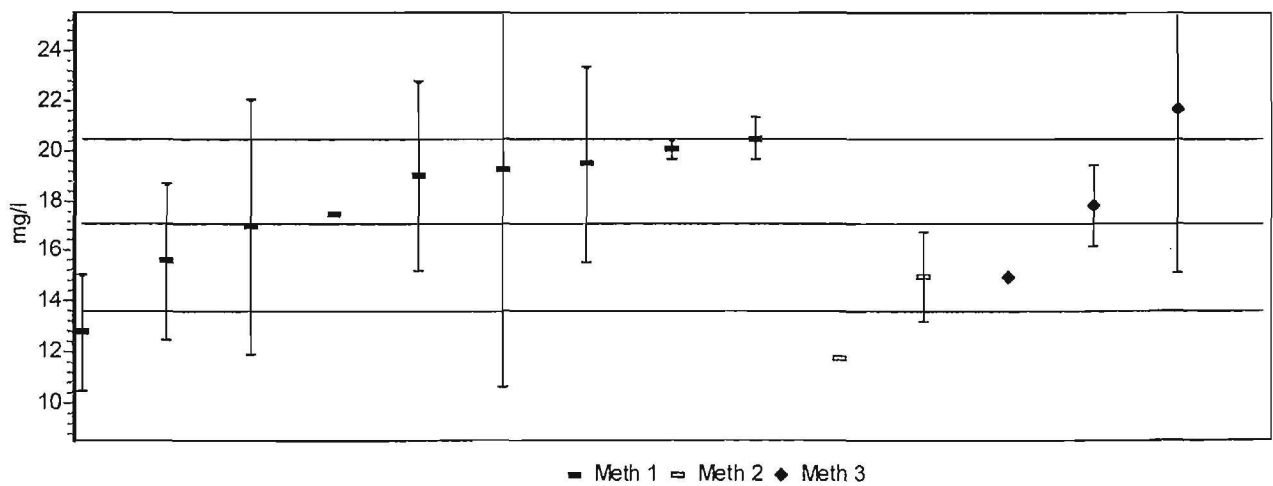
Analyytti (Analyte) VOC-Et.benz. Näyte (Sample) H2



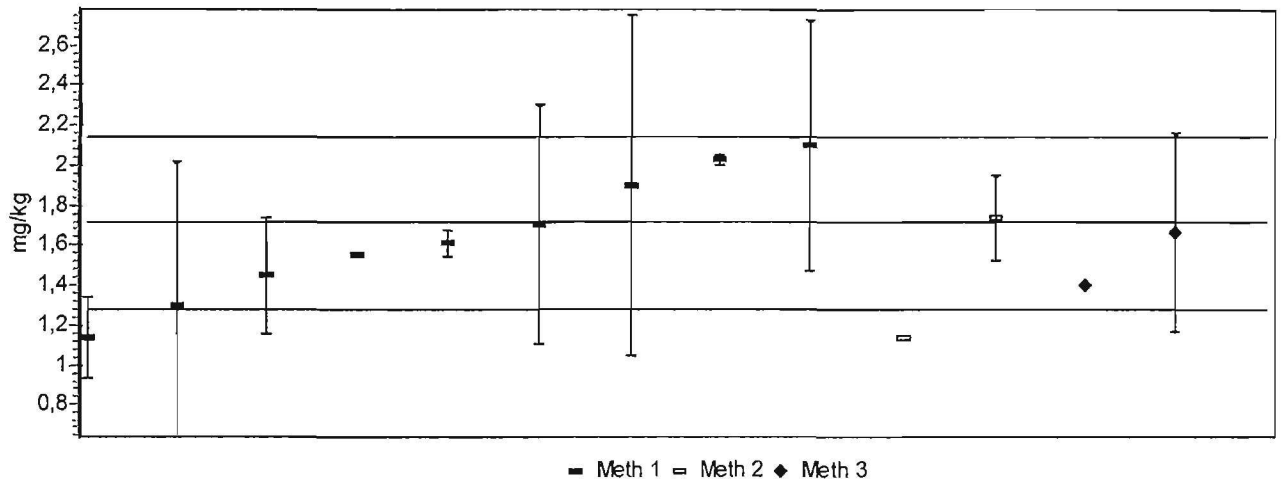
Analyytti (Analyte) VOC-Et.benz. Näyte (Sample) H3



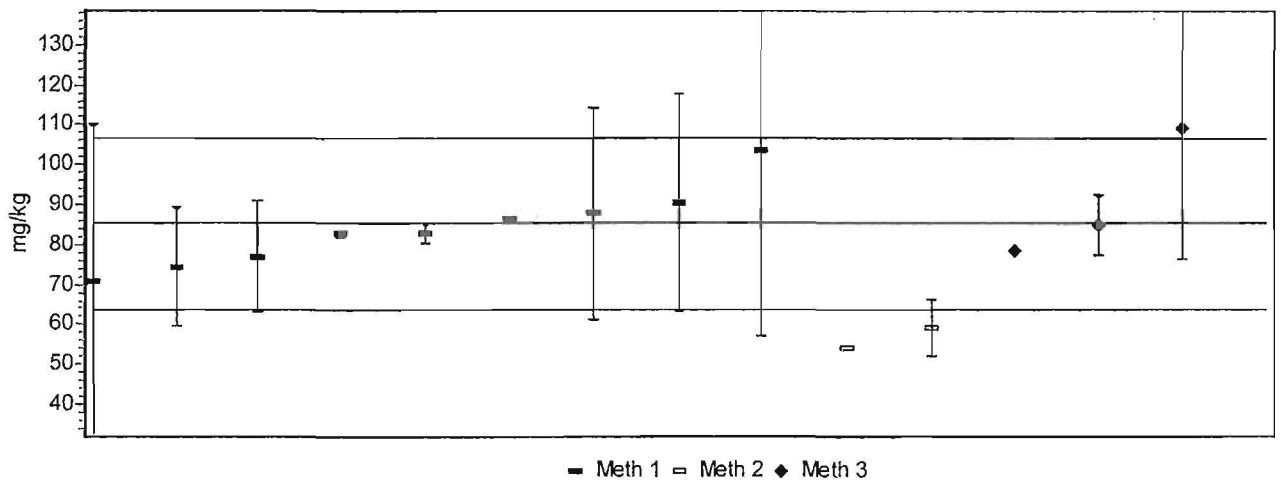
Analyytti (Analyte) VOC-m/p-Xyl. Näyte (Sample) H0



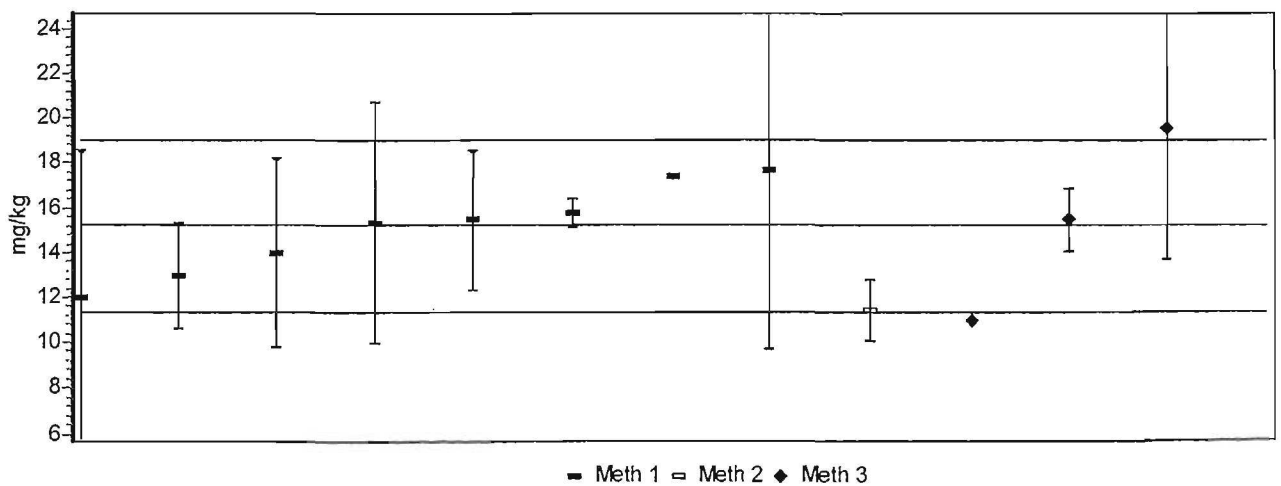
Analyytti (Analyte) VOC-m/p-Xyl. Näyte (Sample) H1



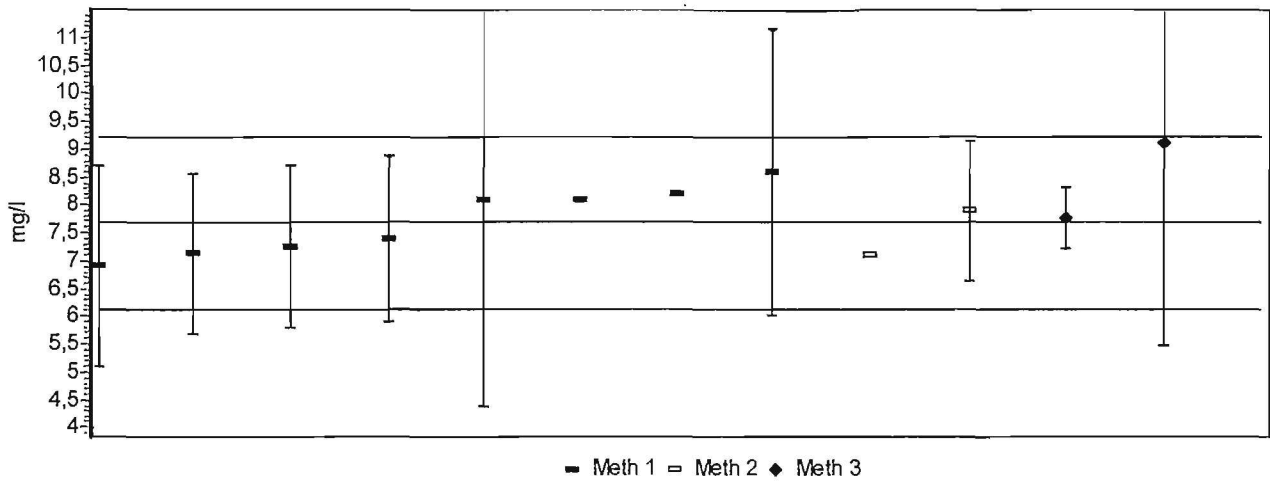
Analyytti (Analyte) VOC-m/p-Xyl. Näyte (Sample) H2



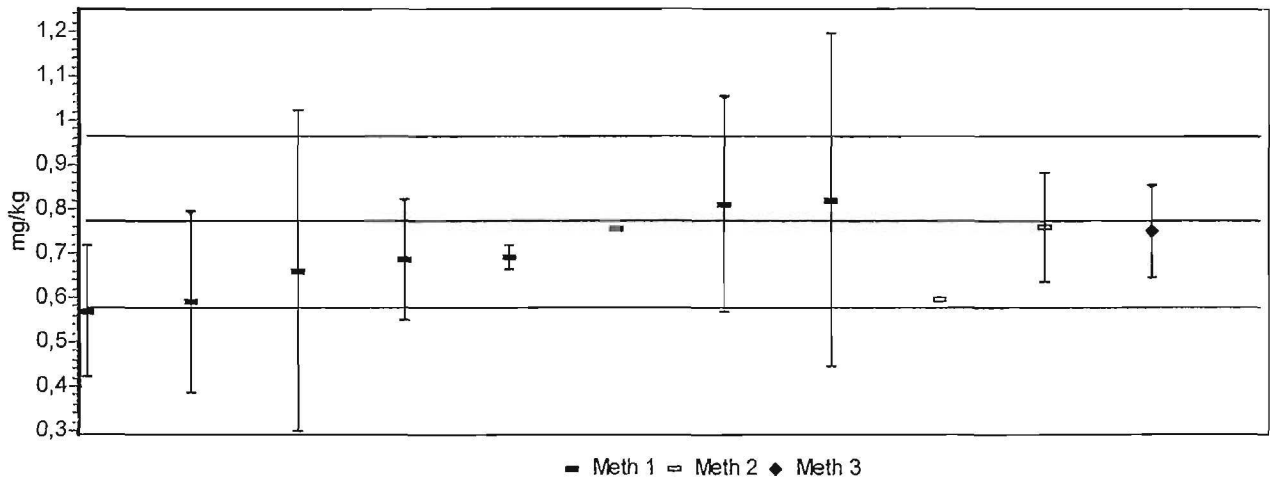
Analyytti (Analyte) VOC-m/p-Xyl. Näyte (Sample) H3



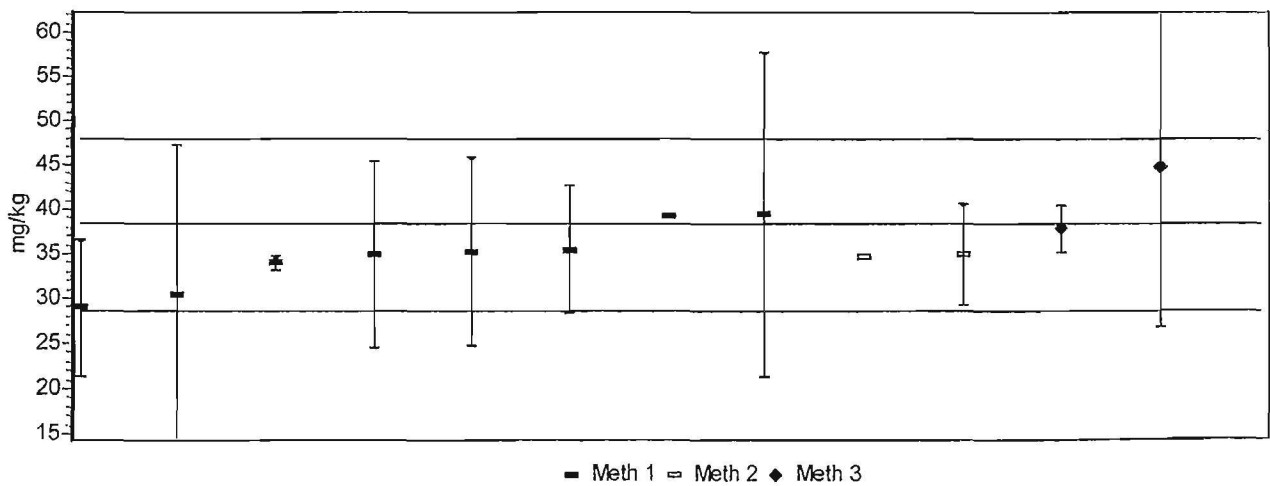
Analyytti (Analyte) VOC-MTBE Näyte (Sample) H0



Analyytti (Analyte) VOC-MTBE Näyte (Sample) H1

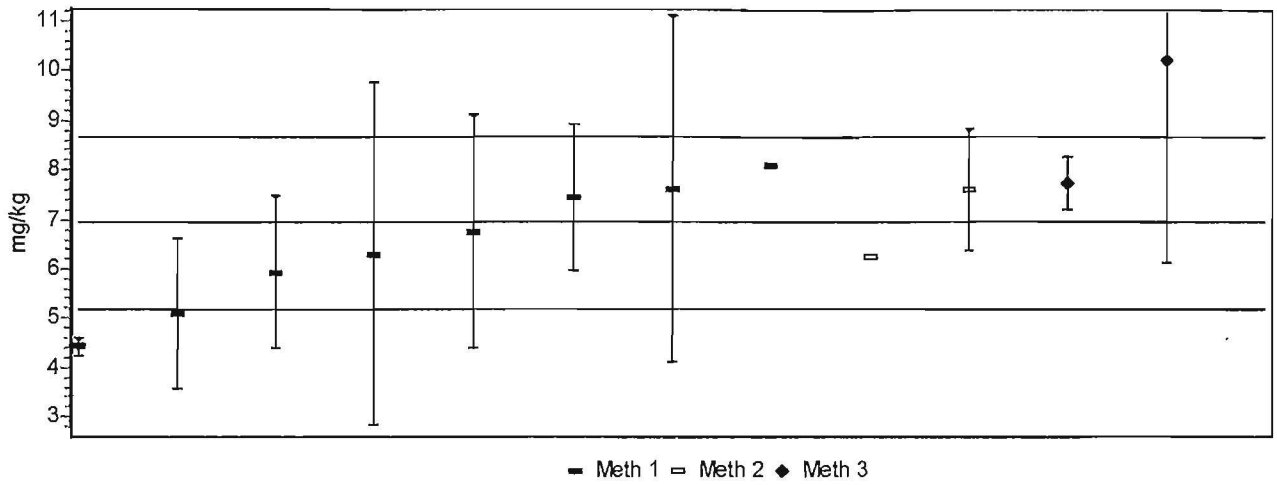


Analyytti (Analyte) VOC-MTBE Näyte (Sample) H2

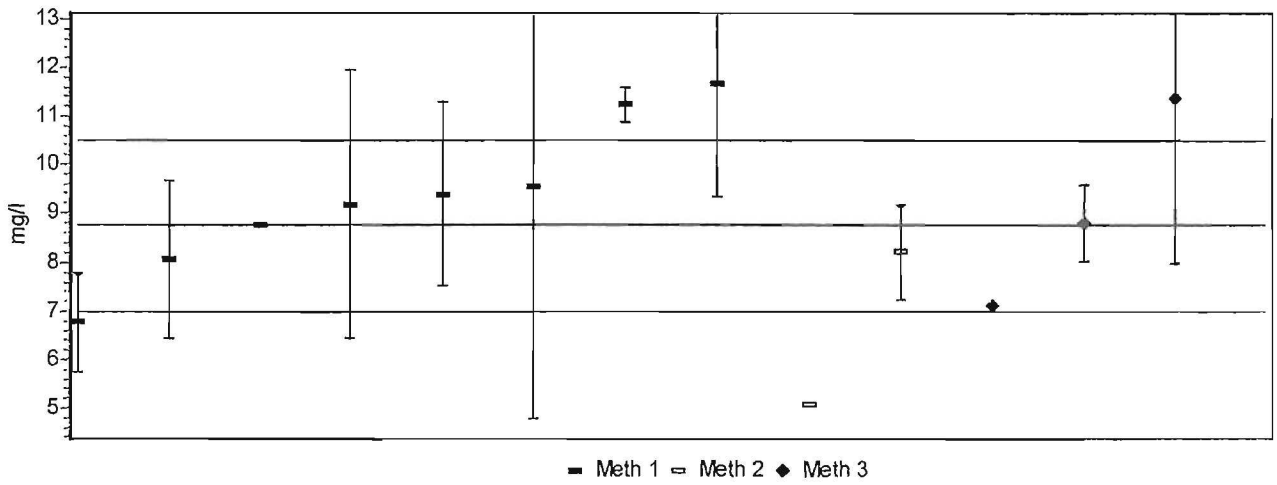




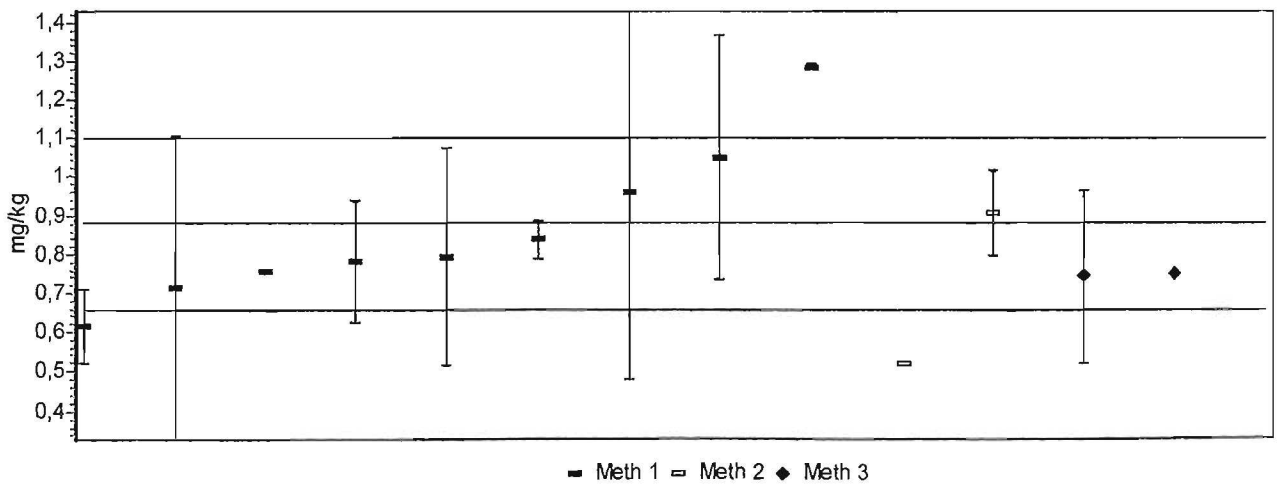
Analyytti (Analyte) VOC-MTBE Näyte (Sample) H3



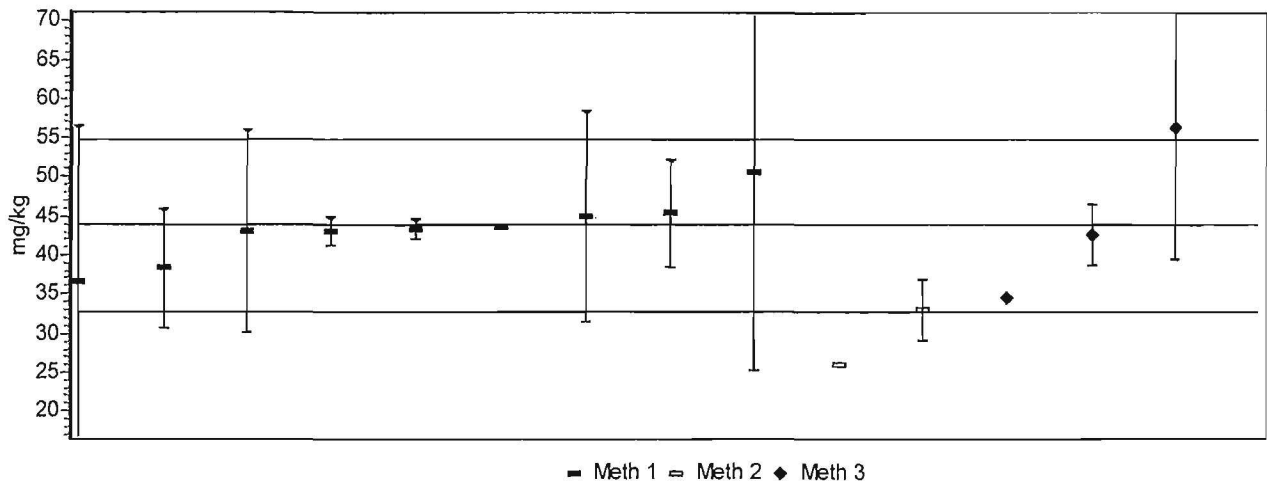
Analyytti (Analyte) VOC-o-Xylene Näyte (Sample) H0



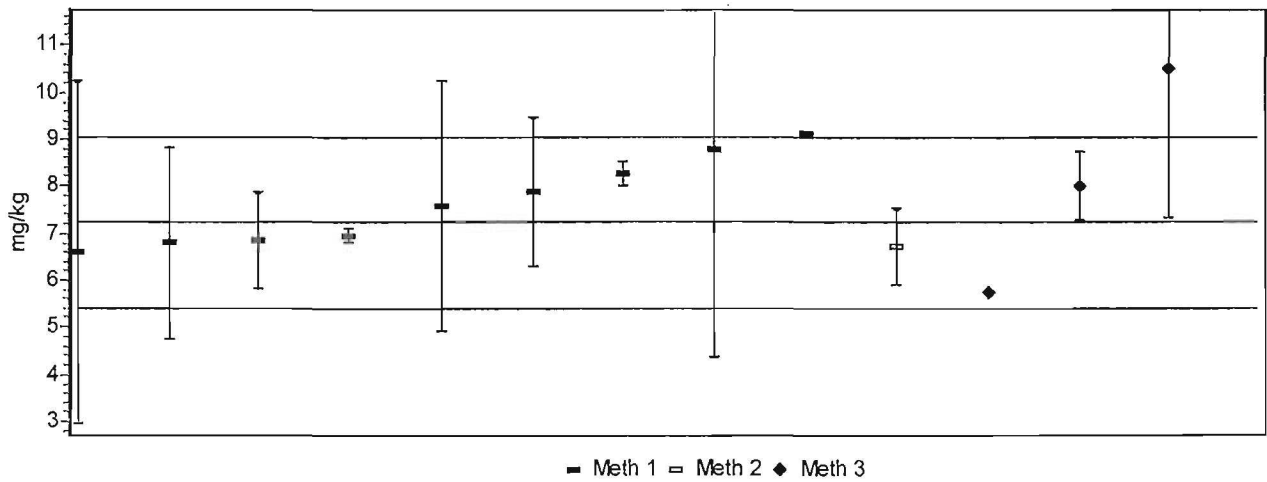
Analyytti (Analyte) VOC-o-Xylene Näyte (Sample) H1



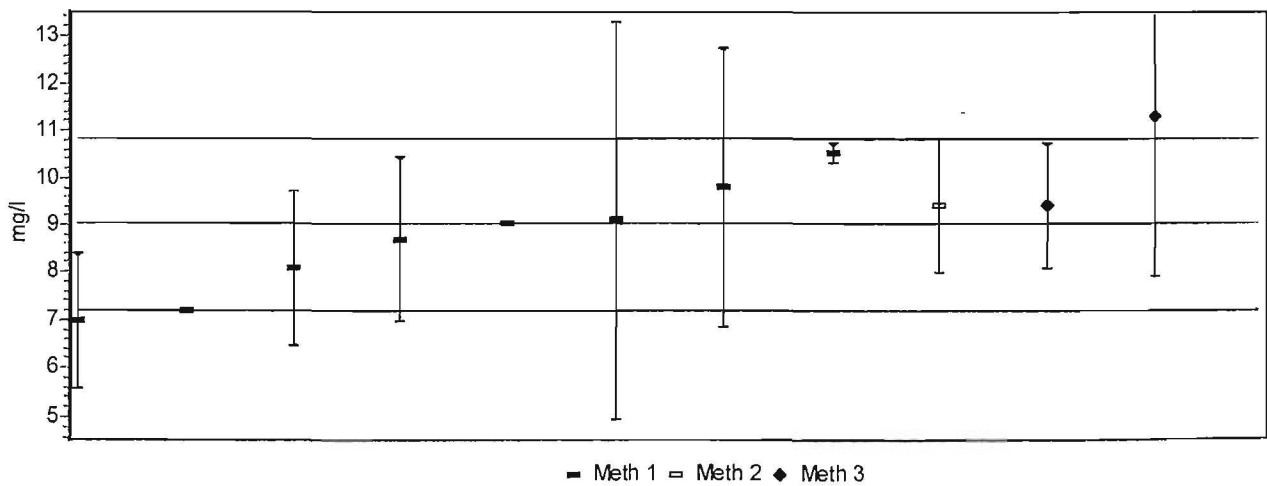
Analyytti (Analyte) VOC-o-Xylene Näyte (Sample) H2



