

290

Irma Mäkinen, Sami Huhtala,  
Jari Nuutinen, Kirsti Kalevi ja Markku Ilmakunnas

## Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 3/2003

Kloorifenolit vesi- ja maanäytteestä

**290**

Irma Mäkinen, Sami Huhtala,  
Jari Nuutinen, Kirsti Kalevi ja Markku Ilmakunnas

# Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 3/2003

Kloorifenolit vesi- ja maanäytteestä

Pätevyyskokeen järjestäjä:  
Suomen ympäristökeskus, laboratorio  
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki  
Puh. (09) 403 000, telekopio (09) 4030 0890

ISBN 952-11-1515-7  
ISSN 1455-0792

Painopaikka: Edita Prima Oy  
Helsinki 2003

SISÄLLYSLUETTELO		SIVU
1	JOHDANTO	4
2	TOTEUTUS	4
2.1	Pätevyyskokeen vastuhenkilöt	4
2.2	Osallistujat	4
2.3	Näytteet	4
2.3.1	Näytteiden valmistus ja toimitus	4
2.3.2	Astioiden puhtauden ja näytteiden testaaminen	5
2.3.2.1	Astioiden puhtaus	5
2.3.2.2	Näytteiden homogeenisuus	5
2.3.2.3	Näytteiden säilyvyys	5
2.4	Laboratorioilta saatu palaute	5
2.5	Analysimenetelmät	5
2.6	Tulosten käsittely	6
2.6.1	Harha-arvotestit	6
2.6.2	Vertailuarvon asettaminen	6
2.6.3	Kokonaiskeskihajonnalle asetettu tavoitearvo	6
2.6.4	z-arvo	6
2.6.5	Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet	7
3	TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	7
3.1	Tulosten tarkastelu	7
3.2	Laboratorioiden pätevyyden arviointi	8
4	YHTEENVETO	8
5	SUMMARY	9
	KIRJALLISUUS	10
	LIITTEET	
Liite 1	Pätevyyskokeeseen 3/2003 osallistuneet laboratoriot	11
Liite 2	Näytteiden valmistus	12
Liite 3	Näytteiden homogeenisuuden testaus	13
Liite 4	Näytteiden säilyvyyden testaus	14
Liite 5	Laboratorioiden analyysimenetelmät	18
Liite 6	Laboratorioiden ilmoittamat tulokset	19
Liite 7	Vertailuarvot eri näytteille	20
Liite 8	Laboratorioiden tulokset ja mittausepävarmuudet	21
Liite 9	Tuloksissa esiintyviä käsitteitä	25
Liite 10	Laboratoriokohtaiset tulokset	26
Liite 11	Yhteenveto z-arvoista	29
	KUVAILEHTI	30
	DOCUMENTATION PAGE	31



## 1 Johdanto

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen kloorifenoleja vedestä ja maasta analysoiville laboratorioille toukokuussa 2003. Pätevyyskokeen tarkoituksena oli kloorifenolimäärytyksiä tekevien laboratorioiden tulosten vertailu. Vertailtavina kloorifenoli -yhdisteinä olivat: 2,4-DCP, 2,4,6-TCP, 2,3,4,6-TeCP ja PCP.

Pätevyyskokeen järjestämisessä on noudatettu ISO/IEC Guide 43-1 (1) mukaisia suosituksia ja ILACin vertailukokeiden järjestäjille antamia ohjeita (2) sekä ISO-ehdotusta, ISO/CD 13528, pätevyyskoetulosten tilastollista käsittelyä varten (3).

## 2 Toteutus

### 2.1 Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt

Pätevyyskokeen järjestämisen vastuuhenkilöt olivat:

Irma Mäkinen	koordinaattori
Sami Huhtala	tekninen koordinaattori
Jari Nuutinen	analytiikan asiantuntija (vesinäytteet)
Kirsti Kalevi	analytiikan asiantuntija (maanäytteet)

### 2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeeseen osallistui 12 laboratoriota.

Pätevyyskokeeseen osallistuneet laboratoriot on esitetty liitteessä 1.

### 2.3 Näytteet

#### 2.3.1 Näytteiden valmistus ja toimitus

Osallistuneille laboratorioille toimitettiin yksi synteettinen näyte (A1). Synteettinen näyte valmistettiin lisäämällä tutkittavat kloorifenolit etanoliin. Liuos valmistettiin yhdisteiden perusliuoksista etanolilla laimentaen liitteen 2 mukaan. Liuokset valmistettiin punnitsemalla. Liuosta pipetoitiin 2 ml kierrekorkillisiin, teflontiivisteisiin astioihin. Astian paino punnittiin ja merkittiin astian ympärillä olevaan folioon. Osallistuvaa laboratoriota pyydettiin tarkistamaan astian paino.

Vesinäyte (A2) valmistettiin järviveden ja jäteveden seokseen "spiikkaamalla" sitä tutkittavilla kloorifenoleilla. Lisäysliuos valmistettiin perusliuoksista etanoliin laimentaen liitteen 2 mukaan.

Maanäyte (A3) oli kahden Ky5:llä pilaantuneen maan seos, joka oli seulottu raekokoon 8 mm. Näyte kuivattiin yön yli huoneen lämpötilassa ennen jakamista. Näytteen kuivapaino oli 83 % laboratorioiden ilmoitusten mukaan.

Näytteet lähetettiin laboratorioille 20.5.2003 pikakuljetuksina.

Kloorifenolit synteettisestä näytteestä ja vesinäytteestä pyydettiin analysoimaan 22.5.2003 ja maanäytteestä 28.5.2003 mennessä.

Laboratoriota pyydettiin palauttamaan tulokset 10.6.2003 mennessä. Alustavat tuloslistat toimitettiin laboratorioille viikolla 25/2003.

## **2.3.2 Astioiden puhtauden ja näytteiden testaaminen**

### **2.3.2.1 Astioiden puhtaus**

Astioiden puhtaus tarkistettiin seisottamalla niissä heksaania (synteettisten näytteiden ampullit) tai etanolia (vesi- ja maanäytepullot). Liuottimista määritettiin tutkittavat yhdisteet. Pitoisuudet olivat pienempiä kuin määrittäysraja.

### **2.3.2.2 Näytteiden homogeenisuus**

Synteettisen näytteen homogeenisuus testattiin seitsemästä näytepullosta, vesinäytteen kahdeksasta näytepullosta ja maanäytteen yhdeksästä näytepullosta kahtena rinnakkaismäärittäksenä. Näytteet olivat homogeenisia asetetun kriteerin perusteella (liite 3).

### **2.3.2.3 Näytteiden säilyvyys**

Näytteiden säilyvyyttä testattiin siten, että toimitus ja analysointiajankohta sisältyivät testausaikaan (liite 4). Näytteissä ei tapahtunut testauksen perusteella merkitseviä muutoksia lukuun ottamatta 2,4-DCP-yhdistettä synteettisessä näytteessä, jonka pitoisuus olisi noussut (regressiosuoran kulmakerroin merkitsevästi poikkeava nolosta). Tämä selittyy kuitenkin kalibrointivaihtelulla eri päivinä, joka johtui laitteiston säilyvyystestaus ajankohtana olleesta toimintahäiriöstä.

## **2.4 Laboratorioilta saatu palaute**

Laboratorioilta ei saatu näytteisiin tai tuloksiin liittynyttä palautetta.

## **2.5 Analyysimenetelmät**

Synteettinen näyte ja vesinäyte

Osallistuneista laboratorioista noin puolet toimitti tietoja käyttämistään analyysimenetelmistä (liite 5). Näiden tietojen perusteella laboratoriot käyttivät vesinäytteiden määrittämiseen yleisimmin Paperi- ja Puu-lehdessä v. 1985 julkaistun (Starck, B., et. al.) artikkeliin (4) perustuvaa menetelmää. Yksi laboratorioista ilmoitti käyttävänsä standardiin SFS-EN 12673 (5) perustuvaa menetelmää. Molemmissa menetelmissä kloorifenolit asetyloidaan kaliumkarbonaattivesiliuoksessa ja asetyloituneet kloorifenolit uutetaan heksaaniin. Yksi laboratorioista käytti asetylointiin etikkahappoa. Mittalaitteena oli kaasukromatografi joko EC- tai MS-detektorilla. Kolonnin pituus oli vähintään 30 m.

Yhdisteen kvantitointi tehtiin sisäisen standardin avulla (tribromifenoli, tai 2,3,6-TCP) tai <sup>13</sup>C-leimatus kloorifenolin avulla.

## Maanäyte

Maanäytteen analysointiin käytettiin raportissa Nordic Quidelines for Chemical Analysis of Contaminated Soil Samples, technical Report 329, (6) esitettyä ohjetta. Tässä menetelmässä kloorifenolit uutetaan aseton/heksaaniseoksella, puhdistetaan happo-emäsuutoilla, asetyloidaan kaliumkarbonaattiliuoksessa ja asetyloidut kloorifenolit uutetaan heksaaniin. Mittalaitteena oli kaasukromatografi joko EC- tai MS-detektorilla. Kolonnin pituus oli vähintään 25 m.

## 2.6 Tulosten käsittely

### 2.6.1 Harha-arvotestit

Aineiston normaalisuus tarkistettiin Kolmogorov-Smirnov-testillä. Tulosaineistosta poistettiin mediaanista merkitsevästi poikkeavat tulokset (Hampel-testi). Harha-arvojen testaaminen tehtiin 95 % merkitsevyystasolla. Harha-arvotesti esitetään yksityiskohtaisemmin liitteessä 9.

### 2.6.2 Vertailuarvon asettaminen

Vertailuarvona (*engl. assigned value*) käytettiin synteettisille näytteille A1 eri yhdisteille laskettua teoreettista pitoisuutta (liite 7).

Vesinäytteelle A2 vertailuarvona käytettiin kahden laboratorion (2 ja 10) tuloksia, jotka olivat yhdenmukaisia säilyvyys- ja homogeenisuustestauksessa saatujen tulosten kanssa. Molemmat laboratoriot saivat myös synteettisestä näytteestä lähellä teoreettista pitoisuutta olevat tulokset.

Maanäytteelle A3 käytettiin vertailuarvona homogeenisuustestauksen tulosten keskiarvoa. Testauksen suorittanut laboratorio oli menestynyt erinomaisesti edellisessä pätevyyskokeessa 3/1999, jossa sen tunnuksena oli 1 (7).

### 2.6.3 Kokonaiskeskihajonnalle asetettu tavoitearvo

Kokonaiskeskihajonnalle asetettuja tavoitearvoja arvioitaessa huomioitiin näytteiden pitoisuus, homogeenisuus- ja säilyvyystestauksen tulokset sekä laboratorioden ilmoittamat mittausepävarmuudet. Kokonaiskeskihajonnan tavoitearvoksi pätevyyttä arvioitaessa asetettiin 20–40% (95 % merkitsevyystasolla) (liite 10 ja 11). Tavoitearvo asetettiin suurimmaksi (35 % tai 40 %) maanäytteen A3 määrittämissä.

### 2.6.4 z -arvo

Tulosten arvioimiseksi laskettiin kunkin laboratorion tuloksille z-arvo (*engl. z score*), jonka laskeminen on esitetty liitteessä 9.

z-arvon perusteella laboratorion tuloksia voidaan pitää:

- tyydyttävänä, kun  $|z| \leq 2$
- arveluttavana, kun  $2 > |z| \leq 3$
- hylättävänä, kun  $|z| > 3$ .

Määritys- ja näytekohtaisesti z-arvot on esitetty numeerisina lukuarvoina laboratoriokohtaisissa tulostaulukoissa liitteessä 10 sekä yhteenvedona liitteessä 11.

Taulukko 1. Yhteenvedo pätevyyskokeen 3/2003 tuloksista  
 Table 1. Summary of the results in the proficiency test 3/2003

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Md	SD	SD%	2*Targ SD%	Num of labs	Ac- cepted. z-val%
2,3,4,6-TeCP	A1	µg/ml	0,904	0,8326	0,859	0,07241	8,7	20	11	91
	A2	µg/l	29,51	26,36	26,75	3,609	13,7	20	10	70
	A3	mg/kg	901	806,2	841	146,9	18,2	35	9	89
2,4,6-TCP	A1	µg/ml	2,89	2,78	2,805	0,2413	8,68	20	11	91
	A2	µg/l	8,12	8,841	8,375	1,612	18,2	30	10	80
	A3	mg/kg	26,78	33,07	31,02	11,28	34,1	40	9	78
2,4-DCP	A1	µg/ml	6,31	6,27	6,25	0,5123	8,17	20	10	90
	A2	µg/l	5,16	5,267	5,065	0,9602	18,2	30	9	78
	A3	mg/kg	5,54	6,029	5,793	2,539	42,1	40	8	75
PCP	A1	µg/ml	0,523	0,488	0,474	0,07658	15,7	20	12	75
	A2	µg/l	5,96	5,783	5,85	0,4717	8,16	20	10	80
	A3	mg/kg	561	504,2	509,4	108,5	21,5	35	10	90

Ass. val.	vertailuarvo (engl. assigned value)
Mean	keskiarvo (engl. mean value)
Md:	mediaani (engl. median value)
SD:	keskihajonta (engl. standard deviation)
SD %:	keskihajonta prosentteina (engl. standard deviation as percent)
2*Targ. SD%	kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo z-arvoa laskettaessa (95 % merkitsevyytaso) (engl. target total standard deviation used in evaluation of z value) (95 % confidence level)
Num of Labs	laboratorioiden lukumäärä (engl. number of participants)
Accepted z-val%	tydyttävät z arvot : niiden tulosten osuus (%), joissa $ z  \leq 2$ (engl. satisfied z values: the results (%), where $ z  \leq 2$ ).

