

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2014

Uima-allasvesivertailu

Mirja Leivuori, Sami Tyrväinen, Kaija Korhonen-Ylönen,
Teemu Näykki, Keijo Tervonen, Sari Lanteri ja Markku
Ilmakunnas

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2014

Uima-allasvesivertailu

**Mirja Leivuori, Sami Tyrväinen, Kaija Korhonen-Ylönen, Teemu
Näykki, Keijo Tervonen, Sari Lanteri ja Markku Ilmakunnas**



Helsinki 2014

Suomen ympäristökeskus



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 13/2014
Suomen ympäristökeskus

Pätevyyskokeen järjestäjä
Protest SYKE, Suomen ympäristökeskus (SYKE)
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki
Helsinki 2014

Julkaisu on saatavana vain internetistä:
www.syke.fi/julkaisut / helda.helsinki.fi/syke

ISBN 978-952-11-4300-7 (PDF)
ISSN 1796-1726 (verkkokj.)

ALKUSANAT

Suomen ympäristökeskus (SYKE) toimii ympäristönsuojelulain nojalla määrättyinä ympäristöalan vertailulaboratoriona Suomessa. Yksi tärkeimmistä vertailulaboratorion tarjoamista palveluista on pätevyyskokeiden ja muiden vertailumittausten järjestäminen. SYKEN laboratoriotoiminnan testaus-, kalibrointi- ja tutkimustoiminta sekä vertailumittausten järjestäminen (Profest SYKE) ovat FINAS –akkreditoituja (SFS-EN ISO/IEC 17025, SFS-EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi).

Tämä pätevyyskoe on toteutettu SYKEN vertailulaboratorion toiminta-alueella ja se antaa ulkopuolisen laadunarvion laboratoriotulosten keskinäisestä vertailtavuudesta sekä laboratorioden määrittysten luotettavuudesta.

Pätevyyskokeen onnistumisen edellytys on järjestäjän ja osallistujien välinen luottamuksellinen yhteistyö.

Lämmin kiitos yhteistyöstä kaikille osallistujille!

PREFACE

Finnish Environment Institute (SYKE) is appointed National Reference Laboratory in the environmental sector in Finland. The duties of the reference laboratory include providing interlaboratory proficiency tests and other comparisons for analytical laboratories and other producers of environmental information. The testing and the calibration laboratories as well as the proficiency testing provider (Profest SYKE) of the SYKE laboratory center have been accredited by the Finnish Accreditation Services (EN ISO/IEC 17025, EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi).

This proficiency test has been carried out under the scope of the SYKE reference laboratory and it provides an external quality evaluation between laboratory results, and mutual comparability of analytical reliability.

The success of the proficiency test requires confidential co-operation between the provider and participants.

Thank you for your participation!

Helsingissä 14 Huhtikuuta 2014 / Helsinki 14 April 2014



Marja Luotola

Laboratorionjohtaja / Director of Laboratory

SISÄLLYS

1	Johdanto	7
2	Toteutus.....	7
2.1	Vastuutahot.....	7
2.2	Osallistujat.....	8
2.3	Näytteet ja niiden toimitus	8
2.4	Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys	8
2.5	Palaute pätevyyskokeesta	9
2.6	Tulosten käsittely.....	9
2.6.1	Tulosaineiston esitestaus.....	9
2.6.2	Vertailuarvot.....	10
2.6.3	Tulosten arvioinnissa käytetty kokonaishajonnan tavoitearvo ja z-arvo	10
3	Tulokset ja niiden arviointi	11
3.1	Tulokset.....	11
3.2	Analyysimenetelmät	13
3.3	Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet.....	15
4	Pätevyyden arviointi	16
5	Yhteenveto.....	19
6	Summary	19
LIITE 1	: Pätevyyskokeen osallistujat	21
LIITE 2	: Näytteiden valmistus	22
LIITE 3	: Näytteiden homogeenisuuden testaus.....	23
LIITE 4	: Näytteiden säilyvyyden testaus.....	25
LIITE 5	: Palaute pätevyyskokeesta	27
LIITE 6	: Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet.....	28
LIITE 7	: Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä.....	29
LIITE 8	: Laboratoriokohtaiset tulokset.....	31
LIITE 9	: Tulokset ja niiden mittausepävarmuudet	43
LIITE 10	: Yhteenveto z-arvoista	49
LIITE 11	: z-arvot suuruusjärjestyksessä.....	50
LIITE 12	: Määrittämenetelmien vaikutus tuloksiin ja tulokset menetelmittäin ..	56
LIITE 13	: Mittausepävarmuuden arviointitavat ja esimerkit osallistujien mittausepävarmuuksista	63
KUVAILULEHTI.....		67
DOCUMENTATION PAGE.....		68
PRESENTATIONBLAD		69

1 Johdanto

Proftest SYKE järjesti pätevyyskokeen uima-allasvesiä analysoiville laboratorioille helmikuussa 2014. Pätevyyskokeessa testattiin allasvesien kloori-, KMnO_4 -, NO_3 -, pH-, sameus- ja ureamäärityksiä. Pätevyyskokeen tarkoituksena oli selvittää uima-allasvesiä analysoivien laboratorioiden tulosten vertailukelpoisuutta.

Proftest SYKE on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima vertailumittausten järjestäjä PT01 (SFS-EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi). Pätevyyskokeen järjestämisessä noudatettiin standardin SFS-EN ISO/IEC 17043 [1] lisäksi standardia ISO 13528 [2] sekä IUPACin teknistä raporttia [3]. Uima-allasvesien pätevyyskokeen järjestämisen on hyväksytty akkreditoituun pätevyysalueeseen 14.3.2014.

2 Toteutus

2.1 Vastuutahot

Proftest SYKE, Suomen ympäristökeskus, Laboratoriokeskus,
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki, puh. 0295 251 000, faksi 09 448 320

Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt:

Mirja Leivuori	koordinaattori
Kaija Korhonen-Ylönen	koordinaattorin sijainen
Keijo Tervonen	tekninen toteutus
Markku Ilmakunnas	tekninen toteutus
Sari Lanteri	tekninen toteutus
Ritva Väisänen	tekninen toteutus
Teemu Näykki	analytiikan asiantuntija (KMnO_4 , NO_3 , pH, sameus)

Yhteistyökumppani:

Pätevyyskokeen järjestämisessä sekä analytiikan asiantuntijana kloori- ja ureamäärityksissä toimi Sami Tyrväinen Ramboll Finland Oy:stä.

Alihankinta:

Ramboll Finland Oy / Ramboll Analytics (T039, www.finas.fi) kloori-, sameus ja ureamääritykset.

SYKE laboratoriokeskus:

SYKE Hakuninmaan laboratorio sameus-, permanganaattiluku- ja NO₃ –määritykset (uima-allasvedet eivät kuulu akkreditoituun pätevyysalueeseen).

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeeseen osallistui 30 laboratoriota (Liite1). Kaikilla osallistujilla oli standardin SFS-EN ISO/IEC 17025 mukainen laatujärjestelmä. Akkreditoituja määritysmenetelmiä käyttivät osassa määrittämisistään kaikki.

Järjestäjän (SYKE Laboratoriokeskus, Helsinki) laboratoriotunnus tulostaulukoissa on 26. Alihankkijana kloori- ja ureamäärityksissä oli Ramboll Analytics ja heidän laboratorio-tunnuksensa tulostaulukoissa on 13.

2.3 Näytteet ja niiden toimitus

Näyteastioiden puhtaustarkistukseen satunnaisesti eri pesueristä valitut näyteastiat täytettiin ionivapaalla vedellä. Kolmen vuorokauden kuluttua näyteastioiden puhtaus tarkistettiin määrittämällä vedestä ammoniumtyppi, nitraatti tai sähkönjohtavuus. Mittaustulokset osoittivat näyteastioiden täyttävän puhtaudelle asetetut kriteerit.

Laboratorioille toimitettiin kaksi uima-allasvettä (U1 ja U2). Lisäksi ureamääritystä varten toimitettiin kaksi synteettistä vesinäytettä (A1U ja A2U). Synteettiseen vesinäytteeseen A2U oli lisätty kloramiinia tunnettu määrä (0,6 mg/l). Tällä testattiin häiritseekö kloramiini (kloori) mahdollisesti urean määrittäystä. Näytteiden valmistus on esitetty liitteessä 2 ja yksityiskohtaisia tietoja saa tarvittaessa järjestäjältä. Näytteet valmistettiin huomioiden uima-allasvesien normaaleja pitoisuustasoja [4].

Näytteet toimitettiin 4.2.2014 ja ne olivat pääsääntöisesti perillä seuraavana päivänä. Laboratoriot 3, 5 ja 24 saivat näytteet 6.2.2014. Laboratoriossa 15 näytteitä oli säilytetty lämpimässä ja ne siirtyivät määrittäykseen 7.2.2014.

Näytteet analysoitiin 6.2.2014 mennessä ja tulokset raportoitiin pätevyyskokeen järjestäjälle viimeistään 10.2.2014. Alustavat tuloslistat toimitettiin osallistujille sähköpostitse 14.2.2014.

2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys

Homogeenisuustestaus tehtiin NO₃-, sameus-, KMnO₄-, pH- ja ureamääritysten avulla (Liite 3). Sameusmääritykset tehtiin sekä SYKEN laboratoriossa että akkreditoidulla menetelmällä Ramboll Analyticsin laboratoriossa. Liitteessä 3 on esitetty SYKEN homogeenisuustulokset. Ne ovat yhtenevät Ramboll Analyticsin tulosten kanssa ja molemmat osoittavat näytteiden olevan

homogeenisia. Permanganaattiluvun osalta homogeenisuustestaus ei kaikilta osin onnistunut. Näytteen U2P permanganaattiluku oli lähellä SYKEN laboratorion määritysrajaa, jolloin analyysitulosten hajonta oli suuri, eikä riittävän luotettavia määritystuloksia saatu homogeenisuustestauksessa. Samoin näytteen UIP määritystulosten analyytinen hajonta oli liian suuri homogeenisuuskriteerien täyttymiseksi. Näytteiden välinen hajonta täytti homogeenisuuskriteerit. Kierroskohtaiset asiakastulokset osoittavat näytteiden olleen homogeenisia myös permanganaattiluvun osalta. Kokonaisuudessaan pätevyyskokeen näytteet todettiin homogeenisiksi.

Huonosti säilyvien testisuureiden (pH, kloorit, urea) säilyvyyttä tarkkailtiin säilyttämällä näytteitä vuorokauden ajan kahdessa eri lämpötilassa (4 °C ja 20 °C). Eri lämpötilassa säilytetyistä näytteistä määritettiin analysointipäivänä pH, kloorit sekä urea ja tuloksia verrattiin keskenään (Liite 4).

Säilyvyystestin mukaan vapaan kloorin pitoisuus näytteessä U2K saattoi laskea, jos näytteen lämpötila nousi kuljetuksen aikana. Tästä saattoi aiheutua saman näytteen kokonaisklooripitoisuuden pienentyminen lämpötilan noustessa. Nämä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa (Luku 3). Muut analyytit olivat testin mukaan säilyviä. Näytteiden mukana toimitettiin vesinäyte, josta pyydettiin mittaamaan lämpötila heti näytteiden saavuttua. Näytteiden saapuessa asiakkaille niiden lämpötila oli alle 15,5 °C. Laboratorion 15 näytteet olivat lämminneet huonesäilytyksessä 17,7 °C.

2.5 Palaute pätevyyskokeesta

Laboratorioilta saadut palautteet on koottu liitteeseen 5. Palaute koski lähinnä näytteiden toimitusta. Kaikki saatu palaute on arvokasta ja sitä hyödynnetään toimintaa kehitettäessä.

2.6 Tulosten käsittely

2.6.1 Tulosaineiston esitestaus

Aineiston normaalisuus testattiin Kolmogorov-Smirnov-testillä. Tulosaineistosta poistettiin mediaanista merkitsevästi poikkeavat tulokset Hampel-testillä ennen keskiarvon laskemista. Myös robustissa laskennassa hylättiin tulokset, jotka poikkesivat yli 50 % tai 5 kertaa alkuperäisen tulosaineiston robustista keskiarvosta.

Osallistujat raportoivat kloori-, sameus- ja ureamäärityksistä rinnakkaistulokset. Yksittäisen laboratorion rinnakkaistulosten hajontaa (sisäinen hajonta) verrattiin Cochranin testillä kaikkien laboratoriodien rinnakkaistulosten keskimääräiseen hajontaan. Cochranin testi hylkää tuloksen normaalia suuremman sisäisen hajonnan perusteella, vaikka z-arvo olisikin hyväksyttävä.

Harha-arvotestejä ja tulosten tilastollista käsittelyä esitetään tarkemmin Profitest asiakasohjeesta joka on saatavilla Profestin kotisivuilta: www.syke.fi/proftest > käynnissä olevat pätevyyskokeet.

2.6.2 Vertailuarvot

Laskennallista pitoisuutta käytettiin vertailuarvona ureamäärytyksissä ja muissa määrytyksissä osallistujien tulosten robustia keskiarvoa.

Vertailuarvon mittausepävarmuus arvioitiin näytteen valmistuksen perusteella, kun vertailuarvona käytettiin laskennallista arvoa. Vastaavasti vertailuarvon mittausepävarmuus arvioitiin robustin keskihajonnan avulla, kun vertailuarvona käytettiin robustia keskiarvoa [z]. Laskennallisen vertailuarvon laajennettu mittausepävarmuus 95 % luottamusvälillä oli 0,6 %. Robustin keskiarvon avulla lasketun vertailuarvon laajennettu mittausepävarmuus oli pH-määrytyksissä alle 1 % sekä muissa määrytyksissä korkeintaan 10 %, paitsi näytteen U1K 19 % ja näytteen U2K 11 % sitoutuneen kloorin määrytyksessä (Liite 6). Liitteessä 6 on esitetty vertailuarvot ja vertailuarvojen määrittämistapa, laajennetut mittausepävarmuudet sekä vertailuarvon luotettavuus.

2.6.3 Tulosten arvioinnissa käytetty kokonaishajonnan tavoitearvo ja z-arvo

Kokonaishajonnan tavoitearvoa asetettaessa otettiin huomioon määritettävän analyytin pitoisuus, sen homogeenisuus ja säilyvyys näytteessä, vertailuarvon mittausepävarmuus sekä laboratorioden menestyminen aikaisemmissa pätevyyskokeissa. Kokonaishajonnan tavoitearvoksi asetettiin pH-arvolle 0,2 pH-yksikköä ja muille määrytyksille 8–35 %.

Kun vertailuarvona käytettiin robustia keskiarvoa, sen luotettavuutta arvioitiin kriteerillä $u / s_p \leq 0,3$; kriteerissä u on vertailuarvon standardiepävarmuus ja s_p on tavoitehajonta [3]. Tämä kriteeri täyttyi pääsääntöisesti, joten vertailuarvoja voitiin pitää luotettavina (Liite 6).

Asetetun kokonaishajonnan luotettavuutta ja samalla z-arvon luotettavuutta arvioitiin vertaamalla tulosaineiston robustin keskihajonnan (s_{rob}) ja asetetun tavoitehajonnan (s_p) suhdetta, jonka pitäisi olla pienempi kuin 1,2 [3]. Tämä yhtenevyyskriteeri täyttyi pääsääntöisesti kaikkien määrytyksien osalta.

Vertailuarvon luotettavuuden kriteeri ja yhtenevyyskriteeri eivät täyttyneet seuraavien testisuureiden osalta, mikä heikentää näiden tulosten arvioinnin luotettavuutta:

Näyte	Analyytti
U1K	Cl ₂ _comb
U2K	Cl ₂ _comb, Cl ₂ _free

3 Tulokset ja niiden arviointi

3.1 Tulokset

Yhteenveto pätevyyskokeen tuloksista on esitetty taulukossa 1. Tulostaulukoissa esiintyviä lyhenteitä ja käsitteitä on selitetty liitteessä 7. Laboratoriokohtaiset tulokset on esitetty liitteessä 8. Tulokset ja niiden mittausepävarmuudet on esitetty graafisesti liitteessä 9. Yhteenveto pätevyyskokeen z-arvoista on esitetty liitteessä 10 sekä osallistujakohtaiset z-arvot suuruusjärjestyksessä liitteessä 11.

Ureatuloksista ainoastaan synteettisten näytteiden A1U ja A2U tulokset on arvioitu. Uimaallasvesinäytteessä U3U havaittiin ureamäärityksissä käytetyn Koroleffin määritysmenetelmän ja entsyymaattisen ureamenetelmän välillä tasoero. Ureapitoisuuden keskiarvo on Koroleffin menetelmää käytettäessä 0,41 mg/l ja entsyymaattisella ureamenetelmällä 0,79 mg/l. Koroleffin menetelmällä saadut ureapitoisuudet ovat noin 55 % laskennallisesta vertailuarvosta, kun entsyymaattinen menetelmä on lähellä laskennallista arvoa.

Taulukko 1. Yhteenveto pätevyyskokeen tuloksista.

Table 1. Summary of the results.

Analyte	Sample	Unit	Assigned value	Mean	Rob. mean	Median	SD rob	SD rob %	2*s _p %	n	Acc z %
Cl ₂ _comb	U1K	mg/l	0,24	0,24	0,24	0,28	0,09	37,2	35	26	62
	U2K	mg/l	0,47	0,47	0,47	0,48	0,09	20,0	30	25	76
Cl ₂ _free	U1K	mg/l	1,15	1,15	1,15	1,15	0,06	5,5	15	26	92
	U2K	mg/l	0,64	0,65	0,64	0,63	0,09	14,0	15	25	68
Cl ₂ _total	U1K	mg/l	1,39	1,40	1,39	1,39	0,07	4,7	10	26	100
	U2K	mg/l	1,12	1,11	1,12	1,11	0,04	3,5	10	25	96
KMnO ₄	U1P	mg/l	10,6	10,6	10,6	10,8	0,6	5,8	15	28	96
	U2P	mg/l	3,1	3,1	3,1	3,0	0,6	18,2	30	21	86
NO ₃	U1N	mg/l	8,5	8,5	8,5	8,6	0,4	5,1	10	25	84
	U2N	mg/l	24,5	24,4	24,5	24,5	0,9	3,7	8	24	79
pH	U1H		7,47	7,47	7,47	7,46	0,10	1,4	2,7	30	97
	U2H		6,64	6,64	6,64	6,64	0,06	0,8	3,0	29	93
Turbidity	U1S	FNU	0,29	0,29	0,29	0,28	0,05	15,7	30	29	93
	U2S	FNU	0,46	0,46	0,46	0,46	0,07	14,5	30	28	93
Urea	A1U	mg/l	0,39	0,39	0,39	0,40	0,02	4,0	10	22	86
	A2U	mg/l	0,51	0,52	0,52	0,52	0,03	5,2	10	22	86
	U3U	mg/l	0,75	0,47	0,44	0,45	0,12	26,6	-	22	-

Rob. mean: Robusti keskiarvo (*The robust mean*), SD rob: Robusti keskihajonta, (*The robust standard deviation*), SD rob % : Robusti keskihajonta prosentteina, (*The robust standard deviation as percent*), 2*s_p %: Arvioinnissa käytetty kokonaishajonta, 2

* *the standard deviation for proficiency assessment*), Acc z %: Niiden tulosten osuus (%), joissa $|z| \leq 2$, (*The results (%)*), where $|z| \leq 2$, n: Laboratorioiden lukumäärä, (*The number of the participants*).

Kloori-, sameus- ja ureamäärityksistä pyydettiin raportoimaan rinnakkaistulokset, jotka käsiteltiin tilastollisesti varianssianalyysillä (ANOVA). Tulosten hajonta laboratorioiden sisällä (s_w) kuvaa määrittelyn toistettavuutta ja tulosten hajonta laboratorioiden välillä (s_b) kuvaa määrittelyn uusittavuutta. Robusteja menetelmiä käytettäessä uusittavuus tulisi olla korkeintaan 3 kertaa suurempi kuin määrittelyn toistettavuus. Kloorimäärityksissä suhde uusittavuus/toistettavuus (s_b/s_w) oli 1,4–5,5, sameusmäärityksissä 1,6–4,1 ja ureamäärityksissä 1,8–10 (Taulukko 2).

Taulukko 2. Yhteenveto rinnakkaismääritysten tuloksista (ANOVA käsittely).

Table 2. Summary of the replicate determinations (ANOVA-statistics).