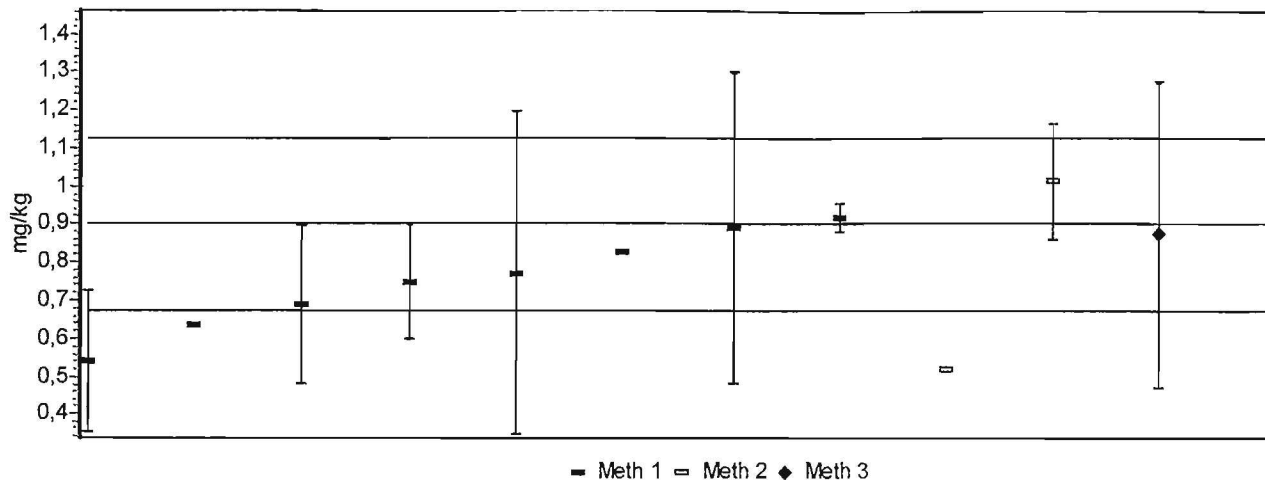
Analyytti (Analyte) VOC-o-Xylene Näyte (Sample) H3



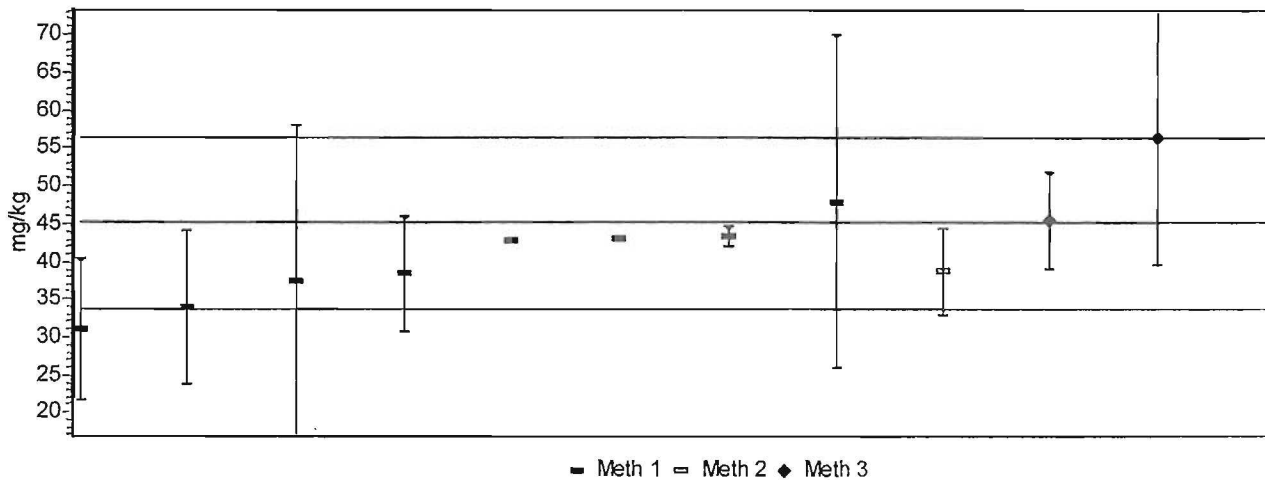
Analyytti (Analyte) VOC-Styrene Näyte (Sample) H0



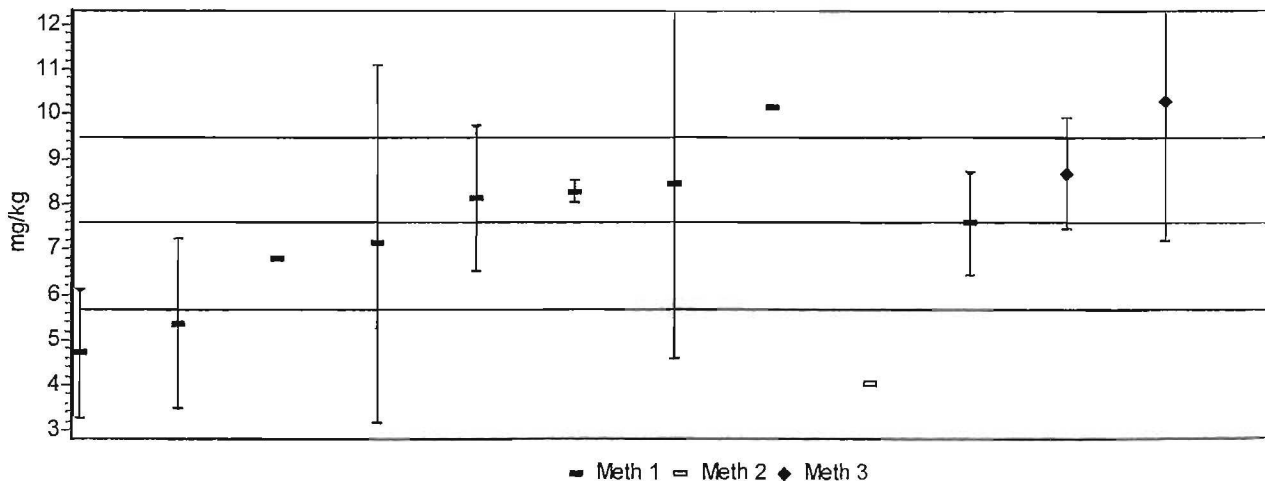
Analyytti (Analyte) VOC-Styrene Näyte (Sample) H1



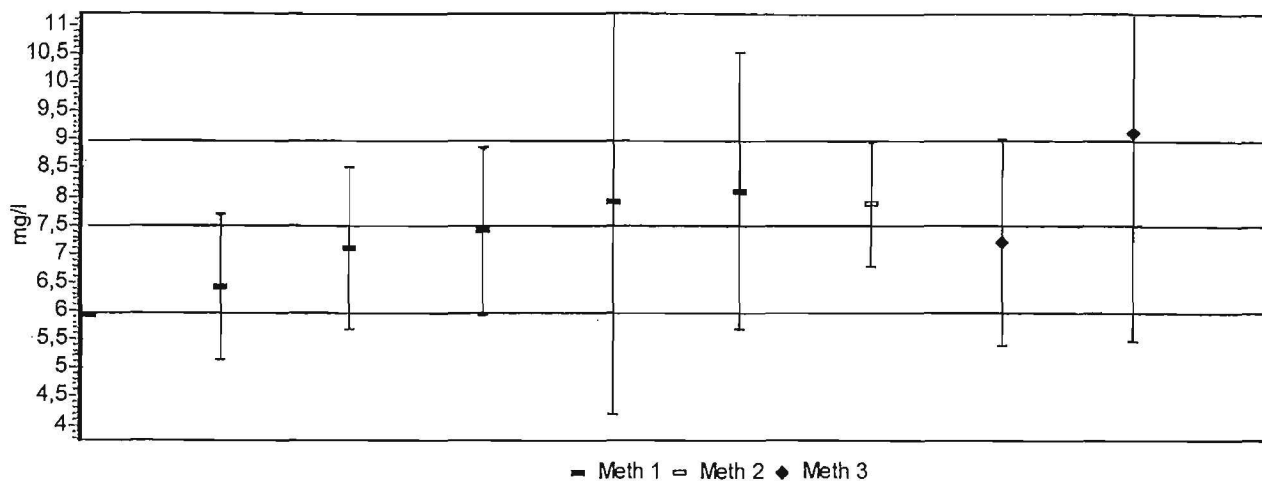
Analyytti (Analyte) VOC-Styrene Näyte (Sample) H2



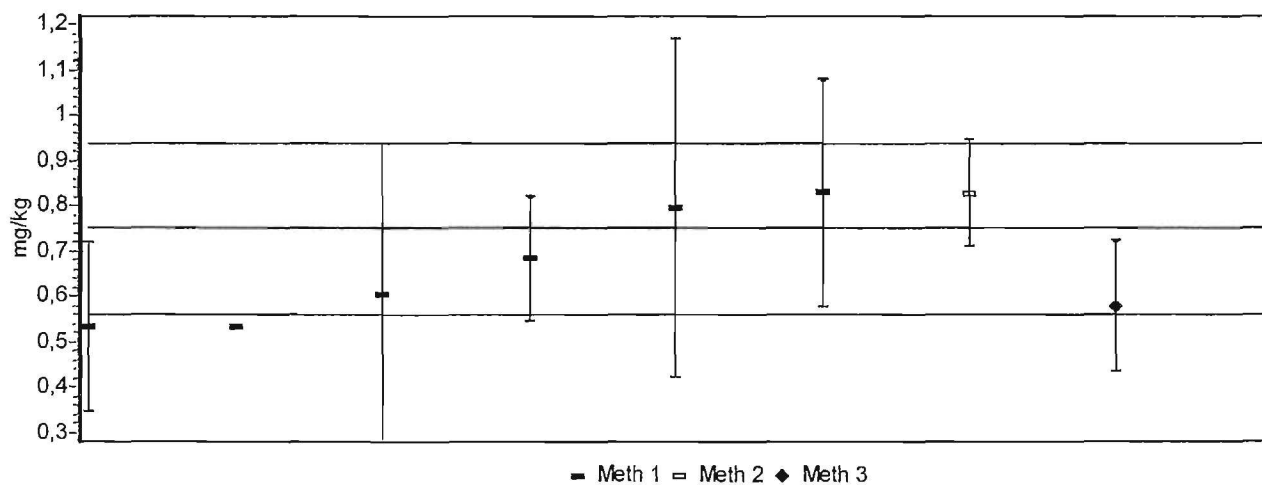
Analyytti (Analyte) VOC-Styrene Näyte (Sample) H3



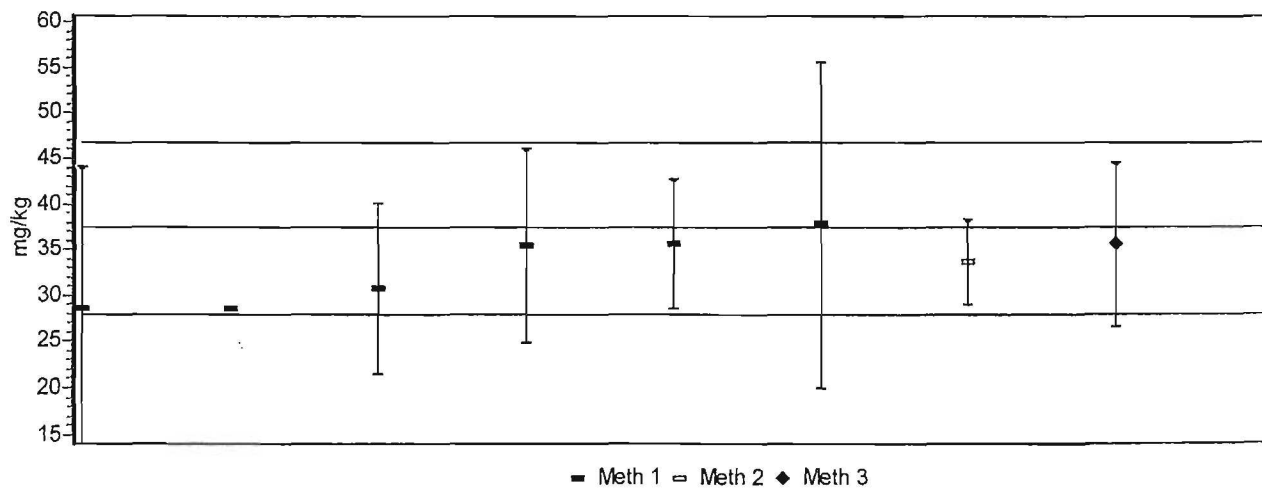
Analyytti (Analyte) VOC-TAME Näyte (Sample) H0



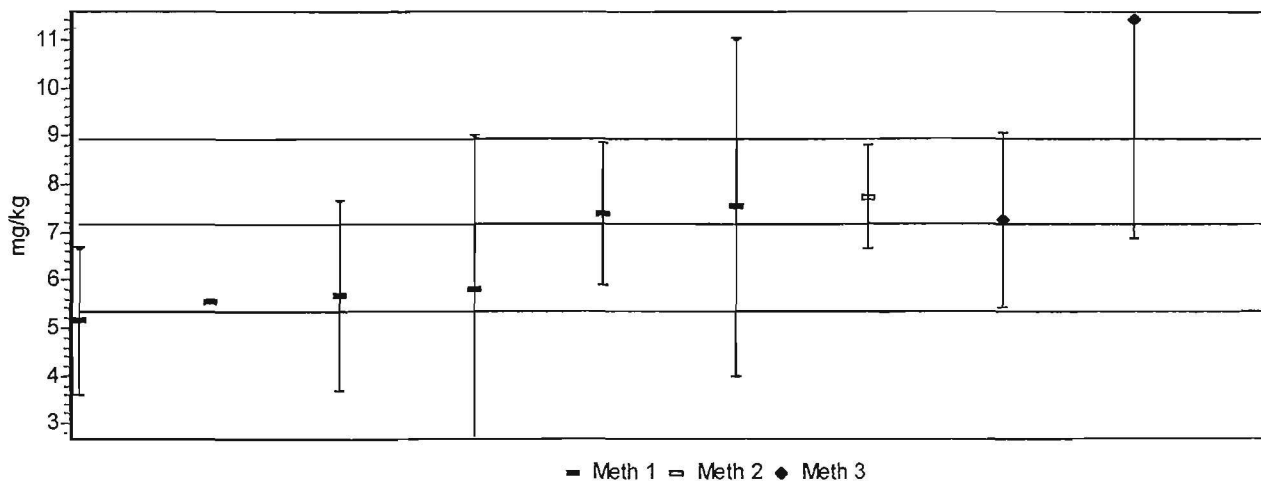
Analyytti (Analyte) VOC-TAME Näyte (Sample) H1



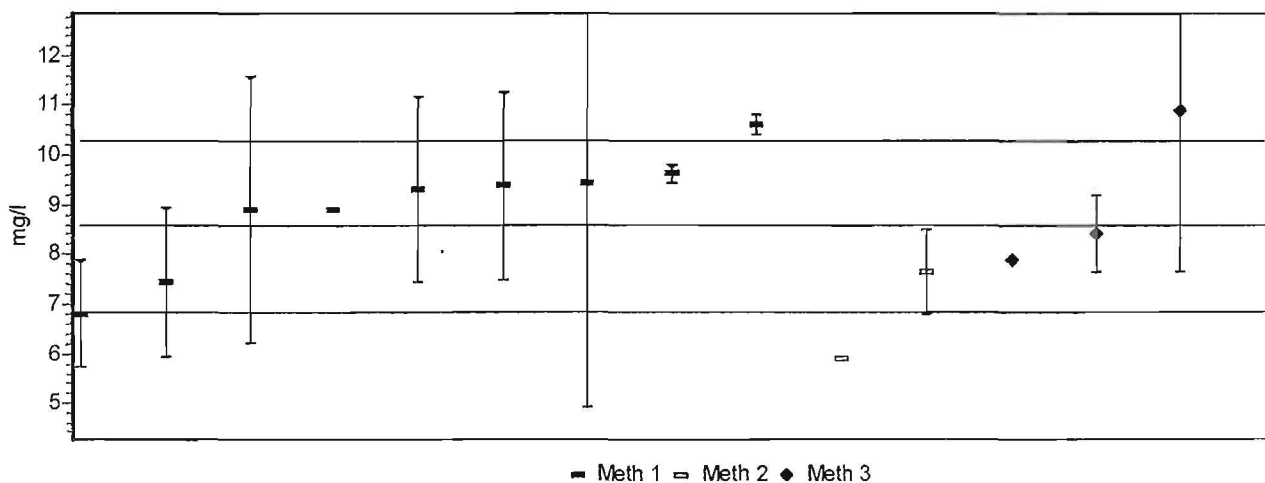
Analyytti (Analyte) VOC-TAME Näyte (Sample) H2



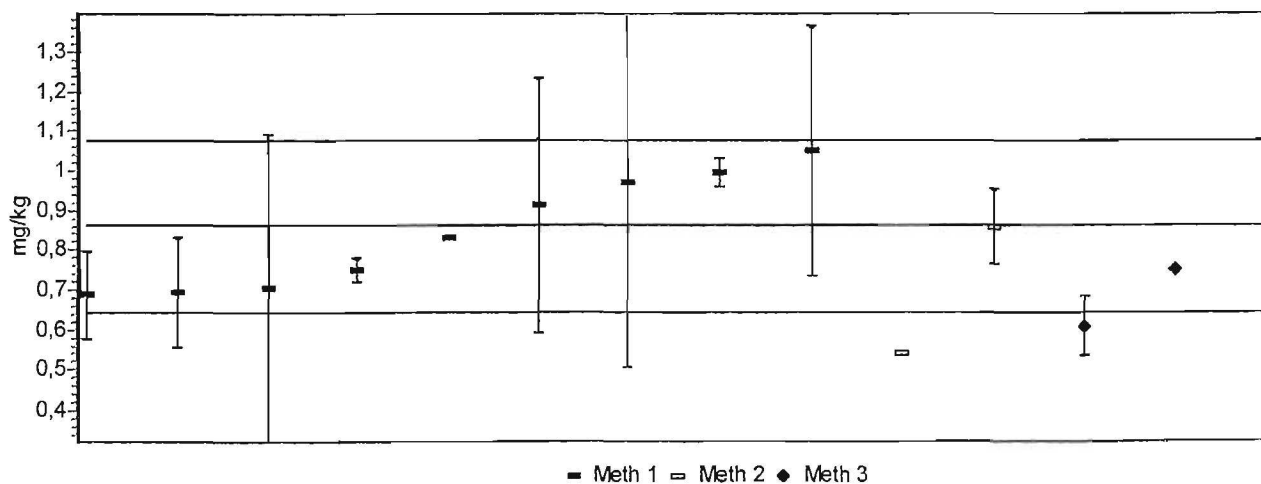
Analyytti (Analyte) VOC-TAME Näyte (Sample) H3



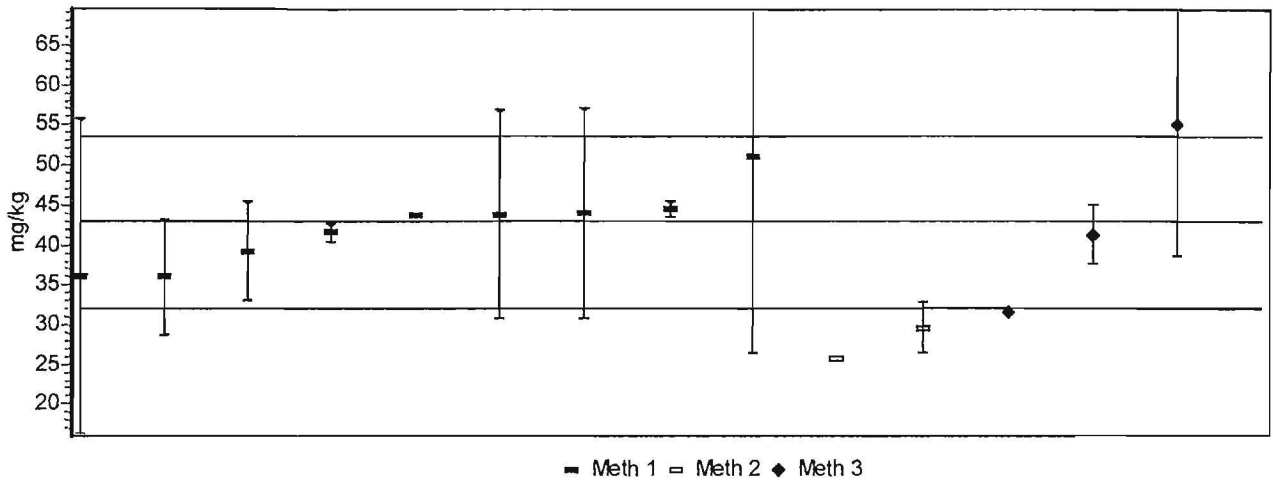
Analyytti (Analyte) VOC-Toluene Näyte (Sample) H0



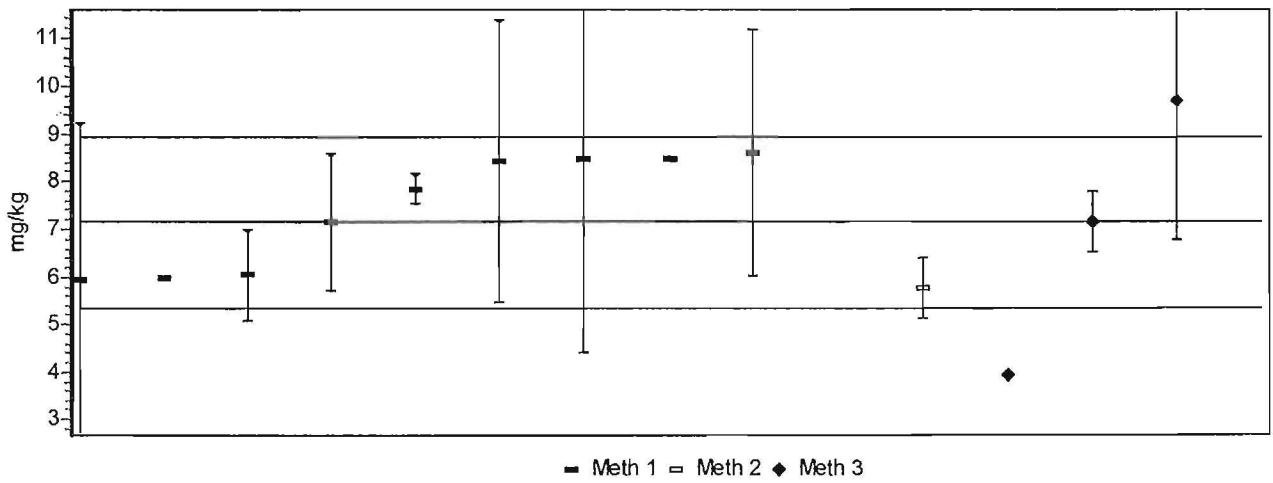
Analyytti (Analyte) VOC-Toluene Näyte (Sample) H1



Analyytti (Analyte) VOC-Toluene Näyte (Sample) H2



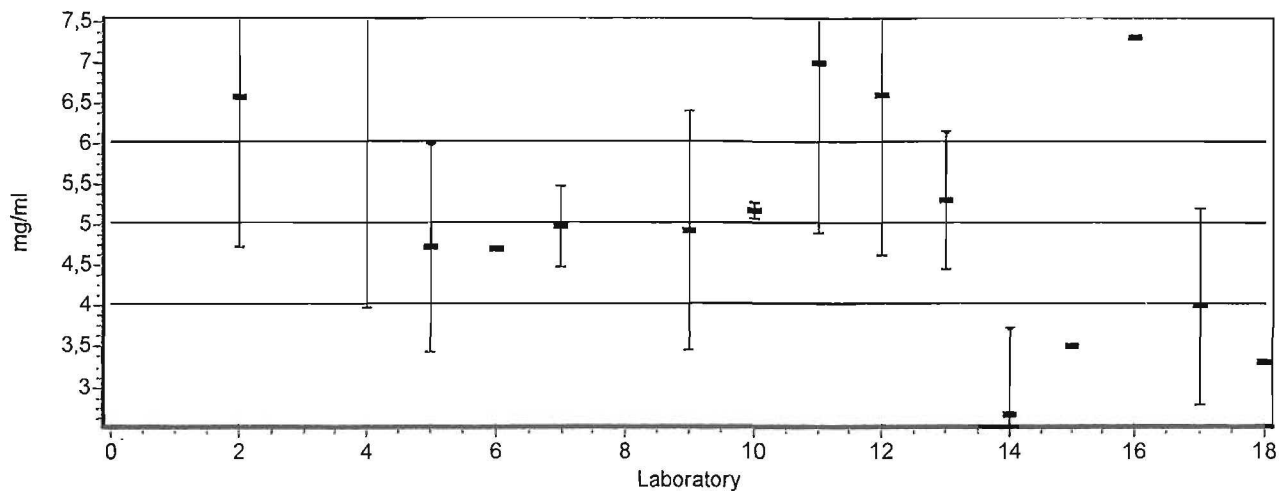
Analyytti (Analyte) VOC-Toluene Näyte (Sample) H3



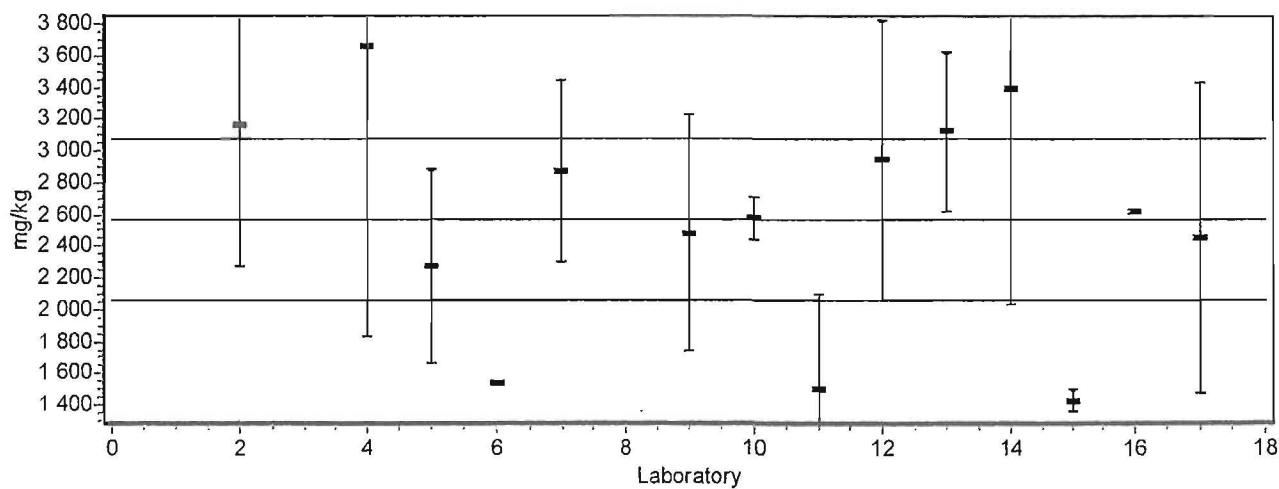
**LIITE 8. LABORATORIOIDEN TULOKSET JA MITTAUSEPÄVARMUUDET**