## 2.5 Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet

Laboratorioita pyydettiin ilmoittamaan mittausepävarmuus prosentteina erikseen jokaiselle näytteelle. Laboratorioista 75 % ilmoitti mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan. Ilmoitetut mittausepävarmuudet olivat 10 - 40 %, mitä voidaan pitää melko laajana mittausepävarmuusalueena. Useissa tapauksissa mittausepävarmuudet kuitenkin vastasivat laboratorion suoriutumiskykyä melko hyvin.

## 3 Tulokset ja niiden arviointi

### 3.1 Tulosten tarkastelu

Tulosten kokonaiskeskihajonta synteettiselle näytteelle A1 oli 8,7- 16 % ja se oli suurin PCP-yhdisteen määrittämisessä. Yleishajonnan aiheuttaja on kalibrointi, joka vaikuttaa mm. käytettävien standardien puhtaus (esim. TeCP voi sisältää epäpuhtautena PCP:tä). Tulosten hajonta oli samaa suuruusluokkaa vesinäytteen A2 määrittämisessä (8,2 - 18 %), mutta tässä tapauksessa se oli pienin PCP-yhdisteen määrittämisessä.

Maanäytteen määrittämisessä tulosten hajonta oli huomattavasti suurempi kuin liuosnäytteiden määrittämisessä (18 - 42 %), ja se oli suurin 2,4-DCP:n määrittämisessä. 2,4-DCP:n pitoisuudet ovat yleensä alhaisia ja EC-detektorin vaste 2,4-DCP:lle on heikompi kuin korkeammin klooratuille yhdisteille.

Vuoden 1999 pätevyyskokeessa vastaavaa pitoisuusluokkaa olevassa näytteessä (A4) tulosten hajonta oli 11 - 37 % ja myös tällöin se oli suurin 2,4-DCP:n määrittelyssä.

Tarkastelua analyysimenetelmien vaikutuksesta tuloksiin ei voitu tehdä tulosaineiston pienuudesta johtuen. Lisäksi noin puolet laboratorioista ei ilmoittanut analyysimenetelmiään ja näistä laboratorioista useat saivat poikkeavia tuloksia eri näytteistä (liite 5). Laboratorioilla 5 ja 11 oli poikkeavia tuloksia synteettisen näytteen A1 määrittelyssä, mikä viittaa virheeseen menetelmän kalibroinnissa (liite 10). Poikkeavuudet synteettisen näytteen analysoinnissa eivät olleet kuitenkaan aina samansuuntaisia kuin vesi- tai maanäytteen analysoinnissa, mikä viittaa virheisiin näytteen käsittelyssä, mm. uuttovaiheessa ja puhdistuksessa sekä näytematriisin vaikutukseen mittauksessa.

### 3.2 Laboratorioiden pätevyyden arviointi

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 12 laboratorioita. Koko tulosaineistosta oli tyydyttäviä tuloksia (z-arvon itseisarvo oli  $\leq 2$ ) 82 %, kun vertailuarvosta sallittiin 20 - 40 % poikkeama 95 % merkitsevyydellä (liite 11). Vuoden 1999 pätevyyskokeessa hyväksyttiin 76 % tuloksista, jolloin tuloksille sallittiin 25 - 50 % poikkeama vertailuarvosta (7).

Puolet laboratorioista (kuusi laboratorioita) oli akkreditoitunut analyysimenetelmiään. Näiden laboratorioiden tuloksista hyväksyttiin 86 %.

Eri yhdisteiden tuloksista hyväksyttiin 81 - 83 %, joten eri yhdisteiden analysoinnissa ei ollut suuriakaan eroja. Synteettisen näytteen (A1) tuloksista hyväksyttiin vähintään 90 %, lukuun ottamatta PCP-yhdisteen analysointia, mikä osoittaa tarvetta erikoisesti ko. yhdisteen kalibroinnin tarkistukseen. Vesinäytteen (A2) tuloksista 70 - 80 % oli tyydyttäviä, kun vertailuarvosta sallittiin 20 - 30 % poikkeama. Vastaavasti maanäytteen (A3) tuloksista oli tyydyttäviä 75 - 90 %, kun vertailuarvosta sallittiin 35 - 40 % poikkeama.

Laboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet vastasivat useissa tapauksissa suhteellisen hyvin laboratorioiden menestymistä pätevyyskokeessa, vaikkakin ilmoitetut mittausepävarmuudet vaihtelivat eri laboratorioissa (10 - 40 %).

Pätevyyskokeen perusteella tuloksia voidaan pitää jokseenkin tyydyttävinä. Tyydyttävien tulosten osuus oli jonkin verran kasvanut vuoden 1999 pätevyyskokeeseen verrattuna.

## 4 Yhteenveto

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen toukokuussa 2003 kloorifenolien analysoinnista. Pätevyyskokeessa kloorifenoleja (2,4-DCP, 2,4,6-TCP, 2,3,4,6-TeCP ja PCP) määritettiin synteettisestä näytteestä, vesinäytteestä ja maanäytteestä.

Vertailuarvona käytettiin synteettisille näytteille teoreettista (laskennallinen) pitoisuutta. Vesinäytteelle vertailuarvo asetettiin valittujen laboratorioiden tulosten keskiarvona ja maanäytteelle homogeenisuustestitulosten keskiarvona. Tulosten arvioimiseksi laskettiin z-arvo ja sitä laskettaessa sallittiin 20 - 40 % poikkeama vertailuarvosta (95 % merkitsevyydellä).

Pätevyyskokeessa tulosten keskihajonta oli synteettisen näytteen ja vesinäytteen määrittelyssä pienempi kuin 20 %. Maanäytteen määrittelyssä keskihajonta oli suurempi, 18 - 42 %.

Tässä pätevyyskokeessa koko tulosaineistosta hyväksyttiin 82 %. Vuoden 1999 pätevyyskokeessa hyväksyttiin tuloksista 76 %. Puolet laboratorioista oli akkreditoinut analyysimenetelmiään. Näiden tuloksista hyväksyttiin 86 %.

## 5 Summary

On May 2003 the samples were distributed for the determination of chlorophenols (2,4-DCP, 2,4,6-TCP, 2,3,4,6-TeCP and PCP) from a synthetic sample, a water sample and a soil sample. In total, 12 laboratories participated in the proficiency test.

The results of each participant are presented in Appendix 10 and the summary of the results is presented in Table 1. The homogeneity and stability of the samples was tested (Appendix 3 and 4). The samples were regarded to be homogenous and stable.

The average concentration, the standard deviation and the coefficient of variation were calculated after testing the outliers by Hampel test. The performance of the participants was evaluated by using z scores (Appendices 10 - 11). The results were satisfactory ( $|z| \leq 2$ ), if they deviated less than 20 - 40 % from the assigned value at 95 % confidence level (the synthetic sample: the theoretical concentration; the water sample: the mean value of the results obtained by the expert laboratories; the soil sample: the mean value of the results obtained in the homogeneity test).

The total standard deviation was lower than 20 % for the synthetic sample and the water sample, but in analysis of the soil sample it varied from 18 % to 42 %.

Several participants (75 %) reported their measurement uncertainty (95 % confidence level). The reported uncertainties varied 10 - 40 %. However, in many cases the uncertainty estimation responded rather well the performance of the participant (Appendix 8).

In this proficiency test 82 % of the results were satisfactory ( $|z \text{ value}| \leq 2$ ), when the deviation of 20 - 40 % from the assigned value was accepted (Appendix 11). Half of participants used the accredited analytical methods and 86 % from their results were 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. ISO/CD 13528, 2002. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison.
4. Starck, B., et. al., 1985. Paperi ja Puu, Determination of chlorinated phenols in pulp mill effluents - An intercalibration study, nro 12, ss. 745-749.
5. SFS-EN 12673. Veden laatu. Tiettyjen kloorifenolien kaasukromatografinen määrittäminen vedestä. Suomen Standardisoimisliitto, Helsinki.
6. Kalevi, K. S., Jørgensen, 1997. Analysis procedure for chlorophenols. In: Karsten, K. H., (ed.). Nordic guidelinen for chemical analysis of contaminated soil samples. NORDTEST Technical Report 329, pp. 77-84. NORDTEST, Espoo, Finland.
7. Mäkinen, I., Kauppi, S., Huhtala, S., Suortti, A.-M., Kalevi, K., Vänni, T., 1999. Laboratorioiden välinen vertailukoe 3/1999. Suomen ympäristökeskuksen moniste 177, Helsinki.

**LIITE 1. PÄTEVYYSKOKESEEN 3/2003 OSALLISTUNEET LABORATORIOT**

*Appendix 1. Participants in the proficiency test 3/2003*

Ekokem Oy Ab

Helsingin kaupungin ympäristökeskus, ympäristölaboratorio

Jyväskylän yliopisto, Ympäristöntutkimuskeskus

Kansanterveyslaitos, ympäristöterveyden osasto, kemian laboratorio, Kuopio

Lahden tutkimuslaboratorio

Novalab Oy, Karkkila

Oy Keskuslaboratorio Ab, Espoo

Pirkanmaan ympäristökeskus

PSV - Maa ja Vesi Oy, Oulu

SGS Inspection Services Oy, Hamina

SYKE, Haitallisten aineiden tutkimusohjelma

SYKE, laboratorio



**LIITE 2. NÄYTTEIDEN VALMISTUS***Annex 2. Preparation of the samples***Synteettinen näyte A1**

Yhdiste	Perusliuosten valmistus (punniten)	Näytteen A1 valmistus
2,4-DCP	99,9 % Dr. Ehrenstorfer 4,676 mg/ml etanolia	0,067 ml 2,4-DCP + 2,00 ml seos C1 + 3,57 ml 2,3,4,6-TeCP / 49,61 ml etanolia  Laskennallinen pitoisuus: 2,4-DCP 6,306 µg/ml 2,4,6-TCP 2,887 µg/ml PCP 0,523 µg/ml 2,3,4,6-TeCP 0,904 µg/ml
2,4,6-TCP	99,6 % Dr. Ehrenstorfer 5,581mg/ml etanolia	
PCP	99,5 % Dr. Ehrenstorfer 1,248 mg/ml etanolia	
	Seos C1: 0,064ml 2,4 DCP ja 0,0516 ml PCP / 4,98 ml etanolia	
2,3,4,6-TeCP	95,0 % Ultra Scientific 0,01258 mg/ml etanolia	

**Lisäykset vesinäytteeseen A2 (Päijännetunnelin vesi + jätevettä)**

Yhdiste	Perusliuokset (punniten)	Näytteen A2 valmistus
2,4-DCP	4,676 mg/ml (99,9 % Dr. Ehrenstorfer )	Perusliuos = 0,16 ml 2,4-DCP + 0,20 ml 2,4,6-TCP + 0,29 ml PCP + 3,46 ml 2,3,4,6-TeCP / 9,86 ml etanolia  3 ml perusliuosta lisätty 100 ml:aan etanolia ja tämä edelleen lisätty 40 litraan vesinäytettä
2,4,6-TCP	5,581 mg/ml (99,6 % Dr. Ehrenstorfer )	
PCP	1,248 mg/ml (99,5 % Dr. Ehrenstorfer )	
2,3,4,6-TeCP	1,237 mg/ml (94,5 % Dr. Ehrenstorfer )	
Laskennallinen pitoisuus lisäyksenä:		
2,4-DCP	5,53 µg/l	
2,4,6-TCP	8,50 µg/l	
PCP	32,33 µg/l *)	
2,3,4,6-TeCP	2,69 µg/l *)	*) 2,3,4,6-TeCP sisälsi epäpuhtauksia, jotka ovat hajonneet PCP:ksi

**Maanäyte M1**

Puhtaan maan ja saastuneen maan seos, jota kuivattiin huoneen lämpötilassa yön tila. Seos seulottiin raekokoon 8 mm.