Analyte	Sample	Unit	Ass.val.	Mean	S _w	S _b	S _t	S _w %	S _b %	S _t %	S _b /S _w
Cl ₂ _comb	U1K	mg/l	0,24	0,24	0,019	0,083	0,085	7,7	34	35	4,5
	U2K	mg/l	0,47	0,47	0,021	0,010	0,102	4,5	21	22	4,8
Cl ₂ _free	U1K	mg/l	1,15	1,15	0,040	0,054	0,067	3,5	4,7	5,8	1,4
	U2K	mg/l	0,64	0,65	0,021	0,092	0,094	3,2	14	15	4,4
Cl ₂ _total	U1K	mg/l	1,39	1,40	0,019	0,059	0,062	1,4	4,2	4,5	3,1
	U2K	mg/l	1,12	1,11	0,009	0,048	0,049	0,78	4,3	4,3	5,5
Turbidity	U1S	FNU	0,29	0,29	0,026	0,041	0,048	9,0	14	17	1,6
	U2S	FNU	0,46	0,46	0,018	0,074	0,077	4,0	16	17	4,1
Urea	A1U	mg/l	0,39	0,39	0,011	0,019	0,022	2,8	4,8	5,6	1,8
	A2U	mg/l	0,51	0,52	0,014	0,029	0,033	2,7	5,7	6,3	2,1
	U3U	mg/l	0,75	0,47	0,015	0,155	0,156	3,2	33	33	10

Ass.val. – vertailuarvo, assigned value; s_w – toistettavuus, repeatability standard error; s_b – laboratorioiden välinen keskihajonta, standard error between laboratories; s_t – uusittavuus, reproducibility standard error.

3.2 Analyysimenetelmät

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioiden eri analyysimenetelmillä saatujen tulosten välisiä eroja on esitetty liitteessä 12. Eri analyysimenetelmien välinen tilastollinen tarkastelu tehtiin, jos eri menetelmillä saatuja tuloksia oli vähintään viisi (Liite 12). Menetelmien välinen tilastotarkastelu tehtiin keskiarvojen suhteen t-testillä. Menetelmien tilastollista tarkastelua ei tehty ryhmään Muu menetelmä koodatuista tuloksista, sillä tähän ryhmään sisältyi tarkemmin yksilöimättömiä menetelmiä.

Kloorimääritykset

Kokonaiskloorimäärityksessä (kokonais- ja vapaa kloori) n. 70 % osallistujista käytti kolorimetristä menetelmää SFS-EN ISO 7393-2 ja 2 laboratoriota titrimetristä menetelmää SFS-EN ISO 7393-1. Kolme laboratoriota käytti kumottua standardimenetelmää SFS 3041, joka on vastaava kuin voimassa oleva standardi SFS-EN ISO 7393-2. 2 laboratorio käytti fotometristä valmisputkimenetelmää (esim. Hach Langen valmisputkimenetelmää LCK-310, joka perustuu SFS-EN ISO 7393-2 menetelmään, Liite 12). Pääsääntöisesti sitoutunut kloori määritettiin laskennallisesti kokonaiskloorin ja vapaan kloorin erotuksena (Liite 12). Menetelmävertailussa tuloksille ei havaittu tilastollisesti merkittäviä eroja.

Permanganaattiluku

KMnO₄-määrityksessä 50 % käytti manuaalista titrausmenetelmää SFS 3036 ja noin 45 % standardimenetelmää SFS 3036 sovellettuna automaattiselle titrauslaitteelle (Liite 12). Yksi laboratorio käytti muuta menetelmää (Skalar-määritys). Menetelmävertailussa menetelmien välisiä eroja ei todettu.

Nitraatti

Osallistujista 41 % määrittä nitraatin standardiin SFS-EN ISO 13395 perustuvalla automaattisella menetelmällä. Neljäsosa käytti IC-menetelmää, 18 % sulfaniilamidivärjäykseen perustuvaa Aquakem-sovellusta, 2 laboratoriota valmisputkimenetelmää, 2 laboratoriota salisylaattimenetelmää ja 1 laboratorio muuta menetelmää (Liite 12). Nitraattimäärityksen menetelmävertailun perusteella IC-menetelmällä saatiin merkitsevästi pienempiä tuloksia kuin automaattisella FIA-menetelmällä SFS-EN ISO 13395:

Näyte <i>Sample</i>	Menetelmä <i>Method</i>	Keskiarvo <i>Mean, mg/l</i>	Keskihajonta <i>Standard deviation, mg/l</i>	Johtopäätös <i>Conclusion</i>
U2N	EN-ISO 10304, IC method, n = 5	23,6	1,1	Tuloksia oli tilastolliseen tarkasteluun vähäisesti. Havaittu tilastollisesti merkitsevä ero voi johtua neljästä ei-hyväksyttävästä tuloksesta [Liite 12]. Havaittua menetelmäeroa ei voida yleistää.
	SFS-EN ISO 13395 - automaattinen (CFA, FIA) määritys, Cd/Cu pelkistys, n = 6	24,9	0,5	
	n = tulosten lukumäärä			

pH

pH-määrityksessä käytettiin lähes yhtä usein yleiselektrodia ja vähäionisille tarkoitettua elektrodia. Yksi laboratorio käytti muuta elektrodia. Menetelmävertailussa menetelmien välisiä eroja ei todettu (Liite 12).

Sameus

Pääosin kaikki osallistujat käyttivät sameuden määrittämiseen laitetta, joka mittasi hajaantunutta säteilyä. Vain yksi laboratorio käytti muuta menetelmää (Liite 12).

Urea

Suurin osa määrittä urean käyttäen Koroleffin menetelmää [6]. Kolme laboratoriota käytti entsyymaattista fotometristä menetelmää. Tulosten vähyiden vuoksi tilastollista menetelmävertailua ei tehty, mutta graafisen kuvaajan perusteella Koroleffin menetelmällä saadut tulokset olivat uima-allasvesinäytteessä U3U pienempiä kuin entsyymaattisilla menetelmillä saadut tulokset (Liite 12). Näytteessä U3U ureapitoisuuden keskiarvo on Koroleffin menetelmää käytettäessä 0,41 mg/l ja entsyymaattisella ureatestillä 0,79 mg/l. Koroleffin menetelmällä saadut ureapitoisuudet näytteestä U3U ovat noin 55 % laskennallisesta vertailuarvosta, kun entsyymaattinen testi on lähellä laskennallista arvoa. Synteettisissä näytteissä A1U ja A2U eri menetelmillä saadut keskiarvo tulokset olivat lähes samat (Liite 12). Synteettiseen näytteeseen A2U tehtiin tunnettu lisäys kloramiinia (0,6 mg/l), jolla testattiin aiheutuuko siitä virhettä ureamäärityksiin. Pätevyyskokeen tulosten mukaan lisätyllä kloramiinimäärällä ei olisi vaikutusta eri ureamäärityksissä.

3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet

Kaikki osallistuneet laboratoriot raportoivat ainakin osalle tuloksistaan laajennetun mittausepävarmuuden (Liite 9, Liite 13, Taulukko 3). Osallistujista 10 – 11 analyytistä riippuen määritti mittausepävarmuuden käyttäen sisäisestä laaduntarkkailusta (synteettinen näyte) saatua aineistoa. 5-6 laboratoriota hyödynsi epävarmuuden arvioinnissa sisäisen laadunvarmistuksen sekä pätevyyskokeiden tuloksia. 3-4 laboratoriota arvioi mittausepävarmuuden käyttäen valmistetun synteettisen näytteen tai varmennetun vertailuaineen analysointiaineistoa. 1-3 laboratoriota hyödynsi mittausepävarmuuden laskennassa MUKit-laskentaohjelmaa, joka on saatavilla SYKEN kalibrointi- ja sopimuslaboratorion [www-sivuilla](http://www.syke.fi/envical) osoitteessa: <http://www.syke.fi/envical>. Muut laboratoriot käyttivät joko menetelmävalidoinnista saatua aineistoa (2 laboratoriota) tai muuta menetelmää (1 laboratorio) mittausepävarmuuden arviointiin. Laboratorioiden ilmoittamissa laajennetuissa mittausepävarmuuksissa havaitaan iso vaihteluväli (Taulukko 3). Optimaalisella mittaalueella laajennettu mittausepävarmuus ($k = 2$) on tyypillisesti 10 – 30 %. Lähellä menetelmän määritysrajaa suhteellinen mittausepävarmuus on tätä suurempi. Korkean mittausepävarmuuden raportoineiden laboratorioiden olisi kuitenkin syytä tarkastella mittausepävarmuuden realistisuutta.

Taulukko 3. Tulosten laajennettujen mittausepävarmuuksien vaihteluvälit prosentteina.

Table 3. The ranges of the reported expanded uncertainties as percent.

Analyytti / Analyte	Näyte Sample	Laajennetun mittausepävarmuuden vaihteluväli, % The range of the expanded measurement uncertainties, %
Cl ₂ _comb	U1K	10–50
	U2K	10–50
Cl ₂ _free	U1K	10–20
	U2K	10–25
Cl ₂ _total	U1K	10–20
	U2K	10–20
KMnO ₄	U1P	5–36
	U2P	5–75
NO ₃	U1N	8–30
	U2N	8–30
pH	U1H	1,32–5
	U2H	1,4–5
Turbidity	U1S	10–57
	U2S	10–40
Urea	U1U	10–40
	U2U	10–40
	U3U	10–40

4 Pätevyyden arviointi

Pätevyyskokeen tuloksia arvioitiin käyttäen z-arvoja (Liite 7) ja arviointiperusteet olivat seuraavat:

Kriteeri	Arviointi
$ z \leq 2$	Hyväksyttävä
$2 < z < 3$	Kyseenalainen
$ z \geq 3$	Ei-hyväksyttävä

Osallistujien pätevyyden arviointi laboratoriokohtaisesti on esitetty liitteessä 8. Liitteessä 10 on kuvattu yhteenveto osallistujien z-arvoista sekä laboratorioiden z-arvojen jakauma on kuvattu liitteessä 11. Kaikki osallistujat käyttivät akkreditoituja määrittämenetelmiä ainakin osassa määrittäksiä (Liite 10). Koko tulosaineistossa hyväksyttäviä tuloksia oli 87 %, kun tulosten sallittiin vaihdella 8-35 % ja 0,2 pH-yksikköä vertailuarvosta. Edellisen vuoden vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 86 % [5]. Yhteenveto tulosten arvioinnista sekä vertailu aikaisempaan menestymiseen on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Yhteenveto pätevyyden arvioinnista.

Table 4. Summary of the performance evaluation.

Määrittäminen Measurement	$2 \cdot s_p$ %	Hyväksyttäviä tuloksia, % Satisfactory results	Arviointi Assessment
Sitoutunut kloori Combined chlorine	35	69	Näytteiden U1K ja U2K vertailuarvon suuri epävarmuus ja tulosten suuresta hajonnasta johtuva yhtenevyyskriteerin täyttymättömyys heikentävät arvioinnin luotettavuutta. Vuoden 2013 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 74 % [5].
Vapaa kloori Free chlorine	15	80	Näytteen U2K vertailuarvon suuri epävarmuus ja tulosten suuresta hajonnasta johtuva yhtenevyyskriteerin täyttymättömyys heikentävät arvioinnin luotettavuutta. Lisäksi U2K näytteessä osa tuloksista on korkeampia kuin vertailuarvo ja osa tuloksista oli ei-hyväksyttyjä (Liite 9). Vuoden 2013 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 78 % [5].
Kokonaiskloori Total chlorine	10	98	Hyvä menestyminen. Vuoden 2013 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 90 % [5].
KMnO ₄	15–30	91	Hyvä menestyminen. Vuoden 2013 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 89 % [5].
NO ₃	8–10	82	Vuoden 2013 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 88 % [5].
pH	2,7–3,0	95	Hyvä menestyminen. Vuoden 2013 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 96 % [5].
Sameus Turbidity	30	93	Hyvä menestyminen. Vuoden 2013 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 81 % [5].
Urea	10	86	Ainoastaan synteettisten näytteiden A1U ja A2U ureatulokset arvioitiin laboratoriokohtaisesti. Vuoden 2013 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia synteettiselle näytteelle A1U oli 91 % [5]. Tulos osoittaa, että kalibrointi on pääosin kohdallaan. Pätevyyskokeen tulokset osoittivat, että kloramiinin lisäys ei häirinyt synteettisen näytteen (A2U) ureamäärittystä.

Ureamääritysten arviointi

Vain synteettisten näytteiden A1U ja A2U ureatulokset pystyttiin arvioimaan, vaikka suurin osa osallistujista käytti Koroleffin menetelmää [6] ja vain kolme osallistujaa entsyymaattista fotometristä menetelmää. Lisäksi havaittiin, että näytteeseen A2U tehty kloramiinilisäys ei häiritse ureamäärityksiä. Todellisella uima-allasvesinäytteellä U3U näiden menetelmien tulokset erosivat kuitenkin niin paljon, että pätevyyden arviointia ei voinut tehdä. Ureamääritysmenetelmien soveltuvuuden arviointia uima-allasvesimäärityksiin jatkettiin edellisen vastaavan pätevyyskokeen mukaisesti [5]. Taulukossa 5 on arvioitu käytettyjen menetelmien soveltuvuus ureamääritykseen eri näytteille saannon avulla. Saanto laskettiin kyseisellä menetelmällä saatujen tulosten keskiarvosta (saanto-% = 100 x tulosten keskiarvo/laskennallinen pitoisuus). Menetelmien arvioinnissa käytettiin seuraavia kriteereitä [5]:

Saanto/näyte, % <i>Recovery/sample, %</i>	Arviointi <i>Assessment</i>
90-110 / A1U, A2U 80-120 / U3U	Soveltuu uima-allasvesien ureamääritykseen
<90 tai > 110 / A1U, A2U < 80 tai >120 / U3U	Ei sovellu uima-allasvesien ureamäärityksiin ilman lisävalidointia.

Taulukko 5. Arviointi menetelmän soveltuvuudesta.

Table 5. Assessment of the analytical methods used in urea determination.

Menetelmä <i>Method</i>	Näyte <i>Sample</i>	Saanto, % <i>Recovery, %</i>	Arvio menetelmän soveltuvuudesta <i>Assessment</i>
Method 3201 Koroleffin menetelmä	A1U	103	Menetelmän käyttö uima-allasvesien ureamäärityksissä edellyttää lisävalidointia , jossa matriisin vaikutus otetaan huomioon.
	A2U	102	
	U3U	55	
Method 3203 Entsyymaattinen fotometrinen menetelmä	A1U	100	Tämän pätevyyskoetulosten perusteella menetelmä soveltuu hyvin uima-allasveden ureamäärityksiin.
	A2U	102	
	U3U	105	

Näytteiden säilyvyyden vaikutus tuloksiin

Laboratoriot 3, 5 ja 24 saivat näytteet päivän myöhässä. Näytteiden säilyvyydestin mukaan vapaan kloorin ja kokonaiskloorin pitoisuus näytteessä U2K saattoivat laskea, jos näytteen lämpötila nousi kuljetuksen aikana. Pätevyyskokeen tulosten mukaan viivästys ei ole vaikuttanut laboratorioiden menestymiseen näiden määritysten osalta näytteessä U2K. Laboratorio 15 sai näytteet määrittämiseen 2 päivää myöhässä lämminneinä. Pätevyyskokeen tulosten perusteella voidaan arvioida, että näytteiden lämpiäminen ei ole vaikuttanut laboratorioiden menestymiseen.

5 Yhteenveto

Profitest SYKE järjesti pätevyyskokeen uima-allasvesiä analysoiville laboratorioille helmikuussa 2014. Pätevyyskokeessa testattiin allasvesien kloori-, KMnO_4 -, NO_3 -, pH-, sameus- ja ureamäärityksistä. Ureamääritystä varten toimitettiin myös kaksi synteettistä näytettä. Pätevyyskokeeseen osallistui 30 laboratoriota.

Pätevyyden arvioimisessa käytettiin z-arvoa ja sitä laskettaessa tulokselle sallittiin pH-määrityksessä 0,2 pH-yksikön ja muissa määrityksissä 8–35 %:n poikkeama vertailuarvosta. Määrityksen vertailuarvona käytettiin ureamäärityksessä laskennallista arvoa ja muissa määrityksissä robustia keskiarvoa. Kokonaisuudessaan hyväksyttäviä tuloksia oli 87 %.

Ureatuloksista arvioitiin synteettisten näytteiden A1U ja A2U tulokset. Uima-allasvesinäytteen U3U yksittäisiä ureatuloksia ei arvioitu, koska suurin osa osallistujista käytti Koroleffin menetelmään perustuvaa määrittystä ja tällä menetelmällä saadut tulokset poikkesivat huomattavasti laskennallisista pitoisuuksista. Koroleffin menetelmällä saadut tulokset olivat ainoastaan 55 % laskennallisista ureapitoisuuksista. Vuoden 2013 vastaavassa pätevyyskokeessa Koroleffin menetelmällä määritetyt ureapitoisuudet olivat 53 % laskennallisista arvoista [5]. Käytettäessä uima-allasvesien ureapitoisuuden määrittämiseen Koroleffin menetelmää tulisi näytetyypin vaikutus tuloksiin selvittää paremmin.

6 Summary

Profitest SYKE carried out the proficiency test for analysis of combined chlorine, free chlorine, total chlorine, permanganate index, nitrate, pH, turbidity and urea from swimming pool water in February 2014. In total, 30 laboratories participated in this proficiency test.

The results of each participant are presented in Appendix 8 and the summary of the results is presented in Table 1.

The mean value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated after rejection of the outliers according to Hampel test. The results which deviated more than 50 % of the robust mean or 5 times from the robust mean were also rejected. The calculated concentration was used as the assigned value for urea determination and the robust mean of the reported results for the other determinations (Appendix 6). The performance of the participants was evaluated by using z scores (Appendices 8, 10 and 11).

The results grouped by the analytical methods are presented in Appendix 12. The differences between the results obtained by the various analytical methods were rather small, and only for nitrate in the sample U2N the differences was significant (Appendix 12). However, there were few results, so the difference will not be uniform.

In this proficiency test 87 % of the results were regarded to be satisfactory when the standard deviation for performance assessment from the assigned value at 95 % confidence interval were 2.7–35 % (Table 1, Appendix 10).

KIRJALLISUUS

- 1 SFS-EN ISO 17043, 2010. Conformity assessment – General requirements for Proficiency Testing.
- 2 ISO 13528, 2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- 3 Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R., 2006. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry laboratories (IUPAC Technical report). Pure Appl. Chem. 78: 145-196, <http://www.iupac.org>.
- 4 STM asetus 315/2002 Uimahallien ja kylpylöiden allasvesien laatuvaatimuksia ja valvontatutkimuksia.
- 5 Korhonen-Ylönen, K., Tyrväinen, S., Leivuori, M., Näykki, T., Järvinen, O., Tervonen, K., Lanteri, S. ja Ilmakunnas, M. 2013. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2013, Uima-allasvesivertailu. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 15/2013. 58s Helsinki. <http://www.ymparisto.fi/julkaisut>. <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/38980>.
- 6 Koroleff, F. 1983. Determination of urea. In Methods of Seawater Analysis (Grasshoff, K., Erhardt, M. & Kremling K., eds.). Verlag Chemie, Weinheim, pp. 158-162.