Appendix 8. Results and uncertainties from all laboratories

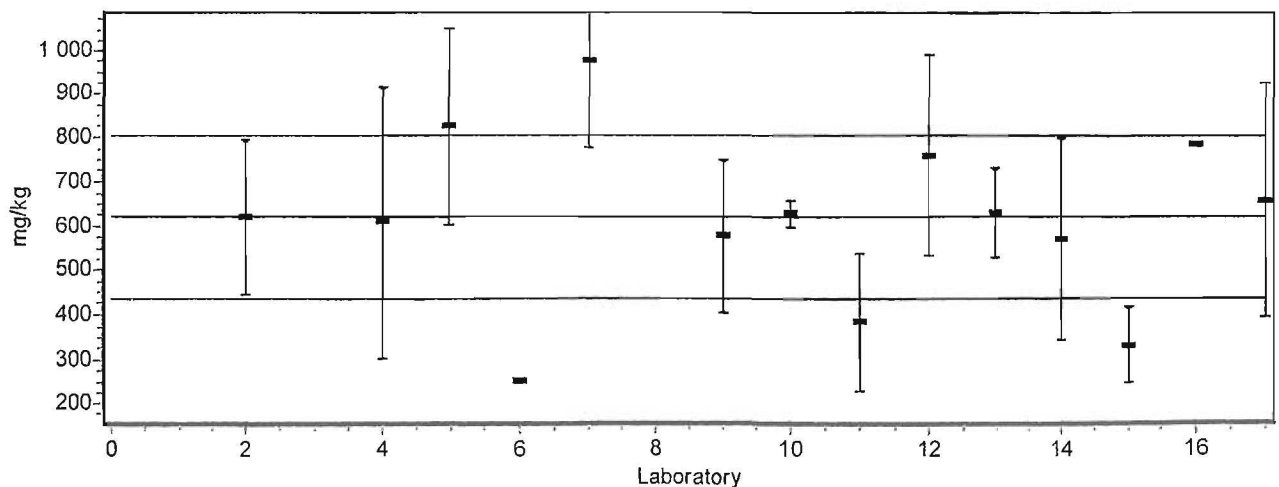
Analyytti (Analyte) Min.Oils (GC) Näyte (Sample) M0



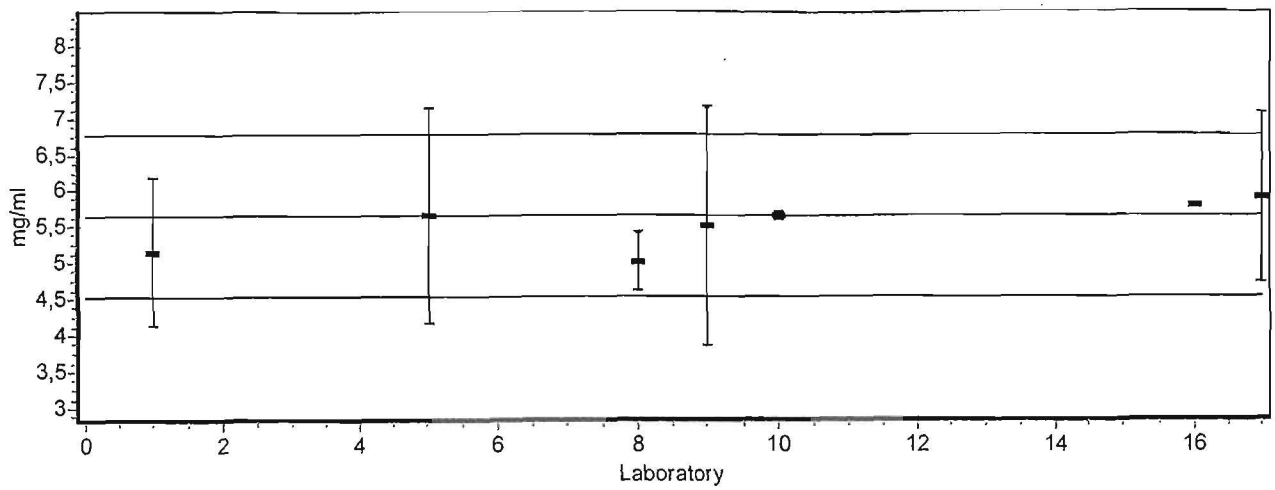
Analyytti (Analyte) Min.Oils (GC) Näyte (Sample) M1



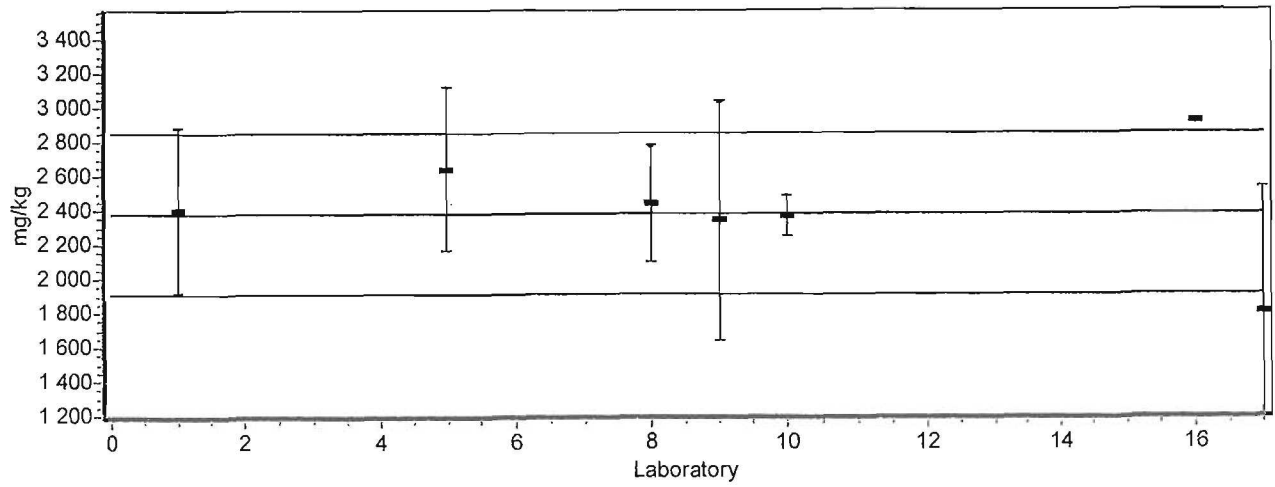
Analyytti (Analyte) Min.Oils (GC) Näyte (Sample) M2



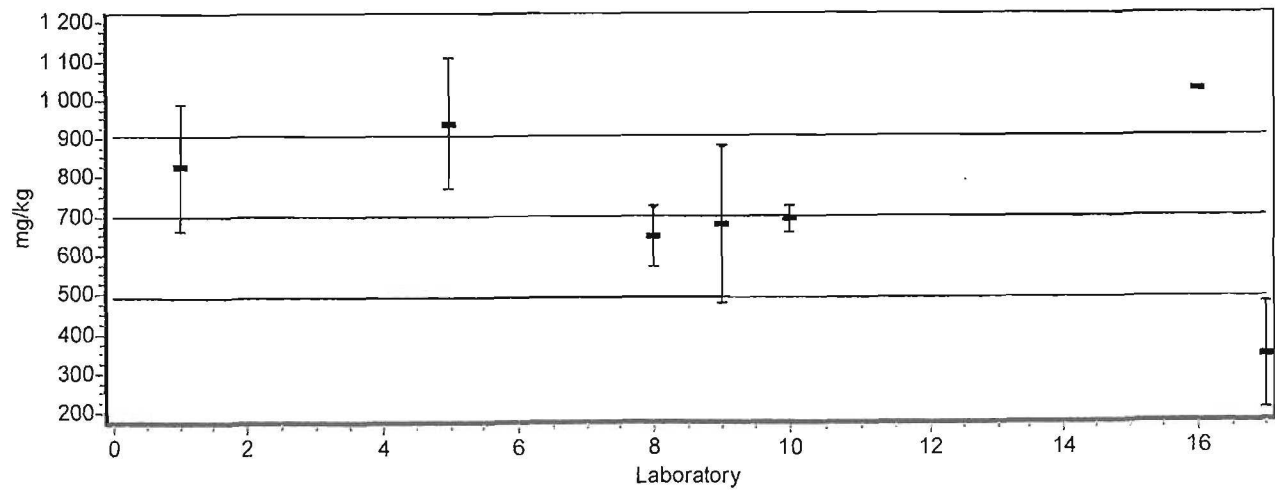
Analyytti (Analyte) Min.Oils (IR) Näyte (Sample) M0



Analyytti (Analyte) Min.Oils (IR) Näyte (Sample) M1

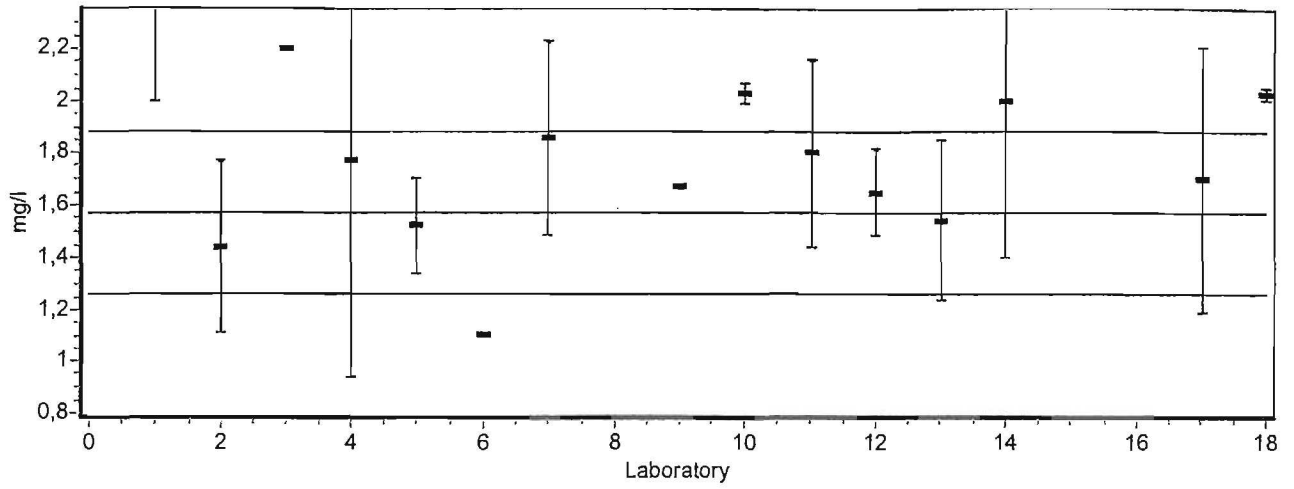


Analyytti (Analyte) Min.Oils (IR) Näyte (Sample) M2

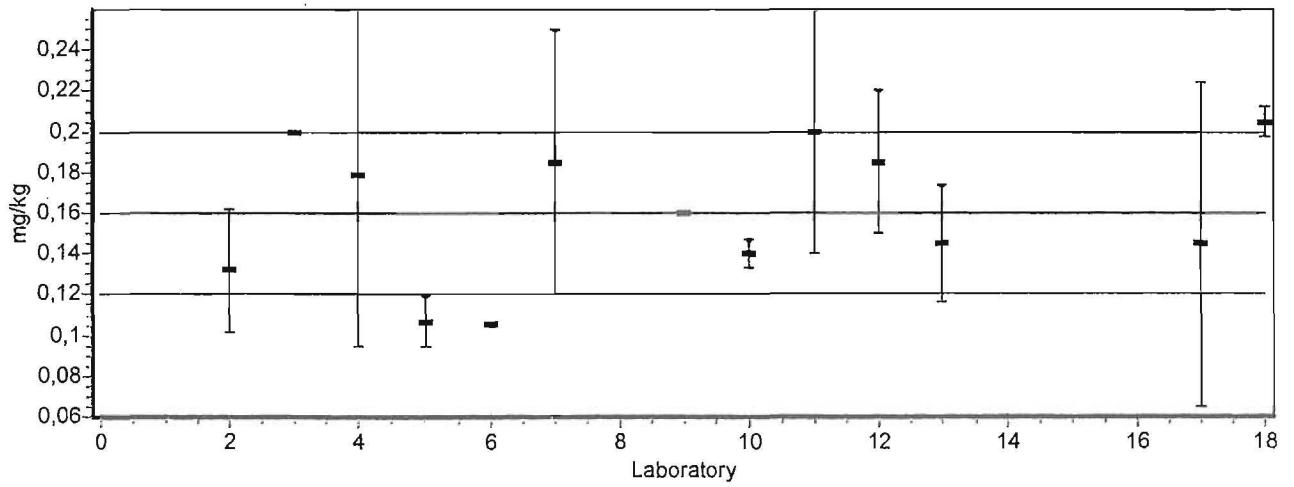




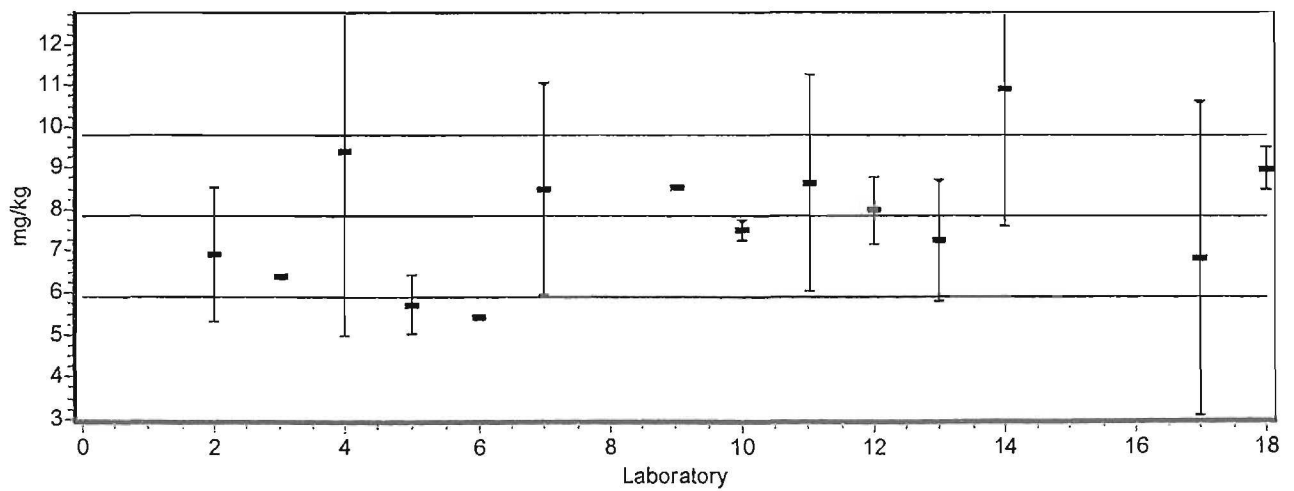
Analyytti (Analyte) VOC-Benzene Näyte (Sample) H0



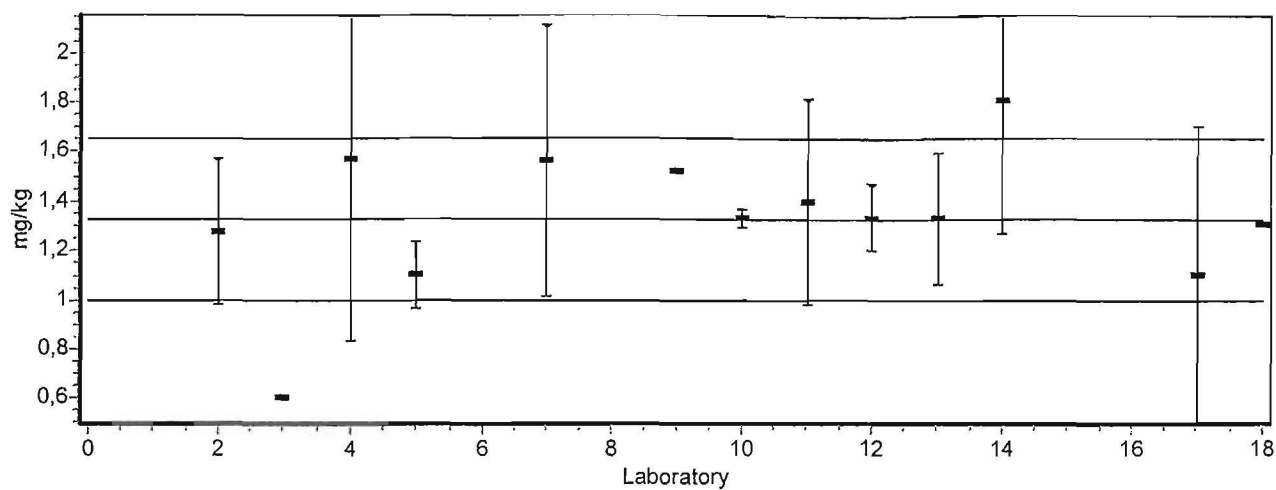
Analyytti (Analyte) VOC-Benzene Näyte (Sample) H1



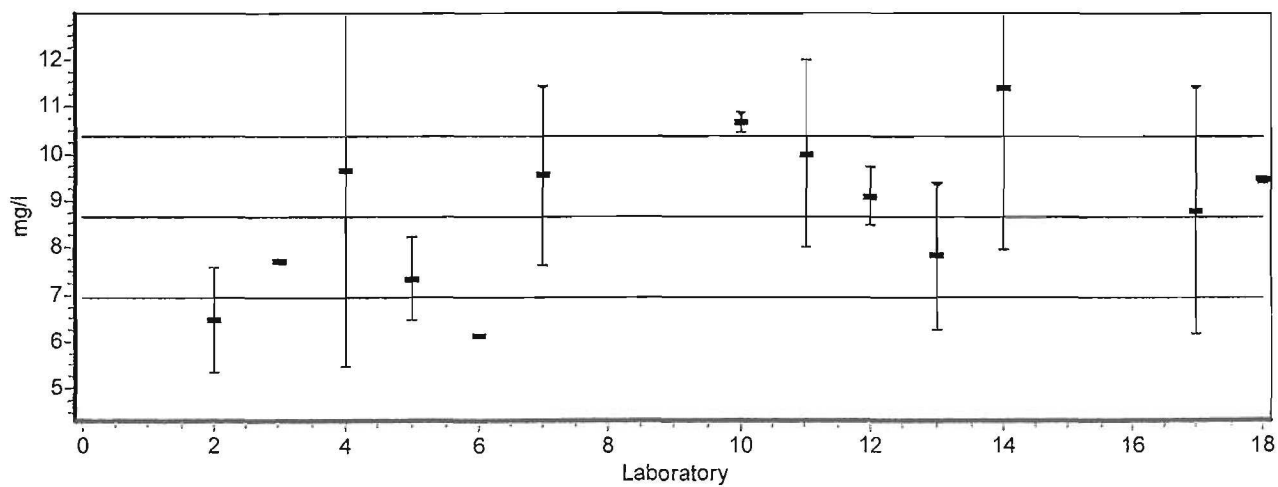
Analyytti (Analyte) VOC-Benzene Näyte (Sample) H2



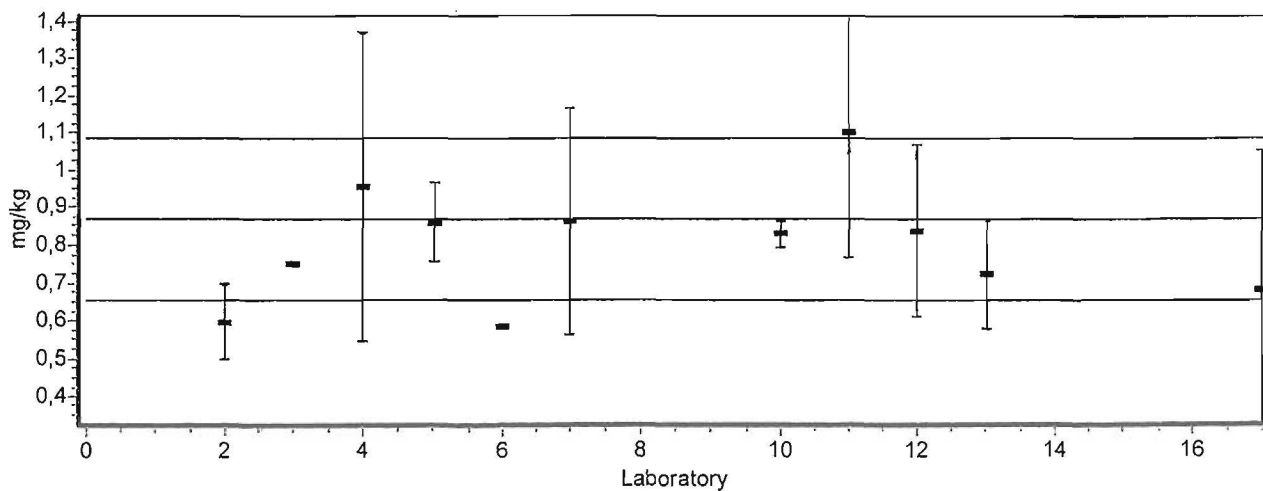
Analyytti (Analyte) VOC-Benzene Näyte (Sample) H3



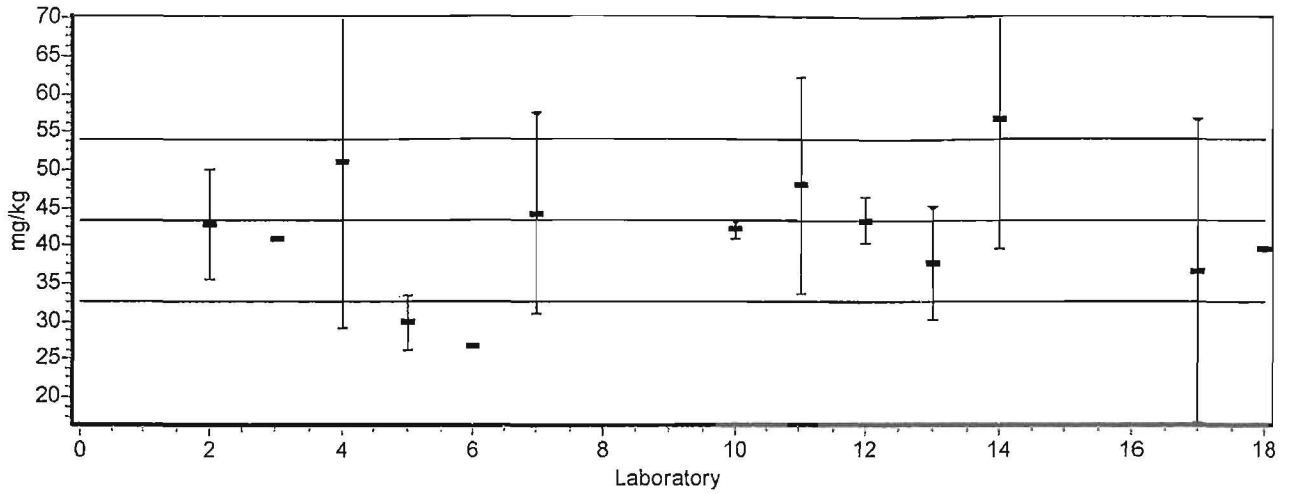
Analyytti (Analyte) VOC-Et.benz. Näyte (Sample) H0



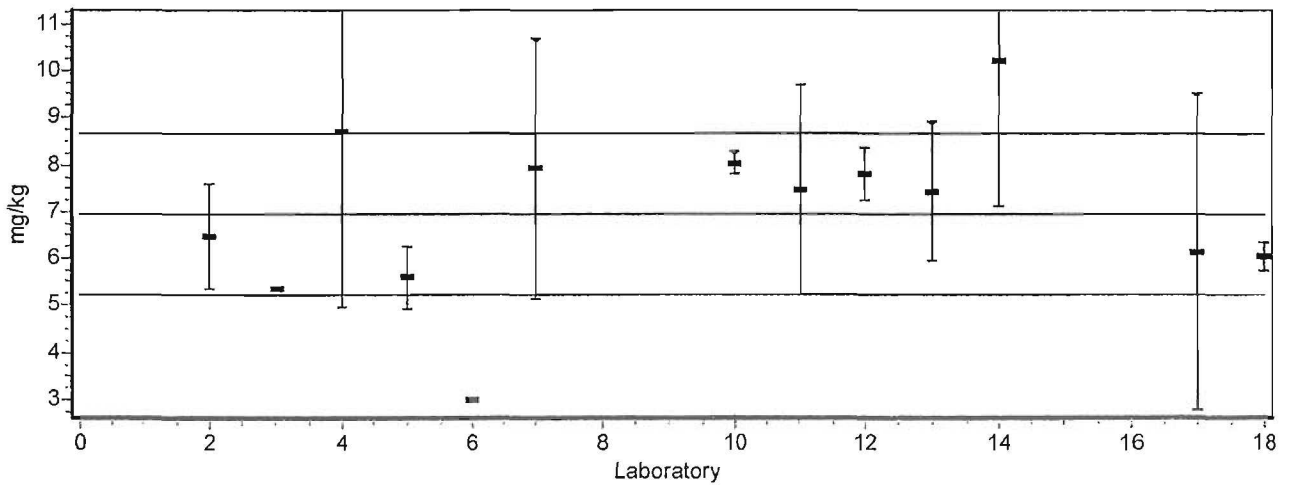
Analyytti (Analyte) VOC-Et.benz. Näyte (Sample) H1



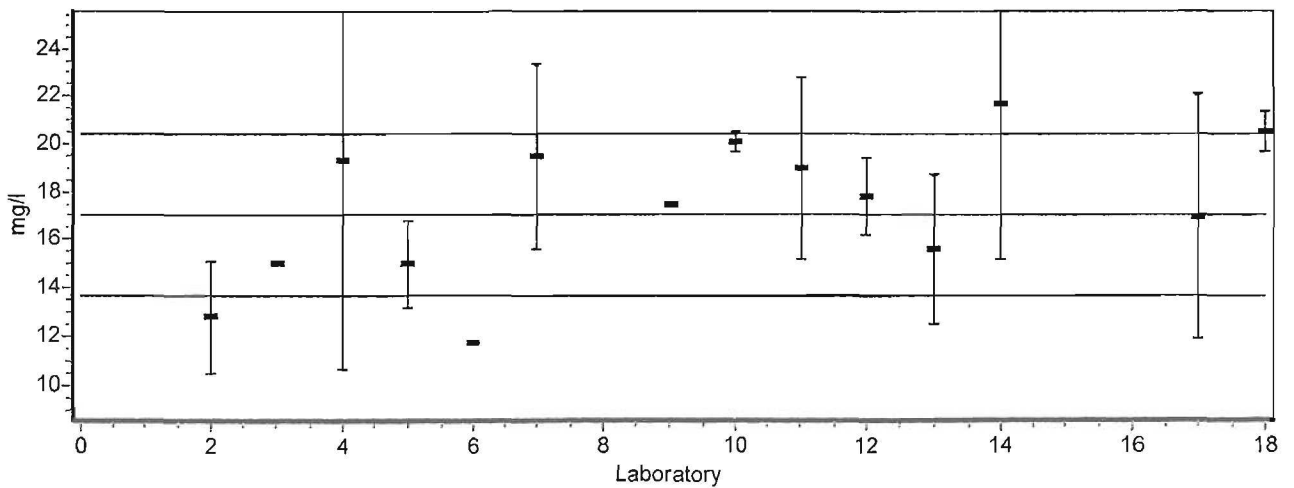
Analyytti (Analyte) VOC-Et.benz. Näyte (Sample) H2