**LIITE 3. HOMOGEENISUUSTESTAUKSEN TULOKSET**Annex 3. *Results of homogeneity testing*

Näyte	Yhdiste	n	X	Tavoite-SD %	S <sub>target</sub>	S <sub>wb</sub>	S <sub>wb</sub> %	S <sub>wb</sub> / S <sub>target</sub>	S <sub>bb</sub>	S <sub>bb</sub> %	S <sub>bb</sub> / S <sub>target</sub>
A1 µg/ml	2,4 DCP	2x6	5,78	10	0,578	0,154	2,7	0,267	0,109 <sup>*)</sup>	-	0,189 <sup>*)</sup>
	2,4,6 TCP	2x7	8,24	10	0,824	0,198	2,4	0,240	0,081	1,0	0,098
	2,3,4,6 TeCP	2x7	31,5 9	10	3,159	0,817	2,6	0,259	0,376	1,2	0,119
	PCP	2x7	6,67	10	0,667	0,128	1,9	0,192	0,073	1,1	0,109
A2 µg/ml	2,4 DCP	2x8	5,77	15	0,866	0,202	3,5	0,233	0,143 <sup>*)</sup>	-	0,165 <sup>*)</sup>
	2,4,6 TCP	2x8	8,25	15	1,24	0,186	2,2	0,150	0,075	0,9	0,060
	2,3,4,6 TeCP	2x8	31,5 5	10	3,16	0,717	2,3	0,227	0,441	1,4	0,140
	PCP	2x8	6,67	10	0,667	0,120	1,8	0,180	0,066	1,0	0,099
A3 mg/kg	2,4 DCP	2x9	5,54	20	1,108	0,309	5,6	0,279	0,242	4,4	0,218
	2,4,6 TCP	2x9	26,7 8	20	5,36	1,39	5,2	0,259	0,437	1,6	0,082
	2,3,4,6 TeCP	2x9	901	17,5	157,7	44,65	5,0	0,283	31,58 <sup>*)</sup>	-	0,200 <sup>*)</sup>
	PCP	2x9	561	17,5	98,18	28,38	5,1	0,289	20,07 <sup>*)</sup>	-	0,204 <sup>*)</sup>

<sup>\*)</sup> Koska ko. tapauksissa s<sub>bb</sub> oli noin nolla, se arvioitiin s<sub>wb</sub>:n avulla s.e. s<sub>bb</sub> = s<sub>wb</sub>/√2

Homogeenisuustestauksen tuloksia esittävän taulukon merkinnät:

Tavoite SD % = tavoiteprosentti kokonaiskeskihajonnalle (*the target percent value for the total standard deviation*)

X = testausaineiston keskiarvo (*the mean value of the testing data*)

s<sub>target</sub> = kokonaiskeskihajonta (*the total standard deviation*)

S<sub>wb</sub> = analyttinen hajonta testauksessa (*the analytical standard deviation*)

S<sub>bb</sub> = näytepullojen välinen hajonta testauksessa (*the sampling standard deviation*)

n = rinnakkaismääritysten lukumäärä · homogeenisuustestauksessa käytettyjen näytteiden lukumäärä (*the number of the replicates · the number of the tested samples x*)

Pätevyyskokeen homogeenisuustestauksessa asetettiin seuraavat tavoitteet:

$s_a / s_{target} < 0,3$  (analysointi on riittävän toistettavaa homogeenisuustestaukseen)

$s_b / s_{target} < 0,3$  (näyte on jaettu homogeenisesti).

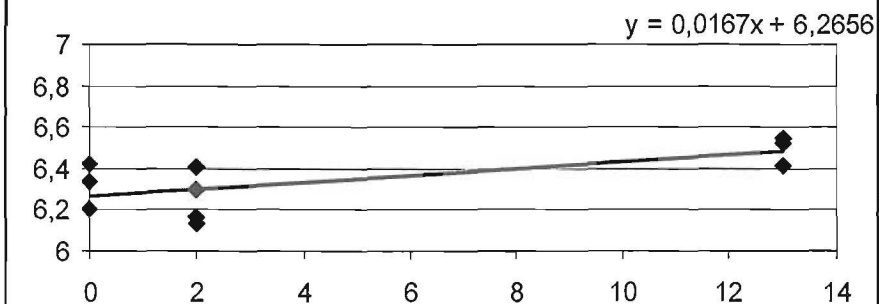
Yllä oleville näytteille sekä suhde  $s_a / s_{target}$  että  $s_b / s_{target}$  olivat pienempiä kuin asetettu tavoite 0,3. Näytteitä voidaan pitää homogeenisina.

## LIITE 4. SÄILYVYYSTESTAUKSEN TILOKSET

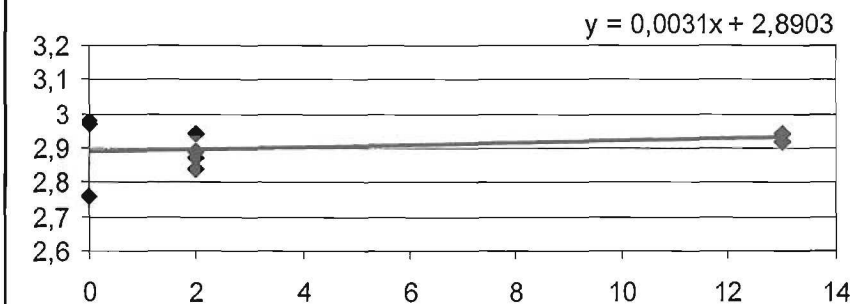
Appendix 4. Results of stability tests

Synteettinen näyte A1 (testaus 13 vrk:n aikana: 20.5.-2.6.2003)

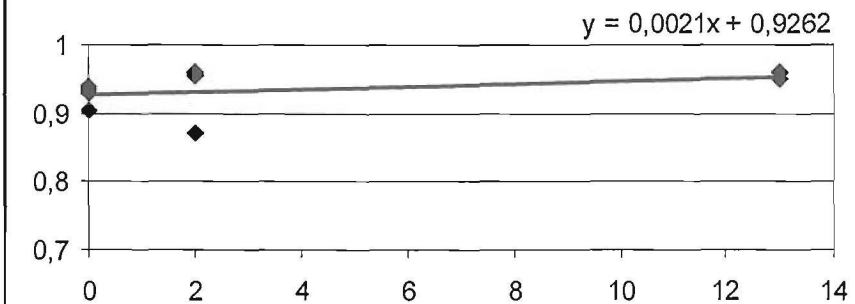
SYKE 3/2003 A1 2,4 - DCP



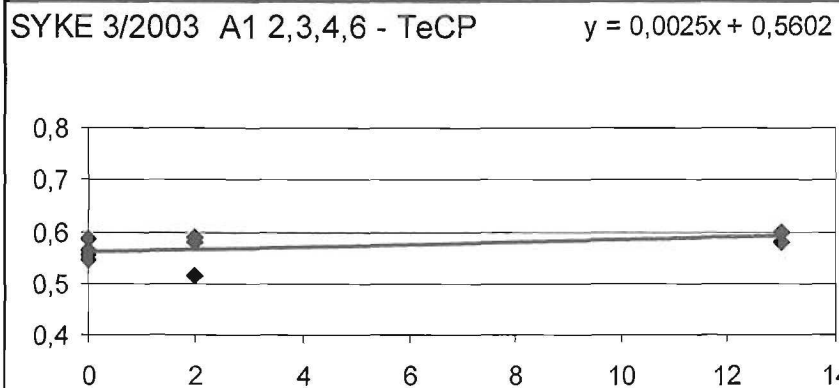
SYKE 3/2003 A1 2,4,6 - TCP

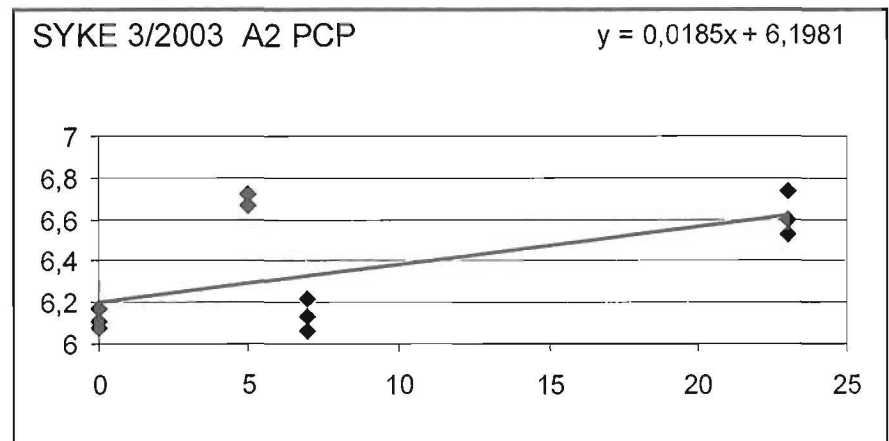
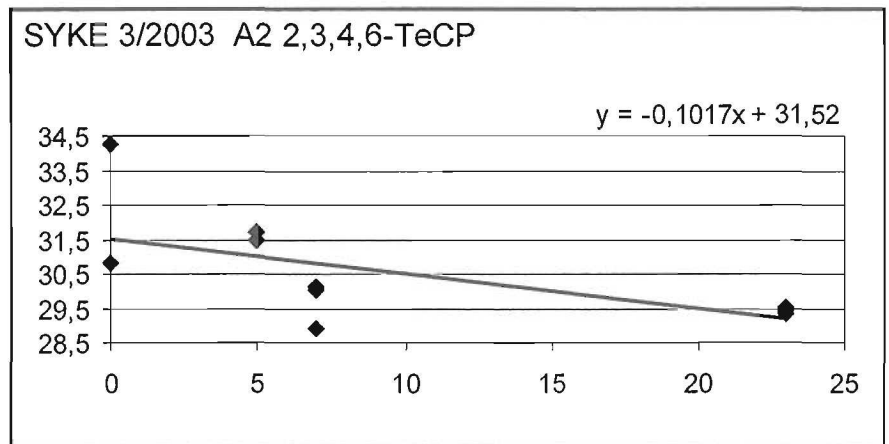
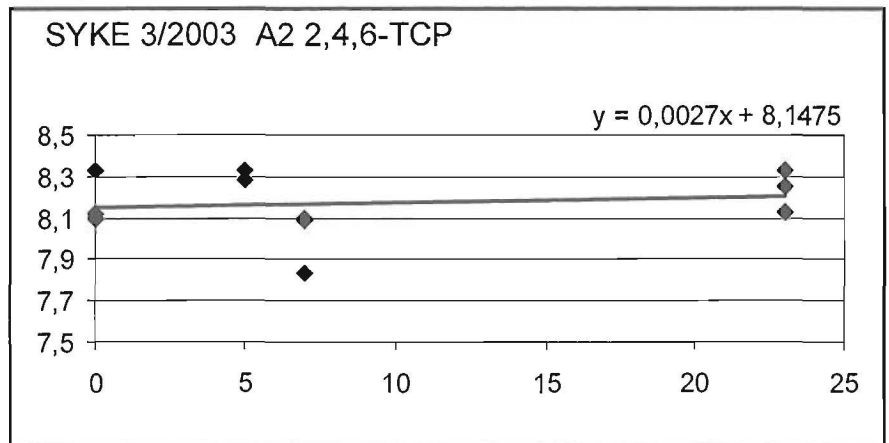
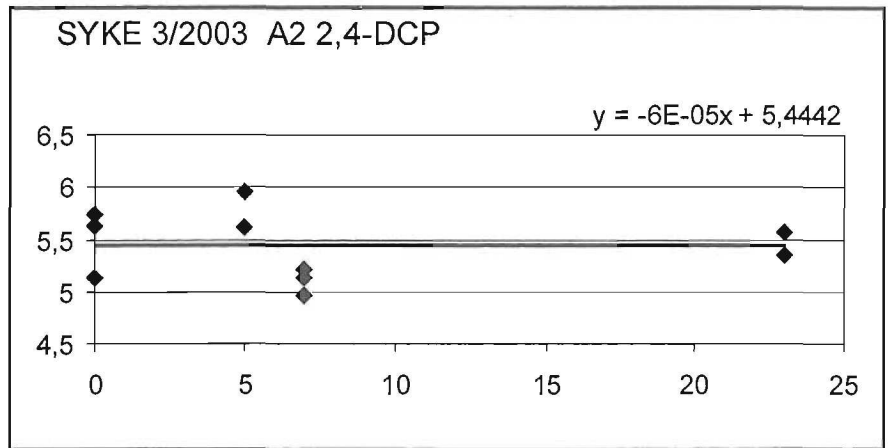