LIITE 1: Pätevyyskokeen osallistujat

Participants

Finland	Ahma ympäristö Oy, Ilmajoki Ahma Ympäristö Oy, Rovaniemi Eurofins Viljavuuspalvelu, Mikkeli Haapaveden kaupungin ympäristölaboratorio, Haapavesi Hyvinkään kaupunki, Elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Hyvinkää Jyväskylän Ympäristölaboratorio, Jyväskylä Kainuun elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Kainuu Kauhajoen elintarvikelaboratorio, Kauhajoki KCL Kymen Laboratorio, Kuusankoski Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku Länsi-Uudenmaan vesi ja ympäristö ry, Lohja Metropolilab Oy, Helsinki Novalab Oy, Karkkila Oulun seudun elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Oulu Porilab, Pori Ramboll Finland Oy, Ramboll Analytics, Lahti Riihimäen seudun tk ky / Elintarvike- ja vesilaboratorio, Riihimäki Saimaan Vesi- ja Ympäristötutkimus Oy, Lappeenranta Sastamalan kaupunki, Elintarvikelaboratorio, Sastamala Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Joensuu Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Kuopio SeiLab Oy, Seinäjoki SGS Inspection Services Oy, Kotka Suomen Ympäristökeskus (SYKE), Laboratoriokeskus, Helsinki Suomen Ympäristökeskus (SYKE), Laboratoriokeskus, Oulu Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio, Vaasa Ålands miljö- och hälsoskyddsmyndighet, laboratoriet, Ahvenanmaa
Denmark	Eurofins Milj A/S, Vejen
Sweden	Eurofins Environment Sweden AB, Lidköping

LIITE 2: Näytteiden valmistus

Preparation of the samples

Analyytti/Näyte Analyte/Sample		UIK	U2K	
Cl ₂ _comb	Pohjapitoisuus, mg/l Initial concentration	0,14	0,14	
	Lisäys, mg/l Addition	C ₇ H ₇ ClNaNO ₂ S* 3H ₂ O 0,19	0,48	
	Vertailuarvo, mg/l Assigned value	0,24	0,47	
Cl ₂ _free	Pohjapitoisuus, mg/l Initial concentration	< 0,10	< 0,10	
	Lisäys, mg/l Addition	NaClO 1,26	0,68	
	Vertailuarvo, mg/l Assigned value	1,15	0,64	
Cl ₂ _tot	Pohjapitoisuus, mg/l Initial concentration	0,14	0,14	
	Lisäys, mg/l Addition	1,45	1,16	
	Vertailuarvo, mg/l Assigned value	1,39	1,12	
		U1H	U2H	
pH	Pohjapitoisuus Initial concentration pH-yksikkö	7,7	6,8	
	Vertailuarvo Assigned value pH-yksikkö	7,47	6,64	
		U1S	U2S	
Sameus Turbidity	Pohjapitoisuus, FTU Initial concentration	0,15	0,15	
	Lisäys, FTU Addition	0,19	0,45	
	Vertailuarvo, FTU Assigned value	0,29	0,46	
		U1N	U2N	
NO ₃	Pohjapitoisuus, mg/l Initial concentration	24,7	24,7	
	Laimennos Dilution	3,5:10	-	
	Vertailuarvo, mg/l Assigned value	8,5	24,5	
KMnO ₄	Pohjapitoisuus, mg/l Initial concentration	4,40	4,4	
	Lisäys, mg/l Addition	C ₇ H ₆ O ₃ 7,6	-	
	Vertailuarvo, mg/l Assigned value	10,6	3,1	
		A1U	A2U	U3U
Urea	Pohjapitoisuus, mg/l Initial concentration	-	-	< 0,1
	Lisäys, mg/l Addition	CO(NH ₂) ₂ 0,39	0,51	0,75
	Vertailuarvo, mg/l Assigned value	0,39	0,51	0,75

LIITE 3: Näytteen homogeenisuuden testaus

Testing of homogeneity

Analyytti/näyte Analyte/Sample	Pitoisuus Concentration mg/l or FTU	s_p %	s_p	s_a	s_a/s_p	$s_a/s_p < 0,5?$	s_{bb}^2	c	$s_{bb}^2 < c?$
Turbidity/U1S	0,32	15	0,05	0,003	0,1	Kyllä/Yes	0,000004	0,0005	Kyllä/Yes
Turbidity/U2S	0,56	15	0,08	0,01	0,2	Kyllä/Yes	0,0003	0,002	Kyllä/Yes
NO ₃ /U1N	8,60	5	0,43	0,06	0,1	Kyllä/Yes	0,002	0,04	Kyllä/Yes
NO ₃ /U2N	24,7	4	0,99	0,12	0,1	Kyllä/Yes	0,02	0,2	Kyllä/Yes
Urea/A2U	0,51	5	0,03	0,005	0,2	Kyllä/Yes	0,000003	0,0002	Kyllä/Yes
Urea/U3U	0,78	5	0,04	0,008	0,2	Kyllä/Yes	0,00004	0,0004	Kyllä/Yes
KMnO ₄ /U1P	9,26	7,5	0,69	0,73	1,1	Ei/No	0,0	0,59	Kyllä/Yes

Homogeenisuuskriteerit / Criterion for homogeneity:

- $s_p\%$ = arvioinnissa käytetty hajonta (tavoitehajonta)
(standard deviation for proficiency assessment)
- s_p = tavoitehajonta, kokonaishajonnan tavoitearvo/2
(standard deviation for proficiency assessment, total standard deviation/2)
- s_a = analyttinen hajonta, tulosten keskihajonta osanäytteessä
(analytical deviation, standard deviation of the results in a sub sample)
- s_{bb} = osanäytteiden välinen hajonta, eri osanäytteistä saatujen tulosten keskihajonta
(between-sample deviation, standard deviation of results between sub samples)
- c = $F_1 \cdot s_{all}^2 + F_2 \cdot s_a^2$, missä
- s_{all}^2 = $(0,3 \cdot s_p)^2$
- F_1 = 2,21 kun osanäytteiden lukumäärä oli 6 (2.01 when the number of sub samples is 6)
- F_2 = 1,69 kun osanäytteiden lukumäärä oli 6 (1.25 when the number of sub samples is 6)

Analyytti/näyte Analyte/Sample	Pitoisuus Concentration	s_p	$0,5 \cdot s_p$	Keskihajonta (s_{bb}) Standard deviation	$s_{bb} < 0,05?$
pH/ U1H	7,54	0,1	0,05	0,014	Kyllä/Yes
pH/ U2H	6,64	0,1	0,05	0,025	Kyllä/Yes

Homogeenisuuskriteeri / Criterion for homogeneity:

- s_p = tavoitehajonta, kokonaishajonnan tavoitearvo/2
(Standard deviation for proficiency assessment, total standard deviation/2)
- s_{bb} = osanäytteiden välinen hajonta, eri osanäytteistä saatujen tulosten keskihajonta
(Between-sample deviation, standard deviation of results between sub samples)

Johtopäätös: Homogeenisuuskriteerit täyttyivät kaikkien muiden osalta paitsi permanganaattiluvun kohdalla. Kierroskohtainen tulos osoittaa kuitenkin myös permanganaattiluvun osalta näytteiden homogeenisuuden. Täten näytteet voidaan pitää homogeenisina.

Conclusion:

The criteria of homogeneity fulfilled for all tested parameters, with exception of permanganate index. However, the result of the proficiency test showed that the material was homogenous for permanganate index as well. Thus the samples could be regarded as homogenous

LIITE 4: Näytteiden säilyvyyden testaus

Testing of stability

Näytteet toimitettiin 4.2.2014 ja ne olivat perillä viimeistään seuraavana päivänä. Näytteiden analysointipäivä oli 6.2.2014. Säilyvyys testattiin pH-, kloori- ja urea-näytteistä, jotka analysoitiin lähetysajankohtana ja määrittäjäajankohtana (säilytys kahdessa eri lämpötilassa). Tarkastelu tehtiin vertaamalla kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia.

pH

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
Pvm.	4.2.	6.2. (20 °C)	6.2. (4 °C)	Pvm.	4.2.	6.2. (20 °C)	6.2. (4 °C)
U1H	7,53	7,50	7,53	U2H	6,68	6,67	6,68
D	0,033				0,011		
0,3·s _p	0,03				0,03		
	D <0,3 · s _p ? Ei/No				D <0,3 · s _p ? Kyllä/Yes		

Vapaa kloori (Cl₂ free)

Näyte	Tulos, mg/l			Näyte	Tulos, mg/l		
Pvm.	4.2.	6.2. (20 °C)	6.2. (4 °C)	Pvm.	4.2.	6.2. (20 °C)	6.2. (4 °C)
U1K	1,17	1,16	1,15	U2K	0,60	0,56	0,58
D	0,005				0,022		
0,3·s _p	0,026				0,014		
	D <0,3 · s _p ? Kyllä/Yes				D <0,3 · s _p ? Ei/No		

Sitoutunut kloori (Cl₂ comb)

Näyte	Tulos, mg/l			Näyte	Tulos, mg/l		
Pvm.	4.2.	6.2. (20 °C)	6.2. (4 °C)	Pvm.	4.2.	6.2. (20 °C)	6.2. (4 °C)
U1K	0,23	0,23	0,23		0,55	0,53	0,54
D	0,005				0,018		
0,3·s _p	0,013				0,021		
	D <0,3 · s _p ? Kyllä/Yes				D <0,3 · s _p ? Kyllä/Yes		

Kokonaiskloori (Cl₂ tot)

Näyte	Tulos, mg/l			Näyte	Tulos, mg/l		
Pvm.	4.2.	6.2. (20 °C)	6.2. (4 °C)	Pvm.	4.2.	6.2. (20 °C)	6.2. (4 °C)
U1K	1,39	1,37	1,39	U2K	1,15	1,08	1,12
D	0,013				0,040		
0,3·s _p	0,021				0,017		
	D <0,3 · s _p ? Kyllä/Yes				D <0,3 · s _p ? Ei/No		

Urea

Näyte	Tulos, mg/l			Näyte	Tulos, mg/l			Näyte	Tulos, mg/l		
Pvm.	4.2.	6.2. (20 °C)	6.2. (4 °C)	Pvm.	4.2.	6.2. (20 °C)	6.2. (4 °C)	Pvm.	4.2.	6.2. (20 °C)	6.2. (4 °C)
A1U	0,39	0,40	0,39	A2U	0,51	0,53	0,51	U3U	0,77	0,79	0,78
D	0,012				0,022				0,015		
0,3·s _p	0,006				0,008				0,017		
	D <0,3 · s _p ? Ei/No				D <0,3 · s _p ? Ei/No				D <0,3 · s _p ? Kyllä/Yes		

Säilyvyyskriteeri / Criterion for stability D <0,3 · s_p:

D = |Tulos säilytyslämpötilassa 20 °C – tulos säilytyslämpötilassa 4 °C| *the result at 20 °C – the result at 4 °C*

s_p = Arvioinnissa käytetty hajonta (tavoitehajonta), *(standard deviation for proficiency assessment)*

Johtopäätös: Säilyvyystestauksen mukaan näytteen U2K vapaan kloorin ja tästä johtuen myös kokonaiskloorin pitoisuus on voinut pienentyä, jos näytteet ovat lämminneet kuljetuksen aikana. Tämä huomioitiin tulosten arvioinnissa. Muissa tapauksissa, joissa säilyvyyskriteeri ei ole täyttynyt, tulosten ero on pienempi kuin analyttinen virhe ja näytteet voidaan katsoa säilyviksi. Muut näytteet olivat säilyviä.

Conclusion: *The criterion for stability did not fulfill for the measurements of free chlorine and total chlorine from the sample U2K. This was taken into consideration in the performance evaluation. In the other cases, where the criterion was not fulfilled the deviation was lower than the analytical error, thus the samples could be regarded stable. The other samples could be regarded as sufficiently stable.*

LIITE 5: Palaute pätevyyskokeesta

Feedback from the proficiency test

Laboratorio	Kommentit teknisestä toteutuksesta	Proftest SYKE:n vastine
3, 24	Näytteet saapuivat asiakkaalle päivän myöhässä 6.2.14.	Näytteille oli tilattu nouto SYKEstä maanantaiksi (3.2), mutta nouto ei toteutunut. Noudon toteutuessa asiakkaat olisivat saaneet näytteet ajoissa.
15	Näytteet olivat asiakkaalla vasta 7.2.-14	Näytekasetti oli saapunut asiakkaalle ajoissa, mutta oli unohtunut postihuoneeseen pariksi päiväksi.
30	Nitraattinäytteet puuttuivat lähetyksestä.	Asiakkaalle lähetettiin uudet näytteet.
-	Pullossa oleva näytetunnus A2U ei vastannut näytekirjeessä ilmoitettua.	Näytekirjeeseen oli kopioitunut edellisen vuoden kirjepohjasta väärä näytetunnus. Pullossa oleva näytetunnus oli oikein. Asia korjattiin sähköisesti saataviin pätevyyskokeen materiaaliin Proftest verkkosivuille.

Laboratorio	Kommentit tuloksista	Proftest SYKE:n vastine
25	Laboratorio ilmoitti tulosten raportointivirheen pH-määrittämisessä näytteestä U2H. Oikea tulos on 6,67.	Tulos käsiteltiin harha-arvona tilastokäsittelyssä. Oikein raportoituna tulos on hyväksyttävä.

JÄRJESTÄJÄN PALAUTE OSALLISTUJILLE

Feedback to the participants

Laboratorio	Järjestäjän palaute
2, 3	Akkreditoitu laboratorio, mutta osasta testisuureista ei ole raportoitu laajennettua mittausepävarmuutta.
5, 6, 7, 11	Laboratorio ei ole toimittanut osalle kloorimäärittämisistä tai sameusmäärittämisistä rinnakkaistuloksia, vaikka pätevyyskokeessa rinnakkaistulokset pyydettiin.
	Käytettäessä uima-allasvesien ureapitoisuuden määrittämiseen Koroleffin menetelmää tulisi näytetyypin vaikutus tuloksiin selvittää paremmin.

LIITE 6: Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet

Evaluation of the assigned values and their uncertainties

Analyte	Sample	Unit	Assigned value	Uncertainty, %	Evaluation method of assigned value	u/s _p
Cl ₂ _comb	U1K	mg/l	0,24	19,0	Robust mean	0,54
	U2K	mg/l	0,47	11,0	Robust mean	0,37
Cl ₂ _free	U1K	mg/l	1,15	2,7	Robust mean	0,18
	U2K	mg/l	0,64	7,3	Robust mean	0,49
Cl ₂ _total	U1K	mg/l	1,39	2,4	Robust mean	0,24
	U2K	mg/l	1,12	1,7	Robust mean	0,17
KMnO ₄	U1P	mg/l	10,6	2,7	Robust mean	0,18
	U2P	mg/l	3,1	9,9	Robust mean	0,33
NO ₃	U1N	mg/l	8,5	2,7	Robust mean	0,27
	U2N	mg/l	24,5	2,0	Robust mean	0,25
pH	U1H		7,47	0,6	Robust mean	0,22
	U2H		6,64	0,4	Robust mean	0,13
Turbidity	U1S	FNU	0,29	7,3	Robust mean	0,24
	U2S	FNU	0,46	6,9	Robust mean	0,23
Urea	A1U	mg/l	0,39	0,6	Calculated value	0,06
	A2U	mg/l	0,51	0,6	Calculated value	0,06
	U3U	mg/l	0,75	0,6	Calculated value	

Vertailuarvon luotettavuutta on arviotu suhdeluvulla u/s_p , jossa:

s_p = Arvioinnissa käytetty tavoitehajonta

u = Vertailuarvon standardiepävarmuus

Jos $u/s_p \leq 0.3$, niin vertailuarvo on luotettava ja z-arvot ovat hyväksyttäviä

LIITE 7: Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä

Terms in the results tables

Laboratoriokohtaiset tulokset

Analyte	Analyytti (määritettävä alkuaine tai yhdiste)
Unit	Yksikkö
Sample	Näytekoodi
z-value	z-arvo $z = (x_i - X)/s_p$, missä x_i = Yksittäisen laboratorion tulos X = Vertailuarvo s_p = Arvioinnissa käytetty hajonta
Assigned value	Vertailuarvo
2* s_p %	Arvioinnissa käytetty kokonaishajonta 95 %:n luottamusvälillä
Lab's result	Osallistujan raportoitu tulos (tai rinnakkaistulosten keskiarvo)
Md	Mediaani
Mean	Keskiarvo
SD	Keskihajonta
SD%	Keskihajonta, %
n(stat)	Tilastokäsittelyssä tulosten lukumäärä

Yhteenveto z-arvoista

S – hyväksyttävä ($-2 \leq z \leq 2$)

Q – kyseenalainen ($2 < z < 3$), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $2 \cdot s_p$

q – kyseenalainen ($-3 < z < -2$), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $2 \cdot s_p$

U – ei-hyväksyttävä ($z \geq 3$), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $3 \cdot s_p$

u – ei-hyväksyttävä ($z \leq -3$), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $3 \cdot s_p$

Robusti laskenta vertailuarvon määrittämisessä

Robustin keskiarvon ja keskihajonnan laskeminen: Suuruusjärjestyksessä olevista tuloksista ($x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$) lasketaan ensimmäinen robusti keskiarvo x^* ja sen keskihajonta s^*

x^* = tulosten x_i mediaani ($i = 1, 2, \dots, p$)

$s^* = 1,483 \cdot \text{mediaani erotuksista } |x_i - x^*|$ ($i = 1, 2, \dots, p$)

Keskiarvo x^* lasketaan uudelleen muokaten tuloksia, joiden poikkeama robustista keskiarvosta on suurempi kuin arvo $\varphi = 1,5 \cdot s^*$. Jokaiselle tulokselle x_i ($i = 1, 2, \dots, p$) lasketaan uusi arvo:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \varphi, & \text{jos } x_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi, & \text{jos } x_i > x^* + \varphi, \\ x_i & \text{muutoin} \end{cases}$$

Uusi robusti keskiarvo ja -keskihajonta x^* ja s^* lasketaan seuraavasti:

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1,134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p - 1)}$$

Robustia keskiarvoa ja -hajontaa x^* ja s^* voidaan muuntaa niin kauan, kunnes esim. kolmas merkitsevä numero ei enää muutu [2].

Results of each participant

Analyte	The tested parameter
Sample	The code of the sample
z value	calculated as follows: $z = (x_i - X)/s_p$, where x_i = the result of the individual laboratory X = the reference value (<i>the assigned value</i>) s_p = the target value of the standard deviation for proficiency assessment
Assigned value	the reference value
2* s_p %	the target value of total standard deviation for proficiency assessment (s _p) at the 95 % confidence level
Lab's result	the result reported by the participant (the mean value of the replicates)
Md	Median
Mean	Mean
SD	Standard deviation
SD%	Standard deviation, %
n(stat)	Number of the results in statistical processing

Summary on the z scores

S – satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$)

Q – questionable ($2 < z < 3$), positive error, the result deviates more than $2 \cdot s_p$ from the assigned value

q – questionable ($-3 < z < -2$), negative error, the result deviates more than $2 \cdot s_p$ from the assigned value

U – unsatisfactory ($z \geq 3$), positive error, the result deviates more than $3 \cdot s_p$ from the assigned value

u – unsatisfactory ($z \leq -3$), negative error, the result deviates more than $3 \cdot s_p$ from the assigned value

Robust analysis

The items of data is sorted into increasing order, $x_1, x_2, x_3, \dots, x_p$.

Initial values for x^* and s^* are calculated as:

$$x^* = \text{median of } x_i \text{ (} i = 1, 2, \dots, p \text{)}$$

$$s^* = 1,483 \cdot \text{median of } |x_i - x^*| \text{ (} i = 1, 2, \dots, p \text{)}$$

The mean x^* and s^* are updated as follows:

Calculate $\varphi = 1.5 \cdot s^*$. A new value is then calculated for each result x_i ($i = 1, 2 \dots p$):

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \varphi, & \text{if } x_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi, & \text{if } x_i > x^* + \varphi, \\ x_i & \text{otherwise} \end{cases}$$

The new values of x^* and s^* are calculated from:

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1.134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p - 1)}$$

The robust estimates x^* and s^* can be derived by an iterative calculation, i.e. by updating the values of x^* and s^* several times, until the process convergences [2].