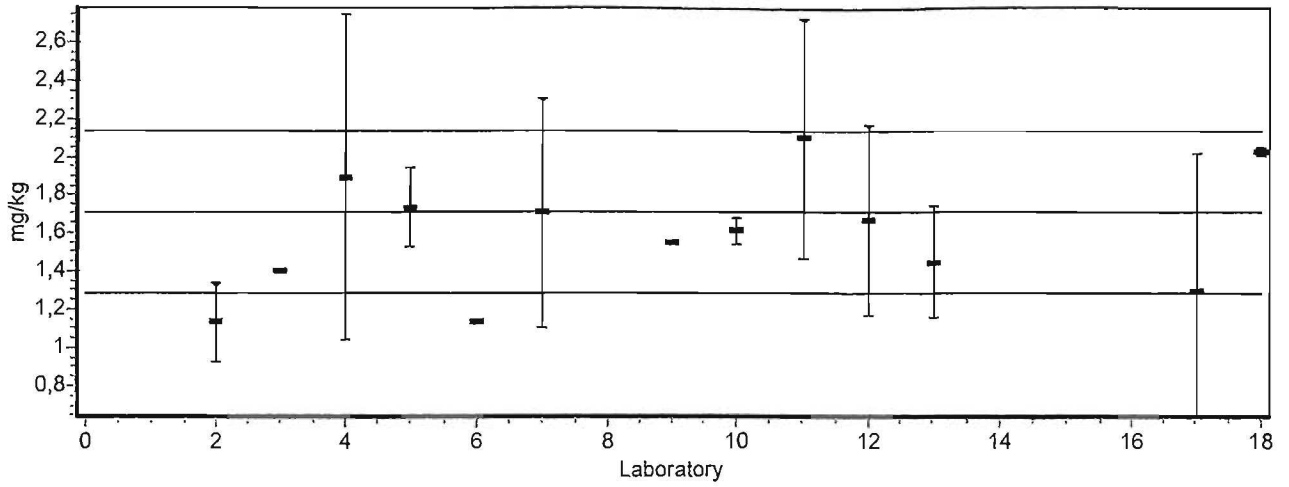
Analyytti (Analyte) VOC-Et.benz. Näyte (Sample) H3



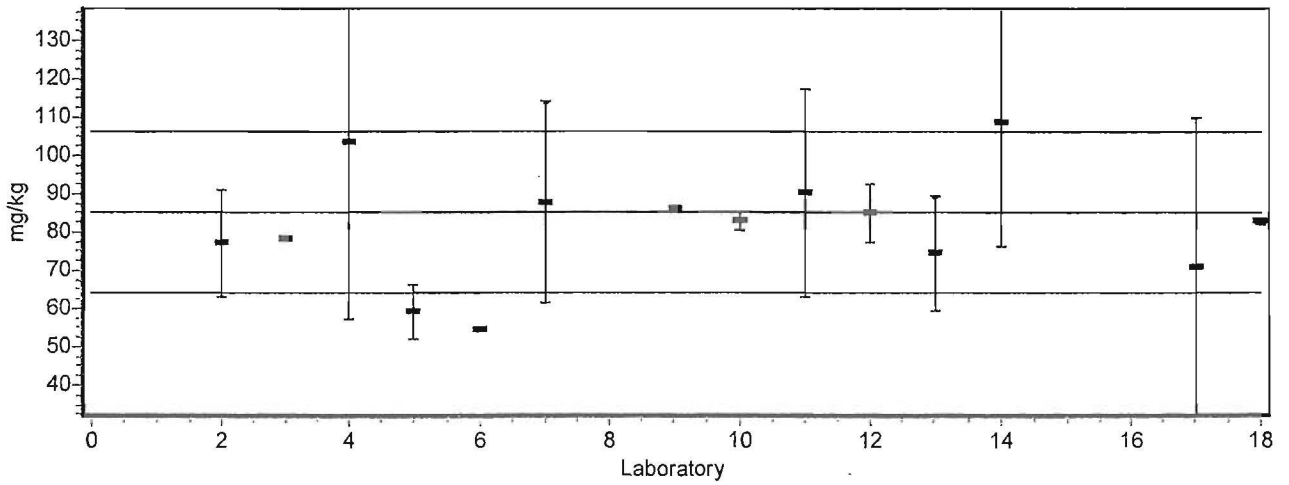
Analyytti (Analyte) VOC-m/p-Xyl. Näyte (Sample) H0



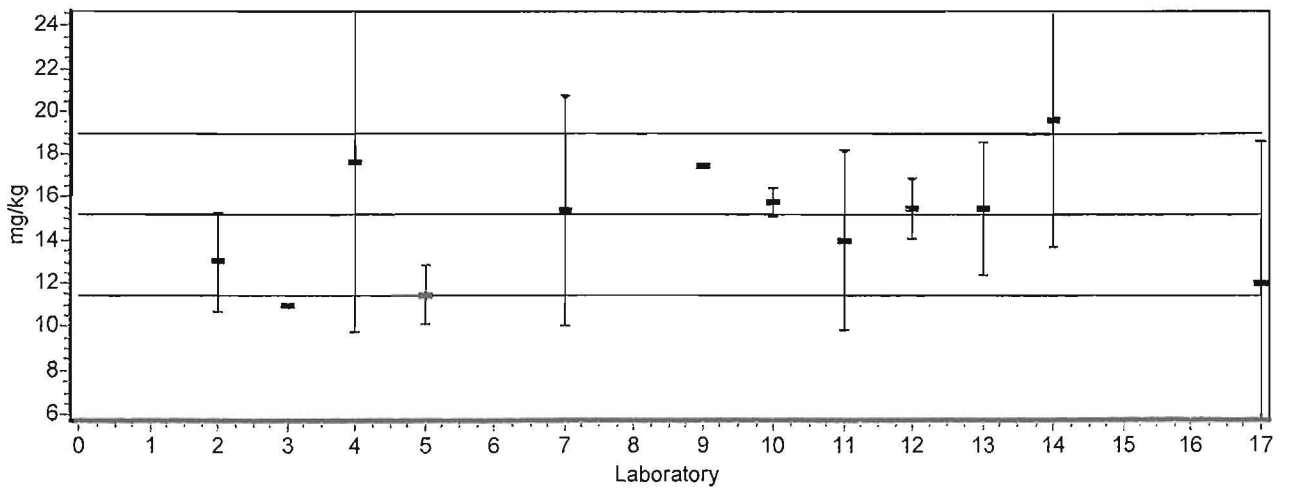
Analyytti (Analyte) VOC-m/p-Xyl. Näyte (Sample) H1



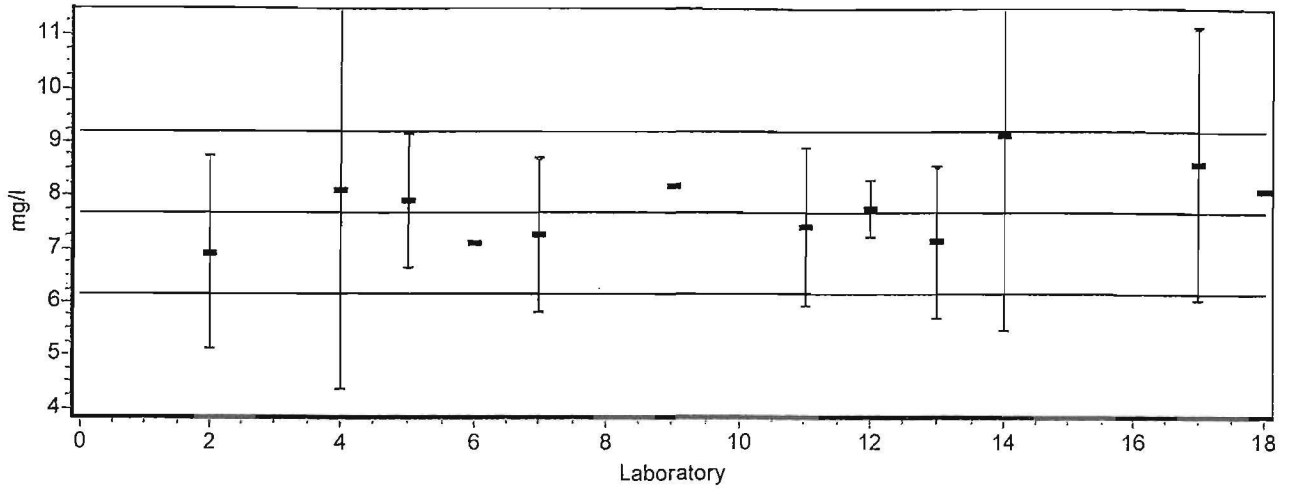
Analyytti (Analyte) VOC-m/p-Xyl. Näyte (Sample) H2



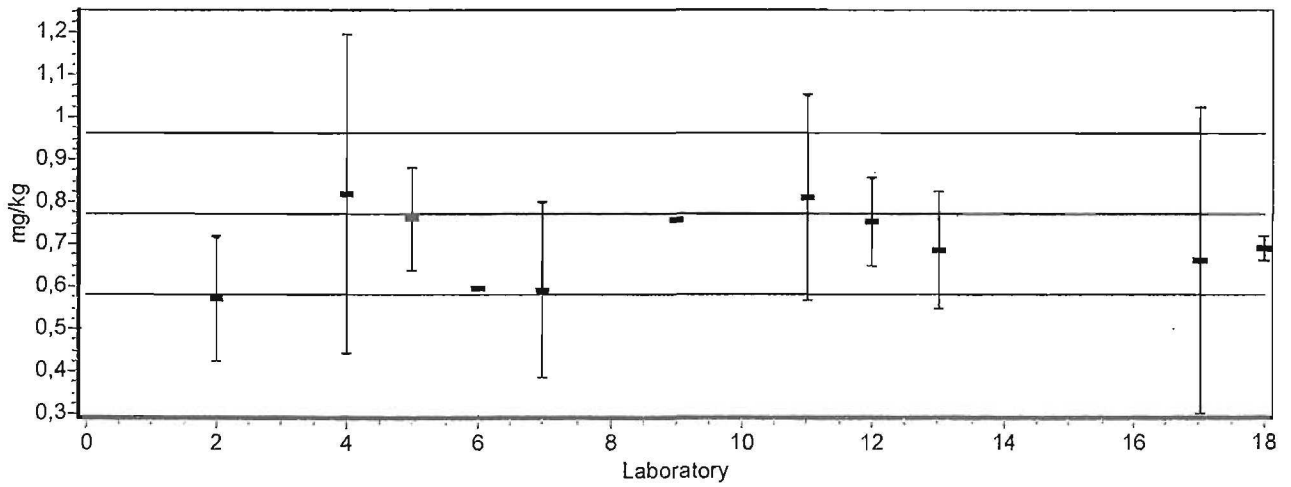
Analyytti (Analyte) VOC-m/p-Xyl. Näyte (Sample) H3



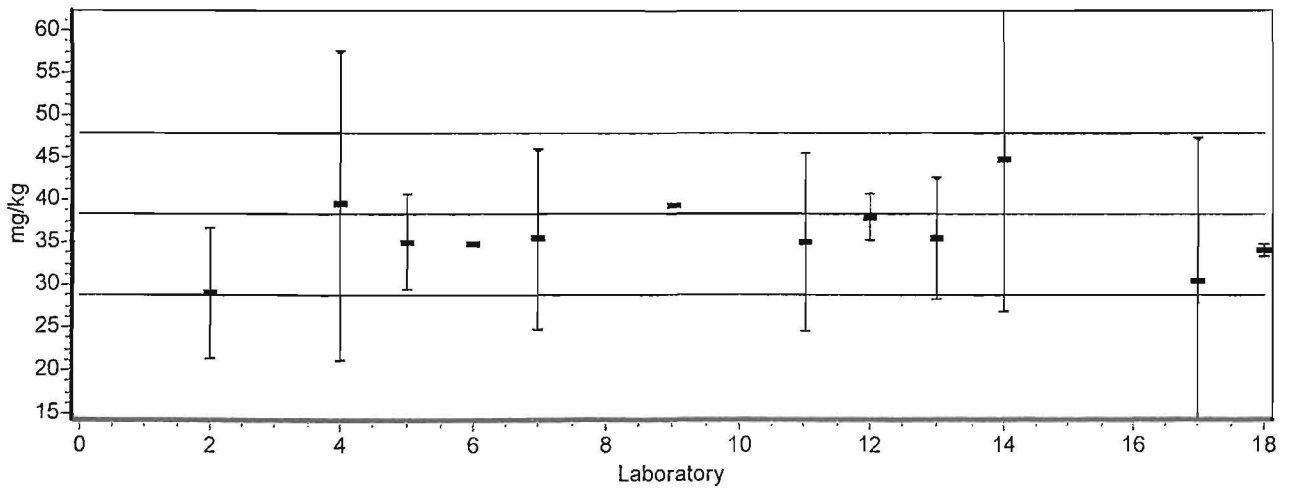
Analyytti (Analyte) VOC-MTBE      Näyte (Sample) H0



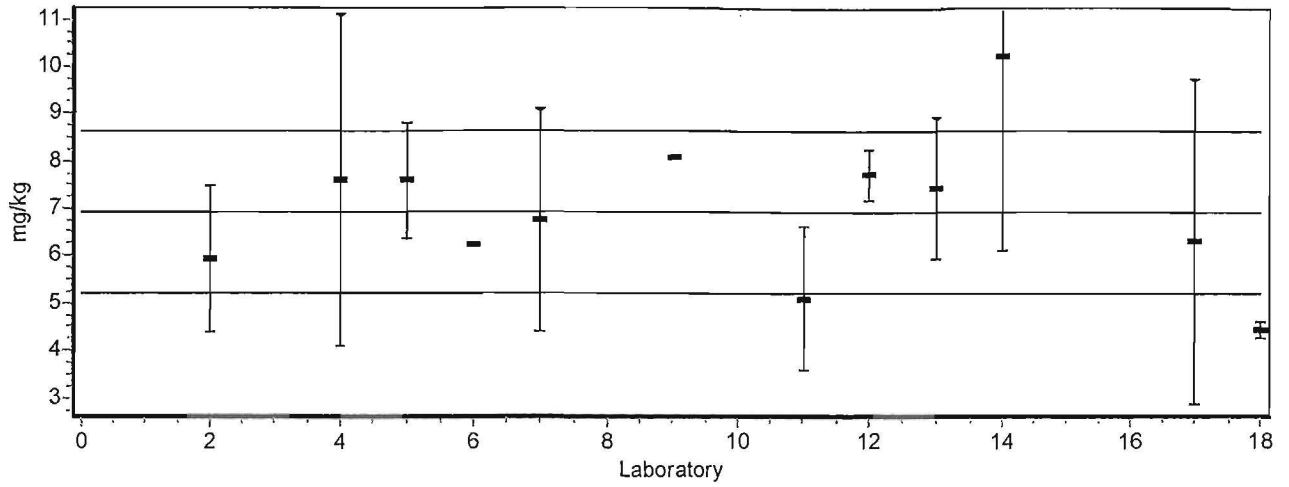
Analyytti (Analyte) VOC-MTBE      Näyte (Sample) H1



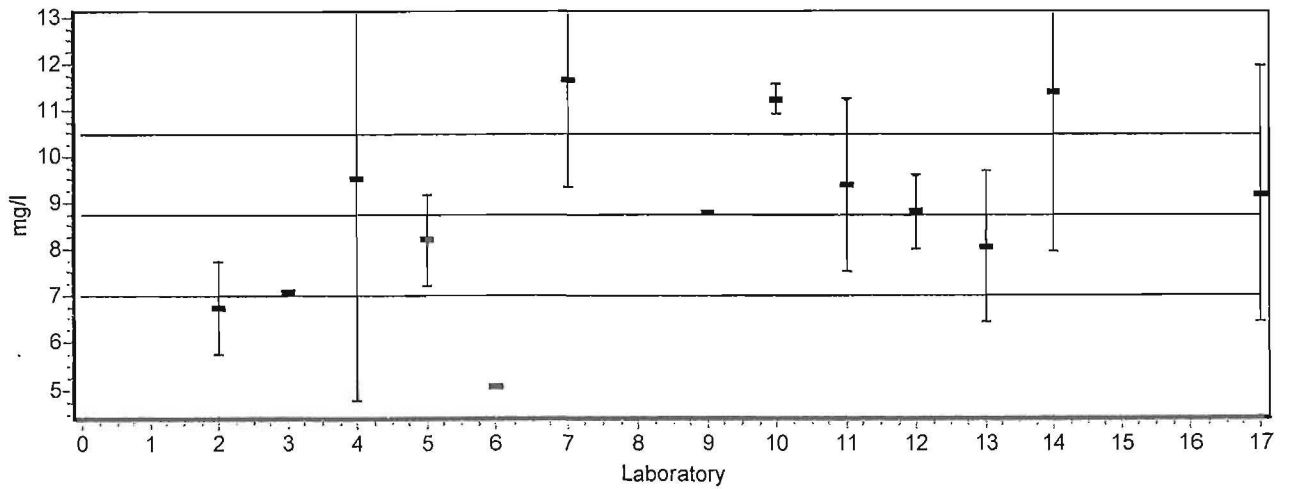
Analyytti (Analyte) VOC-MTBE      Näyte (Sample) H2



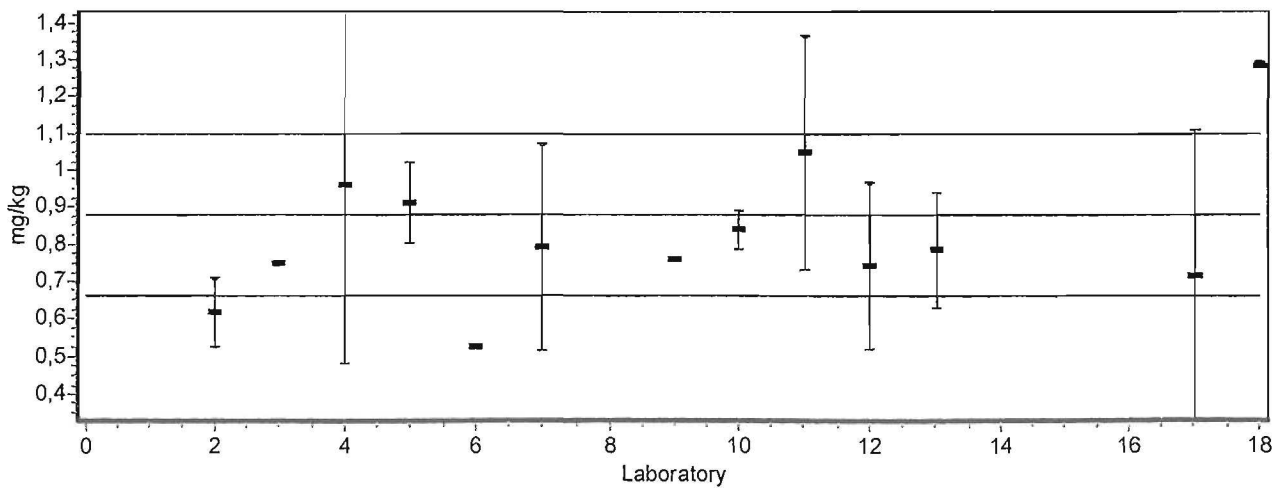
Analyytti (Analyte) VOC-MTBE Näyte (Sample) H3



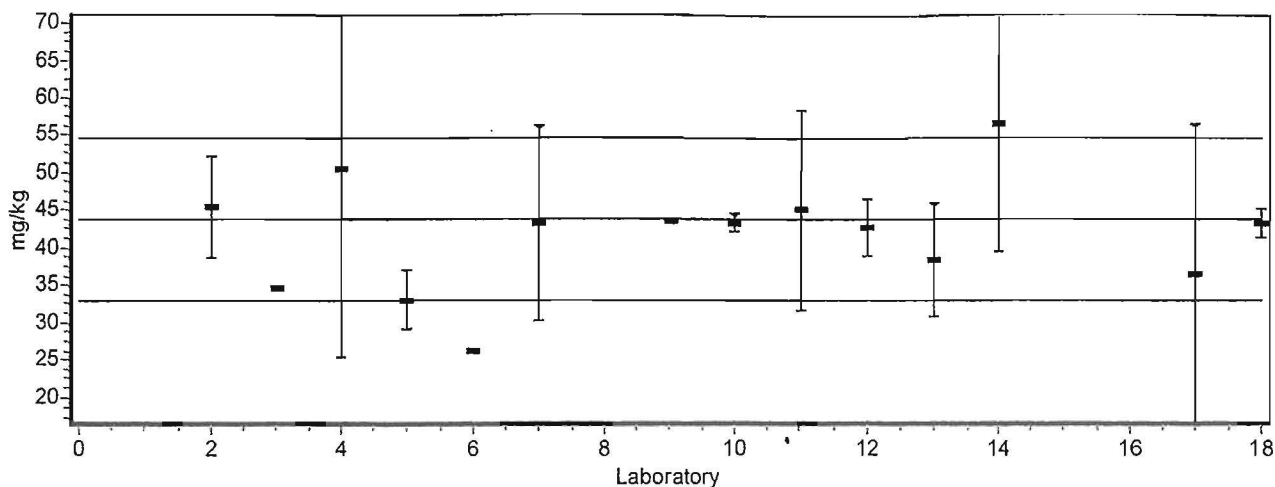
Analyytti (Analyte) VOC-o-Xylene Näyte (Sample) H0



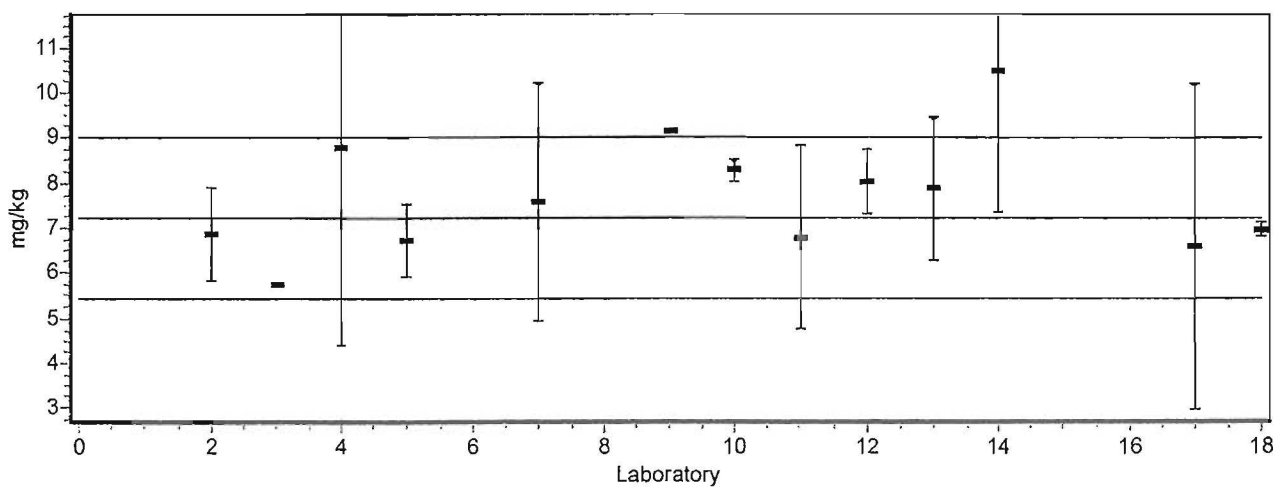
Analyytti (Analyte) VOC-o-Xylene Näyte (Sample) H1



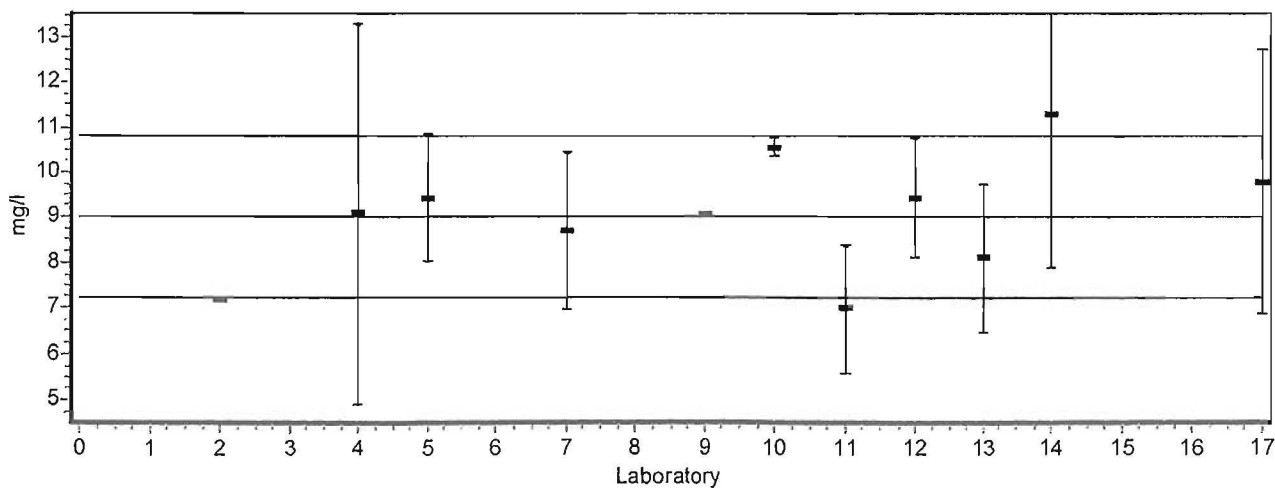
Analyytti (Analyte) VOC-o-Xylene Näyte (Sample) H2



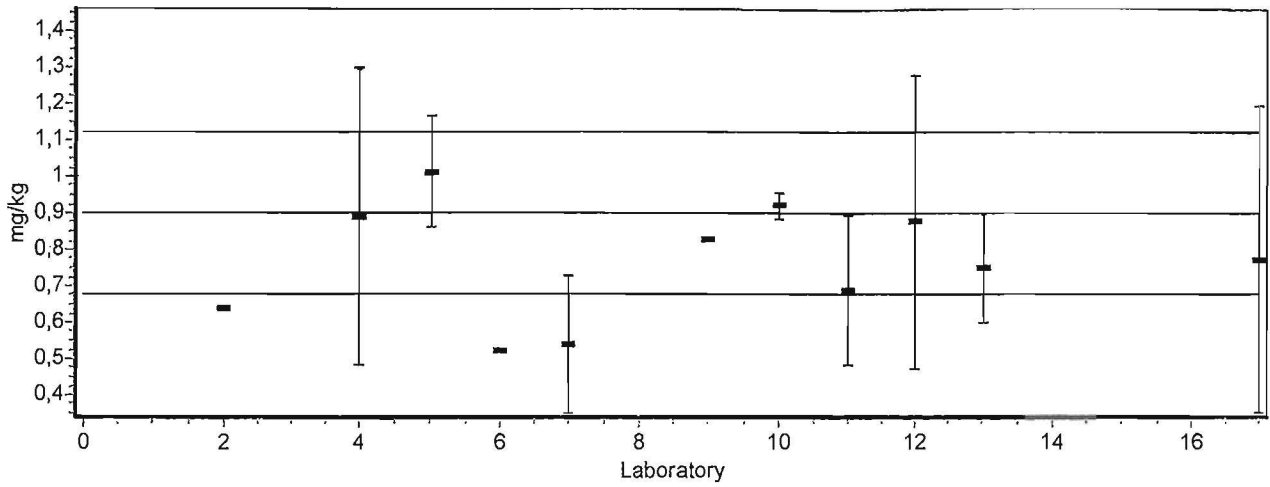
Analyytti (Analyte) VOC-o-Xylene Näyte (Sample) H3