SYKE 3/2003 A1 2,3,4,6 - TeCP

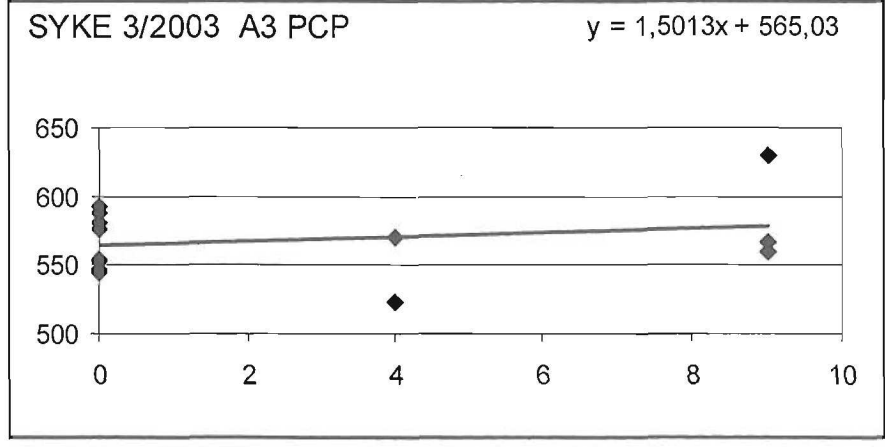
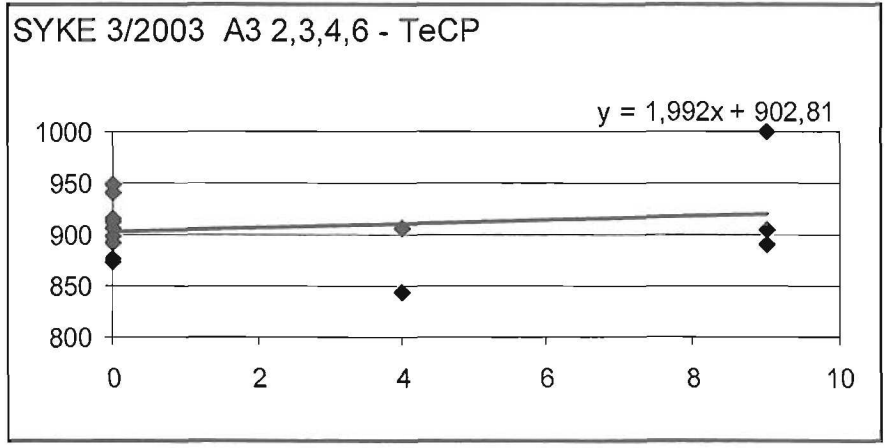
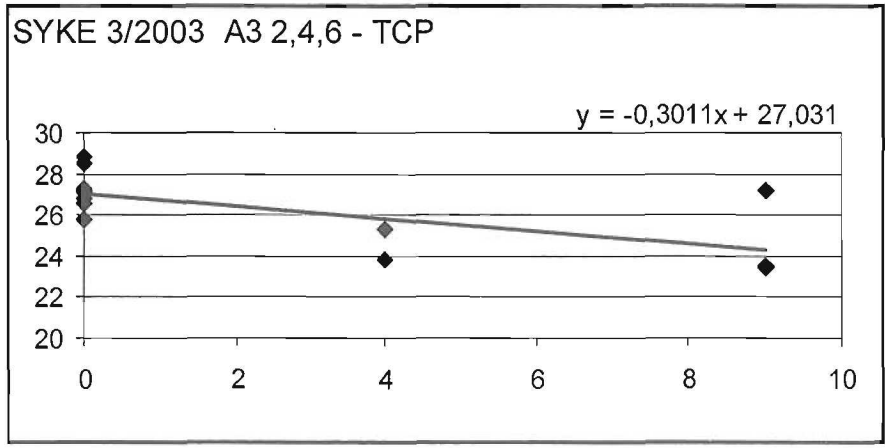
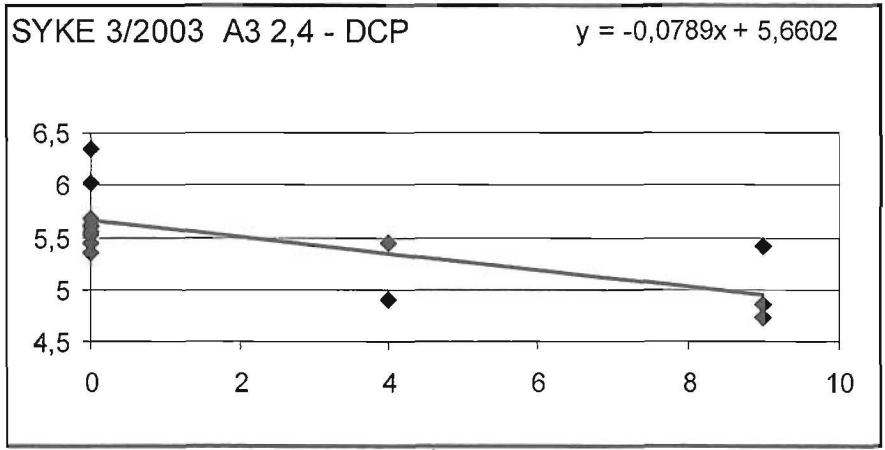


SYKE 3/2003 A1 2,3,4,6 - TeCP



**Vesinäyte A2** (testaus 23 vrk:n aikana: 15.5.-2.6.2003)


**Maanäyte A3** (testaus 9 vrk:n aikana: 19-28.5.2003)



**Näytteiden A1, A2 ja A3 säilyvyytestauksen regressiosuorat ja kulmakertoimen b merkitsevyys**

Näyte	Yhdiste	Regressiosuora	$s_{y/x}$	$u_b$	$t =  b-0 /u_b$
A1	2,4 DCP	$y = 0,0167x + 6,2656$	0,1128	0,0065	$2,5769 > 1,8595$
	2,4,6 TCP	$y = 0,0031x + 2,8903$	0,0685	0,0039	$0,7942 < 1,8595$
	2,3,4,6 TeCP	$y = 0,0021x + 0,9262$	0,0272	0,0015	$1,3474 < 1,8595$
	PCP	$y = 0,0025x + 0,5602$	0,1270	0,0071	$0,3507 < 1,8595$
A2	2,4 DCP	$y = -0,0001x + 5,4442$	1,5711	0,0531	$0,0012 < 1,8331$
	2,4,6 TCP	$y = 0,0027x + 8,1475$	2,4637	0,0833	$0,0321 < 1,8331$
	2,3,4,6 TeCP	$y = -0,1017x + 31,5196$	9,5732	0,3236	$0,3141 < 1,8331$
	PCP	$y = 0,0185x + 6,1981$	1,9428	0,0657	$0,2818 < 1,8331$
A3	2,4 DCP	$y = -0,07895x + 5,6602$	1,3062	0,0954	$0,8274 < 1,7823$
	2,4,6 TCP	$y = -0,3011x + 27,0312$	7,5228	0,5494	$0,5480 < 1,7823$
	2,3,4,6 TeCP	$y = 1,9920x + 902,81$	260,04	18,99	$0,1049 < 1,7823$
	PCP	$y = 1,5013x + 565,03$	167,99	12,268	$0,1224 < 1,7823$

Yhteenveto säilyvyytestauksesta:

Kulmakerroin b ei ollut nolosta merkitsevästi poikkeava yhtä poikkeusta lukuun ottamatta eli merkitsevää pitoisuuden nousua tai laskua ei yleensä näytteissä tapahtunut.

Synteettisen näytteen A1 DCP- määrittämisessä pitoisuus olisi noussut arvosta 6,2-6,3 µg/ml arvoon 6,5 µg/l. Tämä on todennäköisesti johtunut muutoksesta kalibroinnissa viimeisenä määrittämisajankohtana, joka johtui Mittauspäivää edeltävänä viikonloppuna esiintyneestä laitteiston toimintahäiriöstä.

**Synteettinen näyte ja vesinäyte**

Lab <sup>*)</sup>	Viite	Esikäsittely	Mittalaite ja detektori	Kolonnit	Injektiotekniikka ja lämpötila	Kvantitointi
1	-	Asetylointi (etikka-happo-anhydridi) ja heksaaniuutto	GC/MS	HP 5 60 m	-	<sup>13</sup> C-leimatut kloorifenolit
2	Paperi & Puu 1985 nro 2	Asetylointi (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) ja heksaaniuutto	GC-ECD	HP5 ja HP1701, 30 m	Splitless, 250 °C	ISTD 2,4,6-tribromifenoli
6	Paperi & Puu 1985 nro 2	Asetylointi (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) ja heksaaniuutto	GC-ECD	HP 5 ja HP, 50 + 30 m	Autosampler, 100 °C	ISTD 2,3,6-TCP
10	Paperi & Puu 1985 nro 2	Asetylointi (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) ja heksaaniuutto	GC/MS	RTX-5 30 m	Splitless, 250 °C	ISTD 2,3,6-TCP
12	SFS-EN 12673	Asetylointi (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) ja heksaaniuutto	GC/MS	HP-5MS 33 m	Suorainjektio, 280 °C	ISTD 2,4,6-tribromifenoli

<sup>\*)</sup> Laboratoriot 3, 4, 7, 9, ja 11 eivät toimittaneet tietoja analyysimenetelmästä.

**Maanäyte**

Lab <sup>*)</sup>	Viite	Punnittu määrä ja kuivapaino	Esikäsittely ja puhdistus	Mittalaite ja detektori	Kolonnit	Injektiotekniikka ja lämpötila	Kvantitointi
1	Nordic Guidelines	5,14 g, 83,3 %	Hapan asetoni/heksaaniuutto Ultraääni, 6x2 min/1h Asetylointi	GC/MS	HP 5 60 m	-	<sup>13</sup> C-leimatut kloorifenolit
5	Nordic Guidelines	1,00 g, 82 %	Hapan asetoni/heksaaniuutto Ultraääni, 6x2 min/1h	GC-ECD	HP 1 ja HP 5 25 m	Autosampler, 250 °C	ISTD 2,4,6-tribromifenoli
6	Nordic Guidelines		Hapan asetoni/heksaaniuutto Ultraääni, 6x2 min/1h Asetylointi	GC-ECD	HP 5 ja HP 50 + 30 m	Autosampler, 100 °C	ISTD 2,3,6-TCP
10	-	10 g, 83 %	Asetoni-uutto Ultraääni, 20 min Asetylointi ja heksaaniuutto	GC/MS	RTX-5 30 m	Splitless, 250 °C	ISTD 2,3,6-TCP
12	Nordic Guidelines	1,0186 g, 83,24 %	Asetoni-heksaani Ravistelu 1 h	GC/MS	HP-5MS 33 m	Suorainjektio, 280 °C	ISTD 2,4,6-tribromifenoli

<sup>\*)</sup> Laboratoriot 3, 4, 7, 9, ja 11 eivät toimittaneet tietoja analyysimenetelmästä.

**LIITE 6. LABORATORIOIDEN ILMOITTAMAT TULOKSET**

Appendix 6. Results reported by the laboratories

Analyte	Sample	Unit	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2,3,4,6-TeCP	A1	µg/ml	0.860	0,93	0.79	0.85	0.676	0.863	0.83		0.900	0.859
	A2	µg/l	23.08	29,71	26.5	27	19.78	26			30.9	29.3
	A3	mg/kg	766.7		841	860	583	799			907	855
2,4,6-TCP	A1	µg/ml	2.388	2,88	2.74	2.71	1.315	2.61	2.5		3.06	2.87
	A2	µg/l	6.990	8,01	7.44	11	11.57	7.2			9.25	8.22
	A3	mg/kg	25.68		24.2	49	31.02	35.47			51.8	25.9
2,4-DCP	A1	µg/ml	5.942	6.25	6.21		3.360	5.84	5.4		6.42	6.48
	A2	µg/l	4.987	5,11	3.82		11.36	4.7			6.80	5.20
	A3	mg/kg	3.399		4.44		6.085	7.27			10.80	5.50
PCP	A1	µg/ml	0.441	0.56	0.45	0.49	0.635	0.427	0.47	0.360	0.575	0.486
	A2	µg/l	5.256	6,14	5.94	70	1.16	5.3			6.60	5.77
	A3	mg/kg	501.8		517	420	439	467		739	330	523
Analyte	Sample	Unit	11	12								
2,3,4,6-TeCP	A1	µg/ml	0.74	0.861								
	A2	µg/l	22.4	28.9								
	A3	mg/kg	594	1050								
2,4,6-TCP	A1	µg/ml	2.87	3.17								
	A2	µg/l	8.53	10.2								
	A3	mg/kg	18.6	36.0								
2,4-DCP	A1	µg/ml	6.76	7.13								
	A2	µg/l	5.02	6.50								
	A3	mg/kg	3.11	7.63								
PCP	A1	µg/ml	0.80	0.474								
	A2	µg/l	5.33	5.93								
	A3	mg/kg	517	588								



**LIITE 7. VERTAILUARVOT ERI NÄYTTEILLE***Appendix 7. Assigned values of different samples***Synteettinen näyte A1:** teoreettinen pitoisuus

Yhdiste	teoreettinen pitoisuus µg/ml
2,4-DCP	6,31
2,4,6-TCP	2,89
2,3,4,6-TeCP	0,904
PCP	0,523

**Vesinäyte A2:** laboratorioden 2 ja 10 tulosten keskiarvo, joita myös säilyvyys- ja homogeenisuustestauksen tulokset tukivat sekä alkuperäiseen näytteeseen tehty lisäys. Tulokset olivat seuraavat:

Yhdiste	lab 2	lab 10	keskiarvo µg/l
2,4-DCP	5,11	5,20	5,16
2,4,6-TCP	8,01	8,22	8,12
2,3,4,6-TeCP	29,71	29,3	29,51
PCP	6,14	5,77	5,96

Laboratorio 2 käytti mittaukseen kaasukromatografiaa EC-detektorilla ja laboratorio 10 kaasukromatografia MS-detektorilla. Molemmat laboratoriot saivat myös synteettisestä näytteestä A1 lähellä teoreettisia pitoisuuksia olevat tulokset.