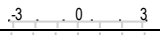
LIITE 8: Laboratoriokohtaiset tulokset

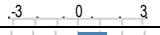
Results of each participants

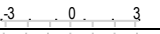
Laboratory 1													
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)	
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		1,036	0,24	35	0,28	0,28	0,24	0,1	34,6	23	
	mg/l	U2K		1,262	0,47	30	0,56	0,48	0,47	0,1	21,5	22	
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-0,870	1,15	15	1,08	1,15	1,15	0,1	5,3	23	
	mg/l	U2K		-1,844	0,64	15	0,55	0,63	0,65	0,1	14,3	23	
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,504	1,39	10	1,36	1,39	1,40	0,1	4,4	25	
	mg/l	U2K		-0,179	1,12	10	1,11	1,11	1,11	0,0	3,0	23	
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,390	10,6	15	10,9	10,8	10,6	0,6	5,6	28	
	mg/l	U2P		1,140	3,1	30	3,6	3,0	3,1	0,6	19,4	21	
NO ₃	mg/l	U1N		-1,482	8,5	10	7,9	8,6	8,5	0,5	5,3	22	
	mg/l	U2N		-0,827	24,5	8	23,7	24,5	24,4	1,0	4,1	20	
pH		U1H		-1,884	7,47	2,7	7,28	7,46	7,47	0,1	1,3	29	
		U2H		-1,305	6,64	3	6,51	6,64	6,64	0,1	0,8	27	
Turbidity	FNU	U1S		-0,299	0,29	30	0,28	0,28	0,29	0,0	15,8	29	
	FNU	U2S		0,420	0,46	30	0,49	0,46	0,46	0,1	16,0	28	
Urea	mg/l	A1U		0,744	0,39	10	0,40	0,40	0,39	0,0	4,6	22	
	mg/l	A2U		-0,588	0,51	10	0,50	0,52	0,52	0,0	6,0	22	
	mg/l	U3U			0,75		0,40	0,45	0,47	0,2	33,3	22	

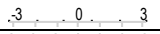
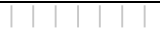
Laboratory 2												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-2,655	0,24	35	0,13	0,28	0,24	0,1	34,6	23
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,835	1,15	15	1,22	1,15	1,15	0,1	5,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,576	1,39	10	1,35	1,39	1,40	0,1	4,4	25
KMnO ₄	mg/l	U1P		-0,792	10,6	15	10,0	10,8	10,6	0,6	5,6	28
NO ₃	mg/l	U1N		0,471	8,5	10	8,7	8,6	8,5	0,5	5,3	22
pH		U1H		1,289	7,47	2,7	7,60	7,46	7,47	0,1	1,3	29
Turbidity	FNU	U1S		-0,345	0,29	30	0,28	0,28	0,29	0,0	15,8	29
Urea	mg/l	A1U		-2,282	0,39	10	0,35	0,40	0,39	0,0	4,6	22
	mg/l	A2U		-2,275	0,51	10	0,45	0,52	0,52	0,0	6,0	22
	mg/l	U3U			0,75		0,35	0,45	0,47	0,2	33,3	22

Laboratory 3													
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)	
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		1,190	0,24	35	0,29	0,28	0,24	0,1	34,6	23	
	mg/l	U2K		1,631	0,47	30	0,59	0,48	0,47	0,1	21,5	22	
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-0,580	1,15	15	1,10	1,15	1,15	0,1	5,3	23	
	mg/l	U2K		-1,229	0,64	15	0,58	0,63	0,65	0,1	14,3	23	
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		0,000	1,39	10	1,39	1,39	1,40	0,1	4,4	25	
	mg/l	U2K		0,804	1,12	10	1,17	1,11	1,11	0,0	3,0	23	
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,767	10,6	15	11,2	10,8	10,6	0,6	5,6	28	
	mg/l	U2P		-0,129	3,1	30	3,0	3,0	3,1	0,6	19,4	21	
NO ₃	mg/l	U1N		-0,376	8,5	10	8,3	8,6	8,5	0,5	5,3	22	
	mg/l	U2N		-0,122	24,5	8	24,4	24,5	24,4	1,0	4,1	20	

Laboratory 3												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
pH		U1H		0,297	7,47	2,7	7,50	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		-0,100	6,64	3	6,63	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		0,724	0,29	30	0,32	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		-0,855	0,46	30	0,40	0,46	0,46	0,1	16,0	28
Urea	mg/l	A1U		0,359	0,39	10	0,40	0,40	0,39	0,0	4,6	22
	mg/l	A2U		0,333	0,51	10	0,52	0,52	0,52	0,0	6,0	22
	mg/l	U3U			0,75		0,41	0,45	0,47	0,2	33,3	22

Laboratory 4												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		1,310	0,24	35	0,30	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		1,404	0,47	30	0,57	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,348	1,15	15	1,18	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		-1,635	0,64	15	0,56	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		1,223	1,39	10	1,48	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		0,179	1,12	10	1,13	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		-0,126	10,6	15	10,5	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P		-0,409	3,1	30	2,9	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		1,153	8,5	10	9,0	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		1,122	24,5	8	25,6	24,5	24,4	1,0	4,1	20
pH		U1H		0,694	7,47	2,7	7,54	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		0,904	6,64	3	6,73	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		0,345	0,29	30	0,31	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		1,087	0,46	30	0,54	0,46	0,46	0,1	16,0	28

Laboratory 5												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
KMnO ₄	mg/l	U1P		-1,384	10,6	15	9,5	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P		1,075	3,1	30	3,6	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		0,612	8,5	10	8,8	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		-0,102	24,5	8	24,4	24,5	24,4	1,0	4,1	20
pH		U1H		0,297	7,47	2,7	7,50	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		1,004	6,64	3	6,74	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		0,230	0,29	30	0,30	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		0,290	0,46	30	0,48	0,46	0,46	0,1	16,0	28

Laboratory 6												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-0,405	0,24	35	0,22	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		0,404	0,47	30	0,50	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,000	1,15	15	1,15	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		-0,542	0,64	15	0,61	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,288	1,39	10	1,37	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		-0,179	1,12	10	1,11	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		1,384	10,6	15	11,7	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P		-0,430	3,1	30	2,9	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		0,941	8,5	10	8,9	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		0,816	24,5	8	25,3	24,5	24,4	1,0	4,1	20

Laboratory 6												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
pH		U1H		1,388	7,47	2,7	7,61	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		0,000	6,64	3	6,64	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		-0,161	0,29	30	0,28	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		-0,145	0,46	30	0,45	0,46	0,46	0,1	16,0	28
Urea	mg/l	A1U		0,000	0,39	10	0,39	0,40	0,39	0,0	4,6	22
	mg/l	A2U		0,059	0,51	10	0,51	0,52	0,52	0,0	6,0	22
	mg/l	U3U			0,75		0,33	0,45	0,47	0,2	33,3	22

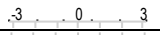
Laboratory 7												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-0,714	0,24	35	0,21	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		0,241	0,47	30	0,49	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,000	1,15	15	1,15	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		-1,292	0,64	15	0,58	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,432	1,39	10	1,36	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		-0,982	1,12	10	1,07	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		-1,610	10,6	15	9,3	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P		-2,581	3,1	30	1,9	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		-15,694	8,5	10	1,8	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		-19,357	24,5	8	5,5	24,5	24,4	1,0	4,1	20
pH		U1H		-0,496	7,47	2,7	7,42	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		-0,402	6,64	3	6,60	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		-0,713	0,29	30	0,26	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		-0,391	0,46	30	0,43	0,46	0,46	0,1	16,0	28
Urea	mg/l	A1U		2,256	0,39	10	0,43	0,40	0,39	0,0	4,6	22
	mg/l	A2U		0,922	0,51	10	0,53	0,52	0,52	0,0	6,0	22
	mg/l	U3U			0,75		0,28	0,45	0,47	0,2	33,3	22

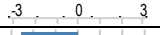
Laboratory 8												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		2,381	0,24	35	0,34	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		2,908	0,47	30	0,68	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,058	1,15	15	1,16	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		-1,875	0,64	15	0,55	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		1,511	1,39	10	1,50	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		1,875	1,12	10	1,23	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		-1,409	10,6	15	9,5	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P		-2,581	3,1	30	1,9	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		0,000	8,5	10	8,5	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		-2,653	24,5	8	21,9	24,5	24,4	1,0	4,1	20
pH		U1H		0,397	7,47	2,7	7,51	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		-0,301	6,64	3	6,61	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		-0,345	0,29	30	0,28	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		-1,014	0,46	30	0,39	0,46	0,46	0,1	16,0	28
Urea	mg/l	A1U		0,000	0,39	10	0,39	0,40	0,39	0,0	4,6	22
	mg/l	A2U		0,784	0,51	10	0,53	0,52	0,52	0,0	6,0	22
	mg/l	U3U			0,75		0,82	0,45	0,47	0,2	33,3	22

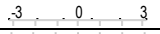
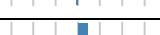
Laboratory 9												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		2,929	0,24	35	0,36	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		0,390	0,47	30	0,50	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-1,217	1,15	15	1,05	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		-0,990	0,64	15	0,59	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		0,144	1,39	10	1,40	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		-0,536	1,12	10	1,09	1,11	1,11	0,0	3,0	23
pH		U1H		-1,289	7,47	2,7	7,34	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		0,502	6,64	3	6,69	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		1,954	0,29	30	0,38	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		0,217	0,46	30	0,48	0,46	0,46	0,1	16,0	28

Laboratory 10												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-2,381	0,24	35	0,14	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		-3,121	0,47	30	0,25	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,290	1,15	15	1,18	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		4,167	0,64	15	0,84	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-1,079	1,39	10	1,32	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		-0,536	1,12	10	1,09	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		-0,906	10,6	15	9,9	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P			3,1	30	<4	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		-1,365	8,5	10	7,9	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		-0,612	24,5	8	23,9	24,5	24,4	1,0	4,1	20
pH		U1H		0,198	7,47	2,7	7,49	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		0,100	6,64	3	6,65	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		0,195	0,29	30	0,30	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		1,688	0,46	30	0,58	0,46	0,46	0,1	16,0	28
Urea	mg/l	A1U		-0,462	0,39	10	0,38	0,40	0,39	0,0	4,6	22
	mg/l	A2U		-0,235	0,51	10	0,50	0,52	0,52	0,0	6,0	22
	mg/l	U3U			0,75		0,38	0,45	0,47	0,2	33,3	22

Laboratory 11												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		1,286	0,24	35	0,29	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		1,092	0,47	30	0,55	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-0,406	1,15	15	1,12	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		-1,000	0,64	15	0,59	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		0,288	1,39	10	1,41	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		0,357	1,12	10	1,14	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,126	10,6	15	10,7	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P		-0,774	3,1	30	2,7	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		-0,541	8,5	10	8,3	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		-1,837	24,5	8	22,7	24,5	24,4	1,0	4,1	20
pH		U1H		-0,297	7,47	2,7	7,44	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		-0,402	6,64	3	6,60	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		-0,805	0,29	30	0,26	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		-1,087	0,46	30	0,39	0,46	0,46	0,1	16,0	28

Laboratory 11												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2's _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Urea	mg/l	A1U		0,205	0,39	10	0,39	0,40	0,39	0,0	4,6	22
	mg/l	A2U		-0,216	0,51	10	0,50	0,52	0,52	0,0	6,0	22
	mg/l	U3U			0,75		0,54	0,45	0,47	0,2	33,3	22

Laboratory 12												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2's _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-2,619	0,24	35	0,13	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		-0,780	0,47	30	0,42	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,232	1,15	15	1,17	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		0,833	0,64	15	0,68	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-1,223	1,39	10	1,31	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		-0,446	1,12	10	1,10	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,629	10,6	15	11,1	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P		1,075	3,1	30	3,6	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		-15,294	8,5	10	2,0	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		-19,480	24,5	8	5,4	24,5	24,4	1,0	4,1	20
pH		U1H		0,793	7,47	2,7	7,55	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		-0,100	6,64	3	6,63	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		-0,230	0,29	30	0,28	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		0,580	0,46	30	0,50	0,46	0,46	0,1	16,0	28
Urea	mg/l	A1U		-0,513	0,39	10	0,38	0,40	0,39	0,0	4,6	22
	mg/l	A2U		-0,196	0,51	10	0,51	0,52	0,52	0,0	6,0	22
	mg/l	U3U			0,75		0,76	0,45	0,47	0,2	33,3	22

Laboratory 13												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2's _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-0,702	0,24	35	0,21	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		0,553	0,47	30	0,51	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-0,348	1,15	15	1,12	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		-2,052	0,64	15	0,54	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,863	1,39	10	1,33	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		-1,250	1,12	10	1,05	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,377	10,6	15	10,9	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P		-0,065	3,1	30	3,1	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		0,424	8,5	10	8,7	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		0,612	24,5	8	25,1	24,5	24,4	1,0	4,1	20
pH		U1H		-0,992	7,47	2,7	7,37	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		0,000	6,64	3	6,64	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		0,345	0,29	30	0,31	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		0,725	0,46	30	0,51	0,46	0,46	0,1	16,0	28
Urea	mg/l	A1U		0,333	0,39	10	0,40	0,40	0,39	0,0	4,6	22
	mg/l	A2U		0,588	0,51	10	0,53	0,52	0,52	0,0	6,0	22
	mg/l	U3U			0,75		0,81	0,45	0,47	0,2	33,3	22

Laboratory 14												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-1,583	0,24	35	0,17	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		-1,745	0,47	30	0,35	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,522	1,15	15	1,20	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		2,469	0,64	15	0,76	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,288	1,39	10	1,37	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		-0,268	1,12	10	1,11	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		-0,126	10,6	15	10,5	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P		-0,516	3,1	30	2,9	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		0,400	8,5	10	8,7	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		10,204	24,5	8	34,5	24,5	24,4	1,0	4,1	20
pH		U1H		-0,099	7,47	2,7	7,46	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		-0,201	6,64	3	6,62	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		-1,207	0,29	30	0,24	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		-0,964	0,46	30	0,39	0,46	0,46	0,1	16,0	28
Urea	mg/l	A1U		1,231	0,39	10	0,41	0,40	0,39	0,0	4,6	22
	mg/l	A2U		1,118	0,51	10	0,54	0,52	0,52	0,0	6,0	22
	mg/l	U3U		0,75			0,46	0,45	0,47	0,2	33,3	22

Laboratory 15												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-4,167	0,24	35	0,07	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		-5,674	0,47	30	0,07	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		3,594	1,15	15	1,46	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		11,458	0,64	15	1,19	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		1,942	1,39	10	1,53	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		2,500	1,12	10	1,26	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,377	10,6	15	10,9	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P		-0,215	3,1	30	3,0	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		0,235	8,5	10	8,6	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		-0,204	24,5	8	24,3	24,5	24,4	1,0	4,1	20
pH		U1H		0,793	7,47	2,7	7,55	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		0,201	6,64	3	6,66	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		0,460	0,29	30	0,31	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		-0,072	0,46	30	0,46	0,46	0,46	0,1	16,0	28
Urea	mg/l	A1U		0,615	0,39	10	0,40	0,40	0,39	0,0	4,6	22
	mg/l	A2U		2,824	0,51	10	0,58	0,52	0,52	0,0	6,0	22
	mg/l	U3U		0,75			0,52	0,45	0,47	0,2	33,3	22

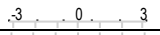
Laboratory 16												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		18,214	0,24	35	1,01	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		0,284	0,47	30	0,49	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-8,870	1,15	15	0,39	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		-0,313	0,64	15	0,63	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		0,000	1,39	10	1,39	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		-0,089	1,12	10	1,12	1,11	1,11	0,0	3,0	23

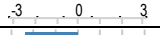
Laboratory 16												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
pH		U1H		1,091	7,47	2,7	7,58	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		0,703	6,64	3	6,71	6,64	6,64	0,1	0,8	27

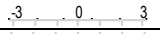
Laboratory 17												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,981	10,6	15	11,4	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P			3,1	30	<3,95	3,0	3,1	0,6	19,4	21
pH		U1H		1,884	7,47	2,7	7,66	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		3,514	6,64	3	6,99	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		1,609	0,29	30	0,36	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		-0,507	0,46	30	0,43	0,46	0,46	0,1	16,0	28

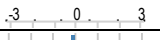
Laboratory 18												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-0,595	0,24	35	0,22	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		-0,284	0,47	30	0,45	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,870	1,15	15	1,23	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		2,083	0,64	15	0,74	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		0,719	1,39	10	1,44	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		1,250	1,12	10	1,19	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,629	10,6	15	11,1	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P			3,1	30	< 4	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		0,988	8,5	10	8,9	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		0,000	24,5	8	24,5	24,5	24,4	1,0	4,1	20
pH		U1H		-0,297	7,47	2,7	7,44	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		-1,104	6,64	3	6,53	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		0,483	0,29	30	0,31	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		3,036	0,46	30	0,67	0,46	0,46	0,1	16,0	28
Urea	mg/l	A1U		2,103	0,39	10	0,43	0,40	0,39	0,0	4,6	22
	mg/l	A2U		1,863	0,51	10	0,56	0,52	0,52	0,0	6,0	22
	mg/l	U3U			0,75		0,34	0,45	0,47	0,2	33,3	22

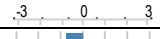
Laboratory 19												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		1,810	0,24	35	0,32	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		-0,511	0,47	30	0,43	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,035	1,15	15	1,15	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		0,344	0,64	15	0,66	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		1,137	1,39	10	1,47	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		-0,527	1,12	10	1,09	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,503	10,6	15	11,0	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P			3,1	30	< 4,0	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		-0,212	8,5	10	8,4	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		0,071	24,5	8	24,6	24,5	24,4	1,0	4,1	20
pH		U1H		-0,793	7,47	2,7	7,39	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		-0,602	6,64	3	6,58	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		-1,391	0,29	30	0,23	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		-1,464	0,46	30	0,36	0,46	0,46	0,1	16,0	28

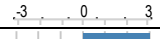
Laboratory 19												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2's _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Urea	mg/l	A1U		0,538	0,39	10	0,40	0,40	0,39	0,0	4,6	22
	mg/l	A2U		1,314	0,51	10	0,54	0,52	0,52	0,0	6,0	22
	mg/l	U3U			0,75		0,54	0,45	0,47	0,2	33,3	22

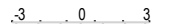
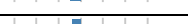
Laboratory 20												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2's _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-2,381	0,24	35	0,14	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		-2,695	0,47	30	0,28	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		1,275	1,15	15	1,26	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		4,375	0,64	15	0,85	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		0,144	1,39	10	1,40	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		0,179	1,12	10	1,13	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		-2,025	10,6	15	9,0	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P		-2,452	3,1	30	2,0	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		-0,094	8,5	10	8,5	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		0,204	24,5	8	24,7	24,5	24,4	1,0	4,1	20
pH		U1H		0,992	7,47	2,7	7,57	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		0,100	6,64	3	6,65	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		0,540	0,29	30	0,31	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		0,928	0,46	30	0,52	0,46	0,46	0,1	16,0	28
Urea	mg/l	A1U		0,359	0,39	10	0,40	0,40	0,39	0,0	4,6	22
	mg/l	A2U		0,667	0,51	10	0,53	0,52	0,52	0,0	6,0	22
	mg/l	U3U			0,75		0,39	0,45	0,47	0,2	33,3	22

Laboratory 21												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2's _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		1,786	0,24	35	0,32	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		-2,035	0,47	30	0,33	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-1,565	1,15	15	1,02	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		2,938	0,64	15	0,78	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,791	1,39	10	1,34	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		-0,268	1,12	10	1,11	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,377	10,6	15	10,9	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P		0,366	3,1	30	3,3	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		2,894	8,5	10	9,7	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		1,735	24,5	8	26,2	24,5	24,4	1,0	4,1	20
pH		U1H		-0,397	7,47	2,7	7,43	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		0,201	6,64	3	6,66	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		1,264	0,29	30	0,35	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		1,203	0,46	30	0,54	0,46	0,46	0,1	16,0	28
Urea	mg/l	A1U		-0,231	0,39	10	0,39	0,40	0,39	0,0	4,6	22
	mg/l	A2U		-0,706	0,51	10	0,49	0,52	0,52	0,0	6,0	22
	mg/l	U3U			0,75		0,38	0,45	0,47	0,2	33,3	22

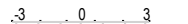
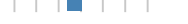
Laboratory 22												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
KMnO ₄	mg/l	U1P		-0,176	10,6	15	10,5	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P		1,606	3,1	30	3,8	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		-15,400	8,5	10	2,0	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		-19,194	24,5	8	5,7	24,5	24,4	1,0	4,1	20
pH		U1H		-1,686	7,47	2,7	7,30	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		0,602	6,64	3	6,70	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		2,529	0,29	30	0,40	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		0,290	0,46	30	0,48	0,46	0,46	0,1	16,0	28

Laboratory 23												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-0,714	0,24	35	0,21	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		-0,291	0,47	30	0,45	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-0,406	1,15	15	1,12	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		0,219	0,64	15	0,65	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,935	1,39	10	1,33	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		-0,357	1,12	10	1,10	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,503	10,6	15	11,0	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P		1,720	3,1	30	3,9	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		-0,494	8,5	10	8,3	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		0,000	24,5	8	24,5	24,5	24,4	1,0	4,1	20
pH		U1H		-0,694	7,47	2,7	7,40	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		0,602	6,64	3	6,70	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		-1,092	0,29	30	0,24	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		0,007	0,46	30	0,46	0,46	0,46	0,1	16,0	28

Laboratory 24												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		3,024	0,24	35	0,37	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		-0,177	0,47	30	0,46	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-0,522	1,15	15	1,11	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		-0,469	0,64	15	0,62	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		1,223	1,39	10	1,48	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		-0,804	1,12	10	1,08	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,252	10,6	15	10,8	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P		0,043	3,1	30	3,1	3,0	3,1	0,6	19,4	21
pH		U1H		-0,694	7,47	2,7	7,40	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		-0,602	6,64	3	6,58	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		-1,057	0,29	30	0,24	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		0,022	0,46	30	0,46	0,46	0,46	0,1	16,0	28
Urea	mg/l	A1U		-0,718	0,39	10	0,38	0,40	0,39	0,0	4,6	22
	mg/l	A2U		0,216	0,51	10	0,52	0,52	0,52	0,0	6,0	22
	mg/l	U3U			0,75		0,48	0,45	0,47	0,2	33,3	22