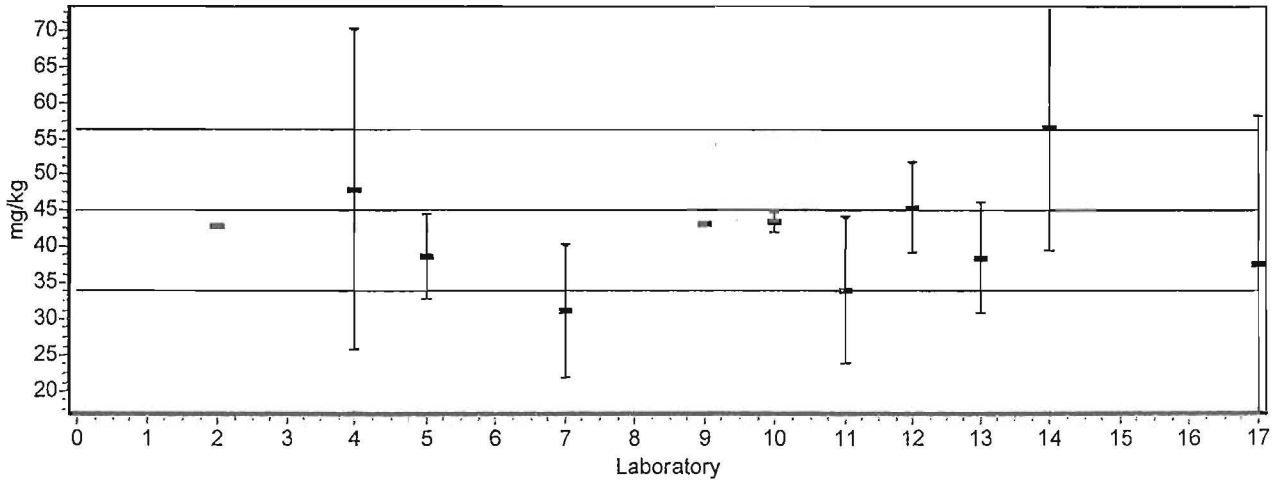
Analyytti (Analyte) VOC-Styrene Näyte (Sample) H0



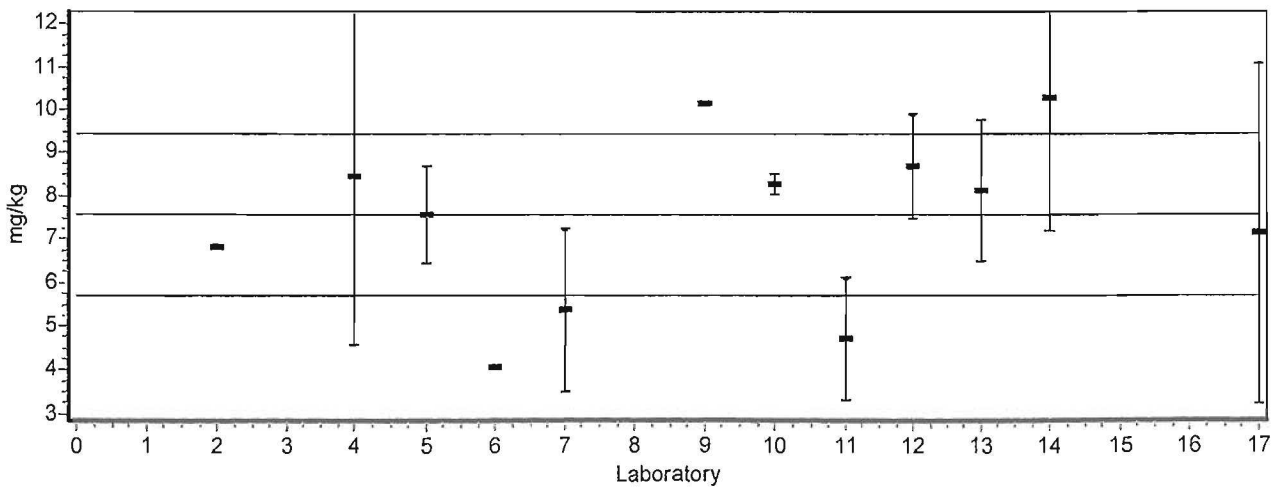
Analyytti (Analyte) VOC-Styrene Näyte (Sample) H1



Analyytti (Analyte) VOC-Styrene Näyte (Sample) H2

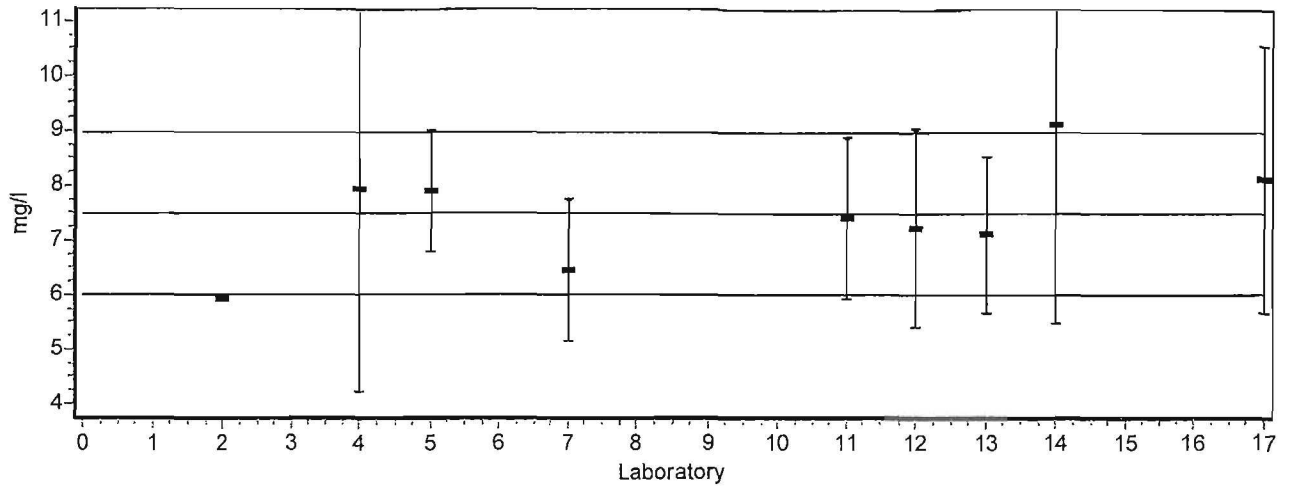


Analyytti (Analyte) VOC-Styrene Näyte (Sample) H3

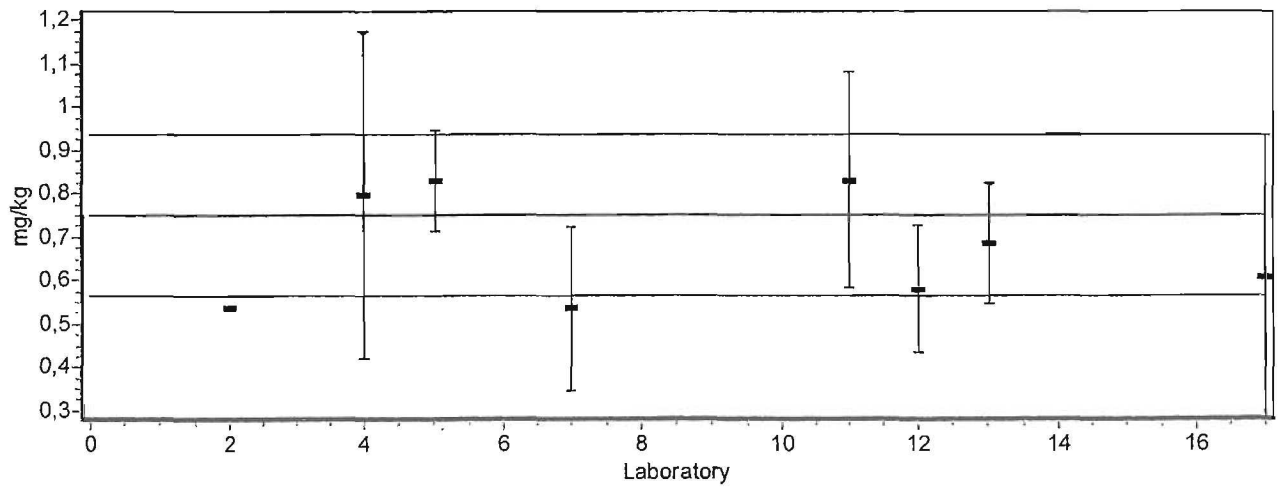




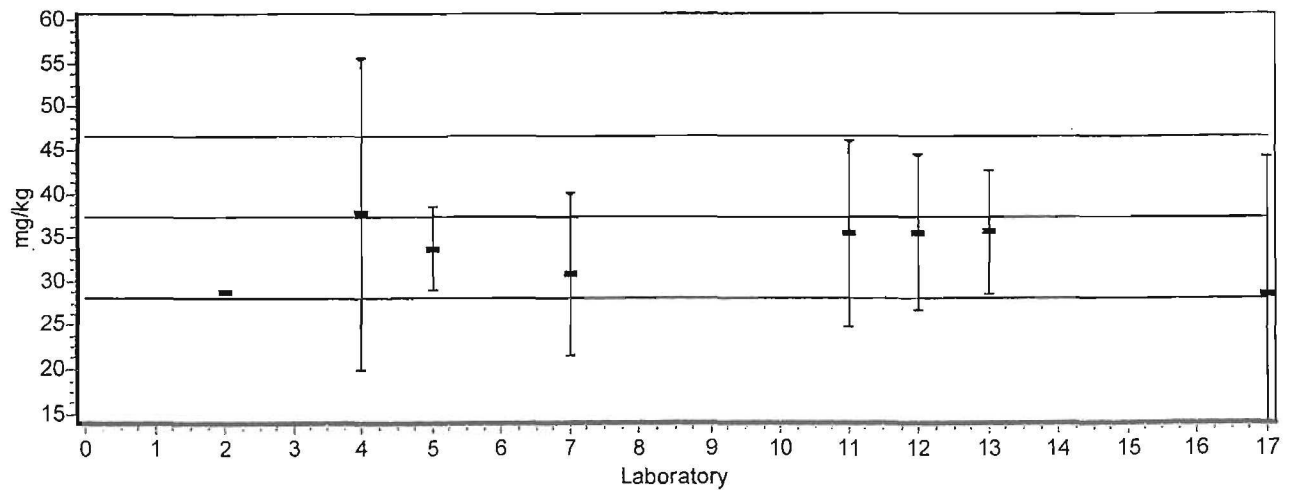
Analyytti (Analyte) VOC-TAME Näyte (Sample) H0



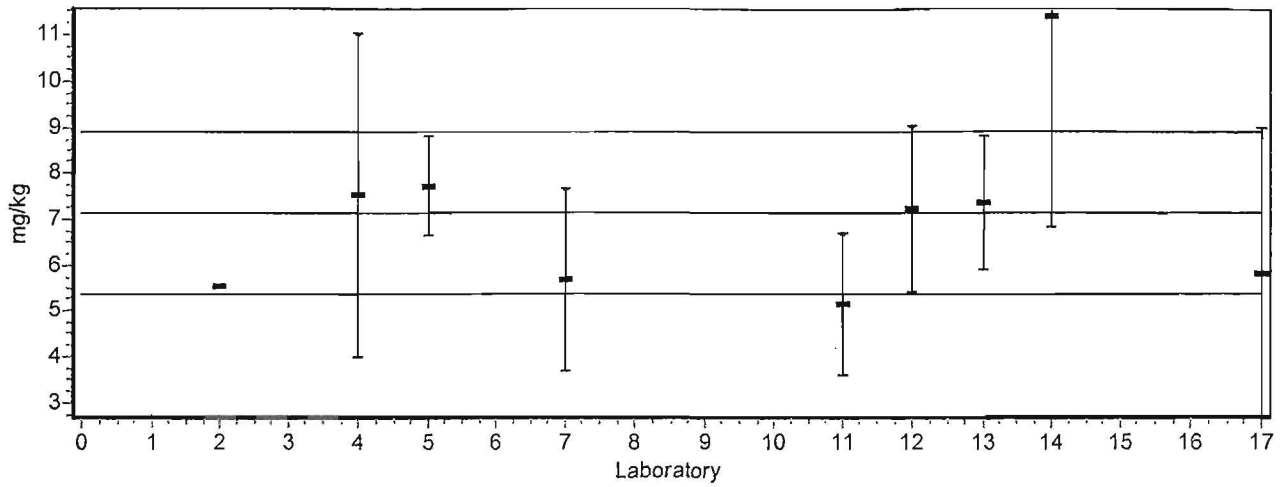
Analyytti (Analyte) VOC-TAME Näyte (Sample) H1



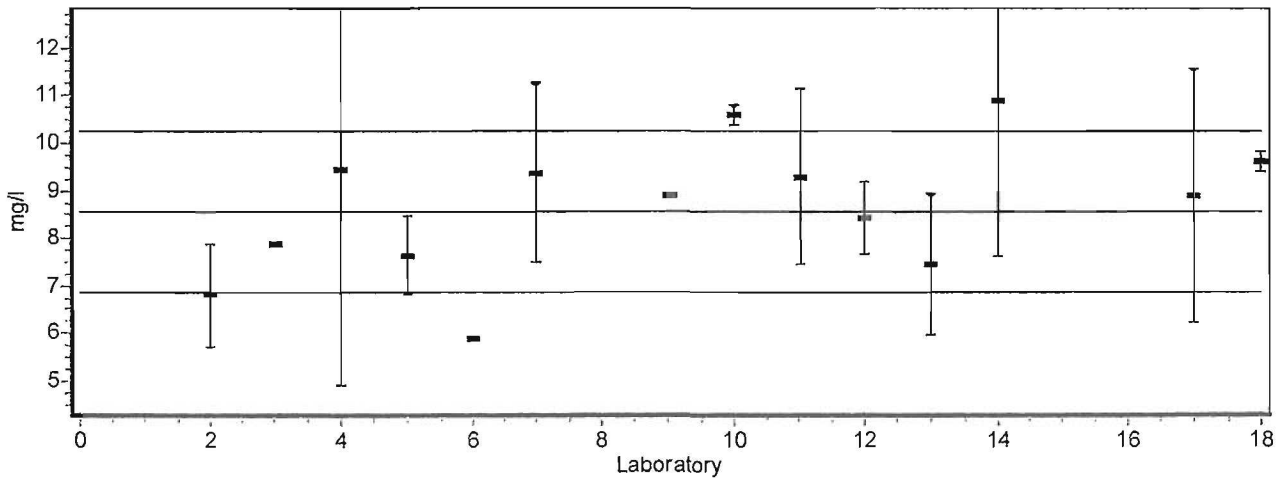
Analyytti (Analyte) VOC-TAME Näyte (Sample) H2



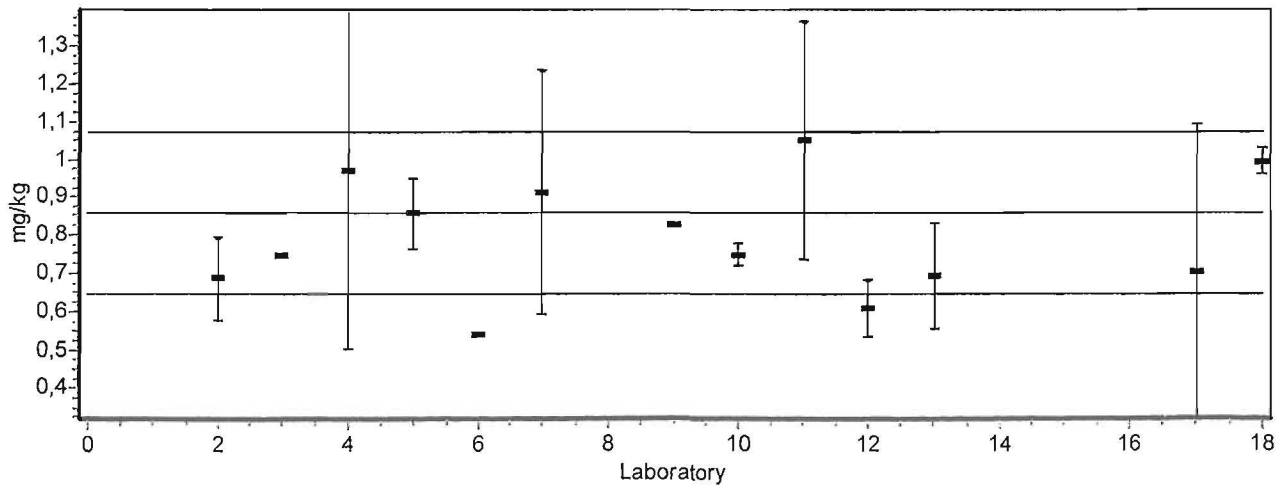
Analyytti (Analyte) VOC-TAME Näyte (Sample) H3



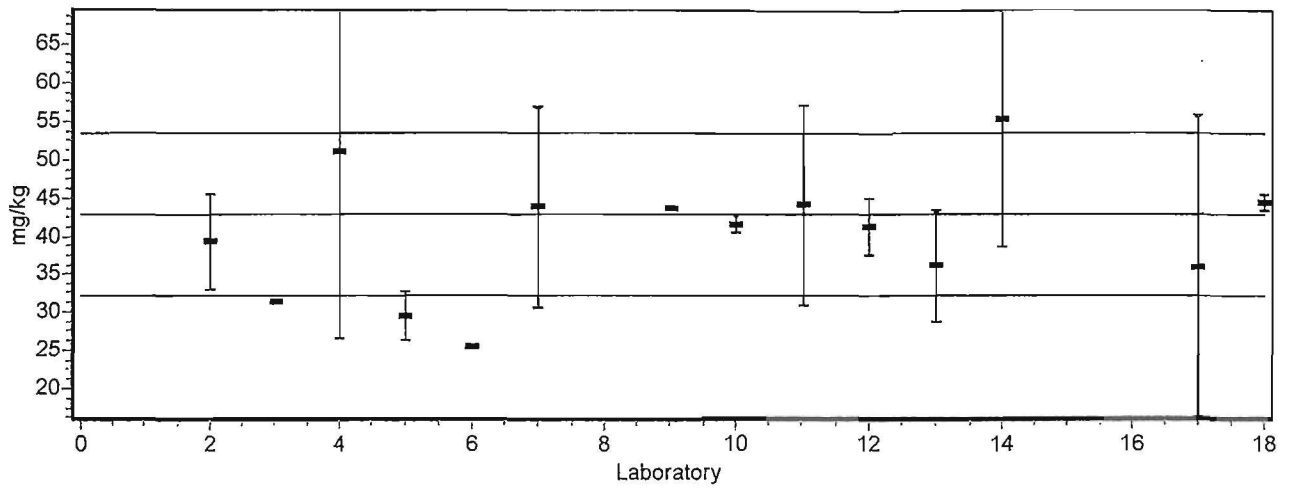
Analyytti (Analyte) VOC-Toluene Näyte (Sample) H0



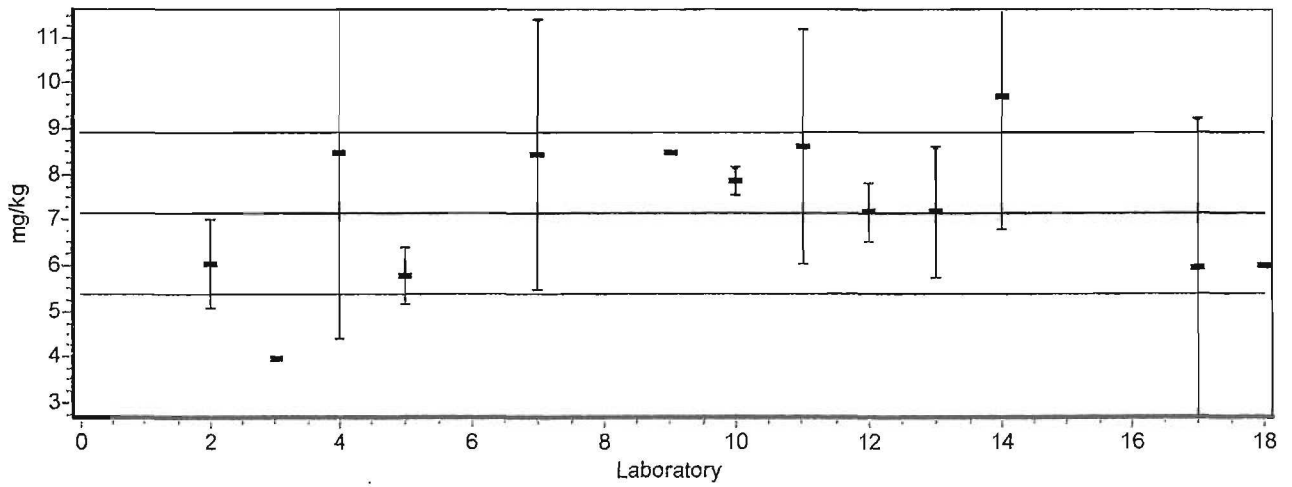
Analyytti (Analyte) VOC-Toluene Näyte (Sample) H1



Analyytti (Analyte) VOC-Toluene Näyte (Sample) H2



Analyytti (Analyte) VOC-Toluene Näyte (Sample) H3



## LIITE 9. TULOSSISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

### Laboratoriokohtaiset tulostaulukot (liite 10):

<b>Analyte</b>	Määrittäminen
<b>Unit</b>	Yksikkö
<b>Sample</b>	Näyte
<b>z-Graphics</b>	z-arvo graafisesti esitettyinä
<b>z-arvo</b>	Laskettu z-arvo
<b>Outl test OK</b>	yes - jos tulos on läpäissyt käytetyn outlier-testin C - jos tulos on hylätty Cochran -testissä H - jos tulos on hylätty Hampel-testissä

Cochran -testiä käytetään rinnakkaistulosten testaukseen. Tulokset, joista oli pyydetty rinnakkaistulos, käsiteltiin ensin Cochran -testillä.

Hampel-testi perustuu mediaaniin ja yksittäisen tuloksen erotuksen itseisarvoon. Testissä lasketaan tulosten  $x_1 < x_2 < \dots < x_p$  mediaani  $x_{med}$  sekä erotukset  $d_i = |x_{med} - x_i|$ . Seuraavaksi lasketaan lukujen  $d_i$  mediaani MAD (Median Absolute Deviation). Tulos  $x_i$  on harha-arvo, jos  $d_i > 5,06MAD$ , 95 % todennäköisyydellä.

<b>Assigned value</b>	Vertailuarvo (tässä vertailukokeessa: laskennallinen pitoisuus tai mediaani)
<b>2* Targ SD %</b>	Käytetty kokonaiskeskihajonta (95 % luotettavuus).
<b>Lab's result</b>	Laboratorion ilmoittama tulos
<b>Md.</b>	Mediaani
<b>Mean</b>	Keskiarvo
<b>SD</b>	Keskihajonta
<b>SD %</b>	Keskihajonta prosenttina
<b>Passed</b>	Tilastolliseen käsittelyyn hyväksytyt tulokset
<b>Missing</b>	Puuttuva tulos, mm. < määritysraja
<b>Num of labs</b>	Osallistuvien laboratorioiden kokonaismäärä

**Yhteenvetotaulukko (liite 11):**

A - accepted ( $-2 \leq z \leq 2$ ), hyväksytyt tulokset

p - questionable ( $2 < z \leq 3$ ), arveluttava tulos (positiivinen virhe, tulos  $>$  vertailuarvo)

n - questionable ( $-3 \leq z < -2$ ), arveluttava tulos (negatiivinen virhe, tulos  $<$  vertailuarvo)

P- non- accepted ( $z > 3$ ), ei hyväksytty tulos (positiivinen virhe, tulos  $>>>$  vertailuarvo)

N- non- accepted ( $z < -3$ ), ei hyväksytty tulos (negatiivinen virhe, tulos  $<<<$  vertailuarvo)

**LIITE 10. LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET**  
 Appendix 10. Results of the interlaboratory comparison test