**Maanäyte A3:** laboratorion 2 homogeenisuustestauksessa saamien tulosten keskiarvo

Yhdiste	keskiarvo mg/kg	$s_a$ <sup>1)</sup>
2,4-DCP	5,54	+0,31 (5,6 %)
2,4,6-TCP	26,78	+1,39 (5,2 %)
2,3,4,6-TeCP	901	+44,7 (5,0 %)
PCP	561	+26,8 (4,8 %)

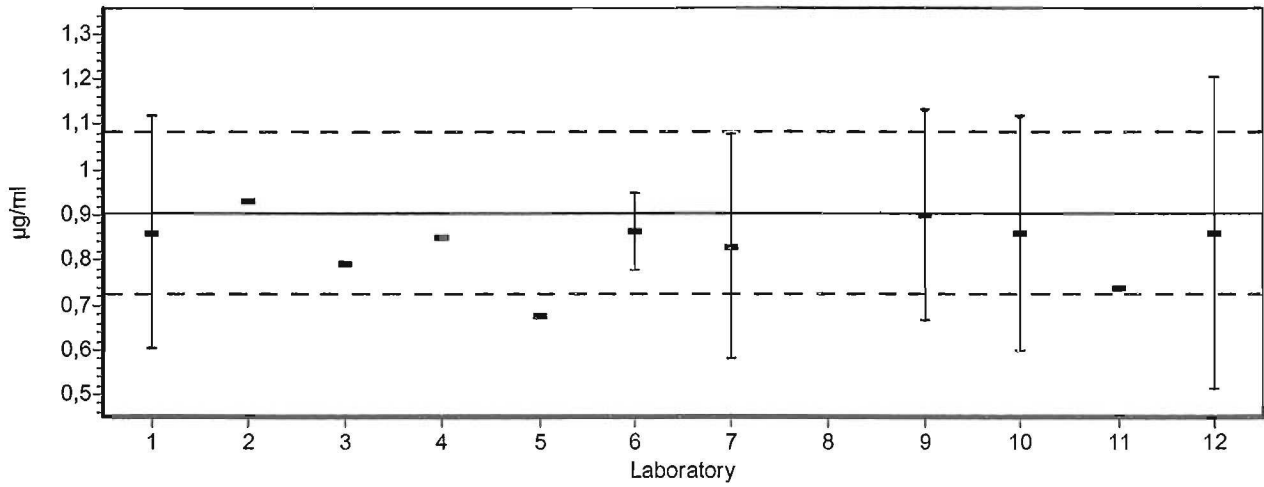
<sup>1)</sup>  $s_a$  = analyttinen hajonta + hajonta pullon sisällä), ( $s_b$  = astioiden välinen hajonta, ei ollut merkitsevä)

Laboratorio 10 menestyi hyvin myös edellisen pätevyyskokeen maanäytteen analysoinnissa (3/1999, laboratorio 1).

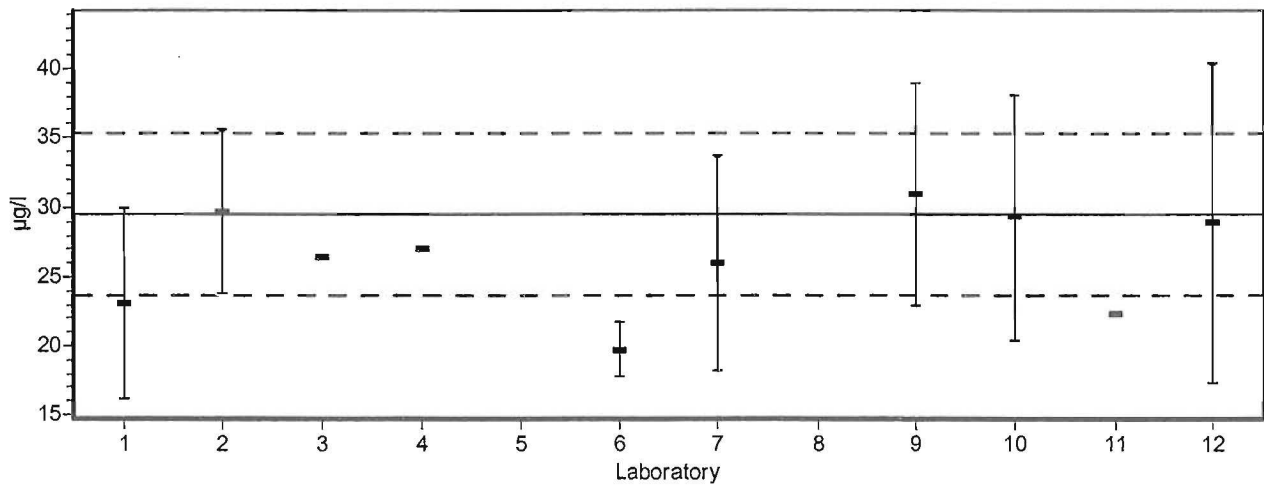
**LIITE 8. LABORATORIOIDEN TULOKSET JA MITTAUSEPÄVARMUUDET**

Appendix 8. Results and measurement uncertainties reported by the laboratories

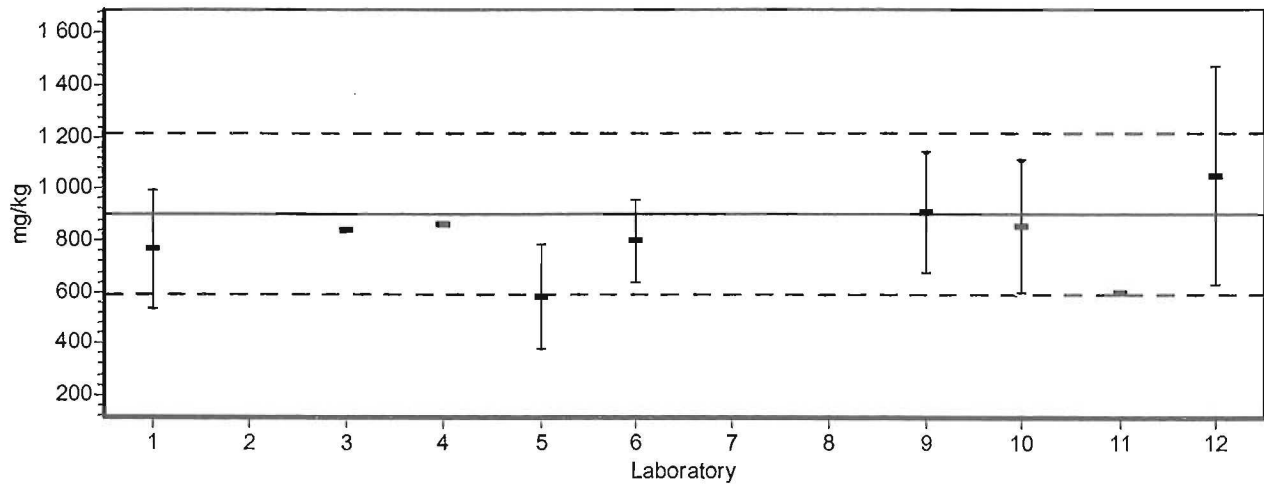
Analytti (Analyte) 2,3,4,6-TeCP Näyte (Sample) A1



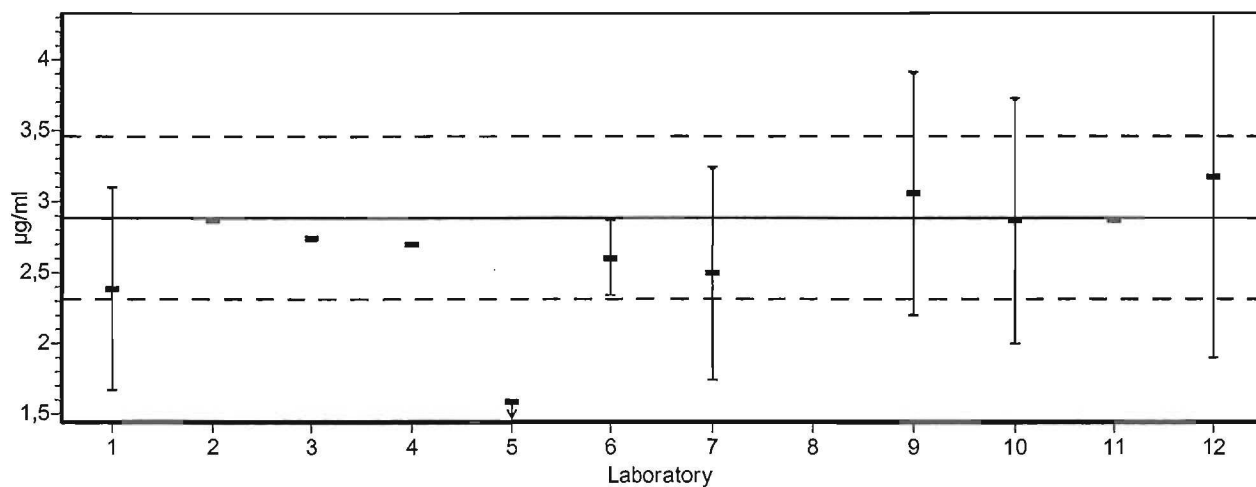
Analytti (Analyte) 2,3,4,6-TeCP Näyte (Sample) A2



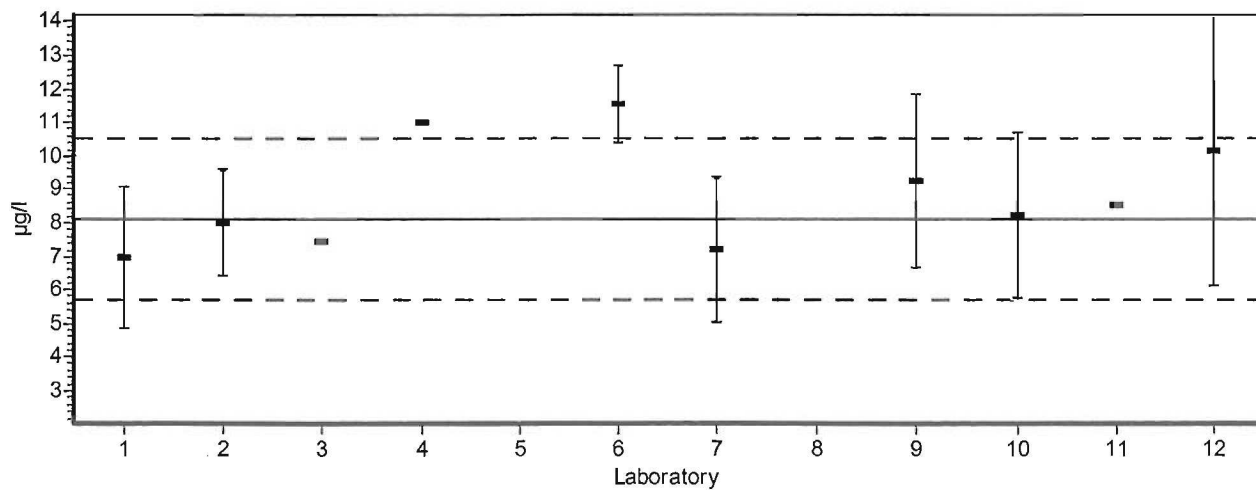
Analytti (Analyte) 2,3,4,6-TeCP Näyte (Sample) A3



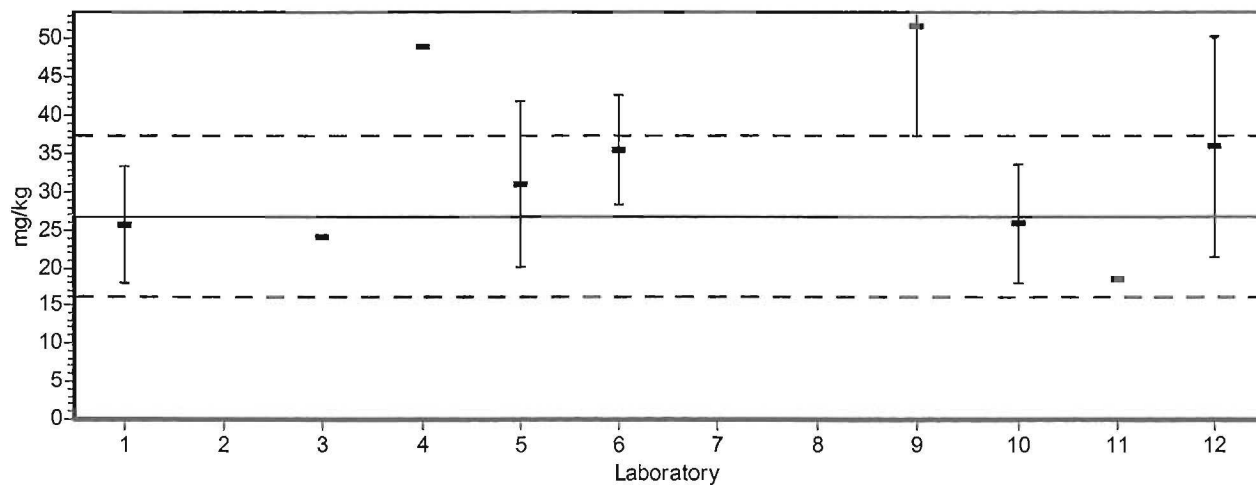
Analyytti (Analyte) 2,4,6-TCP Näyte (Sample) A1