Laboratory 25													
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)	
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		1,190	0,24	35	0,29	0,28	0,24	0,1	34,6	23	
	mg/l	U2K		1,135	0,47	30	0,55	0,48	0,47	0,1	21,5	22	
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-0,928	1,15	15	1,07	1,15	1,15	0,1	5,3	23	
	mg/l	U2K		-1,979	0,64	15	0,55	0,63	0,65	0,1	14,3	23	
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,504	1,39	10	1,36	1,39	1,40	0,1	4,4	25	
	mg/l	U2K		-0,446	1,12	10	1,10	1,11	1,11	0,0	3,0	23	
KMnO ₄	mg/l	U1P		-0,377	10,6	15	10,3	10,8	10,6	0,6	5,6	28	
	mg/l	U2P		1,505	3,1	30	3,8	3,0	3,1	0,6	19,4	21	
NO ₃	mg/l	U1N		1,553	8,5	10	9,2	8,6	8,5	0,5	5,3	22	
	mg/l	U2N		1,020	24,5	8	25,5	24,5	24,4	1,0	4,1	20	
pH		U1H		-4,066	7,47	2,7	7,06	7,46	7,47	0,1	1,3	29	
		U2H		-29,819	6,64	3	3,67	6,64	6,64	0,1	0,8	27	
Turbidity	FNU	U1S		-0,575	0,29	30	0,27	0,28	0,29	0,0	15,8	29	
	FNU	U2S		-1,109	0,46	30	0,38	0,46	0,46	0,1	16,0	28	
Urea	mg/l	A1U		0,256	0,39	10	0,40	0,40	0,39	0,0	4,6	22	
	mg/l	A2U		0,020	0,51	10	0,51	0,52	0,52	0,0	6,0	22	
	mg/l	U3U			0,75		0,46	0,45	0,47	0,2	33,3	22	

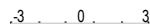
Laboratory 26													
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)	
KMnO ₄	mg/l	U1P		-0,503	10,6	15	10,2	10,8	10,6	0,6	5,6	28	
	mg/l	U2P			3,1	30	<3,95	3,0	3,1	0,6	19,4	21	
pH		U1H		0,496	7,47	2,7	7,52	7,46	7,47	0,1	1,3	29	
		U2H		0,100	6,64	3	6,65	6,64	6,64	0,1	0,8	27	
Turbidity	FNU	U1S		1,299	0,29	30	0,35	0,28	0,29	0,0	15,8	29	
	FNU	U2S		0,522	0,46	30	0,50	0,46	0,46	0,1	16,0	28	

Laboratory 27													
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)	
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-2,431	0,24	35	0,14	0,28	0,24	0,1	34,6	23	
	mg/l	U2K		-2,819	0,47	30	0,27	0,48	0,47	0,1	21,5	22	
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,522	1,15	15	1,20	1,15	1,15	0,1	5,3	23	
	mg/l	U2K		4,042	0,64	15	0,83	0,63	0,65	0,1	14,3	23	
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,791	1,39	10	1,34	1,39	1,40	0,1	4,4	25	
	mg/l	U2K		-0,179	1,12	10	1,11	1,11	1,11	0,0	3,0	23	
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,377	10,6	15	10,9	10,8	10,6	0,6	5,6	28	
	mg/l	U2P		-0,409	3,1	30	2,9	3,0	3,1	0,6	19,4	21	
NO ₃	mg/l	U1N		-0,635	8,5	10	8,2	8,6	8,5	0,5	5,3	22	
	mg/l	U2N		0,510	24,5	8	25,0	24,5	24,4	1,0	4,1	20	
pH		U1H		-0,297	7,47	2,7	7,44	7,46	7,47	0,1	1,3	29	
		U2H		-0,703	6,64	3	6,57	6,64	6,64	0,1	0,8	27	
Turbidity	FNU	U1S		-1,264	0,29	30	0,24	0,28	0,29	0,0	15,8	29	
	FNU	U2S		-0,145	0,46	30	0,45	0,46	0,46	0,1	16,0	28	
Urea	mg/l	A1U		0,744	0,39	10	0,40	0,40	0,39	0,0	4,6	22	
	mg/l	A2U		0,451	0,51	10	0,52	0,52	0,52	0,0	6,0	22	
	mg/l	U3U			0,75		0,45	0,45	0,47	0,2	33,3	22	

Laboratory 28												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-0,952	0,24	35	0,20	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		-0,078	0,47	30	0,46	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,580	1,15	15	1,20	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		-0,198	0,64	15	0,63	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		0,144	1,39	10	1,40	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		-0,446	1,12	10	1,10	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,252	10,6	15	10,8	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P		-0,151	3,1	30	3,0	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		-1,861	8,5	10	7,7	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		-0,857	24,5	8	23,7	24,5	24,4	1,0	4,1	20
pH		U1H		-1,388	7,47	2,7	7,33	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		-0,301	6,64	3	6,61	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		0,138	0,29	30	0,30	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		0,239	0,46	30	0,48	0,46	0,46	0,1	16,0	28
Urea	mg/l	A1U		-1,923	0,39	10	0,35	0,40	0,39	0,0	4,6	22
	mg/l	A2U		3,039	0,51	10	0,59	0,52	0,52	0,0	6,0	22
	mg/l	U3U			0,75		0,23	0,45	0,47	0,2	33,3	22

Laboratory 29												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		1,310	0,24	35	0,30	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		-0,142	0,47	30	0,46	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-0,290	1,15	15	1,13	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		1,146	0,64	15	0,70	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		0,360	1,39	10	1,42	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		0,536	1,12	10	1,15	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,629	10,6	15	11,1	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P		0,667	3,1	30	3,4	3,0	3,1	0,6	19,4	21
NO ₃	mg/l	U1N		-0,753	8,5	10	8,2	8,6	8,5	0,5	5,3	22
	mg/l	U2N		0,582	24,5	8	25,1	24,5	24,4	1,0	4,1	20
pH		U1H		0,099	7,47	2,7	7,48	7,46	7,47	0,1	1,3	29
		U2H		0,301	6,64	3	6,67	6,64	6,64	0,1	0,8	27
Turbidity	FNU	U1S		-2,069	0,29	30	0,20	0,28	0,29	0,0	15,8	29
	FNU	U2S		-2,319	0,46	30	0,30	0,46	0,46	0,1	16,0	28
Urea	mg/l	A1U		-0,667	0,39	10	0,38	0,40	0,39	0,0	4,6	22
	mg/l	A2U		-0,627	0,51	10	0,49	0,52	0,52	0,0	6,0	22
	mg/l	U3U			0,75		0,48	0,45	0,47	0,2	33,3	22

Laboratory 30												
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		0,952	0,24	35	0,28	0,28	0,24	0,1	34,6	23
	mg/l	U2K		0,851	0,47	30	0,53	0,48	0,47	0,1	21,5	22
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,232	1,15	15	1,17	1,15	1,15	0,1	5,3	23
	mg/l	U2K		-0,292	0,64	15	0,63	0,63	0,65	0,1	14,3	23
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		0,935	1,39	10	1,46	1,39	1,40	0,1	4,4	25
	mg/l	U2K		0,714	1,12	10	1,16	1,11	1,11	0,0	3,0	23
KMnO ₄	mg/l	U1P		-0,126	10,6	15	10,5	10,8	10,6	0,6	5,6	28
	mg/l	U2P			3,1	30	<4,0	3,0	3,1	0,6	19,4	21

Laboratory 30													
Analyte	Unit	Sample		z-value	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)	
NO ₃	mg/l	U1N		0,612	8,5	10	8,8	8,6	8,5	0,5	5,3	22	
	mg/l	U2N		-0,918	24,5	8	23,6	24,5	24,4	1,0	4,1	20	
pH		U1H		-0,694	7,47	2,7	7,40	7,46	7,47	0,1	1,3	29	
		U2H		-0,100	6,64	3	6,63	6,64	6,64	0,1	0,8	27	
Turbidity	FNU	U1S		-0,230	0,29	30	0,28	0,28	0,29	0,0	15,8	29	
	FNU	U2S		-0,725	0,46	30	0,41	0,46	0,46	0,1	16,0	28	
Urea	mg/l	A1U		0,051	0,39	10	0,39	0,40	0,39	0,0	4,6	22	
	mg/l	A2U		-1,176	0,51	10	0,48	0,52	0,52	0,0	6,0	22	
	mg/l	U3U			0,75		0,47	0,45	0,47	0,2	33,3	22	

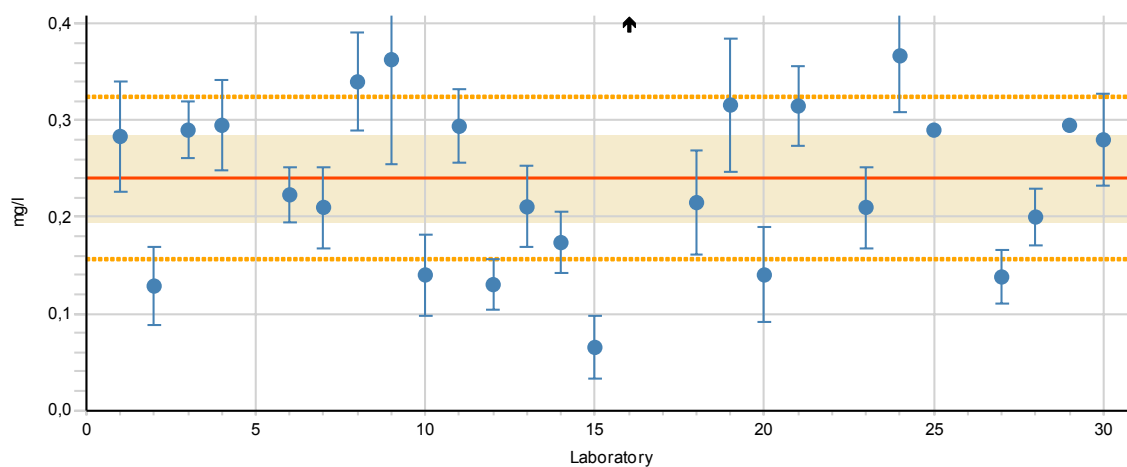
LIITE 9: Tulokset ja niiden mittausepävarmuudet

Results and their uncertainty estimates

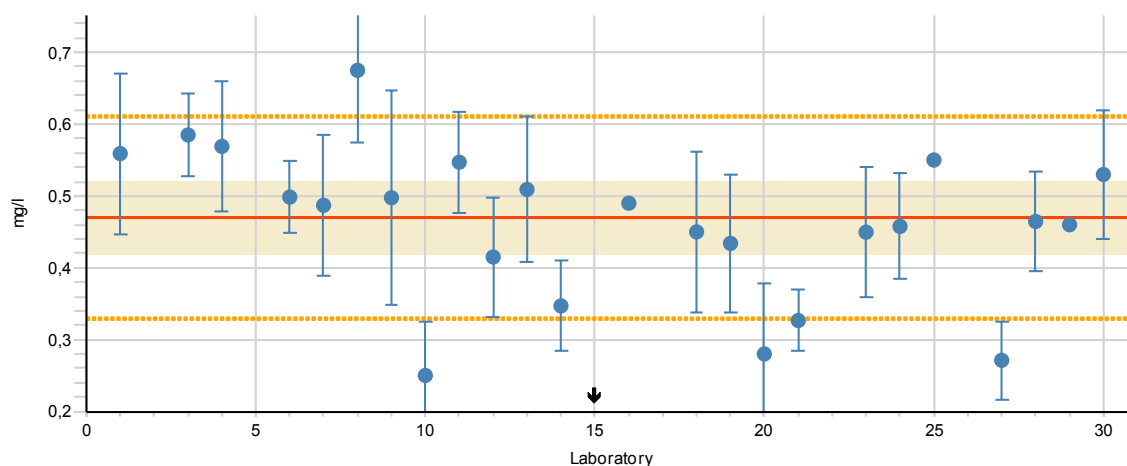
Kuvissa/ In figures:

- Katkoviiva kuvaa arvioinnissa käytettyä tavoitehajontaa, punainen kiinteä viiva kuvaa vertailuarvoa, varjostettu alue vertailuarvon kokonaisepävarmuutta sekä nuoli tuloksia, jotka ovat kuvaajan rajauksen ulkopuolella.
- Dashed line describes the standard deviation for the proficiency assessment, red solid line shows the assigned value, shaded area describes the expanded measurement uncertainty of the assigned value, and arrow describes the value outside the scale.