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z- value	Out- test OK	Assig- ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl- fal- led	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3													
<b>Laboratory 1</b>																						
Min.Oils (IR)	mg/ml	M0							-0,867	yes	5,65	20	5,16	5,7	5,5	0,3	5,9	7	1	0	8	
	mg/kg	M1							0,0948	yes	2370	20	2400	2370	2410	327	13,6	7	1	0	8	
	mg/kg	M2							1,22	yes	699	30	826	699	735	217	29,5	7	1	0	8	
VOC-Benzene	mg/l	H0							5,92	yes	1,57	20	2,5	1,8	1,8	0,3	19,5	15	0	0	15	
	mg/kg	H1							11,2	H	0,16	25	0,385	0,2	0,2	0	21,4	13	2	0	15	
	mg/kg	H2							10,5	H	7,85	25	18,2	7,7	7,7	1,4	18,3	14	1	0	15	
	mg/kg	H3							18,6	H	1,33	25	4,4	1,3	1,3	0,3	21,6	13	2	0	15	
VOC-Et.benz.	mg/l	H0							13,9	H	8,66	20	20,7	9,1	8,8	1,6	18,1	13	1	0	14	
	mg/kg	H1							12	H	0,87	25	2,18	0,8	0,8	0,2	19,5	11	3	0	14	
	mg/kg	H2							10,8	H	43,3	25	102	41	40,8	7,6	18,7	13	1	0	14	
	mg/kg	H3							13,9	H	6,95	25	19	7	6,8	1,7	25	13	1	0	14	
VOC-m/p-Xyl.	mg/l	H0							13,4	H	17	20	39,9	17,6	17,3	3	17,1	14	1	0	15	
	mg/kg	H1							11,1	H	1,71	25	4,09	1,6	1,6	0,3	19,4	13	2	0	15	
	mg/kg	H2							6,73	H	85,3	25	157	82,7	80,6	14,2	17,6	14	1	0	15	
	mg/kg	H3							7,03	H	15,2	25	28,6	15,2	14,6	2,5	17,1	12	3	0	15	
VOC-MTBE	mg/l	H0							11,5	H	7,67	20	16,5	7,8	7,8	0,7	8,5	12	1	0	13	
	mg/kg	H1							9,66	H	0,77	25	1,7	0,7	0,7	0	12,5	11	2	0	13	
	mg/kg	H2							14	H	38,3	25	106	35,3	35,5	4	11,4	12	1	0	13	
	mg/kg	H3							23,9	H	6,92	25	27,6	6,9	6,8	1,4	20,1	12	1	0	13	
VOC-o-Xylene	mg/l	H0							13,3	H	8,75	20	20,4	8,8	8,9	1,9	21,5	13	2	0	15	
	mg/kg	H1							9,82	H	0,88	25	1,96	0,8	0,8	0,2	23,8	13	2	0	15	
	mg/kg	H2							10,4	H	43,8	25	101	42,8	40,9	7,2	17,7	14	1	0	15	
	mg/kg	H3							9,99	H	7,23	25	16,2	7,2	7,5	1,2	15,3	13	2	0	15	
VOC-TAME	mg/l	H0							11	H	7,47	20	15,7	7,4	7,5	0,9	12,6	9	1	0	10	
	mg/kg	H1							11,2	H	0,75	25	1,8	0,7	0,7	0,1	18,7	8	2	0	10	
	mg/kg	H2							11,6	H	37,3	25	91,5	34,5	33,3	3,5	10,6	8	2	0	10	
	mg/kg	H3							16,3	H	7,13	25	21,7	7,1	6,8	1,5	22,8	9	1	0	10	
VOC-Toluene	mg/l	H0							12,4	H	8,56	20	19,2	8,9	8,7	1,4	16,2	14	1	0	15	
	mg/kg	H1							11,1	H	0,86	25	2,05	0,8	0,8	0,2	19,6	13	2	0	15	
	mg/kg	H2							10,3	H	42,8	25	98	41,4	39,6	7,7	19,4	14	1	0	15	
	mg/kg	H3							16,4	H	7,14	25	21,8	7,1	6,7	1,9	28,9	14	1	0	15	
<b>Laboratory 2</b>																						
Min.Oils (GC)	mg/ml	M0							3,06	yes	5,03	20	6,57	5	5,2	1,6	29,7	15	0	0	15	
	mg/kg	M1							2,32	yes	2570	20	3170	2570	2420	808	33,4	15	0	0	15	
	mg/kg	M2							-0,00537	yes	621	30	621	621	617	196	31,8	14	1	0	15	
VOC-Benzene	mg/l	H0							-0,828	yes	1,57	20	1,44	1,8	1,8	0,3	19	15	0	0	15	
	mg/kg	H1							-1,4	yes	0,16	25	0,132	0,2	0,2	0	21,4	13	2	0	15	
	mg/kg	H2							-0,948	yes	7,85	25	6,92	7,7	7,7	1,4	18,3	14	1	0	15	
	mg/kg	H3							-0,302	yes	1,33	25	1,27	1,3	1,3	0,3	21,6	13	2	0	15	
VOC-Et.benz.	mg/l	H0							-2,52	yes	8,66	20	6,48	9,1	8,8	1,6	18,1	13	1	0	14	
	mg/kg	H1							-2,51	yes	0,87	25	0,597	0,8	0,8	0,2	19,5	11	3	0	14	
	mg/kg	H2							-0,0924	yes	43,3	25	42,8	41	40,8	7,6	18,7	13	1	0	14	
	mg/kg	H3							-0,541	yes	6,95	25	6,48	7	6,8	1,7	25	13	1	0	14	
VOC-m/p-Xyl.	mg/l	H0							-2,49	yes	17	20	12,8	17,6	17,3	3	17,1	14	1	0	15	
	mg/kg	H1							-2,69	yes	1,71	25	1,13	1,6	1,6	0,3	19,4	13	2	0	15	
	mg/kg	H2							-0,76	yes	85,3	25	77,2	82,7	80,6	14,2	17,6	14	1	0	15	
	mg/kg	H3							-1,16	yes	15,2	25	13	15,2	14,6	2,5	17,1	12	3	0	15	
VOC-MTBE	mg/l	H0							-0,978	yes	7,67	20	6,92	7,8	7,8	0,7	8,5	12	1	0	13	
	mg/kg	H1							-2,09	yes	0,77	25	0,569	0,7	0,7	0	12,5	11	2	0	13	
	mg/kg	H2							-1,93	yes	38,3	25	29,1	35,3	35,5	4	11,4	12	1	0	13	
	mg/kg	H3							-1,16	yes	6,92	25	5,92	6,9	6,8	1,4	20,1	12	1	0	13	
VOC-o-Xylene	mg/l	H0							-2,27	yes	8,75	20	6,76	8,8	8,9	1,9	21,5	13	2	0	15	
	mg/kg	H1							-2,4	yes	0,88	25	0,616	0,8	0,8	0,2	23,8	13	2	0	15	
	mg/kg	H2							0,293	yes	43,8	25	45,4	42,8	40,9	7,2	17,7	14	1	0	15	
	mg/kg	H3							-0,388	yes	7,23	25	6,88	7,2	7,5	1,2	15,3	13	2	0	15	
VOC-Styrene	mg/l	H0							-2,02	yes	9,02	20	7,20	9,1	9,1	1,3	14,3	11	1	0	12	
	mg/kg	H1							-2,35	yes	0,9	25	0,636	0,8	0,8	0,2	20,5	11	1	0	12	
	mg/kg	H2							-0,399	yes	45,1	25	42,9	39,9	40,9	6,3	15,5	11	1	0	12	
	mg/kg	H3							-0,808	yes	7,57	25	6,8	7,6	7,3	1,9	26,4	12	0	0	12	
VOC-TAME	mg/l	H0							-2,06	yes	7,47	20	5,93	7,4	7,5	0,9	12,6	9	1	0	10	
	mg/kg	H1							-2,28	yes	0,75	25	0,536	0,7	0,7	0,1	18,7	8	2	0	10	
	mg/kg	H2							-1,85	yes	37,3	25	28,7	34,5	33,3	3,5	10,6	8	2	0	10	

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Out test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fai- led	Mis- sing	Num of labs	
			-3	-2	-1	0	+1														+2
Laboratory 2																					
VOC-Toluene	mg/kg	H3						-1,8	yes	7,13	25	5,53	7,1	6,8	1,5	22,8	9	1	0	10	
	Laboratory 3																				
	VOC-Benzene	mg/l	H0						4,01	yes	1,57	20	2,2	1,8	1,8	0,3	19	15	0	0	15
		mg/kg	H1						2	yes	0,16	25	0,2	0,2	0,2	0	21,4	13	2	0	15
mg/kg		H2						-1,48	yes	7,85	25	6,4	7,7	7,7	1,4	18,3	14	1	0	15	
mg/kg		H3						-4,38	yes	1,33	25	0,6	1,3	1,3	0,3	21,6	13	2	0	15	
VOC-Et.benz.	mg/l	H0						-1,11	yes	8,66	20	7,7	9,1	8,8	1,6	18,1	13	1	0	14	
	mg/kg	H1						-1,1	yes	0,87	25	0,75	0,8	0,8	0,2	19,5	11	3	0	14	
	mg/kg	H2						-0,425	yes	43,3	25	41	41	40,8	7,6	18,7	13	1	0	14	
	mg/kg	H3						-1,84	yes	6,95	25	5,35	7	6,8	1,7	25	13	1	0	14	
VOC-m/p-Xyl.	mg/l	H0						-1,2	yes	17	20	15	17,6	17,3	3	17,1	14	1	0	15	
	mg/kg	H1						-1,45	yes	1,71	25	1,4	1,6	1,6	0,3	19,4	13	2	0	15	
	mg/kg	H2						-0,633	yes	85,3	25	78,5	82,7	80,6	14,2	17,6	14	1	0	15	
	mg/kg	H3						-2,21	yes	15,2	25	11	15,2	14,6	2,5	17,1	12	3	0	15	
VOC-o-Xylene	mg/l	H0						-1,89	yes	8,75	20	7,1	8,8	8,9	1,9	21,5	13	2	0	15	
	mg/kg	H1						-1,18	yes	0,88	25	0,75	0,8	0,8	0,2	23,8	13	2	0	15	
	mg/kg	H2						-1,69	yes	43,8	25	34,5	42,8	40,9	7,2	17,7	14	1	0	15	
	mg/kg	H3						-1,63	yes	7,23	25	5,75	7,2	7,5	1,2	15,3	13	2	0	15	
VOC-Toluene	mg/l	H0						-0,771	yes	8,56	20	7,9	8,9	8,7	1,4	16,2	14	1	0	15	
	mg/kg	H1						-1,02	yes	0,86	25	0,75	0,8	0,8	0,2	19,6	13	2	0	15	
	mg/kg	H2						-2,11	yes	42,8	25	31,5	41,4	39,6	7,7	19,4	14	1	0	15	
	mg/kg	H3						-3,58	yes	7,14	25	3,95	7,1	6,7	1,9	28,9	14	1	0	15	
Laboratory 4																					
Min.Oils (GC)	mg/ml	M0						5,86	yes	5,03	20	7,980	5	5,2	1,6	29,7	15	0	0	15	
	mg/kg	M1						4,24	yes	2570	20	3660	2570	2420	808	33,4	15	0	0	15	
	mg/kg	M2						-0,118	yes	621	30	610	621	617	196	31,8	14	1	0	15	
VOC-Benzene	mg/l	H0						1,27	yes	1,57	20	1,77	1,8	1,8	0,3	19	15	0	0	15	
	mg/kg	H1						0,95	yes	0,16	25	0,179	0,2	0,2	0	21,4	13	2	0	15	
	mg/kg	H2						1,57	yes	7,85	25	9,39	7,7	7,7	1,4	18,3	14	1	0	15	
	mg/kg	H3						1,51	yes	1,33	25	1,57	1,3	1,3	0,3	21,6	13	2	0	15	
VOC-Et.benz.	mg/l	H0						1,12	yes	8,66	20	9,63	9,1	8,8	1,6	18,1	13	1	0	14	
	mg/kg	H1						0,809	yes	0,87	25	0,958	0,8	0,8	0,2	19,5	11	3	0	14	
	mg/kg	H2						1,44	yes	43,3	25	51,1	41	40,8	7,6	18,7	13	1	0	14	
	mg/kg	H3						2,01	yes	6,95	25	8,7	7	6,8	1,7	25	13	1	0	14	
VOC-m/p-Xyl.	mg/l	H0						1,32	yes	17	20	19,3	17,6	17,3	3	17,1	14	1	0	15	
	mg/kg	H1						0,865	yes	1,71	25	1,9	1,6	1,6	0,3	19,4	13	2	0	15	
	mg/kg	H2						1,75	yes	85,3	25	104	82,7	80,6	14,2	17,6	14	1	0	15	
	mg/kg	H3						1,29	yes	15,2	25	17,6	15,2	14,6	2,5	17,1	12	3	0	15	
VOC-MTBE	mg/l	H0						0,535	yes	7,67	20	8,08	7,8	7,8	0,7	8,5	12	1	0	13	
	mg/kg	H1						0,499	yes	0,77	25	0,818	0,7	0,7	0	12,5	11	2	0	13	
	mg/kg	H2						0,24	yes	38,3	25	39,5	35,3	35,5	4	11,4	12	1	0	13	
	mg/kg	H3						0,803	yes	6,92	25	7,62	6,9	6,8	1,4	20,1	12	1	0	13	
VOC-o-Xylene	mg/l	H0						0,903	yes	8,75	20	9,54	8,8	8,9	1,9	21,5	13	2	0	15	
	mg/kg	H1						0,75	yes	0,88	25	0,963	0,8	0,8	0,2	23,8	13	2	0	15	
	mg/kg	H2						1,24	yes	43,8	25	50,6	42,8	40,9	7,2	17,7	14	1	0	15	
	mg/kg	H3						1,73	yes	7,23	25	8,79	7,2	7,5	1,2	15,3	13	2	0	15	
VOC-Styrene	mg/l	H0						0,0998	yes	9,02	20	9,11	9,1	9,1	1,3	14,3	11	1	0	12	
	mg/kg	H1						-0,08	yes	0,9	25	0,891	0,8	0,8	0,2	20,5	11	1	0	12	
	mg/kg	H2						0,514	yes	45,1	25	48	39,9	40,9	6,3	15,5	11	1	0	12	
	mg/kg	H3						0,941	yes	7,57	25	8,46	7,6	7,3	1,9	26,4	12	0	0	12	
VOC-TAME	mg/l	H0						0,602	yes	7,47	20	7,92	7,4	7,5	0,9	12,6	9	1	0	10	
	mg/kg	H1						0,501	yes	0,75	25	0,797	0,7	0,7	0,1	18,7	8	2	0	10	
	mg/kg	H2						0,118	yes	37,3	25	37,9	34,5	33,3	3,5	10,6	8	2	0	10	
	mg/kg	H3						0,438	yes	7,13	25	7,52	7,1	6,8	1,5	22,8	9	1	0	10	
VOC-Toluene	mg/l	H0						1,04	yes	8,56	20	9,45	8,9	8,7	1,4	16,2	14	1	0	15	
	mg/kg	H1						1,02	yes	0,86	25	0,97	0,8	0,8	0,2	19,6	13	2	0	15	
	mg/kg	H2						1,53	yes	42,8	25	51	41,4	39,6	7,7	19,4	14	1	0	15	
	mg/kg	H3						1,49	yes	7,14	25	8,48	7,1	6,7	1,9	28,9	14	1	0	15	

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
<b>Laboratory 5</b>																				
Min.Oils (GC)	mg/ml	M0						-0,616	yes	5,03	20	4,72	5	5,2	1,6	29,7	15	0	0	15
	mg/kg	M1						-1,15	yes	2570	20	2280	2570	2420	808	33,4	15	0	0	15
	mg/kg	M2						2,22	yes	621	30	828	621	617	196	31,8	14	1	0	15
Min.Oils (IR)	mg/ml	M0						0	yes	5,65	20	5,650	5,7	5,5	0,3	5,9	7	1	0	8
	mg/kg	M1						1,11	yes	2370	20	2640	2370	2410	327	13,6	7	1	0	8
	mg/kg	M2						2,28	yes	699	30	938	699	735	217	29,5	7	1	0	8
VOC-Benzene	mg/l	H0						-0,306	yes	1,57	20	1,522	1,8	1,8	0,3	19	15	0	0	15
	mg/kg	H1						-2,65	yes	0,16	25	0,107	0,2	0,2	0	21,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-2,16	yes	7,85	25	5,73	7,7	7,7	1,4	18,3	14	1	0	15
	mg/kg	H3						-1,36	yes	1,33	25	1,1	1,3	1,3	0,3	21,6	13	2	0	15
VOC-Et.benz.	mg/l	H0						-1,52	yes	8,66	20	7,346	9,1	8,8	1,6	18,1	13	1	0	14
	mg/kg	H1						-0,0828	yes	0,87	25	0,861	0,8	0,8	0,2	19,5	11	3	0	14
	mg/kg	H2						-2,5	yes	43,3	25	29,8	41	40,8	7,6	18,7	13	1	0	14
	mg/kg	H3						-1,54	yes	6,95	25	5,61	7	6,8	1,7	25	13	1	0	14
VOC-m/p-Xyl.	mg/l	H0						-1,2	yes	17	20	14,997	17,6	17,3	3	17,1	14	1	0	15
	mg/kg	H1						0,117	yes	1,71	25	1,73	1,6	1,6	0,3	19,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-2,45	yes	85,3	25	59,2	82,7	80,6	14,2	17,6	14	1	0	15
	mg/kg	H3						-1,96	yes	15,2	25	11,5	15,2	14,6	2,5	17,1	12	3	0	15
VOC-MTBE	mg/l	H0						0,286	yes	7,67	20	7,889	7,8	7,8	0,7	8,5	12	1	0	13
	mg/kg	H1						-0,114	yes	0,77	25	0,759	0,7	0,7	0	12,5	11	2	0	13
	mg/kg	H2						-0,678	yes	38,3	25	35,1	35,3	35,5	4	11,4	12	1	0	13
	mg/kg	H3						0,786	yes	6,92	25	7,6	6,9	6,8	1,4	20,1	12	1	0	13
VOC-o-Xylene	mg/l	H0						-0,614	yes	8,75	20	8,213	8,8	8,9	1,9	21,5	13	2	0	15
	mg/kg	H1						0,277	yes	0,88	25	0,91	0,8	0,8	0,2	23,8	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-1,97	yes	43,8	25	33	42,8	40,9	7,2	17,7	14	1	0	15
	mg/kg	H3						-0,554	yes	7,23	25	6,72	7,2	7,5	1,2	15,3	13	2	0	15
VOC-Styrene	mg/l	H0						0,457	yes	9,02	20	9,432	9,1	9,1	1,3	14,3	11	1	0	12
	mg/kg	H1						1,01	yes	0,9	25	1,01	0,8	0,8	0,2	20,5	11	1	0	12
	mg/kg	H2						-1,13	yes	45,1	25	38,7	39,9	40,9	6,3	15,5	11	1	0	12
	mg/kg	H3						0	yes	7,57	25	7,57	7,6	7,3	1,9	26,4	12	0	0	12
VOC-TAME	mg/l	H0						0,552	yes	7,47	20	7,882	7,4	7,5	0,9	12,6	9	1	0	10
	mg/kg	H1						0,848	yes	0,75	25	0,83	0,7	0,7	0,1	18,7	8	2	0	10
	mg/kg	H2						-0,778	yes	37,3	25	33,7	34,5	33,3	3,5	10,6	8	2	0	10
	mg/kg	H3						0,651	yes	7,13	25	7,71	7,1	6,8	1,5	22,8	9	1	0	10
VOC-Toluene	mg/l	H0						-1,07	yes	8,56	20	7,648	8,9	8,7	1,4	16,2	14	1	0	15
	mg/kg	H1						-0,014	yes	0,86	25	0,859	0,8	0,8	0,2	19,6	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-2,47	yes	42,8	25	29,6	41,4	39,6	7,7	19,4	14	1	0	15
	mg/kg	H3						-1,53	yes	7,14	25	5,78	7,1	6,7	1,9	28,9	14	1	0	15
<b>Laboratory 6</b>																				
Min.Oils (GC)	mg/ml	M0						-0,656	yes	5,03	20	4,7	5	5,2	1,6	29,7	15	0	0	15
	mg/kg	M1						-4,03	yes	2570	20	1540	2570	2420	808	33,4	15	0	0	15
	mg/kg	M2						-3,98	yes	621	30	251	621	617	196	31,8	14	1	0	15
VOC-Benzene	mg/l	H0						-2,99	yes	1,57	20	1,10	1,8	1,8	0,3	19	15	0	0	15
	mg/kg	H1						-2,72	yes	0,16	25	0,105	0,2	0,2	0	21,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-2,46	yes	7,85	25	5,44	7,7	7,7	1,4	18,3	14	1	0	15
	mg/kg	H3						-5,91	H	1,33	25	0,347	1,3	1,3	0,3	21,6	13	2	0	15
VOC-Et.benz.	mg/l	H0						-2,94	yes	8,66	20	6,11	9,1	8,8	1,6	18,1	13	1	0	14
	mg/kg	H1						-2,64	yes	0,87	25	0,583	0,8	0,8	0,2	19,5	11	3	0	14
	mg/kg	H2						-3,05	yes	43,3	25	26,8	41	40,8	7,6	18,7	13	1	0	14
	mg/kg	H3						-4,58	yes	6,95	25	2,97	7	6,8	1,7	25	13	1	0	14
VOC-m/p-Xyl.	mg/l	H0						-3,1	yes	17	20	11,77	17,6	17,3	3	17,1	14	1	0	15
	mg/kg	H1						-2,67	yes	1,71	25	1,14	1,6	1,6	0,3	19,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-2,89	yes	85,3	25	54,4	82,7	80,6	14,2	17,6	14	1	0	15
	mg/kg	H3						-4,62	M	15,2	25	6,42	15,2	14,6	2,5	17,1	12	3	0	15
VOC-MTBE	mg/l	H0						-0,73	yes	7,67	20	7,11	7,8	7,8	0,7	8,5	12	1	0	13
	mg/kg	H1						-1,83	yes	0,77	25	0,593	0,7	0,7	0	12,5	11	2	0	13
	mg/kg	H2						-0,737	yes	38,3	25	34,8	35,3	35,5	4	11,4	12	1	0	13
	mg/kg	H3						-0,78	yes	6,92	25	6,25	6,9	6,8	1,4	20,1	12	1	0	13
VOC-o-Xylene	mg/l	H0						-4,21	yes	8,75	20	5,07	8,8	8,9	1,9	21,5	13	2	0	15
	mg/kg	H1						-3,24	yes	0,88	25	0,524	0,8	0,8	0,2	23,8	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-3,24	yes	43,8	25	26,1	42,8	40,9	7,2	17,7	14	1	0	15
	mg/kg	H3						-3,94	H	7,23	25	3,67	7,2	7,5	1,2	15,3	13	2	0	15
VOC-Styrene	mg/l	H0						-4,6	H	9,02	20	4,87	9,1	9,1	1,3	14,3	11	1	0	12
	mg/kg	H1						-3,37	yes	0,9	25	0,521	0,8	0,8	0,2	20,5	11	1	0	12
	mg/kg	H2						-3,2	C	45,1	25	27	39,9	40,9	6,3	15,5	11	1	0	12
	mg/kg	H3						-3,72	yes	7,57	25	4,05	7,6	7,3	1,9	26,4	12	0	0	12
VOC-Toluene	mg/l	H0						-3,1	yes	8,56	20	5,91	8,9	8,7	1,4	16,2	14	1	0	15

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



Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assign- ed value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl- fai- led	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
	mg/kg	H1						-2,95	yes	0,86	25	0,542	0,8	0,8	0,2	19,6	13	2	0	15
<b>Laboratory 6</b>																				
VOC-Toluene	mg/kg	H2						-3,21	yes	42,8	25	25,6	41,4	39,6	7,7	19,4	14	1	0	15
	mg/kg	H3						-5,29	yes	7,14	25	2,42	7,1	6,7	1,9	28,9	14	1	0	15
<b>Laboratory 7</b>																				
Min.Oils (GC)	mg/ml	M0						-0,0821	yes	5,03	20	4,9887	5	5,2	1,6	29,7	15	0	0	15
	mg/kg	M1						1,19	yes	2570	20	2880	2570	2420	808	33,4	15	0	0	15
	mg/kg	M2						3,8	yes	621	30	975	621	617	196	31,8	14	1	0	15
VOC-Benzene	mg/l	H0						1,85	yes	1,37	20	1,86	1,8	1,8	0,3	19	15	0	0	15
	mg/kg	H1						1,25	yes	0,16	25	0,185	0,2	0,2	0	21,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2						0,652	yes	7,85	25	8,49	7,7	7,7	1,4	18,3	14	1	0	15
	mg/kg	H3						1,45	yes	1,33	25	1,56	1,3	1,3	0,3	21,6	13	2	0	15
VOC-Et.benz.	mg/l	H0						1,02	yes	8,66	20	9,54	9,1	8,8	1,6	18,1	13	1	0	14
	mg/kg	H1						-0,046	yes	0,87	25	0,865	0,8	0,8	0,2	19,5	11	3	0	14
	mg/kg	H2						0,159	yes	43,3	25	44,2	41	40,8	7,6	18,7	13	1	0	14
	mg/kg	H3						1,12	yes	6,95	25	7,93	7	6,8	1,7	25	13	1	0	14
VOC-m/p-Xyl.	mg/l	H0						1,43	yes	17	20	19,49	17,6	17,3	3	17,1	14	1	0	15
	mg/kg	H1						-0,0234	yes	1,71	25	1,7	1,6	1,6	0,3	19,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2						0,244	yes	85,3	25	87,9	82,7	80,6	14,2	17,6	14	1	0	15
	mg/kg	H3						0,0868	yes	15,2	25	15,4	15,2	14,6	2,5	17,1	12	3	0	15
VOC-MTBE	mg/l	H0						-0,561	yes	7,67	20	7,24	7,8	7,8	0,7	8,5	12	1	0	13
	mg/kg	H1						-1,87	yes	0,77	25	0,59	0,7	0,7	0	12,5	11	2	0	13
	mg/kg	H2						-0,616	yes	38,3	25	35,4	35,3	35,5	4	11,4	12	1	0	13
	mg/kg	H3						-0,191	yes	6,92	25	6,75	6,9	6,8	1,4	20,1	12	1	0	13
VOC-o-Xylene	mg/l	H0						3,34	yes	8,75	20	11,67	8,8	8,9	1,9	21,5	13	2	0	15
	mg/kg	H1						-0,773	yes	0,88	25	0,795	0,8	0,8	0,2	23,8	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-0,112	yes	43,8	25	43,1	42,8	40,9	7,2	17,7	14	1	0	15
	mg/kg	H3						0,393	yes	7,23	25	7,58	7,2	7,5	1,2	15,3	13	2	0	15
VOC-Styrene	mg/l	H0						-0,333	yes	9,02	20	8,72	9,1	9,1	1,3	14,3	11	1	0	12
	mg/kg	H1						-3,2	yes	0,9	25	0,54	0,8	0,8	0,2	20,5	11	1	0	12
	mg/kg	H2						-2,48	yes	45,1	25	31,1	39,9	40,9	6,3	15,5	11	1	0	12
	mg/kg	H3						-2,32	yes	7,57	25	5,37	7,6	7,3	1,9	26,4	12	0	0	12
VOC-TAME	mg/l	H0						-1,39	yes	7,47	20	6,43	7,4	7,5	0,9	12,6	9	1	0	10
	mg/kg	H1						-2,29	yes	0,75	25	0,535	0,7	0,7	0,1	18,7	8	2	0	10
	mg/kg	H2						-1,4	yes	37,3	25	30,8	34,5	33,3	3,5	10,6	6	2	0	10
	mg/kg	H3						-1,62	yes	7,13	25	5,69	7,1	6,8	1,5	22,8	9	1	0	10
VOC-Toluene	mg/l	H0						0,958	yes	8,56	20	9,38	8,9	8,7	1,4	16,2	14	1	0	15
	mg/kg	H1						0,512	yes	0,86	25	0,915	0,8	0,8	0,2	19,6	13	2	0	15
	mg/kg	H2						0,184	yes	42,8	25	43,8	41,4	39,6	7,7	19,4	14	1	0	15
	mg/kg	H3						1,45	yes	7,14	25	8,44	7,1	6,7	1,9	28,9	14	1	0	15
<b>Laboratory 8</b>																				
Min.Oils (IR)	mg/ml	M0						-1,12	yes	5,65	20	5,020	5,7	5,5	0,3	5,9	7	1	0	8
	mg/kg	M1						0,263	yes	2370	20	2440	2370	2410	327	13,6	7	1	0	8
	mg/kg	M2						-0,511	yes	699	30	645	699	735	217	29,5	7	1	0	8