Analyytti (Analyte) 2,4,6-TCP Näyte (Sample) A2

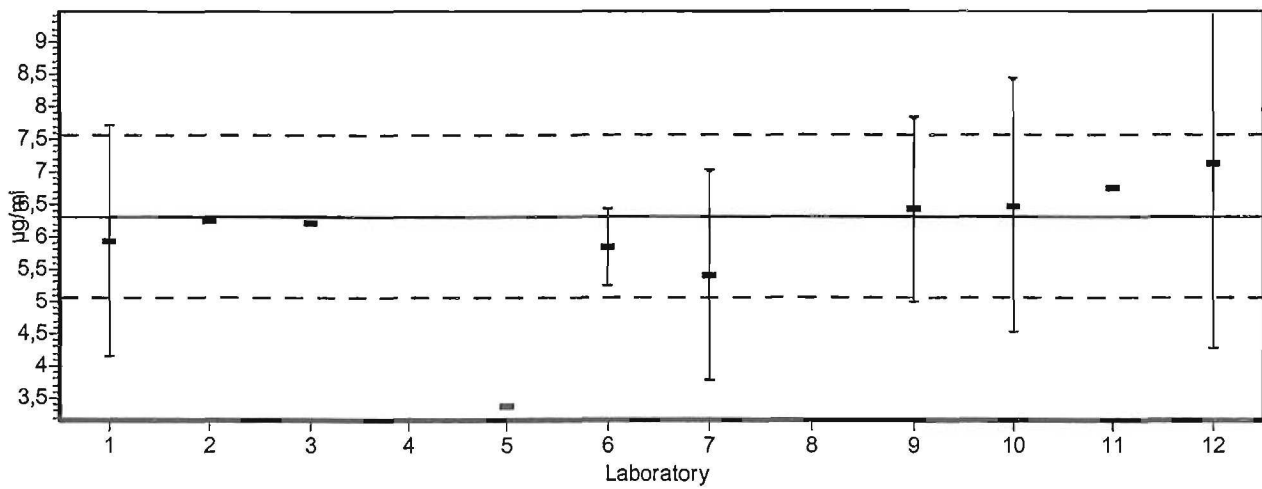


Analyytti (Analyte) 2,4,6-TCP Näyte (Sample) A3



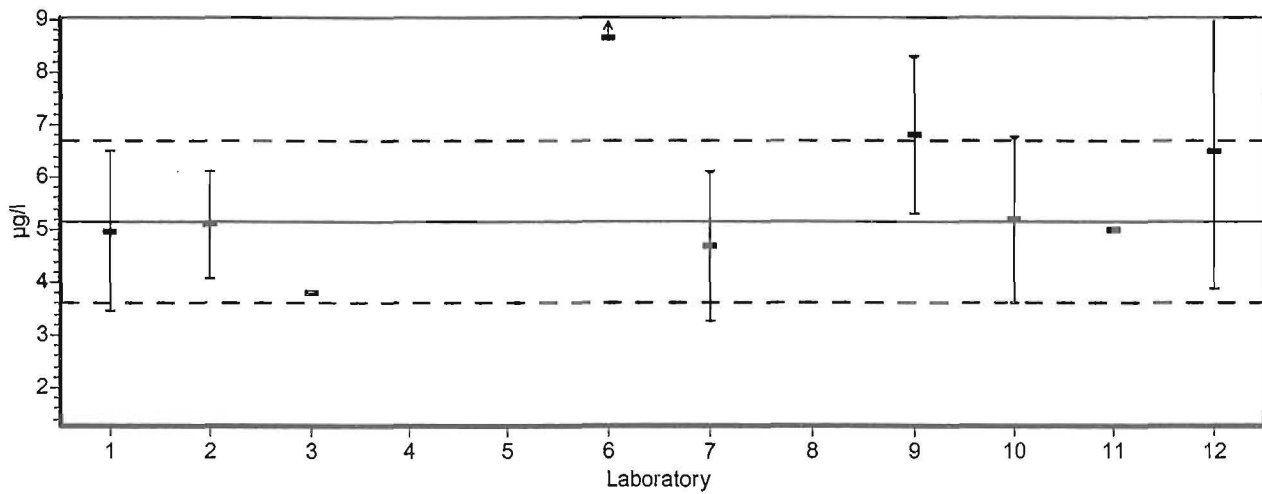
Analyytti (Analyte) 2,4-DCP

Näyte (Sample) A1



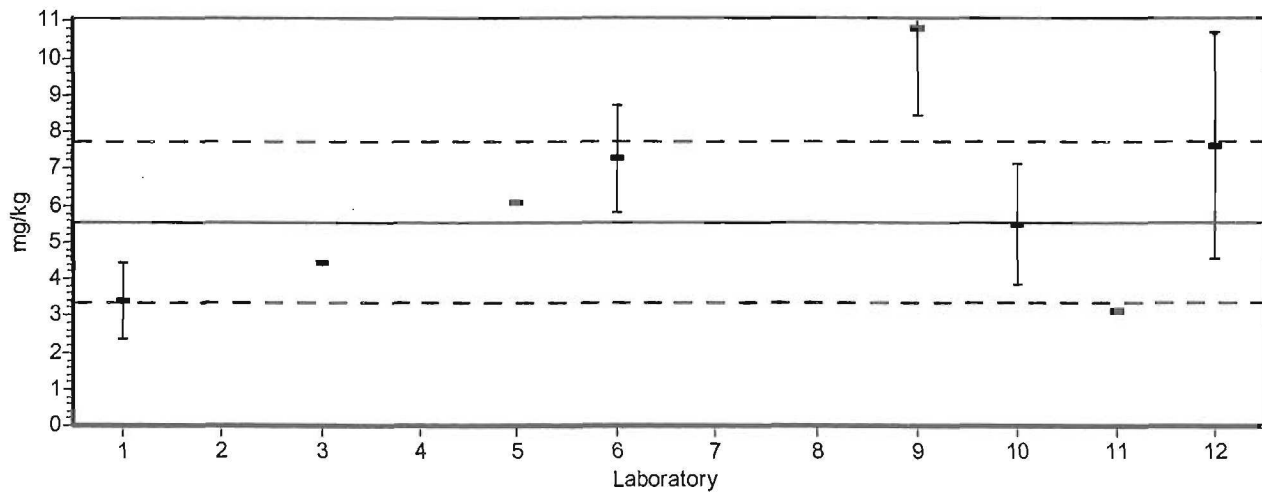
Analyytti (Analyte) 2,4-DCP

Näyte (Sample) A2

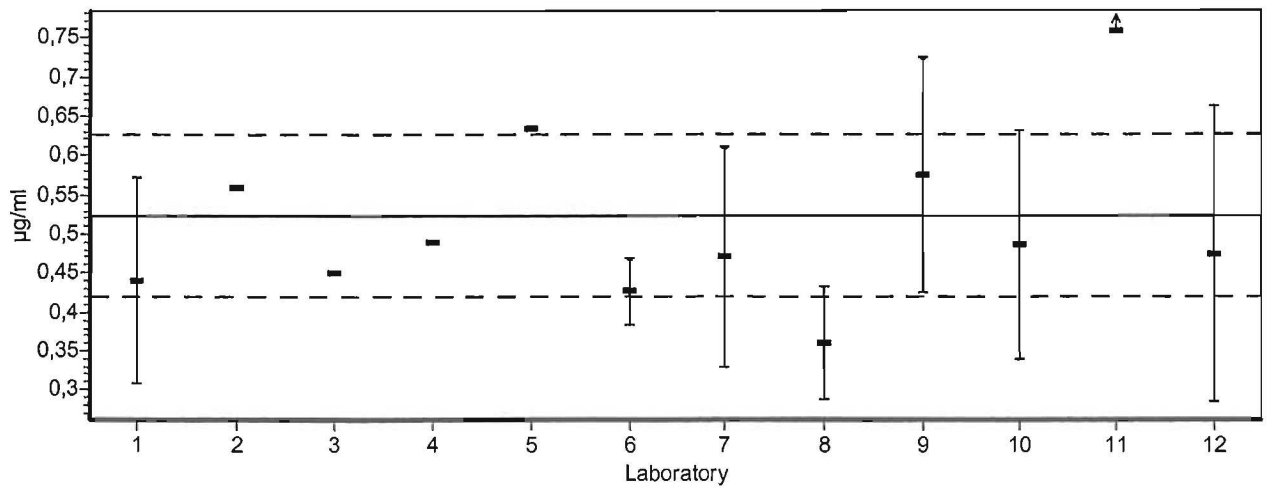


Analyytti (Analyte) 2,4-DCP

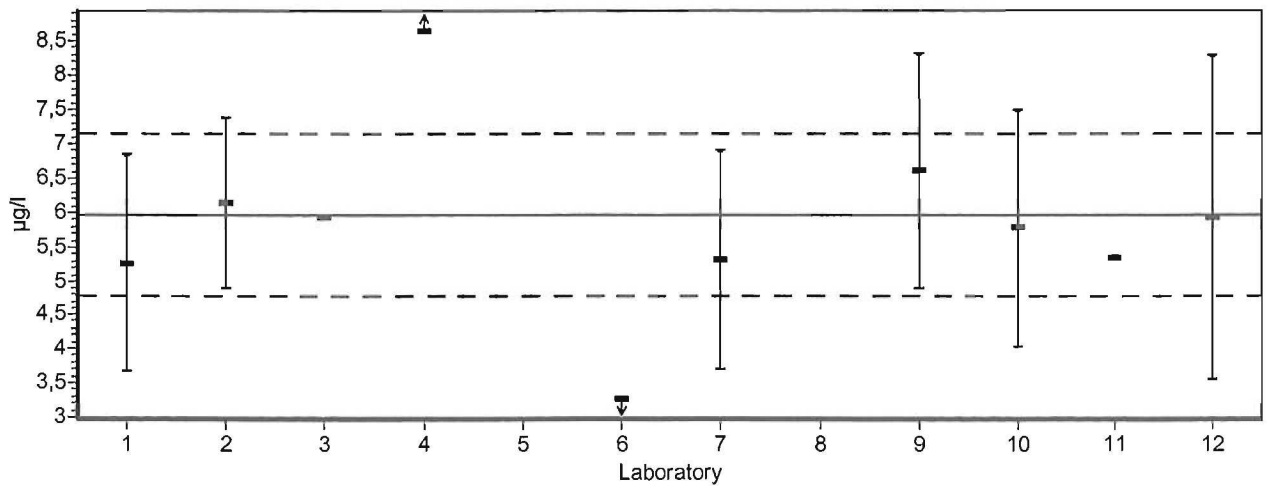
Näyte (Sample) A3



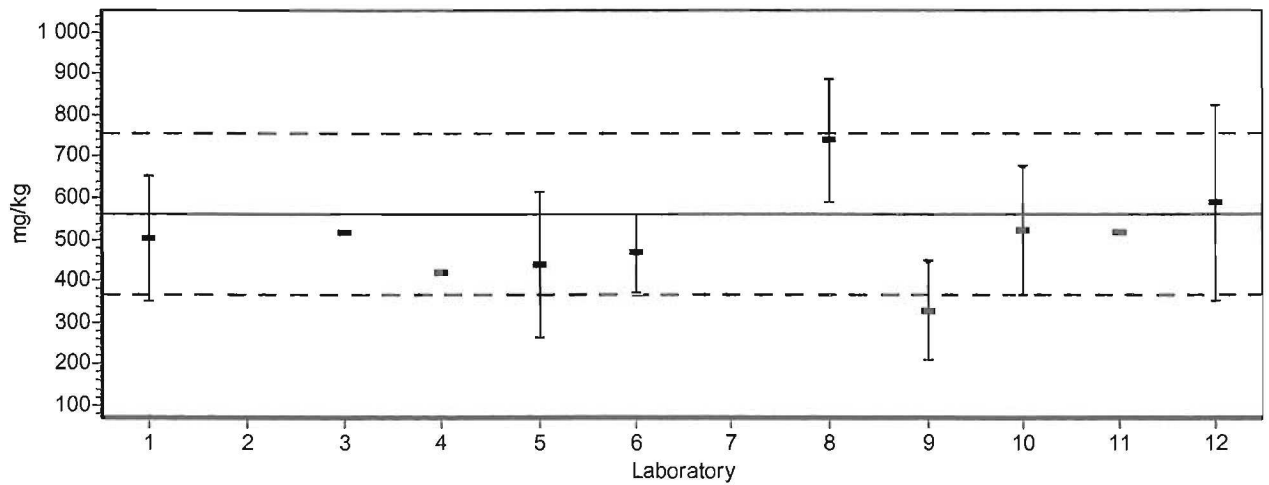
Analyytti (Analyte) PCP Näyte (Sample) A1