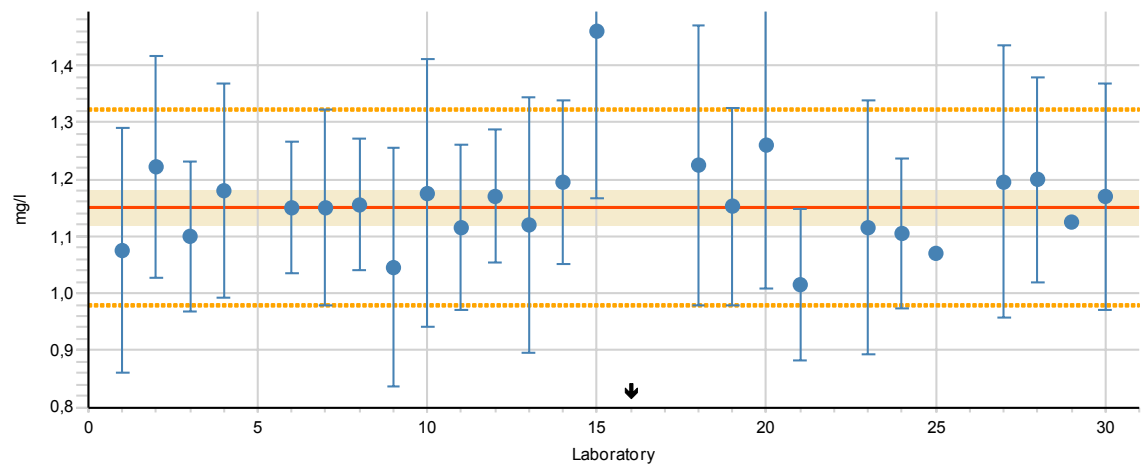
Analyte Cl2_comb Sample U1K



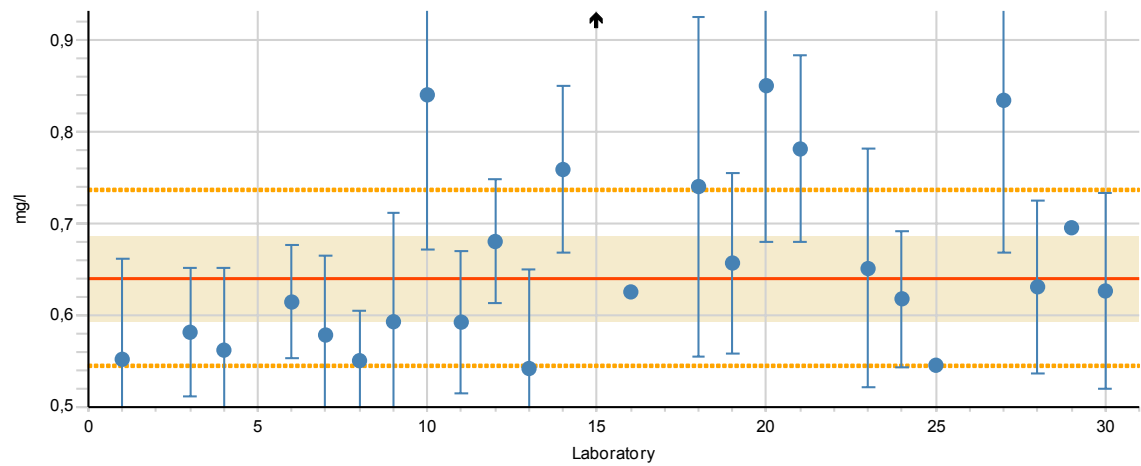
Analyte Cl2_comb Sample U2K



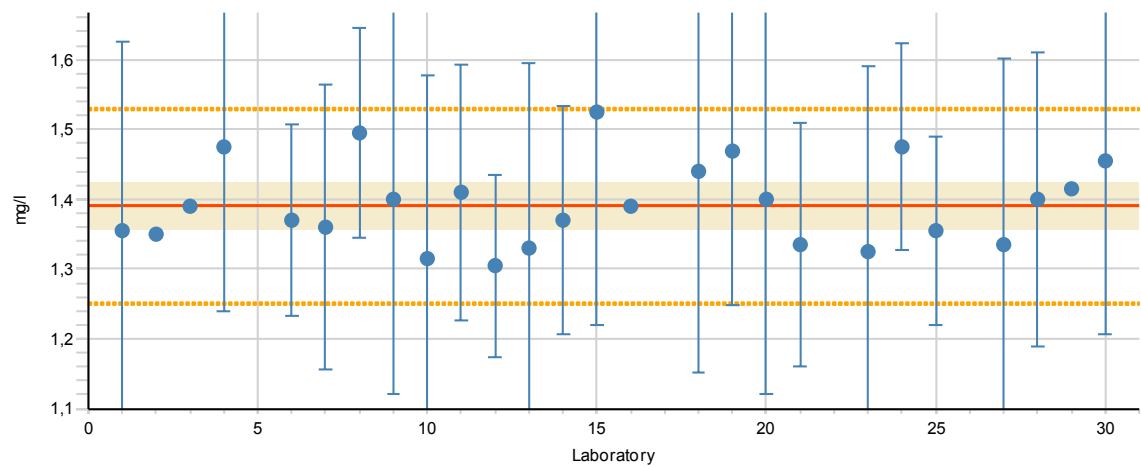
Analyte Cl2_free Sample U1K



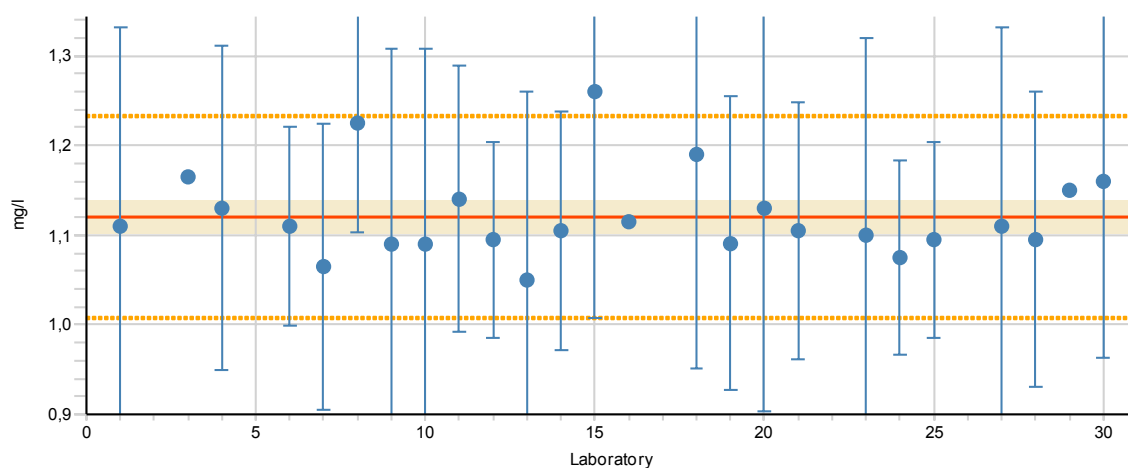
Analyte Cl2_free Sample U2K



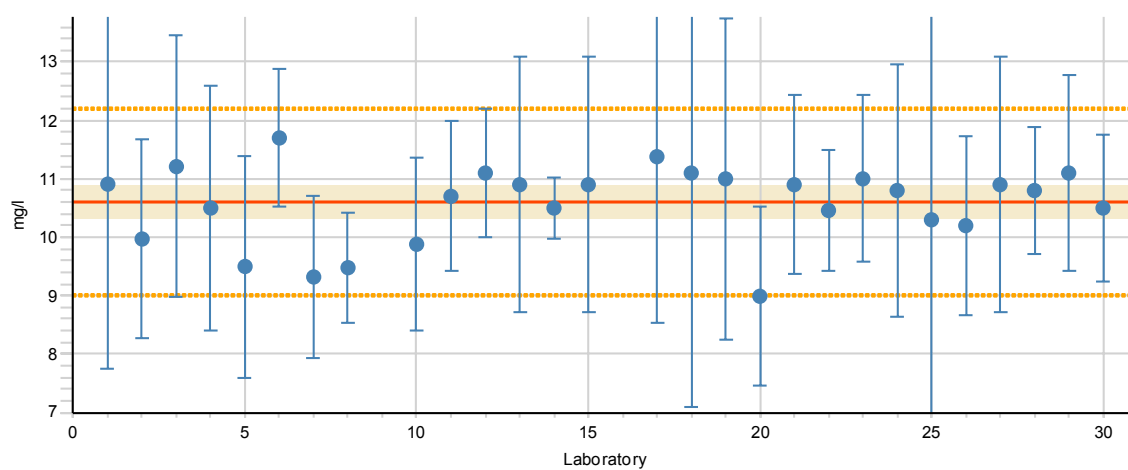
Analyte Cl2_total Sample U1K



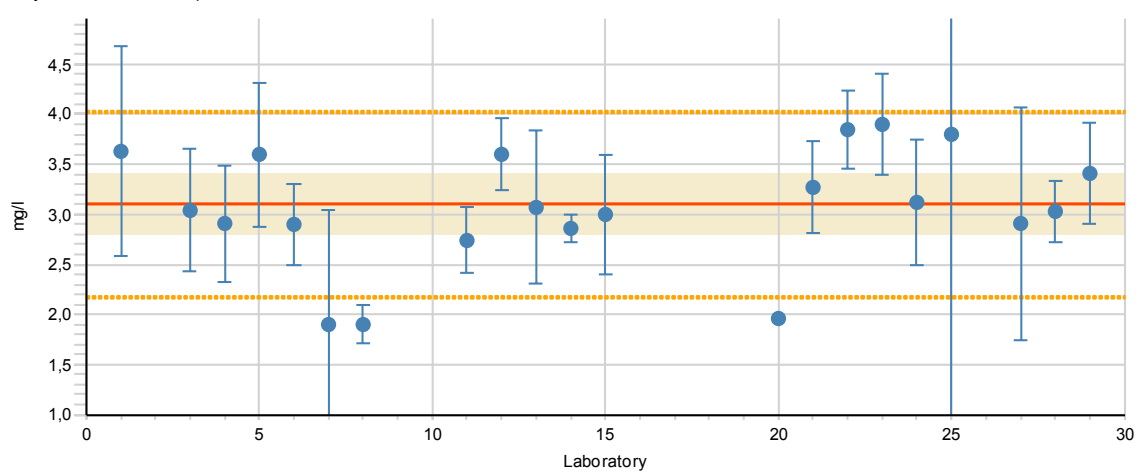
Analyte Cl2_total Sample U2K



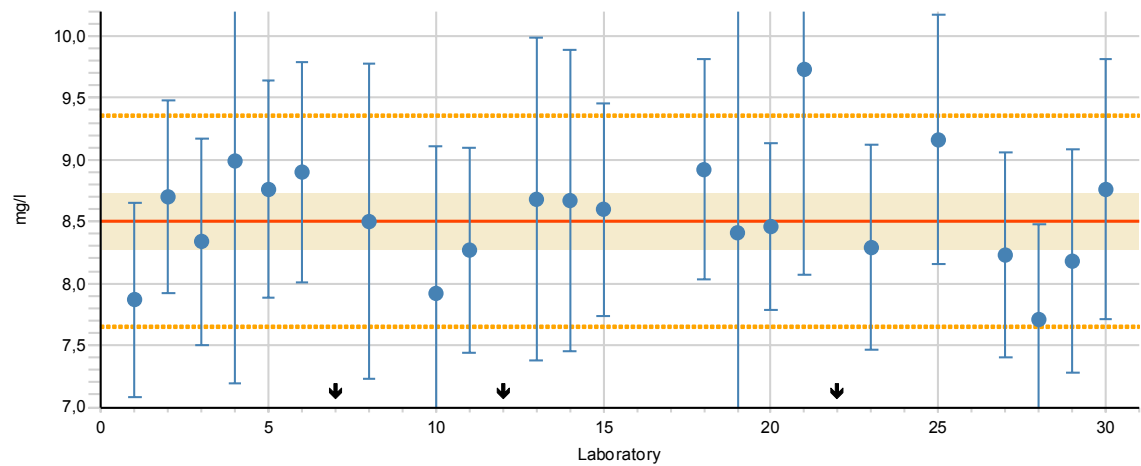
Analyte KMnO4 Sample U1P



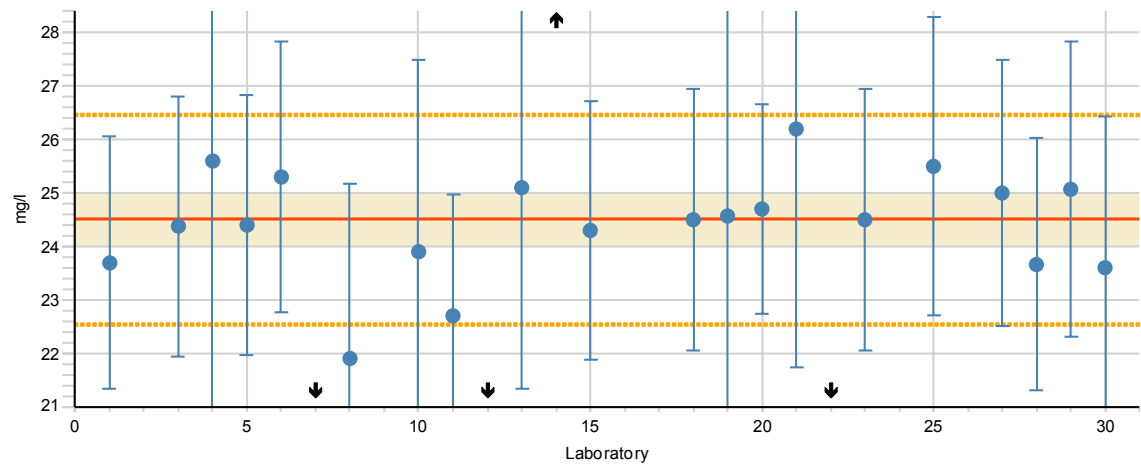
Analyte KMnO4 Sample U2P



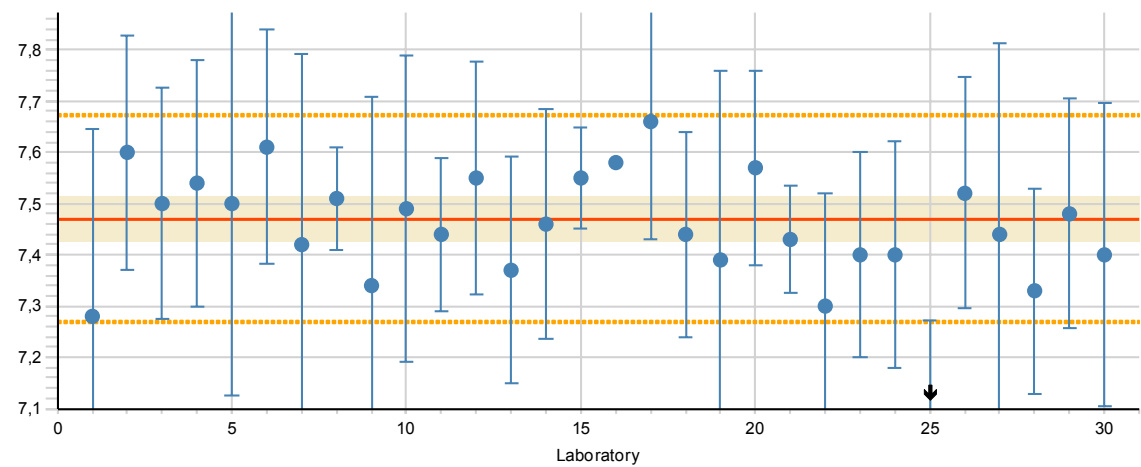
Analyte NO3 Sample U1N



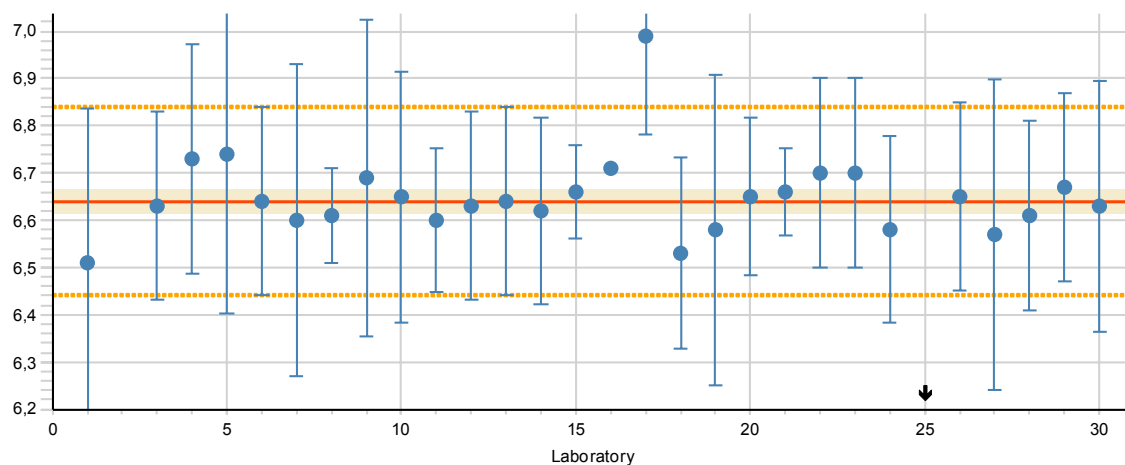
Analyte NO3 Sample U2N



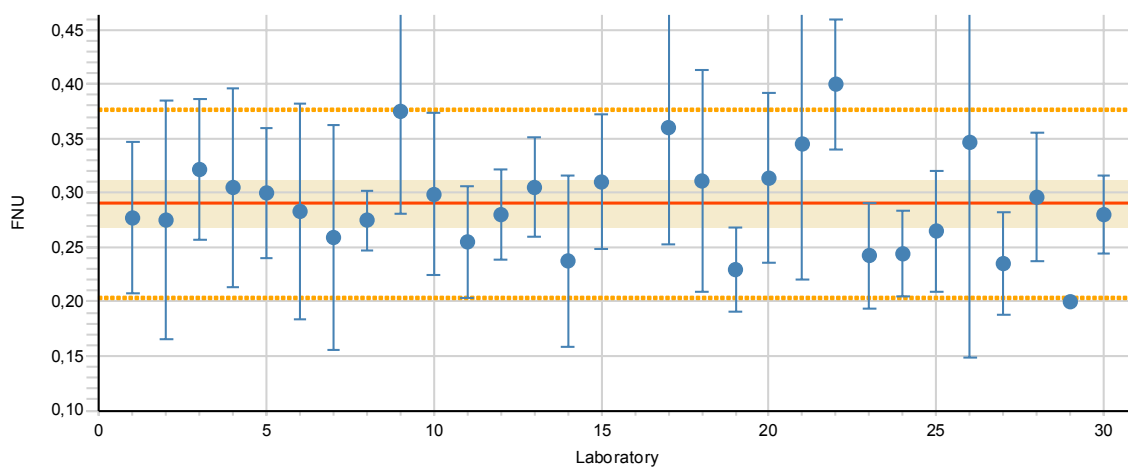
Analyte pH Sample U1H



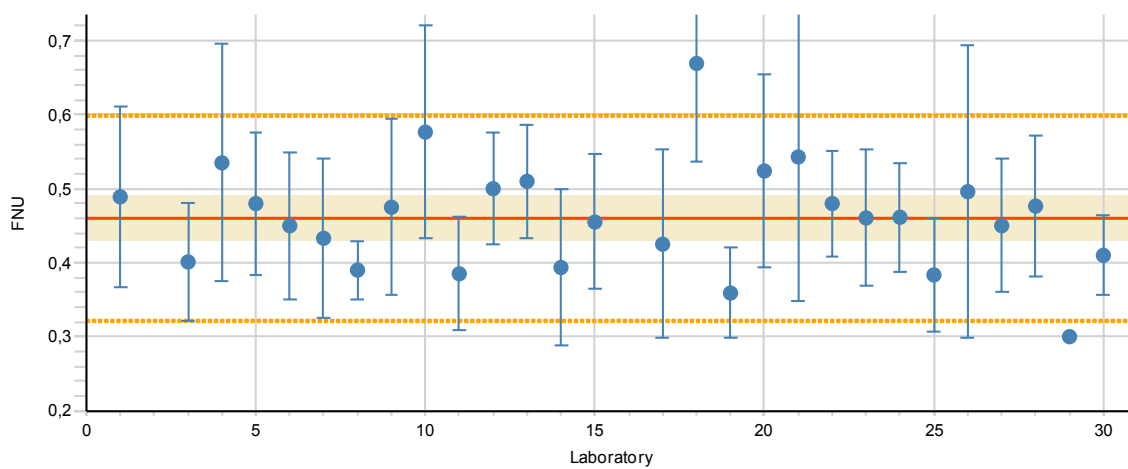
Analyte pH Sample U2H

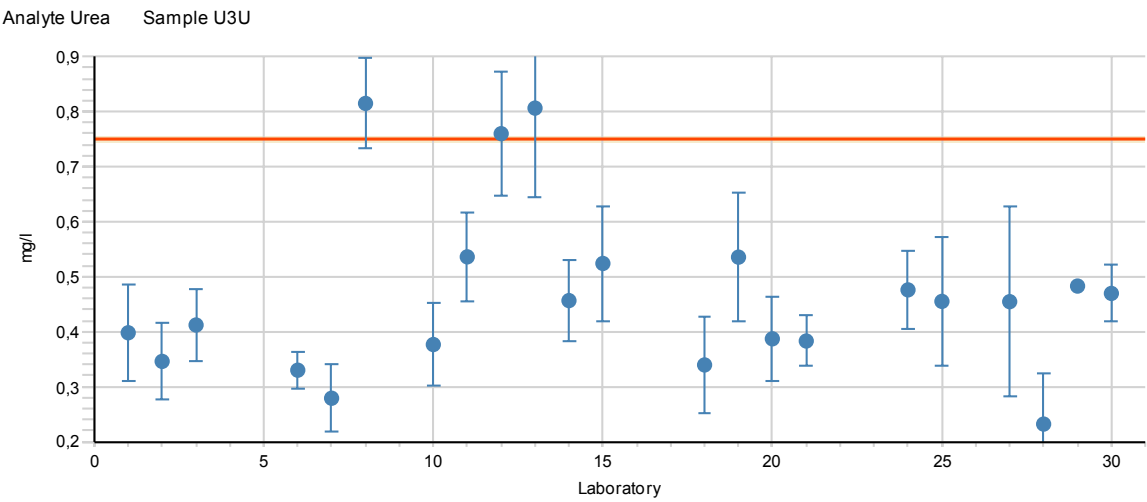
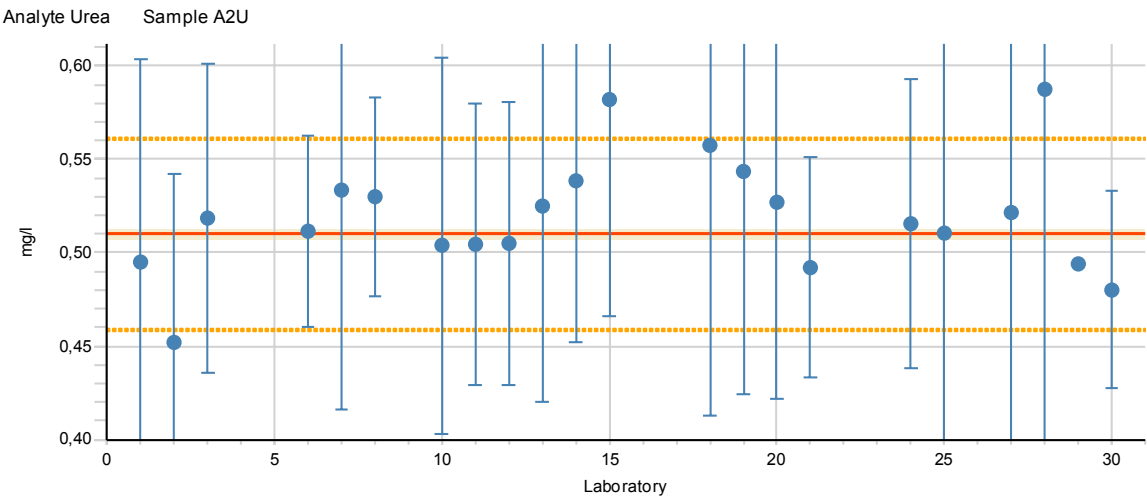
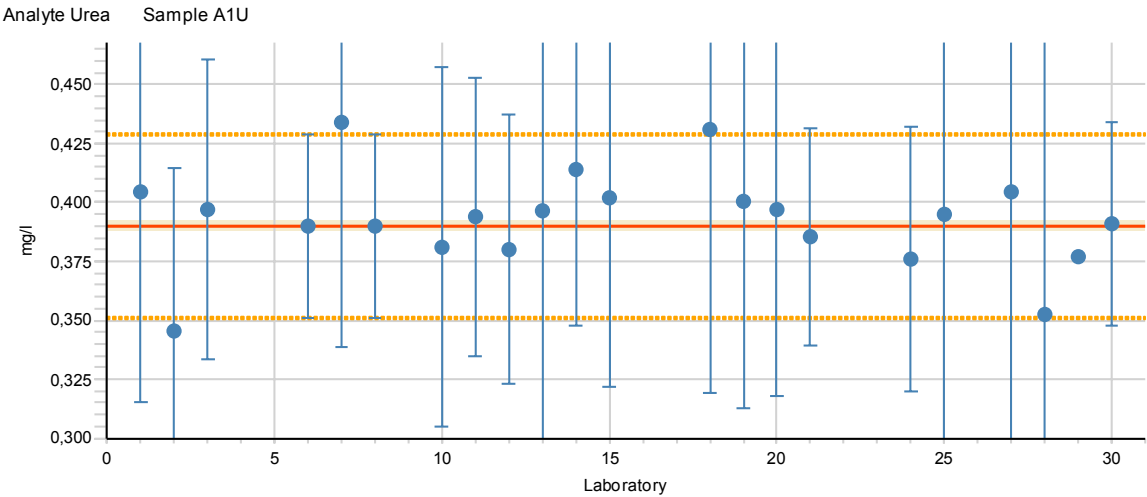


Analyte Turbidity Sample U1S



Analyte Turbidity Sample U2S





LIITE 10: Yhteenveto z-arvoista

Summary of z scores

Analyte	Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	%
Cl ₂ _comb	U1K	S	q	S	S	.	S	S	Q	Q	q	S	q	S	S	u	U	.	S	S	q	S	.	S	61,5
	U2K	S	.	S	S	.	S	S	Q	S	u	S	S	S	S	u	S	.	S	S	q	q	.	S	76,0
Cl ₂ _free	U1K	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	U	u	.	S	S	S	S	.	S	92,3
	U2K	S	.	S	S	.	S	S	S	S	U	S	S	q	Q	U	S	.	Q	S	U	Q	.	S	68,0
Cl ₂ _total	U1K	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.	S	S	S	S	.	S	100
	U2K	S	.	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	Q	S	.	S	S	S	S	.	S	96,0
KMnO ₄	U1P	S	S	S	S	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	.	S	S	S	q	S	S	S	96,4
	U2P	S	.	S	S	S	S	q	q	.	.	S	S	S	S	S	.	.	.	.	q	S	S	S	85,7
NO ₃	U1N	S	S	S	S	S	S	u	S	.	S	S	u	S	S	S	.	.	S	S	S	Q	u	S	84,0
	U2N	S	.	S	S	S	S	u	q	.	S	S	u	S	U	S	.	.	S	S	S	S	u	S	79,2
pH	U1H	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	96,7
	U2H	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	U	S	S	S	S	S	S	93,1
Turbidity	U1S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	Q	S	93,1
	U2S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.	S	U	S	S	S	S	S	92,9
Urea	A1U	S	q	S	.	.	S	Q	S	.	S	S	S	S	S	S	.	.	Q	S	S	S	.	.	86,4
	A2U	S	q	S	.	.	S	S	S	.	S	S	S	S	S	Q	.	.	S	S	S	S	.	.	86,4
	U3U	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
% accredited		100	67	100	100	100	100	75	75	90	80	100	81	94	88	63	75	80	80	100	69	81	63	100	
		4	6	16	14	8	16	16	6	10	15	6	16	16	14	16	8	5	15	15	16	16	8	6	
Analyte	Sample	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	%
Cl ₂ _comb	U1K	U	S	.	q	S	S	S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	61,5
	U2K	S	S	.	q	S	S	S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	76,0
Cl ₂ _free	U1K	S	S	.	S	S	S	S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	92,3
	U2K	S	S	.	U	S	S	S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	68,0
Cl ₂ _total	U1K	S	S	.	S	S	S	S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	100
	U2K	S	S	.	S	S	S	S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	96,0
KMnO ₄	U1P	S	S	S	S	S	S	S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	96,4
	U2P	S	S	.	S	S	S	S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	85,7
NO ₃	U1N	.	S	.	S	S	S	S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	84,0
	U2N	.	S	.	S	S	S	S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	79,2
pH	U1H	S	u	S	S	S	S	S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	96,7
	U2H	S	u	S	S	S	S	S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	93,1
Turbidity	U1S	S	S	S	S	S	q	S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	93,1
	U2S	S	S	S	S	S	q	S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	92,9
Urea	A1U	S	S	.	S	S	S	S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	86,4
	A2U	S	S	.	S	U	S	S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	86,4
	U3U	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	
% accredited		93	88	100	81	94	88	100																	
		14	16	5	16	12	4	15																	

S - satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$), **Q** - questionable ($2 < z < 3$), **q** - questionable ($-3 < z < -2$),

U - unsatisfactory ($z \geq 3$), **u** - unsatisfactory ($z \leq -3$), and **z'**-scores, respectively

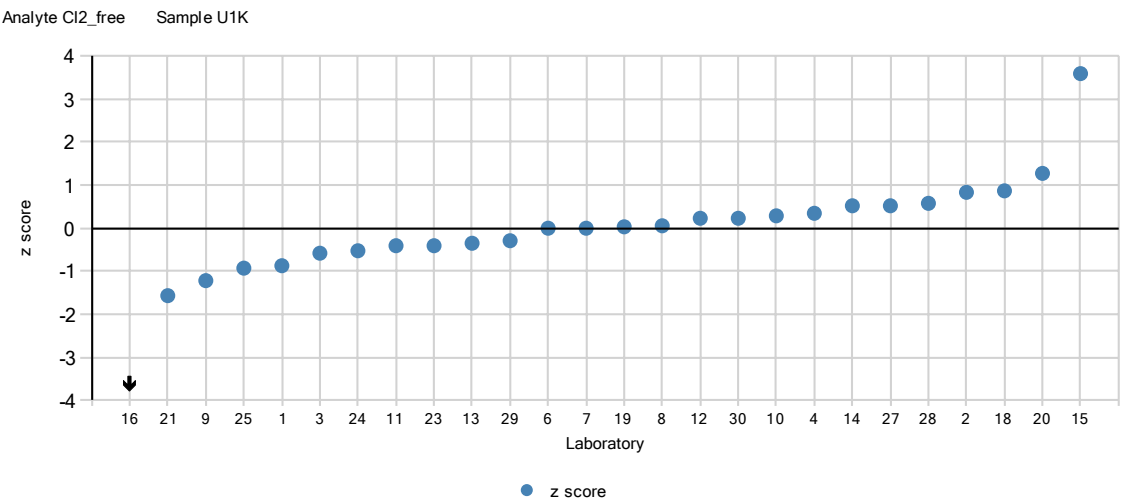
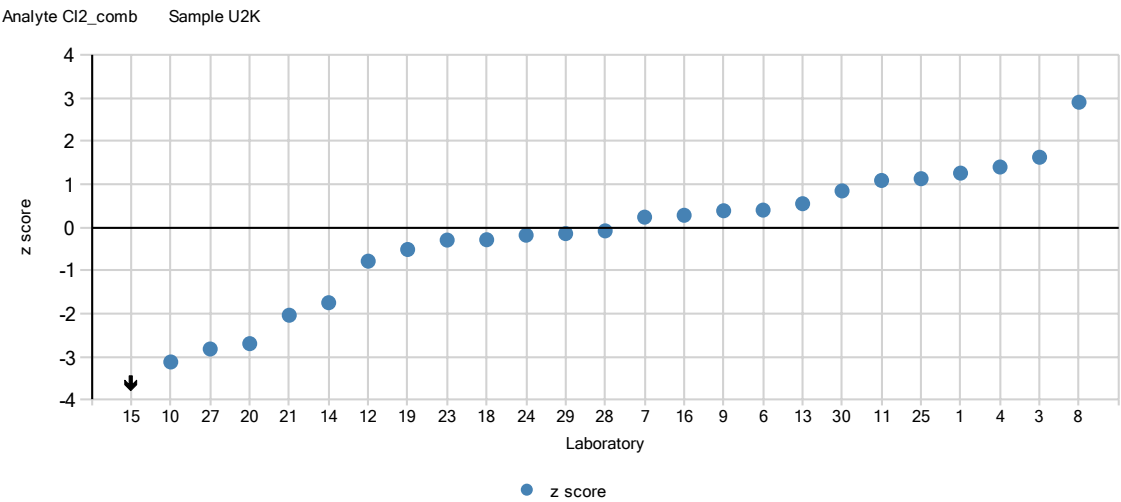
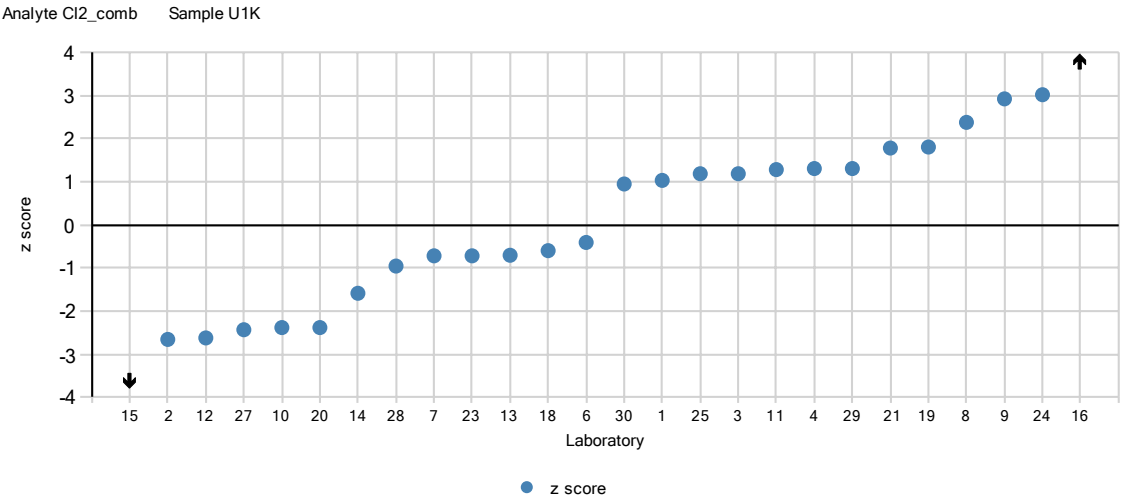
bold - accredited, **italics** - non-accredited, **normal** - other

% - percentage of satisfactory results

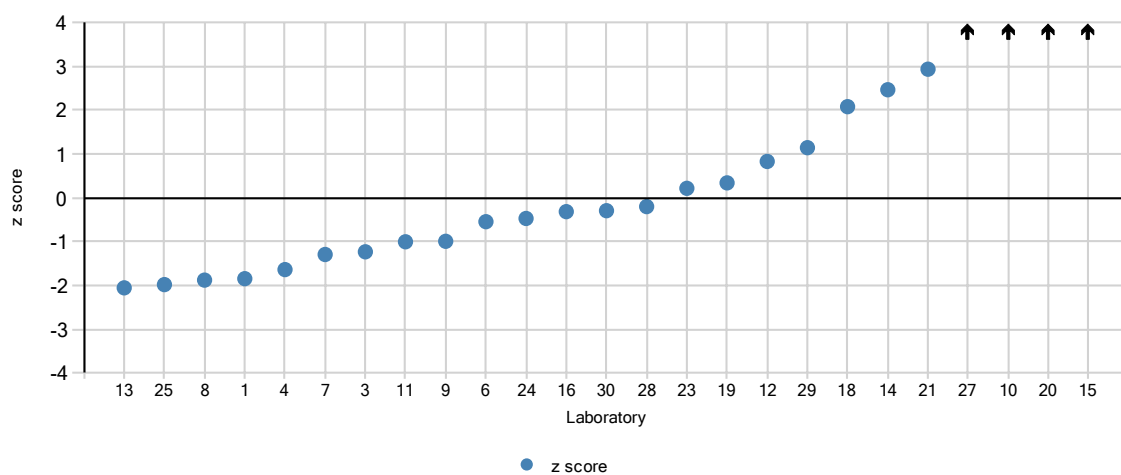
Totally satisfactory, % in all: 87 % in accredited: 87 % in non-accredited: 90

LIITE 11: z-arvot suuruusjärjestyksessä

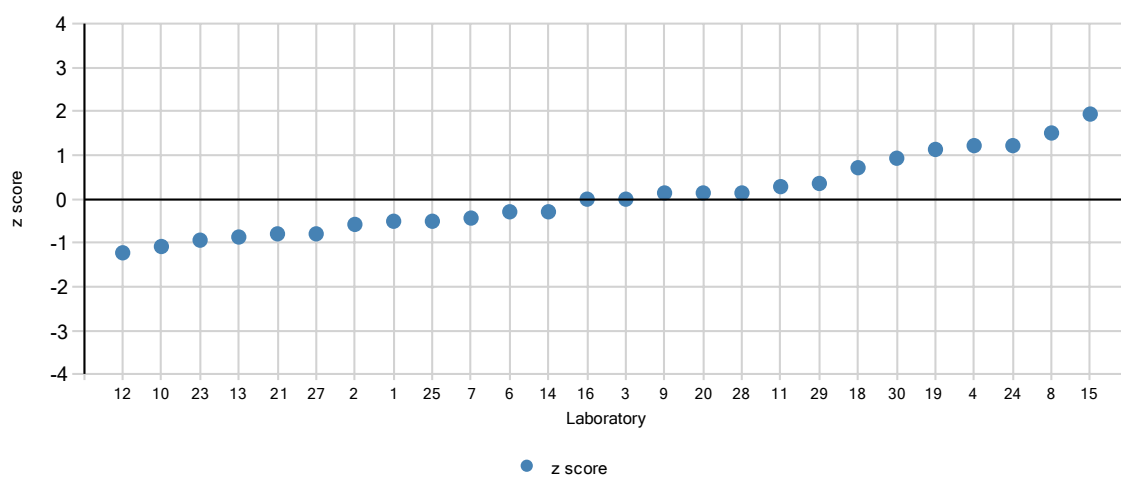
z scores in order of magnitude



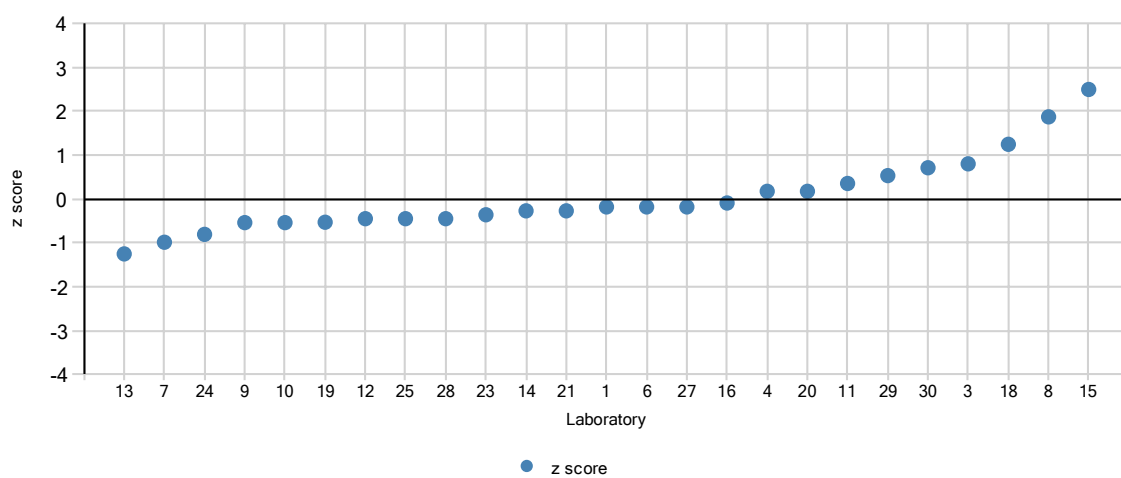
Analyte Cl2_free Sample U2K

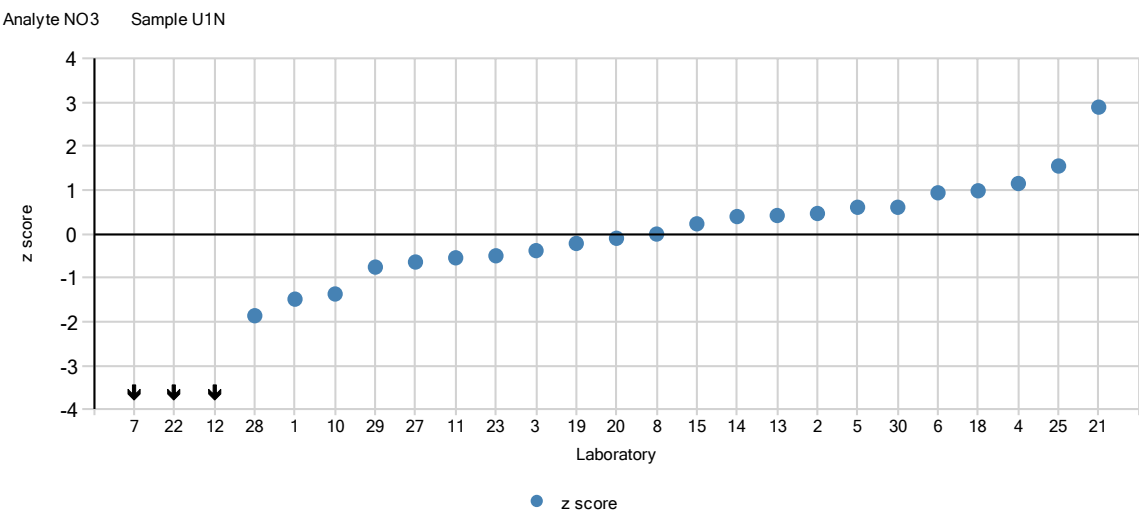
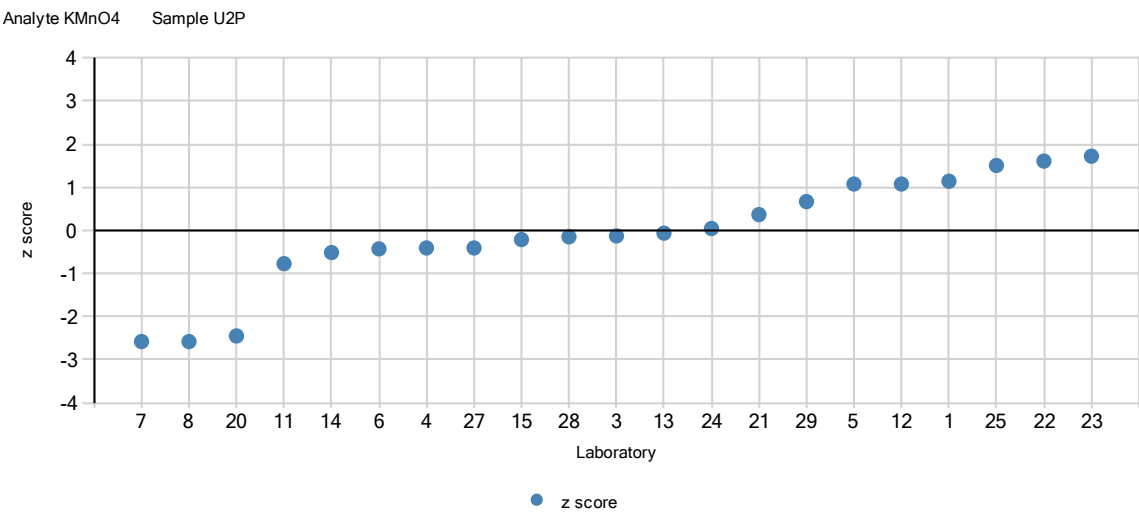
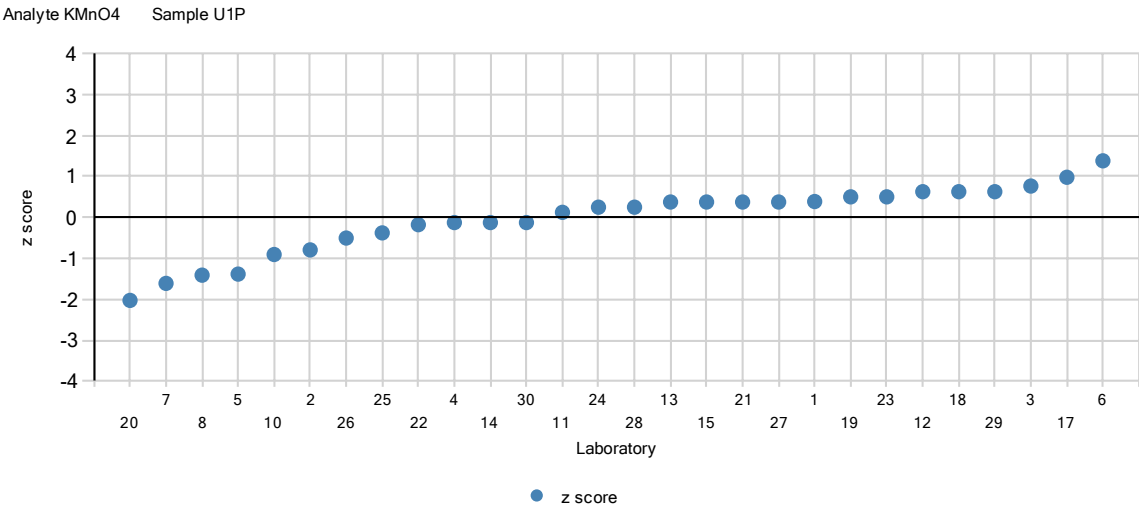