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z-value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl-fai-led	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
<b>Laboratory 9</b>																				
Min.Oils (GC)	mg/ml	M0						-0,199	yes	5,03	20	4,93	5	5,2	1,6	29,7	15	0	0	15
	mg/kg	M1						-0,331	yes	2570	20	2490	2570	2420	808	33,4	15	0	0	15
	mg/kg	M2						-0,467	yes	621	30	578	621	617	196	31,8	14	1	0	15
Min.Oils (IR)	mg/ml	M0						-0,265	yes	5,65	20	5,500	5,7	5,5	0,3	5,9	7	1	0	8
	mg/kg	M1						-0,158	yes	2370	20	2340	2370	2410	327	13,6	7	1	0	8
	mg/kg	M2						-0,205	yes	699	30	677	699	735	217	29,5	7	1	0	8
VOC-Benzene	mg/l	H0						0,637	yes	1,57	20	1,67	1,8	1,8	0,3	19	15	0	0	15
	mg/kg	H1						0	yes	0,16	25	0,16	0,2	0,2	0	21,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2						0,713	yes	7,85	25	8,55	7,7	7,7	1,4	18,3	14	1	0	15
	mg/kg	H3						1,21	yes	1,33	25	1,52	1,3	1,3	0,3	21,6	13	2	0	15
VOC-m/p-Xyl.	mg/l	H0						0,264	yes	17	20	17,5	17,6	17,3	3	17,1	14	1	0	15
	mg/kg	H1						-0,749	yes	1,71	25	1,55	1,6	1,6	0,3	19,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2						0,103	yes	85,3	25	86,3	82,7	80,6	14,2	17,6	14	1	0	15
	mg/kg	H3						1,18	yes	15,2	25	17,4	15,2	14,6	2,5	17,1	12	3	0	15
VOC-MTBE	mg/l	H0						0,665	yes	7,67	20	8,18	7,8	7,8	0,7	8,5	12	1	0	13
	mg/kg	H1						-0,156	yes	0,77	25	0,755	0,7	0,7	0	12,5	11	2	0	13
	mg/kg	H2						0,209	yes	38,3	25	39,4	35,3	35,5	4	11,4	12	1	0	13
	mg/kg	H3						1,35	yes	6,92	25	8,09	6,9	6,8	1,4	20,1	12	1	0	13
VOC-o-Xylene	mg/l	H0						0,0343	yes	8,75	20	8,78	8,8	8,9	1,9	21,5	13	2	0	15
	mg/kg	H1						-1,09	yes	0,88	25	0,76	0,8	0,8	0,2	23,8	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-0,0366	yes	43,8	25	43,5	42,8	40,9	7,2	17,7	14	1	0	15
	mg/kg	H3						2,13	yes	7,23	25	9,15	7,2	7,5	1,2	15,3	13	2	0	15
VOC-Styrene	mg/l	H0						0,0443	yes	9,02	20	9,06	9,1	9,1	1,3	14,3	11	1	0	12
	mg/kg	H1						-0,622	yes	0,9	25	0,83	0,8	0,8	0,2	20,5	11	1	0	12
	mg/kg	H2						-0,346	yes	45,1	25	43,1	39,9	40,9	6,3	15,5	11	1	0	12
	mg/kg	H3						2,73	yes	7,57	25	10,2	7,6	7,3	1,9	26,4	12	0	0	12
VOC-Toluene	mg/l	H0						0,397	yes	8,56	20	8,90	8,9	8,7	1,4	16,2	14	1	0	15
	mg/kg	H1						-0,279	yes	0,86	25	0,83	0,8	0,8	0,2	19,6	13	2	0	15
	mg/kg	H2						0,159	yes	42,8	25	43,7	41,4	39,6	7,7	19,4	14	1	0	15
	mg/kg	H3						1,49	yes	7,14	25	8,48	7,1	6,7	1,9	28,9	14	1	0	15
<b>Laboratory 10</b>																				
Min.Oils (GC)	mg/ml	M0						0,298	yes	5,03	20	5,18	5	5,2	1,6	29,7	15	0	0	15
	mg/kg	M1						0,0311	yes	2570	20	2580	2570	2420	808	33,4	15	0	0	15
	mg/kg	M2						0,0805	yes	621	30	629	621	617	196	31,8	14	1	0	15
Min.Oils (IR)	mg/ml	M0						0	yes	5,65	20	5,65	5,7	5,5	0,3	5,9	7	1	0	8
	mg/kg	M1						-0,0337	yes	2370	20	2360	2370	2410	327	13,6	7	1	0	8
	mg/kg	M2						-0,062	yes	699	30	692	699	735	217	29,5	7	1	0	8
VOC-Benzene	mg/l	H0						2,93	yes	1,57	20	2,03	1,8	1,8	0,3	19	15	0	0	15
	mg/kg	H1						-1	yes	0,16	25	0,14	0,2	0,2	0	21,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-0,346	yes	7,85	25	7,51	7,7	7,7	1,4	18,3	14	1	0	15
	mg/kg	H3						0,0302	yes	1,33	25	1,33	1,3	1,3	0,3	21,6	13	2	0	15
VOC-Et.benz.	mg/l	H0						2,34	yes	8,66	20	10,69	9,1	8,8	1,6	18,1	13	1	0	14
	mg/kg	H1						-0,368	yes	0,87	25	0,83	0,8	0,8	0,2	19,5	11	3	0	14
	mg/kg	H2						-0,211	yes	43,3	25	42,16	41	40,8	7,6	18,7	13	1	0	14
	mg/kg	H3						1,24	yes	6,95	25	8,03	7	6,8	1,7	25	13	1	0	14
VOC-m/p-Xyl.	mg/l	H0						1,78	yes	17	20	20,08	17,6	17,3	3	17,1	14	1	0	15
	mg/kg	H1						-0,468	yes	1,71	25	1,61	1,6	1,6	0,3	19,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-0,215	yes	85,3	25	82,96	82,7	80,6	14,2	17,6	14	1	0	15
	mg/kg	H3						0,305	yes	15,2	25	15,78	15,2	14,6	2,5	17,1	12	3	0	15
VOC-o-Xylene	mg/l	H0						2,85	yes	8,75	20	11,24	8,8	8,9	1,9	21,5	13	2	0	15
	mg/kg	H1						-0,364	yes	0,88	25	0,84	0,8	0,8	0,2	23,8	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-0,0823	yes	43,8	25	43,30	42,8	40,9	7,2	17,7	14	1	0	15
	mg/kg	H3						1,17	yes	7,23	25	8,28	7,2	7,5	1,2	15,3	13	2	0	15
VOC-Styrene	mg/l	H0						1,7	yes	9,02	20	10,55	9,1	9,1	1,3	14,3	11	1	0	12
	mg/kg	H1						0,178	yes	0,9	25	0,92	0,8	0,8	0,2	20,5	11	1	0	12
	mg/kg	H2						-0,303	yes	45,1	25	43,39	39,9	40,9	6,3	15,5	11	1	0	12
	mg/kg	H3						0,75	yes	7,57	25	8,28	7,6	7,3	1,9	26,4	12	0	0	12
VOC-Toluene	mg/l	H0						2,38	yes	8,56	20	10,60	8,9	8,7	1,4	16,2	14	1	0	15
	mg/kg	H1						-1,02	yes	0,86	25	0,75	0,8	0,8	0,2	19,6	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-0,234	yes	42,8	25	41,55	41,4	39,6	7,7	19,4	14	1	0	15
	mg/kg	H3						0,801	yes	7,14	25	7,86	7,1	6,7	1,9	28,9	14	1	0	15

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z-value	Out test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Out. fail-ed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
<b>Laboratory 11</b>																				
Min.Oils (GC)	mg/ml	M0						3,92	yes	5,03	20	7,0	5	5,2	1,6	29,7	15	0	0	15
	mg/kg	M1						-4,16	yes	2570	20	1500	2570	2420	808	33,4	15	0	0	15
	mg/kg	M2						-2,53	yes	621	30	385	621	617	196	31,8	14	1	0	15
VOC-Benzene	mg/l	H0						1,46	yes	1,57	20	1,8	1,8	0,3	19	15	0	0	15	
	mg/kg	H1						2	yes	0,16	25	0,2	0,2	0	21,4	13	2	0	15	
	mg/kg	H2						0,815	yes	7,85	25	8,65	7,7	1,4	18,3	14	1	0	15	
	mg/kg	H3						0,453	yes	1,33	25	1,4	1,3	0,3	21,6	13	2	0	15	
VOC-Et.benz.	mg/l	H0						1,55	yes	8,66	20	10	9,1	8,8	1,6	18,1	13	1	0	14
	mg/kg	H1						2,11	yes	0,87	25	1,1	0,8	0,2	19,5	11	3	0	14	
	mg/kg	H2						0,868	yes	43,3	25	48	41	40,8	7,6	18,7	13	1	0	14
	mg/kg	H3						0,576	yes	6,95	25	7,45	7	6,8	1,7	25	13	1	0	14
VOC-m/p-Xyl.	mg/l	H0						1,14	yes	17	20	19	17,6	17,3	3	17,1	14	1	0	15
	mg/kg	H1						1,82	yes	1,71	25	2,1	1,6	1,6	0,3	19,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2						0,493	yes	85,3	25	90,5	82,7	80,6	14,2	17,6	14	1	0	15
	mg/kg	H3						-0,632	yes	15,2	25	14	15,2	14,6	2,5	17,1	12	3	0	15
VOC-MTBE	mg/l	H0						-0,352	yes	7,67	20	7,4	7,8	7,8	0,7	8,5	12	1	0	13
	mg/kg	H1						0,416	yes	0,77	25	0,81	0,7	0,7	0	12,5	11	2	0	13
	mg/kg	H2						-0,699	yes	38,3	25	35	35,3	35,5	4	11,4	12	1	0	13
	mg/kg	H3						-2,1	yes	6,92	25	5,1	6,9	6,8	1,4	20,1	12	1	0	13
VOC-o-Xylene	mg/l	H0						0,743	yes	8,75	20	9,4	8,8	8,9	1,9	21,5	13	2	0	15
	mg/kg	H1						1,55	yes	0,88	25	1,05	0,8	0,8	0,2	23,8	13	2	0	15
	mg/kg	H2						0,229	yes	43,8	25	45	42,8	40,9	7,2	17,7	14	1	0	15
	mg/kg	H3						-0,471	yes	7,23	25	6,8	7,2	7,5	1,2	15,3	13	2	0	15
VOC-Styrene	mg/l	H0						-2,24	yes	9,02	20	7,0	9,1	9,1	1,3	14,3	11	1	0	12
	mg/kg	H1						-1,87	yes	0,9	25	0,69	0,8	0,8	0,2	20,5	11	1	0	12
	mg/kg	H2						-1,97	yes	45,1	25	34	39,9	40,9	6,3	15,5	11	1	0	12
	mg/kg	H3						-3,03	yes	7,57	25	4,7	7,6	7,3	1,9	26,4	12	0	0	12
VOC-TAME	mg/l	H0						-0,0937	yes	7,47	20	7,4	7,4	7,5	0,9	12,6	9	1	0	10
	mg/kg	H1						0,853	yes	0,75	25	0,83	0,7	0,7	0,1	18,7	8	2	0	10
	mg/kg	H2						-0,396	yes	37,3	25	35,5	34,5	33,3	3,5	10,6	8	2	0	10
	mg/kg	H3						-2,22	yes	7,13	25	5,15	7,1	6,8	1,5	22,8	9	1	0	10
VOC-Toluene	mg/l	H0						0,864	yes	8,56	20	9,3	8,9	8,7	1,4	16,2	14	1	0	15
	mg/kg	H1						1,77	yes	0,86	25	1,05	0,8	0,8	0,2	19,6	13	2	0	15
	mg/kg	H2						0,224	yes	42,8	25	44	41,4	39,6	7,7	19,4	14	1	0	15
	mg/kg	H3						1,63	yes	7,14	25	8,6	7,1	6,7	1,9	28,9	14	1	0	15
<b>Laboratory 12</b>																				
Min.Oils (GC)	mg/ml	M0						3,12	yes	5,03	20	6,6	5	5,2	1,6	29,7	15	0	0	15
	mg/kg	M1						1,48	yes	2570	20	2950	2570	2420	808	33,4	15	0	0	15
	mg/kg	M2						1,49	yes	621	30	760	621	617	196	31,8	14	1	0	15
VOC-Benzene	mg/l	H0						0,51	yes	1,57	20	1,65	1,8	1,8	0,3	19	15	0	0	15
	mg/kg	H1						1,25	yes	0,16	25	0,185	0,2	0,2	0	21,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2						0,143	yes	7,85	25	7,99	7,7	7,7	1,4	18,3	14	1	0	15
	mg/kg	H3						0,0604	yes	1,33	25	1,34	1,3	1,3	0,3	21,6	13	2	0	15
VOC-Et.benz.	mg/l	H0						0,52	yes	8,66	20	9,11	9,1	8,8	1,6	18,1	13	1	0	14
	mg/kg	H1						-0,276	yes	0,87	25	0,84	0,8	0,8	0,2	19,5	11	3	0	14
	mg/kg	H2						0,00924	yes	43,3	25	43,4	41	40,8	7,6	18,7	13	1	0	14
	mg/kg	H3						0,984	yes	6,95	25	7,81	7	6,8	1,7	25	13	1	0	14
VOC-m/p-Xyl.	mg/l	H0						0,44	yes	17	20	17,8	17,6	17,3	3	17,1	14	1	0	15
	mg/kg	H1						-0,211	yes	1,71	25	1,66	1,6	1,6	0,3	19,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-0,0188	yes	85,3	25	85	82,7	80,6	14,2	17,6	14	1	0	15
	mg/kg	H3						0,158	yes	15,2	25	15,5	15,2	14,6	2,5	17,1	12	3	0	15
VOC-MTBE	mg/l	H0						0,104	yes	7,67	20	7,75	7,8	7,8	0,7	8,5	12	1	0	13
	mg/kg	H1						-0,208	yes	0,77	25	0,75	0,7	0,7	0	12,5	11	2	0	13
	mg/kg	H2						-0,0834	yes	38,3	25	37,9	35,3	35,5	4	11,4	12	1	0	13
	mg/kg	H3						0,931	yes	6,92	25	7,72	6,9	6,8	1,4	20,1	12	1	0	13
VOC-o-Xylene	mg/l	H0						0,08	yes	8,75	20	8,82	8,8	8,9	1,9	21,5	13	2	0	15
	mg/kg	H1						-1,23	yes	0,88	25	0,745	0,8	0,8	0,2	23,8	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-0,201	yes	43,8	25	42,7	42,8	40,9	7,2	17,7	14	1	0	15
	mg/kg	H3						0,875	yes	7,23	25	8,02	7,2	7,5	1,2	15,3	13	2	0	15
VOC-Styrene	mg/l	H0						0,455	yes	9,02	20	9,43	9,1	9,1	1,3	14,3	11	1	0	12
	mg/kg	H1						-0,222	yes	0,9	25	0,875	0,8	0,8	0,2	20,5	11	1	0	12
	mg/kg	H2						0,071	yes	45,1	25	45,5	39,9	40,9	6,3	15,5	11	1	0	12
	mg/kg	H3						1,18	yes	7,57	25	8,69	7,6	7,3	1,9	26,4	12	0	0	12
VOC-TAME	mg/l	H0						-0,348	yes	7,47	20	7,21	7,4	7,5	0,9	12,6	9	1	0	10
	mg/kg	H1						-1,81	yes	0,75	25	0,58	0,7	0,7	0,1	18,7	8	2	0	10
	mg/kg	H2						-0,375	yes	37,3	25	35,6	34,5	33,3	3,5	10,6	8	2	0	10
	mg/kg	H3						0,112	yes	7,13	25	7,23	7,1	6,8	1,5	22,8	9	1	0	10

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z-value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fail-ed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
VOC-Toluene	mg/l	H0						-0,164	yes	8,56	20	8,42	8,9	8,7	1,4	16,2	14	1	0	15
Laboratory 12																				
VOC-Toluene	mg/kg	H1						-2,33	yes	0,86	25	0,61	0,8	0,8	0,2	19,6	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-0,299	yes	42,8	25	41,2	41,4	39,6	7,7	19,4	14	1	0	15
	mg/kg	H3						0,028	yes	7,14	25	7,17	7,1	6,7	1,9	28,9	14	1	0	15
Laboratory 13																				
Min.Oils (GC)	mg/ml	M0						0,557	yes	5,03	20	5,31	5	5,2	1,6	29,7	15	0	0	15
	mg/kg	M1						2,16	yes	2570	20	3130	2570	2420	808	33,4	15	0	0	15
	mg/kg	M2						0,102	yes	621	30	631	621	617	196	31,8	14	1	0	15
VOC-Benzene	mg/l	H0						-0,191	yes	1,57	20	1,54	1,8	1,8	0,3	19	15	0	0	15
	mg/kg	H1						-0,75	yes	0,16	25	0,145	0,2	0,2	0	21,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-0,596	yes	7,85	25	7,27	7,7	7,7	1,4	18,3	14	1	0	15
	mg/kg	H3						0,0302	yes	1,33	25	1,33	1,3	1,3	0,3	21,6	13	2	0	15
VOC-Et.benz.	mg/l	H0						-0,947	yes	8,66	20	7,84	9,1	8,8	1,6	18,1	13	1	0	14
	mg/kg	H1						-1,33	yes	0,87	25	0,725	0,8	0,8	0,2	19,5	11	3	0	14
	mg/kg	H2						-1,03	yes	43,3	25	37,7	41	40,8	7,6	18,7	13	1	0	14
	mg/kg	H3						0,564	yes	6,95	25	7,44	7	6,8	1,7	25	13	1	0	14
VOC-m/p-Xyl.	mg/l	H0						-0,85	yes	17	20	15,6	17,6	17,3	3	17,1	14	1	0	15
	mg/kg	H1						-1,22	yes	1,71	25	1,45	1,6	1,6	0,3	19,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-1	yes	85,3	25	74,5	82,7	80,6	14,2	17,6	14	1	0	15
	mg/kg	H3						0,158	yes	15,2	25	15,5	15,2	14,6	2,5	17,1	12	3	0	15
VOC-MTBE	mg/l	H0						-0,704	yes	7,67	20	7,13	7,8	7,8	0,7	8,5	12	1	0	13
	mg/kg	H1						-0,883	yes	0,77	25	0,685	0,7	0,7	0	12,5	11	2	0	13
	mg/kg	H2						-0,574	yes	38,3	25	35,6	35,3	35,5	4	11,4	12	1	0	13
	mg/kg	H3						0,595	yes	6,92	25	7,43	6,9	6,8	1,4	20,1	12	1	0	13
VOC-o-Xylene	mg/l	H0						-0,777	yes	8,75	20	8,07	8,8	8,9	1,9	21,5	13	2	0	15
	mg/kg	H1						-0,864	yes	0,88	25	0,785	0,8	0,8	0,2	23,8	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-0,987	yes	43,8	25	38,3	42,8	40,9	7,2	17,7	14	1	0	15
	mg/kg	H3						0,731	yes	7,23	25	7,88	7,2	7,5	1,2	15,3	13	2	0	15
VOC-Styrene	mg/l	H0						-1,01	yes	9,02	20	8,11	9,1	9,1	1,3	14,3	11	1	0	12
	mg/kg	H1						-1,33	yes	0,9	25	0,75	0,8	0,8	0,2	20,5	11	1	0	12
	mg/kg	H2						-1,18	yes	45,1	25	38,4	39,9	40,9	6,3	15,5	11	1	0	12
	mg/kg	H3						0,587	yes	7,57	25	8,13	7,6	7,3	1,9	26,4	12	0	0	12
VOC-TAME	mg/l	H0						-0,509	yes	7,47	20	7,09	7,4	7,5	0,9	12,6	9	1	0	10
	mg/kg	H1						-0,693	yes	0,75	25	0,685	0,7	0,7	0,1	18,7	8	2	0	10
	mg/kg	H2						-0,364	yes	37,3	25	35,7	34,5	33,3	3,5	10,6	8	2	0	10
	mg/kg	H3						0,252	yes	7,13	25	7,36	7,1	6,8	1,5	22,8	9	1	0	10
VOC-Toluene	mg/l	H0						-1,3	yes	8,56	20	7,45	8,9	8,7	1,4	16,2	14	1	0	15
	mg/kg	H1						-1,53	yes	0,86	25	0,695	0,8	0,8	0,2	19,6	13	2	0	15
	mg/kg	H2						-1,26	yes	42,8	25	36,1	41,4	39,6	7,7	19,4	14	1	0	15
	mg/kg	H3						0,0392	yes	7,14	25	7,18	7,1	6,7	1,9	28,9	14	1	0	15
Laboratory 14																				
Min.Oils (GC)	mg/ml	M0						-4,71	yes	5,03	20	2,66	5	5,2	1,6	29,7	15	0	0	15
	mg/kg	M1						3,23	yes	2570	20	3400	2570	2420	808	33,4	15	0	0	15
	mg/kg	M2						-0,526	yes	621	30	572	621	617	196	31,8	14	1	0	15
VOC-Benzene	mg/l	H0						2,74	yes	1,57	20	2,0	1,8	1,8	0,3	19	15	0	0	15
	mg/kg	H1						9	H	0,16	25	0,34	0,2	0,2	0	21,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2						3,11	yes	7,85	25	10,9	7,7	7,7	1,4	18,3	14	1	0	15
	mg/kg	H3						2,93	yes	1,33	25	1,81	1,3	1,3	0,3	21,6	13	2	0	15
VOC-Et.benz.	mg/l	H0						3,16	yes	8,66	20	11,4	9,1	8,8	1,6	18,1	13	1	0	14
	mg/kg	H1						9,1	H	0,87	25	1,86	0,8	0,8	0,2	19,5	11	3	0	14
	mg/kg	H2						2,46	yes	43,3	25	56,6	41	40,8	7,6	18,7	13	1	0	14
	mg/kg	H3						3,74	yes	6,95	25	10,2	7	6,8	1,7	25	13	1	0	14
VOC-m/p-Xyl.	mg/l	H0						2,73	yes	17	20	21,7	17,6	17,3	3	17,1	14	1	0	15
	mg/kg	H1						8,42	H	1,71	25	3,51	1,6	1,6	0,3	19,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2						2,23	yes	85,3	25	109	82,7	80,6	14,2	17,6	14	1	0	15
	mg/kg	H3						2,32	yes	15,2	25	19,6	15,2	14,6	2,5	17,1	12	3	0	15
VOC-MTBE	mg/l	H0						1,86	yes	7,67	20	9,1	7,8	7,8	0,7	8,5	12	1	0	13
	mg/kg	H1						3,64	H	0,77	25	1,12	0,7	0,7	0	12,5	11	2	0	13
	mg/kg	H2						1,35	yes	38,3	25	44,8	35,3	35,5	4	11,4	12	1	0	13
	mg/kg	H3						3,79	yes	6,92	25	10,2	6,9	6,8	1,4	20,1	12	1	0	13
VOC-o-Xylene	mg/l	H0						3,03	yes	8,75	20	11,4	8,8	8,9	1,9	21,5	13	2	0	15
	mg/kg	H1						9	H	0,88	25	1,87	0,8	0,8	0,2	23,8	13	2	0	15
	mg/kg	H2						2,31	yes	43,8	25	56,4	42,8	40,9	7,2	17,7	14	1	0	15
	mg/kg	H3						3,63	yes	7,23	25	10,5	7,2	7,5	1,2	15,3	13	2	0	15
VOC-Styrene	mg/l	H0						2,53	yes	9,02	20	11,3	9,1	9,1	1,3	14,3	11	1	0	12
	mg/kg	H1						8,18	H	0,9	25	1,82	0,8	0,8	0,2	20,5	11	1	0	12

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

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas-sed	Outl. fail-ed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3													
<b>Laboratory 14</b>																						
	mg/kg	H2							2,02	yes	45,1	25	56,5	39,9	40,9	6,3	15,5	11	1	0	12	
VOC-Styrene	mg/kg	H3							2,89	yes	7,57	25	10,3	7,6	7,3	1,9	26,4	12	0	0	12	
VOC-TAME	mg/l	H0							2,18	yes	7,47	20	9,1	7,4	7,5	0,9	12,6	9	1	0	10	
	mg/kg	H1							7,79	H	0,75	25	1,48	0,7	0,7	0,1	18,7	8	2	0	10	
	mg/kg	H2							3,67	H	37,3	25	54,5	34,5	33,3	3,5	10,6	8	2	0	10	
	mg/kg	H3							4,79	yes	7,13	25	11,4	7,1	6,8	1,5	22,8	9	1	0	10	
VOC-Toluene	mg/l	H0							2,73	yes	8,56	20	10,9	8,9	8,7	1,4	16,2	14	1	0	15	
	mg/kg	H1							8,93	H	0,86	25	1,82	0,8	0,8	0,2	19,6	13	2	0	15	
	mg/kg	H2							2,32	yes	42,8	25	55,2	41,4	39,6	7,7	19,4	14	1	0	15	
	mg/kg	H3							2,87	yes	7,14	25	9,71	7,1	6,7	1,9	28,9	14	1	0	15	
<b>Laboratory 15</b>																						
Min.Oils (GC)	mg/ml	M0							-3,04	yes	5,03	20	3,5	5	5,2	1,6	29,7	15	0	0	15	
	mg/kg	M1							-4,44	yes	2570	20	1430	2570	2420	808	33,4	15	0	0	15	
	mg/kg	M2							-3,1	yes	621	30	332	621	617	196	31,8	14	1	0	15	
<b>Laboratory 16</b>																						
Min.Oils (GC)	mg/ml	M0							4,51	yes	5,03	20	7,3	5	5,2	1,6	29,7	15	0	0	15	
	mg/kg	M1							0,195	yes	2570	20	2620	2570	2420	808	33,4	15	0	0	15	
	mg/kg	M2							1,76	yes	621	30	785	621	617	196	31,8	14	1	0	15	
Min.Oils (IR)	mg/ml	M0							0,265	yes	5,65	20	5,800	5,7	5,5	0,3	5,9	7	1	0	8	
	mg/kg	M1							2,29	yes	2370	20	2920	2370	2410	327	13,6	7	1	0	8	
	mg/kg	M2							3,12	yes	699	30	1030	699	735	217	29,5	7	1	0	8	
<b>Laboratory 17</b>																						
Min.Oils (GC)	mg/ml	M0							-2,05	yes	5,03	20	4,0	5	5,2	1,6	29,7	15	0	0	15	
	mg/kg	M1							-0,467	yes	2570	20	2450	2570	2420	808	33,4	15	0	0	15	
	mg/kg	M2							-0,419	yes	621	30	660	621	617	196	31,8	14	1	0	15	
Min.Oils (IR)	mg/ml	M0							0,442	yes	5,65	20	5,900	5,7	5,5	0,3	5,9	7	1	0	8	
	mg/kg	M1							-2,41	yes	2370	20	1800	2370	2410	327	13,6	7	1	0	8	
	mg/kg	M2							-3,42	yes	699	30	340	699	735	217	29,5	7	1	0	8	
VOC-Benzene	mg/l	H0							0,828	yes	1,57	20	1,7	1,8	1,8	0,3	19	15	0	0	15	
	mg/kg	H1							-0,75	yes	0,16	25	0,145	0,2	0,2	0	21,4	13	2	0	15	
	mg/kg	H2							-1,02	yes	7,85	25	6,85	7,7	7,7	1,4	18,3	14	1	0	15	
	mg/kg	H3							-1,36	yes	1,33	25	1,1	1,3	1,3	0,3	21,6	13	2	0	15	
VOC-Et.benz.	mg/l	H0							0,162	yes	8,66	20	8,8	9,1	8,8	1,6	18,1	13	1	0	14	
	mg/kg	H1							-1,75	yes	0,87	25	0,68	0,8	0,8	0,2	19,5	11	3	0	14	
	mg/kg	H2							-1,26	yes	43,3	25	36,5	41	40,8	7,6	18,7	13	1	0	14	
	mg/kg	H3							-0,921	yes	6,95	25	6,15	7	6,8	1,7	25	13	1	0	14	
VOC-m/p-Xyl.	mg/l	H0							-0,0293	yes	17	20	17	17,6	17,3	3	17,1	14	1	0	15	
	mg/kg	H1							-1,92	yes	1,71	25	1,3	1,6	1,6	0,3	19,4	13	2	0	15	
	mg/kg	H2							-1,34	yes	85,3	25	71	82,7	80,6	14,2	17,6	14	1	0	15	
	mg/kg	H3							-1,68	yes	15,2	25	12	15,2	14,6	2,5	17,1	12	3	0	15	
VOC-MTBE	mg/l	H0							1,21	yes	7,67	20	8,6	7,8	7,8	0,7	8,5	12	1	0	13	
	mg/kg	H1							-1,14	yes	0,77	25	0,66	0,7	0,7	0	12,5	11	2	0	13	
	mg/kg	H2							-1,64	yes	38,3	25	30,5	35,3	35,5	4	11,4	12	1	0	13	
	mg/kg	H3							-0,717	yes	6,92	25	6,3	6,9	6,8	1,4	20,1	12	1	0	13	
VOC-o-Xylene	mg/l	H0							0,514	yes	8,75	20	9,2	8,8	8,9	1,9	21,5	13	2	0	15	
	mg/kg	H1							-1,5	yes	0,88	25	0,715	0,8	0,8	0,2	23,8	13	2	0	15	
	mg/kg	H2							-1,33	yes	43,8	25	36,5	42,8	40,9	7,2	17,7	14	1	0	15	
	mg/kg	H3							-0,692	yes	7,23	25	6,6	7,2	7,5	1,2	15,3	13	2	0	15	
VOC-Styrene	mg/l	H0							0,865	yes	9,02	20	9,8	9,1	9,1	1,3	14,3	11	1	0	12	
	mg/kg	H1							-1,16	yes	0,9	25	0,77	0,8	0,8	0,2	20,5	11	1	0	12	
	mg/kg	H2							-1,35	yes	45,1	25	37,5	39,9	40,9	6,3	15,5	11	1	0	12	
	mg/kg	H3							-0,444	yes	7,57	25	7,15	7,6	7,3	1,9	26,4	12	0	0	12	
VOC-TAME	mg/l	H0							0,843	yes	7,47	20	8,1	7,4	7,5	0,9	12,6	9	1	0	10	
	mg/kg	H1							-1,55	yes	0,75	25	0,605	0,7	0,7	0,1	18,7	8	2	0	10	
	mg/kg	H2							-1,9	yes	37,3	25	28,5	34,5	33,3	3,5	10,6	8	2	0	10	
	mg/kg	H3							-1,49	yes	7,13	25	5,8	7,1	6,8	1,5	22,8	9	1	0	10	
VOC-Toluene	mg/l	H0							0,397	yes	8,56	20	8,9	8,9	8,7	1,4	16,2	14	1	0	15	
	mg/kg	H1							-1,44	yes	0,86	25	0,705	0,8	0,8	0,2	19,6	13	2	0	15	
	mg/kg	H2							-1,27	yes	42,8	25	36	41,4	39,6	7,7	19,4	14	1	0	15	
	mg/kg	H3							-1,34	yes	7,14	25	5,95	7,1	6,7	1,9	28,9	14	1	0	15	