Analyytti (Analyte) PCP Näyte (Sample) A2



Analyytti (Analyte) PCP Näyte (Sample) A3



**LIITE 9. TULOKSISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ****Appendix 9. Explanations for the result sheets**

Laboratoriokohtaiset tulokset ja yhteenveto (Liite 10 ja 11):

Analyte	Analyytti (määrittäminen)
Unit	Yksikkö
Sample	Näytekoodi
z-Graphics	z-arvo – graafinen tulostus
z-value	z-arvon laskeminen $z = (x_i - X)/s$ , missä $x_i$ = yksittäisen laboratorion tulos $X$ = vertailuarvo (the assigned value) $s$ = kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo ( $s_{target}$ ).
Outl test OK	Yes – tulos ei ole harha-arvo, tai merkintä testistä, minkä mukaan tulos on harha-arvo (H = Hampel) Hampel-testi: Hampel-testi perustuu mediaanin ( $x_{med}$ ) ja yksittäisen ( $x_i$ ) tuloksen erotuksen itseisarvoon. Testissä lasketaan ensin erotukset $d_i = x_{med} - x_i$ ja sen jälkeen erotusten $d_i$ mediaani MAD (median absolute deviation). Tulos on harha-arvo, jos $d_i > 5,06$ MAD (95 % merkitsevyydellä).
Assigned value	Vertailuarvo
2* Targ SD %	Kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo (95 % merkitsevyydellä).
Lab's result	Osallistujan raportoima tulos (tai rinnakkaistulosten keskiarvo)
Md.	Mediaani
Mean	Keskiarvo
R-mean	Robusti-keskiarvo
RSD	Robusti-keskihajonta
SD	Keskihajonta
SD%	Keskihajonta %
Passed	Tilastokäsittelyssä olleiden tulosten lukumäärä
Missing	Esim.. < DL
Num of labs	Osallistujien kokonaismäärä

Yhteenveto z-arvoista (Liite 11):

A - hyväksytty ( $-2 \leq z \leq 2$ )

p - kyseenalainen ( $2 < z \leq 3$ ), positiivinen virhe, tulos  $> X$

n - kyseenalainen ( $-3 \leq z < -2$ ), negatiivinen virhe, tulos  $< X$

P- non- accepted ( $z > 3$ ), positive error, the result  $\gg X$

N- non- accepted ( $z < -3$ ), negative error, the result  $\ll X$  ( $X$  = the reference value)

**LIITE 10. LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET**

Appendix 10. Results of each participant

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	+2													
<b>Laboratory 1</b>																					
2,3,4,6-TeCP	µg/ml	A1							-0,4867	yes	0,904	20	0,860	0,859	0,8326	0,07241	8,7	11	0	0	11
	µg/l	A2							-2,179	yes	29,51	20	23,08	26,75	26,36	3,609	13,6	10	0	0	10
	mg/kg	A3							-0,8518	yes	901	35	766,7	841	806,2	146,9	18,2	9	0	0	9
2,4,6-TCP	µg/ml	A1							-1,737	yes	2,89	20	2,388	2,805	2,78	0,2413	8,7	10	1	0	11
	µg/l	A2							-0,9278	yes	8,12	30	6,990	8,375	8,841	1,612	18,2	10	0	0	10
	mg/kg	A3							-0,2054	yes	26,78	40	25,68	31,02	33,07	11,28	34,0	9	0	0	9
2,4-DCP	µg/ml	A1							-0,5832	yes	6,31	20	5,942	6,25	6,27	0,5123	8,2	9	1	0	10
	µg/l	A2							-0,2235	yes	5,16	30	4,987	5,065	5,267	0,9602	18,2	8	1	0	9
	mg/kg	A3							-1,932	yes	5,54	40	3,399	5,793	6,029	2,539	42,1	8	0	0	8
PCP	µg/ml	A1							-1,568	yes	0,523	20	0,441	0,474	0,488	0,07658	15,6	11	1	0	12
	µg/l	A2							-1,181	yes	5,96	20	5,256	5,85	5,783	0,4717	8,2	8	2	0	10
	mg/kg	A3							-0,603	yes	561	35	501,8	509,4	504,2	108,5	21,5	10	0	0	10
<b>Laboratory 2</b>																					
2,3,4,6-TeCP	µg/ml	A1							0,2876	yes	0,904	20	0,93	0,859	0,8326	0,07241	8,7	11	0	0	11
	µg/l	A2							0,06777	yes	29,51	20	29,71	26,75	26,36	3,609	13,6	10	0	0	10
2,4,6-TCP	µg/ml	A1							-0,0346	yes	2,89	20	2,88	2,805	2,78	0,2413	8,7	10	1	0	11
	µg/l	A2							-0,09031	yes	8,12	30	8,01	8,375	8,841	1,612	18,2	10	0	0	10
2,4-DCP	µg/ml	A1							-0,09509	yes	6,31	20	6,25	6,25	6,27	0,5123	8,2	9	1	0	10
	µg/l	A2							-0,0646	yes	5,16	30	5,11	5,065	5,267	0,9602	18,2	8	1	0	9
PCP	µg/ml	A1							0,7075	yes	0,523	20	0,56	0,474	0,488	0,07658	15,6	11	1	0	12
	µg/l	A2							0,302	yes	5,96	20	6,14	5,85	5,783	0,4717	8,2	8	2	0	10
<b>Laboratory 3</b>																					
2,3,4,6-TeCP	µg/ml	A1							-1,261	yes	0,904	20	0,79	0,859	0,8326	0,07241	8,7	11	0	0	11
	µg/l	A2							-1,02	yes	29,51	20	26,5	26,75	26,36	3,609	13,6	10	0	0	10
	mg/kg	A3							-0,3805	yes	901	35	841	841	806,2	146,9	18,2	9	0	0	9
2,4,6-TCP	µg/ml	A1							-0,519	yes	2,89	20	2,74	2,805	2,78	0,2413	8,7	10	1	0	11
	µg/l	A2							-0,5583	yes	8,12	30	7,44	8,375	8,841	1,612	18,2	10	0	0	10
	mg/kg	A3							-0,4817	yes	26,78	40	24,2	31,02	33,07	11,28	34,0	9	0	0	9
2,4-DCP	µg/ml	A1							-0,1585	yes	6,31	20	6,21	6,25	6,27	0,5123	8,2	9	1	0	10
	µg/l	A2							-1,731	yes	5,16	30	3,82	5,065	5,267	0,9602	18,2	8	1	0	9
	mg/kg	A3							-0,9928	yes	5,54	40	4,44	5,793	6,029	2,539	42,1	8	0	0	8
PCP	µg/ml	A1							-1,396	yes	0,523	20	0,45	0,474	0,488	0,07658	15,6	11	1	0	12
	µg/l	A2							-0,03356	yes	5,96	20	5,94	5,85	5,783	0,4717	8,2	8	2	0	10
	mg/kg	A3							-0,4482	yes	561	35	517	509,4	504,2	108,5	21,5	10	0	0	10
<b>Laboratory 4</b>																					
2,3,4,6-TeCP	µg/ml	A1							-0,5973	yes	0,904	20	0,85	0,859	0,8326	0,07241	8,7	11	0	0	11
	µg/l	A2							-0,8506	yes	29,51	20	27	26,75	26,36	3,609	13,6	10	0	0	10
	mg/kg	A3							-0,26	yes	901	35	860	841	806,2	146,9	18,2	9	0	0	9
2,4,6-TCP	µg/ml	A1							-0,6228	yes	2,89	20	2,71	2,805	2,78	0,2413	8,7	10	1	0	11
	µg/l	A2							2,365	yes	8,12	30	11	8,375	8,841	1,612	18,2	10	0	0	10
	mg/kg	A3							4,149	yes	26,78	40	49	31,02	33,07	11,28	34,0	9	0	0	9
PCP	µg/ml	A1							-0,631	yes	0,523	20	0,49	0,474	0,488	0,07658	15,6	11	1	0	12
	µg/l	A2							107,4	H	5,96	20	70	5,85	5,783	0,4717	8,2	8	2	0	10
	mg/kg	A3							-1,436	yes	561	35	420	509,4	504,2	108,5	21,5	10	0	0	10
<b>Laboratory 5</b>																					
2,3,4,6-TeCP	µg/ml	A1							-2,522	yes	0,904	20	0,676	0,859	0,8326	0,07241	8,7	11	0	0	11
	mg/kg	A3							-2,017	yes	901	35	583	841	806,2	146,9	18,2	9	0	0	9
2,4,6-TCP	µg/ml	A1							-5,45	H	2,89	20	1,315	2,805	2,78	0,2413	8,7	10	1	0	11
	mg/kg	A3							0,7916	yes	26,78	40	31,02	31,02	33,07	11,28	34,0	9	0	0	9
2,4-DCP	µg/ml	A1							-4,675	H	6,31	20	3,360	6,25	6,27	0,5123	8,2	9	1	0	10
	mg/kg	A3							0,4919	yes	5,54	40	6,085	5,793	6,029	2,539	42,1	8	0	0	8
PCP	µg/ml	A1							2,141	yes	0,523	20	0,635	0,474	0,488	0,07658	15,6	11	1	0	12
	mg/kg	A3							-1,243	yes	561	35	439	509,4	504,2	108,5	21,5	10	0	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	Assig- ned 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	+3													
<b>Laboratory 6</b>																						
2,3,4,6-TeCP	µg/ml	A1								-0,4535	yes	0,904	20	0,883	0,859	0,8326	0,07241	8,7	11	0	0	11
	µg/l	A2								-3,297	yes	29,51	20	19,78	26,75	26,36	3,609	13,6	10	0	0	10
	mg/kg	A3								-0,6469	yes	901	35	799	841	806,2	146,9	18,2	9	0	0	9
2,4,6-TCP	µg/ml	A1								-0,9689	yes	2,89	20	2,61	2,805	2,78	0,2413	8,7	10	1	0	11
	µg/l	A2								2,833	yes	8,12	30	11,57	8,375	8,841	1,612	18,2	10	0	0	10
	mg/kg	A3								1,622	yes	26,78	40	35,47	31,02	33,07	11,28	34,0	9	0	0	9
2,4-DCP	µg/ml	A1								-0,7448	yes	6,31	20	5,84	6,25	6,27	0,5123	8,2	9	1	0	10
	µg/l	A2								8,01	H	5,16	30	11,36	5,065	5,267	0,9602	18,2	8	1	0	9
	mg/kg	A3								1,561	yes	5,54	40	7,27	5,793	6,029	2,539	42,1	8	0	0	8
PCP	µg/ml	A1								-1,836	yes	0,523	20	0,427	0,474	0,488	0,07658	15,6	11	1	0	12
	µg/l	A2								-8,054	H	5,96	20	1,16	5,85	5,783	0,4717	8,2	8	2	0	10
	mg/kg	A3								-0,9575	yes	561	35	467	509,4	504,2	108,5	21,5	10	0	0	10
<b>Laboratory 7</b>																						
2,3,4,6-TeCP	µg/ml	A1								-0,8186	yes	0,904	20	0,83	0,859	0,8326	0,07241	8,7	11	0	0	11
	µg/l	A2								-1,189	yes	29,51	20	26	26,75	26,36	3,609	13,6	10	0	0	10
2,4,6-TCP	µg/ml	A1								-1,349	yes	2,89	20	2,5	2,805	2,78	0,2413	8,7	10	1	0	11
	µg/l	A2								-0,7553	yes	8,12	30	7,2	8,375	8,841	1,612	18,2	10	0	0	10
2,4-DCP	µg/ml	A1								-1,442	yes	6,31	20	5,4	6,25	6,27	0,5123	8,2	9	1	0	10
	µg/l	A2								-0,5943	yes	5,16	30	4,7	5,065	5,267	0,9602	18,2	8	1	0	9
PCP	µg/ml	A1								-1,013	yes	0,523	20	0,47	0,474	0,488	0,07658	15,6	11	1	0	12
	µg/l	A2								-1,107	yes	5,96	20	5,3	5,85	5,783	0,4717	8,2	8	2	0	10
<b>Laboratory 8</b>																						
PCP	µg/ml	A1								-3,117	yes	0,523	20	0,360	0,474	0,488	0,07658	15,6	11	1	0	12
	mg/kg	A3								1,813	yes	561	35	739	509,4	504,2	108,5	21,5	10	0	0	10
<b>Laboratory 9</b>																						
2,3,4,6-TeCP	µg/ml	A1								-0,04425	yes	0,904	20	0,900	0,859	0,8326	0,07241	8,7	11	0	0	11
	µg/l	A2								0,471	yes	29,51	20	30,9	26,75	26,36	3,609	13,6	10	0	0	10
	mg/kg	A3								0,03805	yes	901	35	907	841	806,2	146,9	18,2	9	0	0	9
2,4,6-TCP	µg/ml	A1								0,5882	yes	2,89	20	3,06	2,805	2,78	0,2413	8,7	10	1	0	11
	µg/l	A2								0,9278	yes	8,12	30	9,25	8,375	8,841	1,612	18,2	10	0	0	10
	mg/kg	A3								4,671	yes	26,78	40	51,8	31,02	33,07	11,28	34,0	9	0	0	9
2,4-DCP	µg/ml	A1								0,1743	yes	6,31	20	6,42	6,25	6,27	0,5123	8,2	9	1	0	10
	µg/l	A2								2,119	yes	5,16	30	6,80	5,065	5,267	0,9602	18,2	8	1	0	9
	mg/kg	A3								4,747	yes	5,54	40	10,80	5,793	6,029	2,539	42,1	8	0	0	8
PCP	µg/ml	A1								0,9943	yes	0,523	20	0,575	0,474	0,488	0,07658	15,6	11	1	0	12
	µg/l	A2								1,074	yes	5,96	20	6,60	5,85	5,783	0,4717	8,2	8	2	0	10
	mg/kg	A3								-2,353	yes	561	35	330	509,4	504,2	108,5	21,5	10	0	0	10
<b>Laboratory 10</b>																						
2,3,4,6-TeCP	µg/ml	A1								-0,4978	yes	0,904	20	0,859	0,859	0,8326	0,07241	8,7	11	0	0	11
	µg/l	A2								-0,07116	yes	29,51	20	29,3	26,75	26,36	3,609	13,6	10	0	0	10
	mg/kg	A3								-0,2917	yes	901	35	855	841	806,2	146,9	18,2	9	0	0	9
2,4,6-TCP	µg/ml	A1								-0,0692	yes	2,89	20	2,87	2,805	2,78	0,2413	8,7	10	1	0	11
	µg/l	A2								0,0821	yes	8,12	30	8,22	8,375	8,841	1,612	18,2	10	0	0	10
	mg/kg	A3								-0,1643	yes	26,78	40	25,9	31,02	33,07	11,28	34,0	9	0	0	9
2,4-DCP	µg/ml	A1								0,2694	yes	6,31	20	6,48	6,25	6,27	0,5123	8,2	9	1	0	10
	µg/l	A2								0,05168	yes	5,16	30	5,20	5,065	5,267	0,9602	18,2	8	1	0	9
	mg/kg	A3								-0,0361	yes	5,54	40	5,50	5,793	6,029	2,539	42,1	8	0	0	8
PCP	µg/ml	A1								-0,7075	yes	0,523	20	0,486	0,474	0,488	0,07658	15,6	11	1	0	12
	µg/l	A2								-0,3188	yes	5,96	20	5,77	5,85	5,783	0,4717	8,2	8	2	0	10
	mg/kg	A3								-0,3871	yes	561	35	523	509,4	504,2	108,5	21,5	10	0	0	10
<b>Laboratory 11</b>																						
2,3,4,6-TeCP	µg/ml	A1								-1,814	yes	0,904	20	0,74	0,859	0,8326	0,07241	8,7	11	0	0	11
	µg/l	A2								-2,409	yes	29,51	20	22,4	26,75	26,36	3,609	13,6	10	0	0	10
	mg/kg	A3								-1,947	yes	901	35	594	841	806,2	146,9	18,2	9	0	0	9
2,4,6-TCP	µg/ml	A1								-0,0692	yes	2,89	20	2,87	2,805	2,78	0,2413	8,7	10	1	0	11
	µg/l	A2								0,3366	yes	8,12	30	8,53	8,375	8,841	1,612	18,2	10	0	0	10
	mg/kg	A3								-1,527	yes	26,78	40	18,6	31,02	33,07	11,28	34,0	9	0	0	9
2,4-DCP	µg/ml	A1								0,7132	yes	6,31	20	6,76	6,25	6,27	0,5123	8,2	9	1	0	10
	µg/l	A2								-0,1809	yes	5,16	30	5,02	5,065	5,267	0,9602	18,2	8	1	0	9
	mg/kg	A3								-2,193	yes	5,54	40	3,11	5,793	6,029	2,539	42,1	8	0	0	8
PCP	µg/ml	A1								5,296	H	0,523	20	0,80	0,474	0,488	0,07658	15,6	11	1	0	12
	µg/l	A2								-1,057	yes	5,96	20	5,33	5,85	5,783	0,4717	8,2	8	2	0	10
	mg/kg	A3								-0,4482	yes	561	35	517	509,4	504,2	108,5	21,5	10	0	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. fai- led	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
<b>Laboratory 12</b>																				
2,3,4,6-TeCP	µg/ml	A1						-0,4757	yes	0,904	20	0,861	0,859	0,8326	0,07241	8,7	11	0	0	11
	µg/l	A2						-0,2067	yes	29,51	20	28,9	26,75	26,36	3,609	13,6	10	0	0	10
	mg/kg	A3							0,945	yes	901	35	1050	841	806,2	146,9	18,2	9	0	0
2,4,6-TCP	µg/ml	A1						0,9689	yes	2,89	20	3,17	2,805	2,78	0,2413	8,7	10	1	0	11
	µg/l	A2						1,708	yes	8,12	30	10,2	8,375	8,841	1,612	18,2	10	0	0	10
	mg/kg	A3						1,721	yes	26,78	40	36,0	31,02	33,07	11,28	34,0	9	0	0	9
2,4-DCP	µg/ml	A1						1,3	yes	6,31	20	7,13	6,25	6,27	0,5123	8,2	9	1	0	10
	µg/l	A2						1,731	yes	5,16	30	6,50	5,065	5,267	0,9602	18,2	8	1	0	9
	mg/kg	A3						1,886	yes	5,54	40	7,63	5,793	6,029	2,539	42,1	8	0	0	8
PCP	µg/ml	A1						-0,9369	yes	0,523	20	0,474	0,474	0,488	0,07658	15,6	11	1	0	12
	µg/l	A2						-0,05034	yes	5,96	20	5,93	5,85	5,783	0,4717	8,2	8	2	0	10
	mg/kg	A3						0,275	yes	561	35	588	509,4	504,2	108,5	21,5	10	0	0	10