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



Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z- value	Outl test OK	Assig- ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3													
<b>Laboratory 18</b>																						
Min.Oils (GC)	mg/ml	M0	[Bar chart]							-3,42	yes	5,03	20	3,310	5	5,2	1,6	29,7	15	0	0	15
	mg/kg	M1	[Bar chart]							-7,13	yes	2570	20	738	2570	2420	808	33,4	15	0	0	15
	mg/kg	M2	[Bar chart]							-6,07	M	621	30	55,7	621	617	196	31,8	14	1	0	15
Min.Oils (IR)	mg/ml	M0	[Bar chart]							-3,19	H	5,65	20	3,850	5,7	5,5	0,3	5,9	7	1	0	8
	mg/kg	M1	[Bar chart]							-7,54	H	2370	20	584	2370	2410	327	13,6	7	1	0	8
	mg/kg	M2	[Bar chart]							-5,91	M	699	30	79,5	699	735	217	29,5	7	1	0	8
VOC-Benzene	mg/l	H0	[Bar chart]							2,93	yes	1,57	20	2,03	1,8	1,8	0,3	19	15	0	0	15
	mg/kg	H1	[Bar chart]							2,25	yes	0,16	25	0,205	0,2	0,2	0	21,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2	[Bar chart]							1,16	yes	7,85	25	8,99	7,7	7,7	1,4	18,3	14	1	0	15
	mg/kg	H3	[Bar chart]							-0,0906	yes	1,33	25	1,31	1,3	1,3	0,3	21,6	13	2	0	15
VOC-Et.benz.	mg/l	H0	[Bar chart]							0,924	yes	8,66	20	9,46	9,1	8,8	1,6	18,1	13	1	0	14
	mg/kg	H1	[Bar chart]							6,02	C	0,87	25	1,52	0,8	0,8	0,2	19,5	11	3	0	14
	mg/kg	H2	[Bar chart]							-0,693	yes	43,3	25	39,5	41	40,8	7,6	18,7	13	1	0	14
	mg/kg	H3	[Bar chart]							-1,04	yes	6,95	25	6,05	7	6,8	1,7	25	13	1	0	14
VOC-m/p-Xyl.	mg/l	H0	[Bar chart]							2,02	yes	17	20	20,5	17,6	17,3	3	17,1	14	1	0	15
	mg/kg	H1	[Bar chart]							1,47	yes	1,71	25	2,02	1,6	1,6	0,3	19,4	13	2	0	15
	mg/kg	H2	[Bar chart]							-0,216	yes	85,3	25	83	82,7	80,6	14,2	17,6	14	1	0	15
	mg/kg	H3	[Bar chart]							-3,8	C	15,2	25	7,99	15,2	14,6	2,5	17,1	12	3	0	15
VOC-MTBE	mg/l	H0	[Bar chart]							0,535	yes	7,67	20	8,08	7,8	7,8	0,7	8,5	12	1	0	13
	mg/kg	H1	[Bar chart]							-0,831	yes	0,77	25	0,69	0,7	0,7	0	12,5	11	2	0	13
	mg/kg	H2	[Bar chart]							-0,897	yes	38,3	25	34	35,3	35,5	4	11,4	12	1	0	13
	mg/kg	H3	[Bar chart]							-2,89	yes	6,92	25	4,42	6,9	6,8	1,4	20,1	12	1	0	13
VOC-o-Xylene	mg/l	H0	[Bar chart]							-8,8	H	8,75	20	1,05	8,8	8,9	1,9	21,5	13	2	0	15
	mg/kg	H1	[Bar chart]							3,68	yes	0,88	25	1,28	0,8	0,8	0,2	23,8	13	2	0	15
	mg/kg	H2	[Bar chart]							-0,101	yes	43,8	25	43,2	42,8	40,9	7,2	17,7	14	1	0	15
	mg/kg	H3	[Bar chart]							-0,293	yes	7,23	25	6,96	7,2	7,5	1,2	15,3	13	2	0	15
VOC-Toluene	mg/l	H0	[Bar chart]							1,24	yes	8,56	20	9,62	8,9	8,7	1,4	16,2	14	1	0	15
	mg/kg	H1	[Bar chart]							1,26	yes	0,86	25	0,995	0,8	0,8	0,2	19,6	13	2	0	15
	mg/kg	H2	[Bar chart]							0,299	yes	42,8	25	44,4	41,4	39,6	7,7	19,4	14	1	0	15
	mg/kg	H3	[Bar chart]							-1,3	yes	7,14	25	5,99	7,1	6,7	1,9	28,9	14	1	0	15

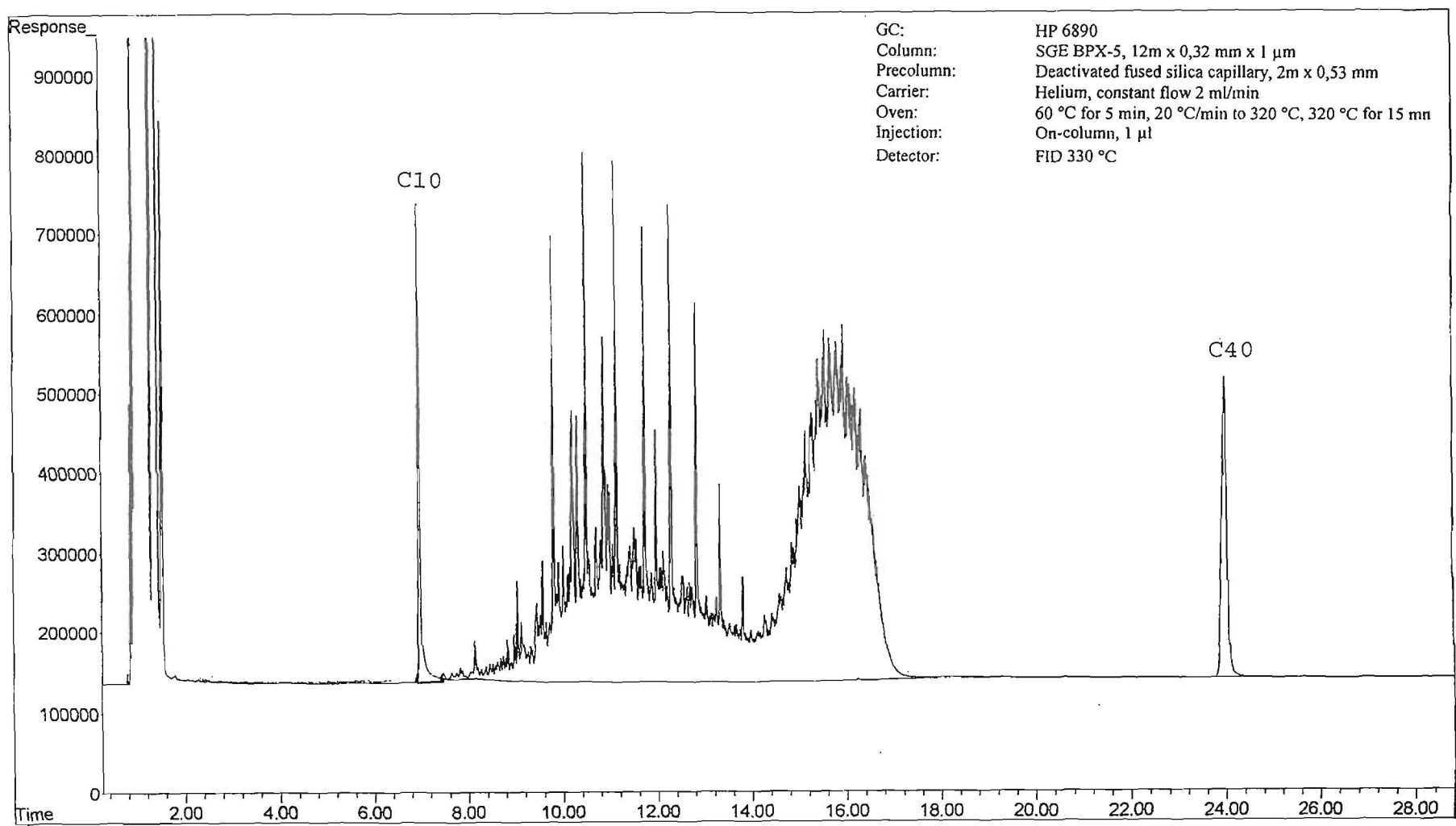
Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

**LIITE 11. YHTEENVETO LABORATORIOIDEN MENESTYMISESTÄ**  
Appendix 11. Summary of the performance of the laboratories

Analyte	Sample/Lab	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	%*		
Min.Oils (GC)	M0	.	P	.	P	A	A	A	.	A	A	P	P	A	N	N	P	n	N	40		
	M1	.	p	.	P	A	N	A	.	A	A	N	A	p	P	N	A	A	N	47		
	M2	.	A	.	A	p	N	P	.	A	A	n	A	A	A	N	A	A	N	60		
Min.Oils (IR)	M0	A	.	.	.	A	.	.	A	A	A	.	.	.	.	.	A	A	N	88		
	M1	A	.	.	.	A	.	.	A	A	A	.	.	.	.	.	p	n	N	62		
	M2	A	.	.	.	p	.	.	A	A	A	.	.	.	.	.	P	N	N	50		
VOC-Benzene	H0	P	A	P	A	A	n	A	.	A	p	A	A	A	p	.	.	.	A	p	60	
	H1	P	A	p	A	n	n	A	.	A	A	p	A	A	P	.	.	.	A	p	53	
	H2	P	A	A	A	n	n	A	.	A	A	A	A	A	P	.	.	.	A	A	73	
	H3	P	A	N	A	A	N	A	.	A	A	A	A	A	p	.	.	.	A	A	73	
VOC-Et.benz.	H0	P	n	A	A	A	n	A	.	.	p	A	A	A	P	.	.	.	A	A	64	
	H1	P	n	A	A	A	n	A	.	.	A	p	A	A	P	.	.	.	A	P	57	
	H2	P	A	A	A	n	N	A	.	.	A	A	A	A	p	.	.	.	A	A	71	
	H3	P	A	A	p	A	N	A	.	.	A	A	A	A	P	.	.	.	A	A	71	
VOC-m/p-Xyl.	H0	P	n	A	A	A	N	A	.	.	A	A	A	A	p	.	.	.	A	p	67	
	H1	P	n	A	A	A	n	A	.	.	A	A	A	A	P	.	.	.	A	A	73	
	H2	P	n	A	A	A	n	A	.	.	A	A	A	A	p	.	.	.	A	A	73	
	H3	P	A	n	A	A	N	A	.	.	A	A	A	A	p	.	.	.	A	N	67	
VOC-MTBE	H0	P	A	.	A	A	A	A	.	.	A	.	A	A	A	A	.	.	.	A	A	92
	H1	P	n	.	A	A	A	A	.	.	A	.	A	A	P	.	.	.	A	A	77	
	H2	P	A	.	A	A	A	A	.	.	A	.	A	A	A	A	.	.	.	A	A	92
	H3	P	A	.	A	A	A	A	.	.	A	.	n	A	A	P	.	.	.	A	n	69
VOC-o-Xylene	H0	P	n	A	A	A	N	P	.	.	A	p	A	A	A	P	.	.	.	A	N	53
	H1	P	n	A	A	A	N	A	.	.	A	A	A	A	A	P	.	.	.	A	P	67
	H2	P	A	A	A	A	N	A	.	.	A	A	A	A	A	p	.	.	.	A	A	80
	H3	P	A	A	A	A	N	A	.	.	p	A	A	A	A	P	.	.	.	A	A	73
VOC-Styrene	H0	.	n	.	A	A	N	A	.	.	A	A	n	A	A	p	.	.	.	A	.	67
	H1	.	n	.	A	A	N	N	.	.	A	A	A	A	A	P	.	.	.	A	.	67
	H2	.	A	.	A	A	N	n	.	.	A	A	A	A	A	p	.	.	.	A	.	75
	H3	.	A	.	A	A	N	n	.	.	p	A	N	A	A	p	.	.	.	A	.	58
VOC-TAME	H0	P	n	.	A	A	.	A	.	.	.	.	A	A	A	p	.	.	.	A	.	70
	H1	P	n	.	A	A	.	n	.	.	.	.	A	A	A	P	.	.	.	A	.	60
	H2	P	A	.	A	A	.	A	.	.	.	.	A	A	A	P	.	.	.	A	.	80
	H3	P	A	.	A	A	.	A	.	.	.	.	n	A	A	P	.	.	.	A	.	70
VOC-Toluene	H0	P	n	A	A	A	N	A	.	.	A	p	A	A	A	p	.	.	.	A	A	67
	H1	P	A	A	A	A	n	A	.	.	A	A	A	n	A	P	.	.	.	A	A	73
	H2	P	A	n	A	n	N	A	.	.	A	A	A	A	A	p	.	.	.	A	A	67
	H3	P	A	N	A	A	N	A	.	.	A	A	A	A	A	p	.	.	.	A	A	73
%*		10	60	70	91	82	16	83	100	93	87	74	94	97	9	0	50	92	53			
Accredited							yes				yes	yes			yes					yes		

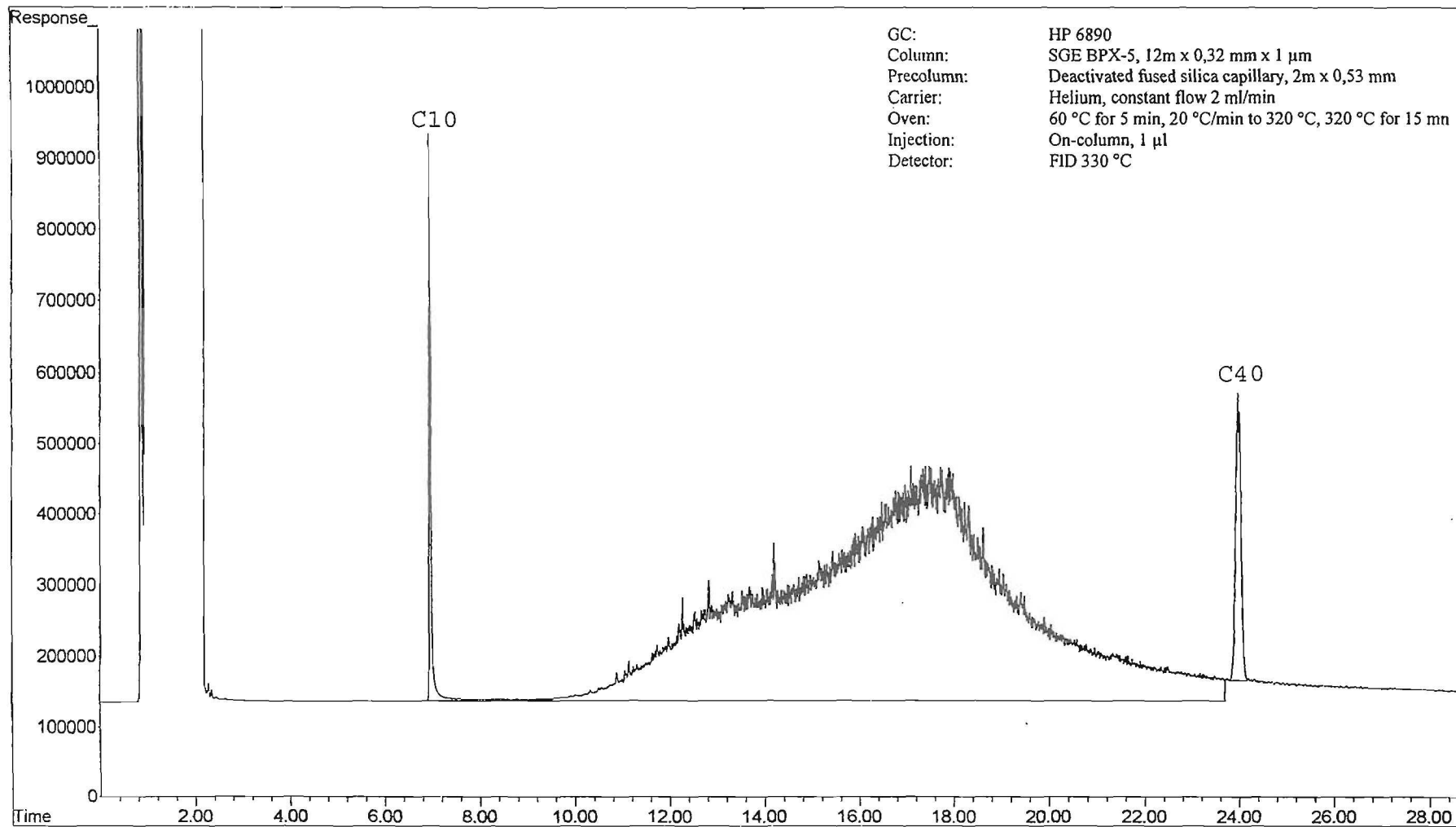
A - accepted (-2 ≤ Z ≤ 2), p - questionable (2 < Z ≤ 3), n - questionable (-3 ≤ Z < -2), P - non-accepted (Z > 3), N - non-accepted (Z < -3),  
%\* - percentage of accepted results

Sample M0

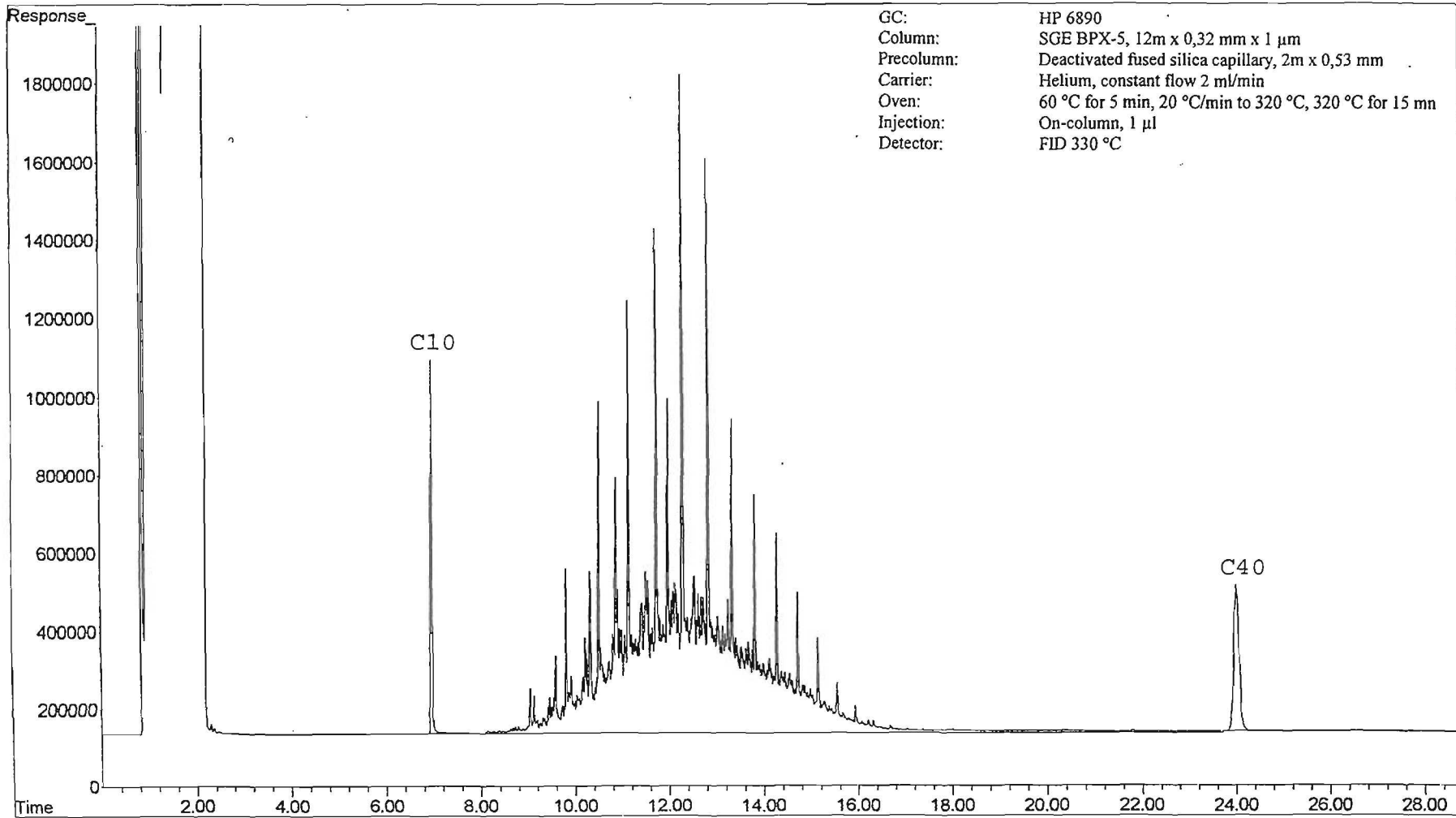




# Sample M2



Sample M1



Julkaisija  
Suomen ympäristökeskus

Julkaisun päivämäärä  
Toukokuu 2001

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)  
Irma Mäkinen, Anna-Mari Suortti, Sami Huhtala, Anri Aallonen ja Seppo Pönni

Julkaisun nimi (myös ruotsinkielinen)

Laboratorioiden välinen vertailukoe 5/2000

Julkaisun laji

Toimeksiantaja

Raportti

Toimielimen asettamispvm

Julkaisun osat

#### Tiivistelmä

Suomen ympäristökeskuksen tutkimuslaboratorio järjesti marraskuussa 2000 vertailukokeen mineraaliöljyjen ja haihtuvien yhdisteiden (MTBE, TAME, bentseeni, etyylibentseeni, tolueni, styreeni sekä o-, m-, ja p-ksyleeni) määrittämiseksi maanäytteistä. Vertailukokeeseen osallistui yhteensä 18 laboratoriota. Eri yhdisteiden määrittämiseksi toimitettiin yksi synteettinen näyte sekä mineraaliöljyjen määrittämiseksi kaksi maanäytettä ja haihtuvien yhdisteiden määrittämiseksi kolme maanäytettä.

Vertailuarvoksi (*the assigned value*) asetettiin laskennallinen pitoisuus tai tulosaineiston mediaani. Vertailukokeessa tulosten uusittavuus (*reproducibility*) oli 11 - 34 % ja se oli 5 - 10 kertaa suurempi kuin toistettavuus (*repeatability*) yksittäisessä laboratoriossa (1,5 - 6,7 %).

Mineraaliöljyt analysoitiin IR- ja GC-menetelmillä. IR-menetelmällä saaduista tuloksista hyväksyttiin 67 % ja GC-menetelmällä saaduista tuloksista 49 %. Sekä ISOssa että CENissä ollaan laatimassa standardimenetelmiä pohjautuen GC-tekniikkaan. IR-menetelmää voidaan pitää poistuvana menetelmänä siinä tarvittavien liuottimien käyttö- ja saantiongelmien vuoksi. Haihtuvien yhdisteiden määrittämisessä tuloksista hyväksyttiin 65 - 83 %.

Eri analyysimenetelmillä oli vähän vaikutusta tässä vertailukokeessa saatuihin tuloksiin.

Vertailukokeessa hyväksyttiin koko tulosaineistosta 68 %. Vertailukoe järjestettiin ensimmäisen kerran Suomessa tässä laajuudessa. Vertailukokeen tuloksia voidaan pitää tyydyttävinä.

#### Asiasanat (avainsanat)

maanäytteiden analysointi, saastuneet maat, mineraaliöljyt, VOC-yhdisteet, ympäristölaboratoriot, vertailukoe

#### Muut tiedot

English summary

Sarjan nimi ja numero

Suomen ympäristökeskuksen moniste 223

ISBN

952-11-0913-0

ISSN

1455-0792

Kokonaissivumäärä

71

Kieli

suomi

Hinta

Luottamuksellisuus

julkinen

Jakaja

Suomen ympäristökeskus, asiakaspalvelu  
puh: (09) 40300 100 fax: (09) 40300 190

Kustantaja

Suomen ympäristökeskus  
PL 140 00251 Helsinki

*Published by*  
Finnish Environment Institute

*Date of publication*  
May 2001

*Author(s)*  
Irma Mäkinen, Anna-Mari Suortti, Sami Huhtala, Anri Aallonen and Seppo Pönni

*Title of publication*  
Interlaboratory comparison 5/2000

*Type of publication*      *Commissioned by*

*Parts of publication*

*Abstract*

The samples were distributed to 18 participating laboratories for analyses of mineral oil and volatile compounds (MTBE, TAME and BTEX) in synthetic samples or soil samples in November 2000.

The mean value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated after rejection of the outliers according to Cochran and Hampel tests. Evaluation of the performance of the participants was done by using z scores. The results were accepted, if they deviated less than  $\pm 20 - 30$  % from the assigned value (the calculated concentration or the median value of the data).

The differences of the results obtained by different analytical methods were rather small.

In this comparison 68 % of the data was regarded to be acceptable. The analyses of mineral oil and volatile hydrocarbons in polluted soils were compared for the first time in this extent in Finland. The results can be regarded satisfactory.

*Keywords*

soil analyses, environmental laboratories, mineral oil, volatile hydrocarbons, interlaboratory comparisons

*Other information*  
*English summary*

*Series (key title and no.)*

Mimeograph series of Finnish Environment Institute 223

*ISBN*

952-11-0913-0

*ISSN*

1455-0792

*Pages*  
71

*Language*  
Finnish

*Price*

*Confidentiality*  
public

*Distributed by*  
Finnish Environment Institute  
tel: +358 9 40300 100  
fax: +358 9 40300 190

*Publisher*

Finnish Environment Institute  
P.O.Box 140 00251 Helsinki



ISBN 952-11-0913-0  
ISSN 1455-0792