## LIITE 11. YHTEENVETO z ARVOISTA

## Appendix 11. Summary of the z scores

Analyte	Sample/Lab	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	%
2,3,4,6-TeCP	A1	A	A	A	A	n	A	A	.	A	A	A	A	91
	A2	n	A	A	A	.	N	A	.	A	A	n	A	70
	A3	A	.	A	A	n	A	.	.	A	A	A	A	89
2,4,6-TCP	A1	A	A	A	A	N	A	A	.	A	A	A	A	91
	A2	A	A	A	p	.	p	A	.	A	A	A	A	80
	A3	A	.	A	P	A	A	.	.	P	A	A	A	78
2,4-DCP	A1	A	A	A	.	N	A	A	.	A	A	A	A	90
	A2	A	A	A	.	.	P	A	.	p	A	A	A	78
	A3	A	.	A	.	A	A	.	.	P	A	n	A	75
PCP	A1	A	A	A	A	p	A	A	N	A	A	P	A	75
	A2	A	A	A	P	.	N	A	.	A	A	A	A	80
	A3	A	.	A	A	A	A	.	A	n	A	A	A	90
% Accredited		92	100	100	67	38	67	100	50	67	100	75	100	
		yes	yes			yes		yes	yes		yes			

. - accepted ( $-2 \leq Z \leq 2$ ), p - questionable ( $2 < Z \leq 3$ ), n - questionable ( $-3 \leq Z < -2$ ), P - non-accepted ( $Z > 3$ ), N - non-accepted ( $Z < -3$ ),

%\* - percentage of accepted results

Totally accepted, %    In all: 82            In accredited: 86            In non-accredited: 80

# Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus	Julkaisu-aika lokakuu 2003
Tekijä(t)	Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Jari Nuutinen, Kirsti Kalevi ja Markku Ilmakunnas	
Julkaisun nimi	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 3/2003 Kloorifenolit vesi- ja maanäytteestä	
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut		
Tiivistelmä	<p>Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen toukokuussa 2003 kloorifenolien analysoinnista. Pätevyyskokeessa kloorifenoleja (2,4-DCP, 2,4,6-TCP, 2,3,4,6-TeCP ja PCP) määritettiin synteettisestä näytteestä, vesinäytteestä ja maanäytteestä.</p> <p>Vertailuarvona käytettiin synteettisille näytteille teoreettista (laskennallinen) pitoisuutta. Vesinäytteelle vertailuarvo asetettiin valittujen laboratorioiden tulosten keskiarvona ja maanäytteelle homogeenisuustestaustulosten keskiarvona. Tulosten arvioimiseksi laskettiin z-arvo ja sitä laskettaessa sallittiin 20 - 40 % poikkeama vertailuarvosta (95 % merkitsevyytaso).</p> <p>Pätevyyskokeessa tulosten keskihajonta oli synteettisen näytteen ja vesinäytteen määrittämisessä pienempi kuin 20 %. Maanäytteen määrittämisessä keskihajonta oli suurempi, 18 - 42 %.</p> <p>Tässä pätevyyskokeessa koko tulosaineistosta hyväksyttiin 82 %. Vuoden 1999 pätevyyskokeessa hyväksyttiin tuloksista 76 % Puolet laboratorioista oli akkreditoitunut analyysimenetelmiään. Näiden tuloksista hyväksyttiin 86 %.</p>	
Asiasanat	vesianalyysit, maa-analyysit, vesi- ja ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailukoe	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen moniste 290	
Julkaisun teema		
Projektihankkeen nimi ja projektinumero		
Rahoittaja/toimeksiantaja		
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot		
	ISSN 1455-0792	ISBN 952-11-1515-7
	Sivuja 31	Kieli suomi
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta
Julkaisun myynti/jakaja	Suomen ympäristökeskus, asiakaspalvelu sähköpostiosoite: neuvonta.syke@ymparisto.fi puh. (09) 4030 0119, telefax (09) 4030 0190	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki	
Painopaikka ja -aika	Helsinki 2003	
Muut tiedot		

## Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute	Date	October 2003
Author(s)	Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Jari Nuutinen, Kirsti Kalevi and Markku Ilmakunnas		
Title of publication	SYKE Proficiency test 3/2003 Chlorophenols from a water sample and a soil sample		
Parts of publication/ other project publications			
Abstract	<p>On May 2003 the samples were distributed for the determination of chlorophenols (2,4-DCP, 2,4,6-TCP, 2,3,4,6-TeCP and PCP) from a synthetic sample, a water sample and a soil sample. In total, 12 laboratories participated in the proficiency test.</p> <p>The homogeneity and stability of the samples was tested. The samples were regarded to be homogenous and stable.</p> <p>The average concentration, the standard deviation and the coefficient of variation were calculated after testing the outliers by Hampel test. The performance of the participants was evaluated by using z scores. The results were satisfied (<math> z  \leq 2</math>), if they deviated less than 20 - 40 % from the assigned value at 95 % confidence level (the synthetic sample: the theoretical concentration; the water sample: the mean value of the results obtained by the expert laboratories; the soil sample: the mean value of the results obtained in the homogeneity test).</p> <p>The total standard deviation was lower than 20 % for the synthetic sample and the water sample, but in analysis of the soil sample it varied from 18 % to 42 %.</p> <p>In this proficiency test 82 % of the results were satisfied (<math> z \text{ value}  \leq 2</math>), when the deviation of 20 - 40 % from the assigned value was accepted. Half of the participants used the accredited analytical methods and 86 % from their results were satisfied.</p>		
Keywords	water analysis, soil analysis, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons		
Publication series and number	Suomen ympäristökeskuksen moniste 290		
Theme of publication			
Project name and number, if any			
Financier/ commissioner			
Project organization			
	ISSN 1455-0792	ISBN 952-11-1515-7	
	No. of pages 31	Language Finnish	
	Restrictions Public	Price	
For sale at/ distributor	Finnish Environment Institute, Customer service E-mail: <a href="mailto:neuvonta.syke@ymparisto.fi">neuvonta.syke@ymparisto.fi</a> tel. 358 9 4030 0190, fax 358 9 40300 190		
Financier of publication	Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FIN-00251 Helsinki, Finland		
Printing place and year	Edita Prima Ltd, Helsinki 2003		



ISBN 952-11-1515-7  
ISSN 1455-0792