Analyte Cl2_total Sample U1K

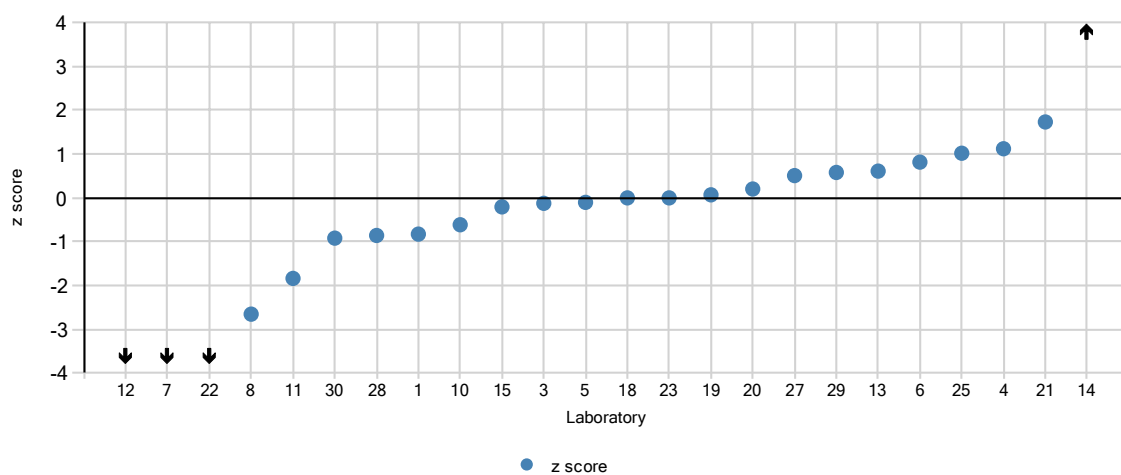


Analyte Cl2_total Sample U2K

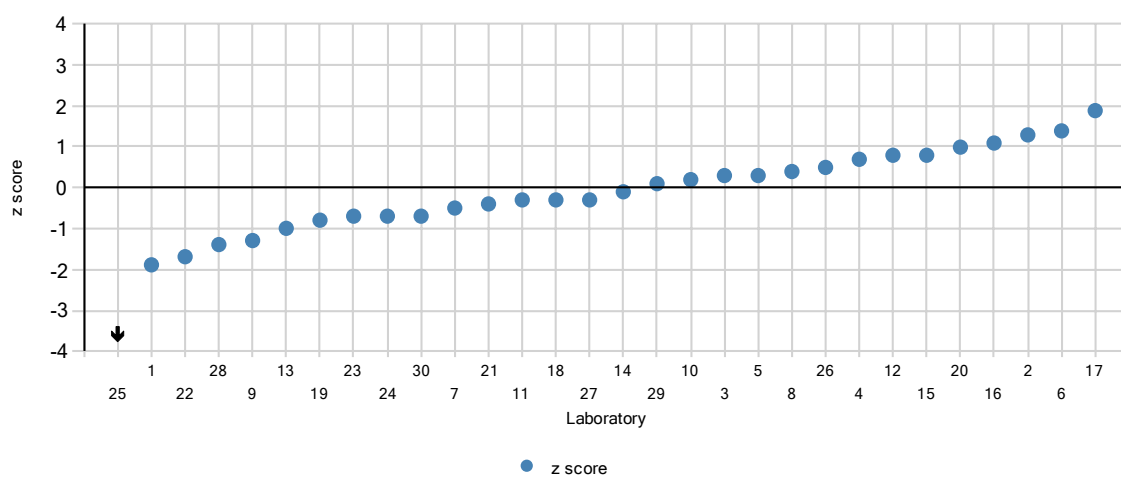




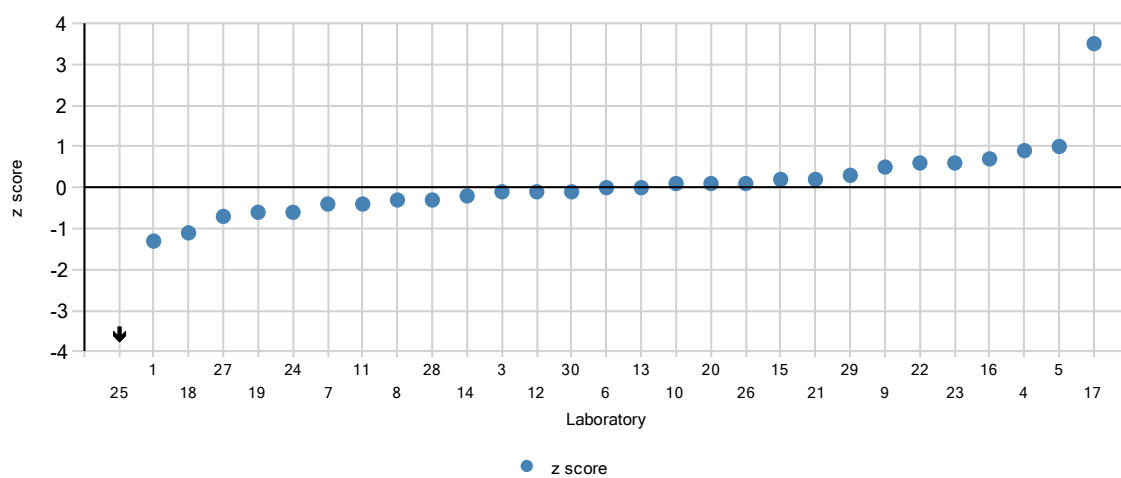
Analyte NO3 Sample U2N

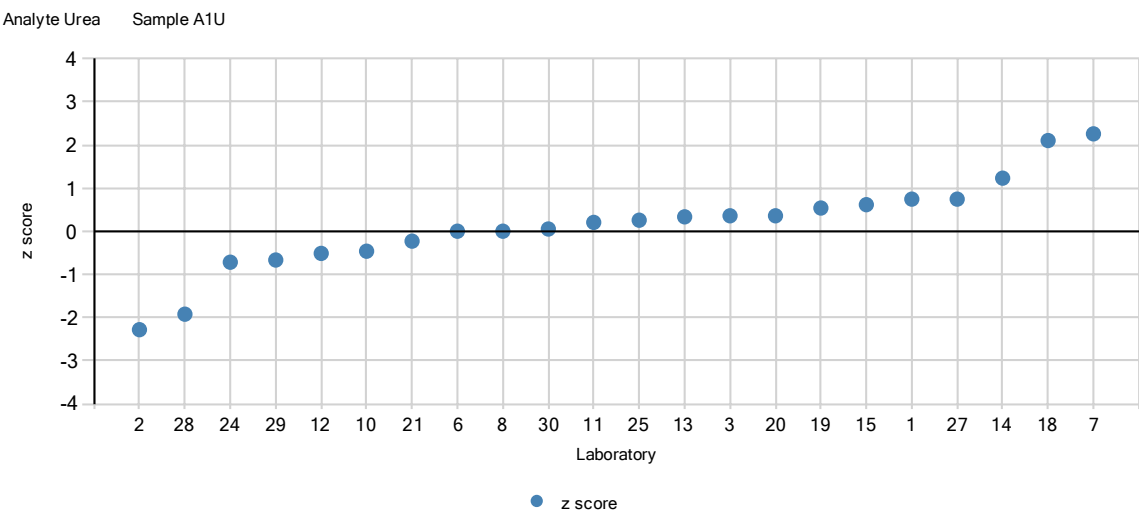
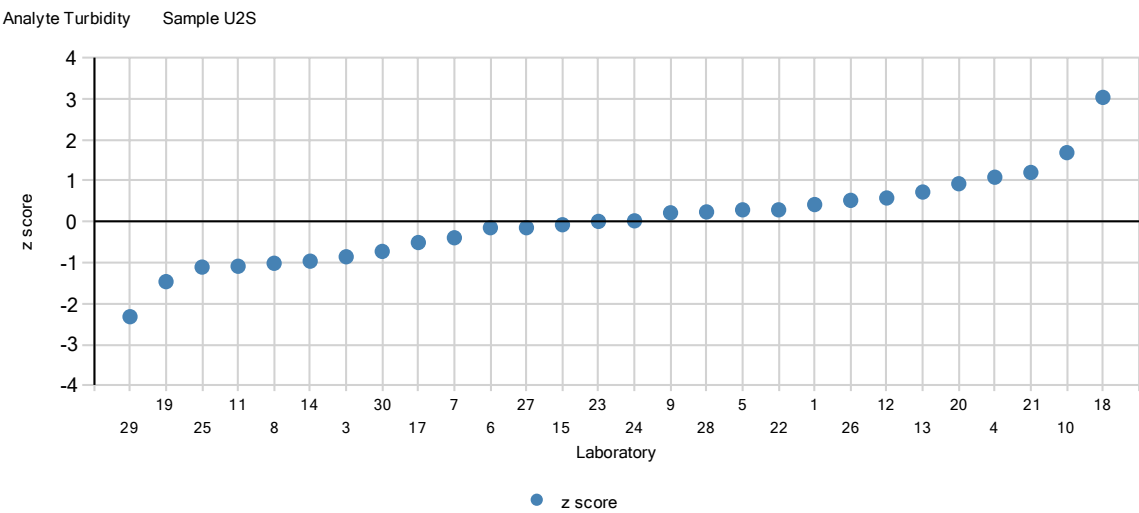
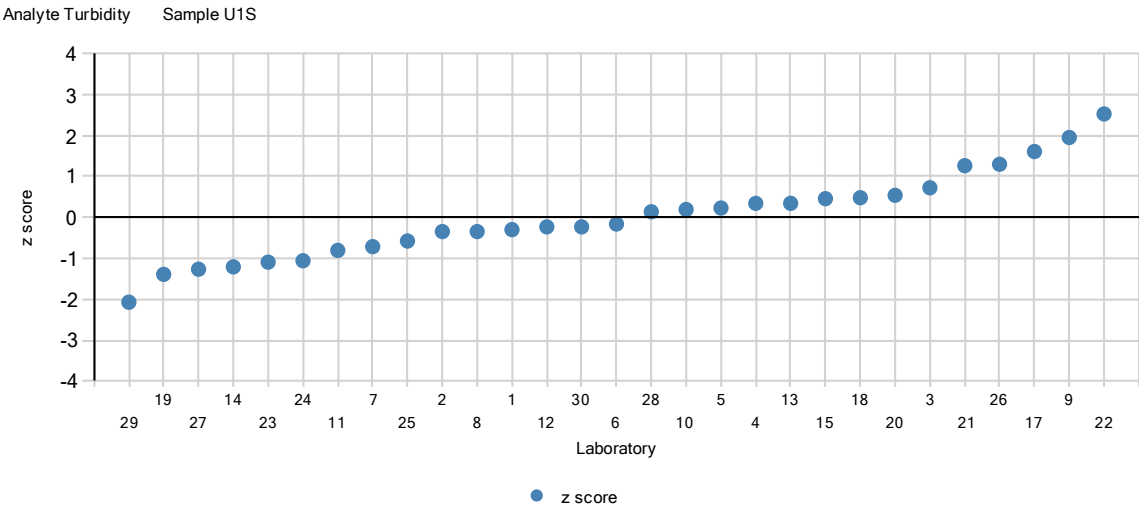


Analyte pH Sample U1H

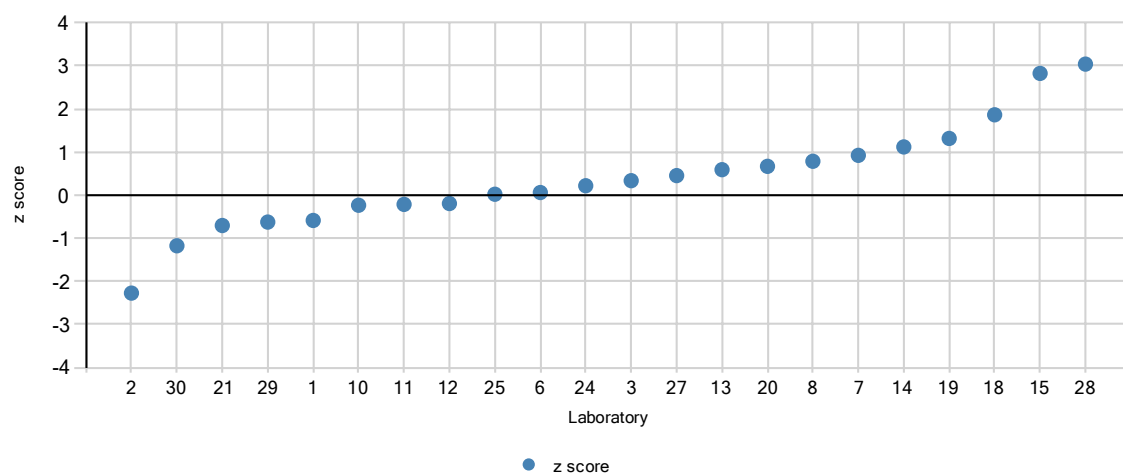


Analyte pH Sample U2H





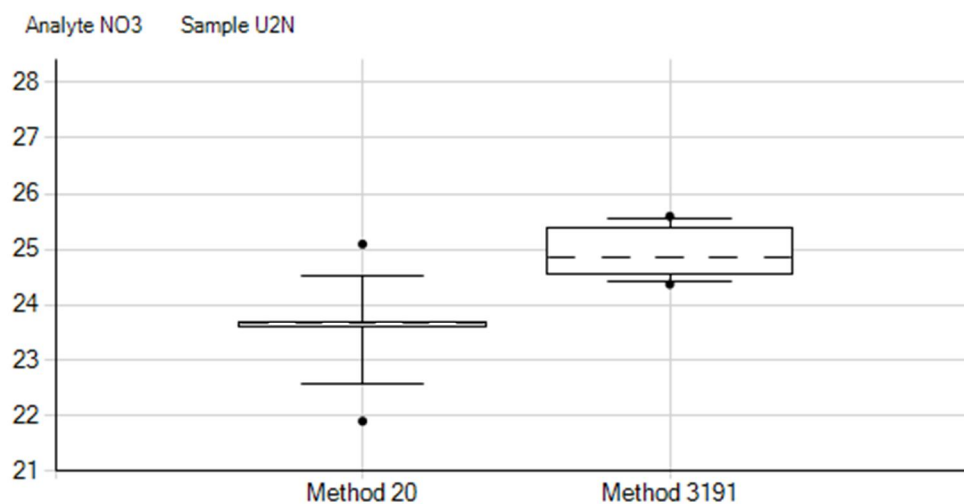
Analyte Urea Sample A2U



LIITE 12: Määrittämenetelmien vaikutus tuloksiin ja tulokset menetelmittain

Influence of measurement methods to the results and results by methods

Merkitsevät erot menetelmien välillä / Statistically difference between results



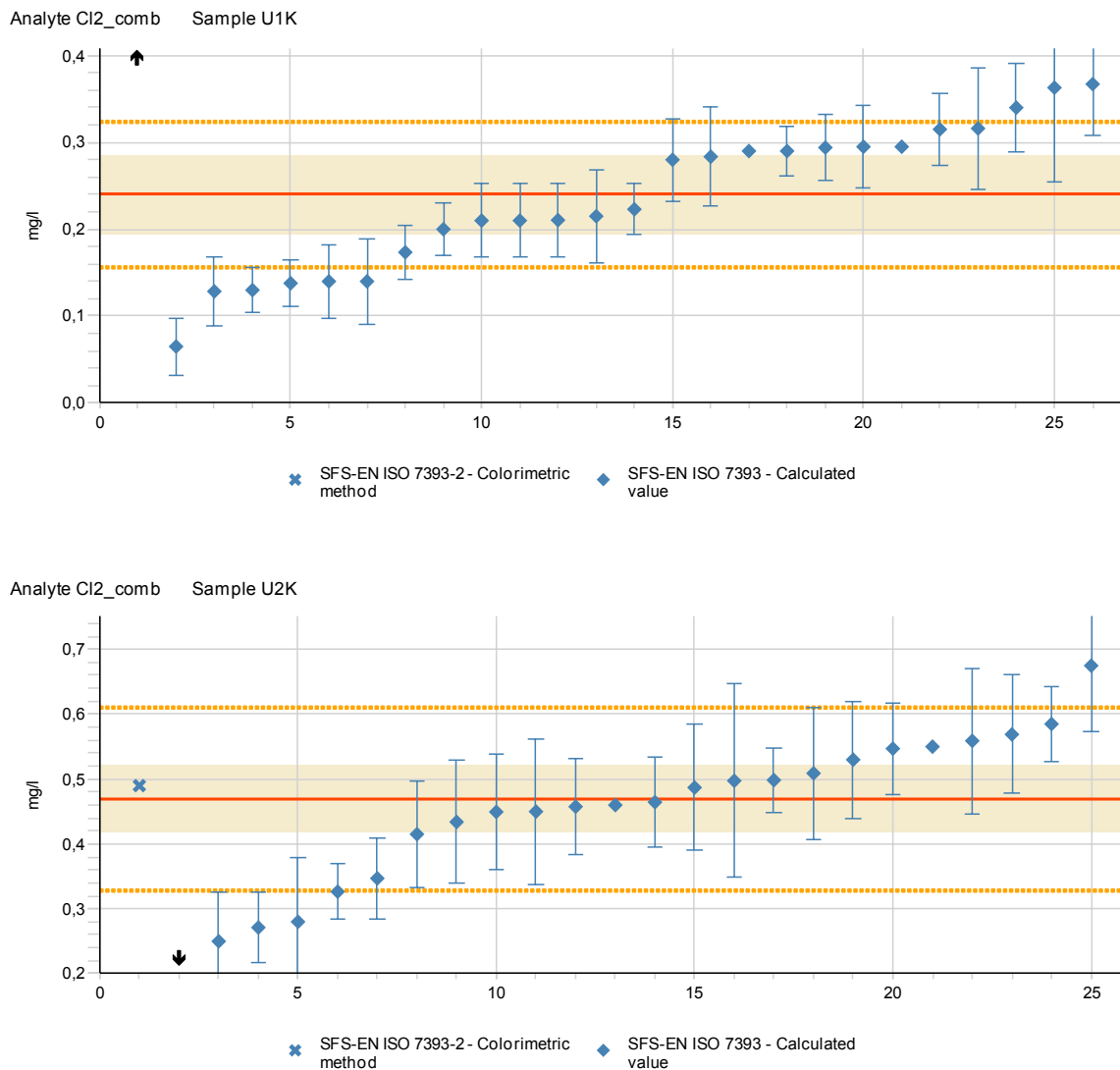
Method Menetelmä	n	Mean (mg/l)	SD (mg/l)
EN-ISO 10304, IC method (method 20)	5	23,6	1,13
SFS- EN ISO 13395 - Automatic (CFA, FIA) determination, Cd/Cu reduction (Method 3191)	6	24,9	0,51

Mean, keskiarvo, SD: standard deviation, keskihajonta, n: number of results, tulosten lukumäärä

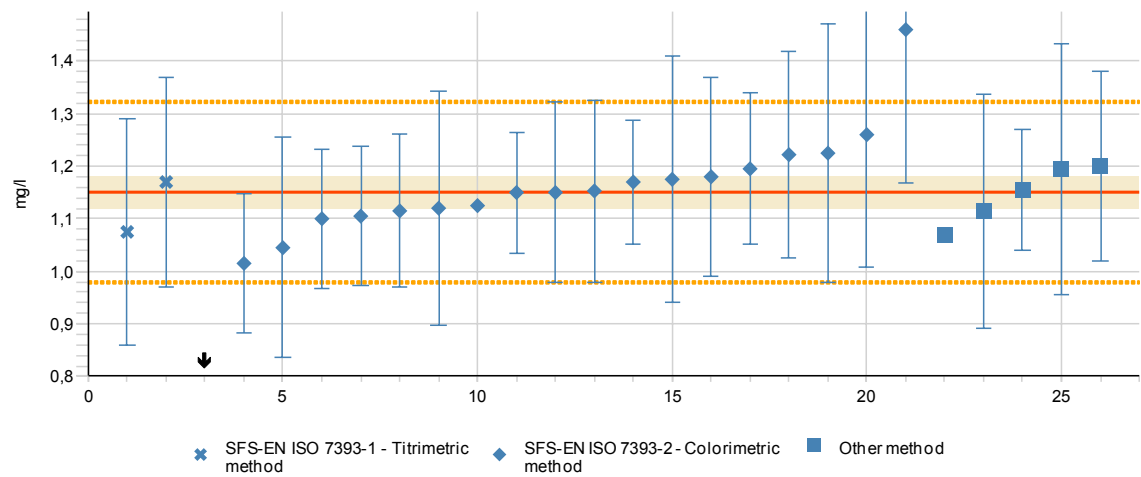
Määrittämenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset

Results grouped by methods

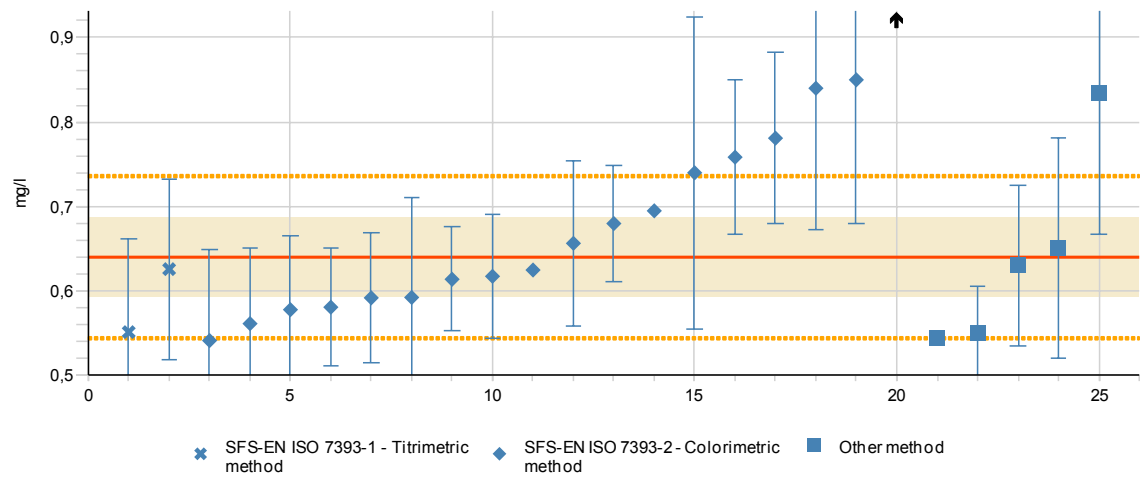
Liitteessä 9 on kuvattu kuvien selitysteksti. In Appendix 9 is described the explanations for the figures.



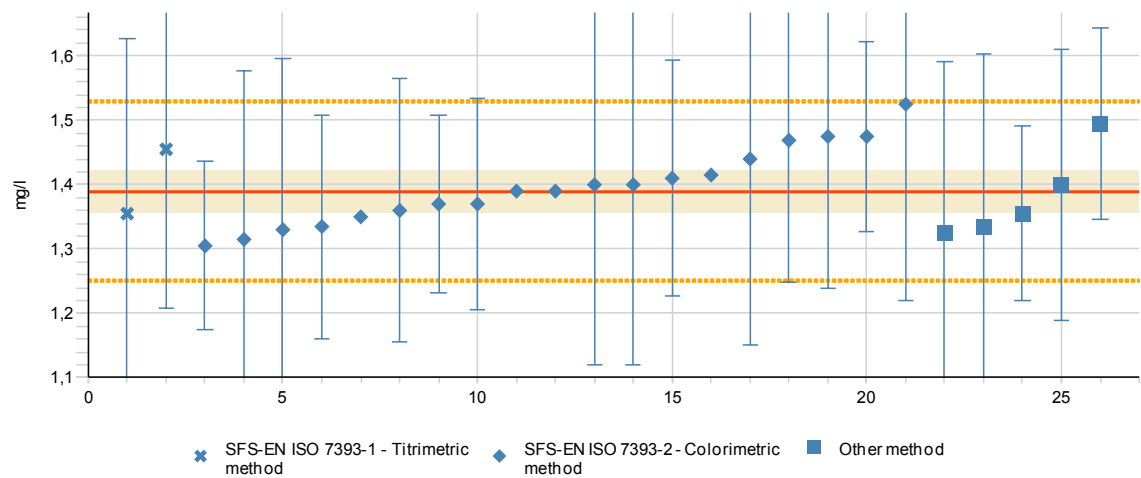
Analyte Cl2_free Sample U1K



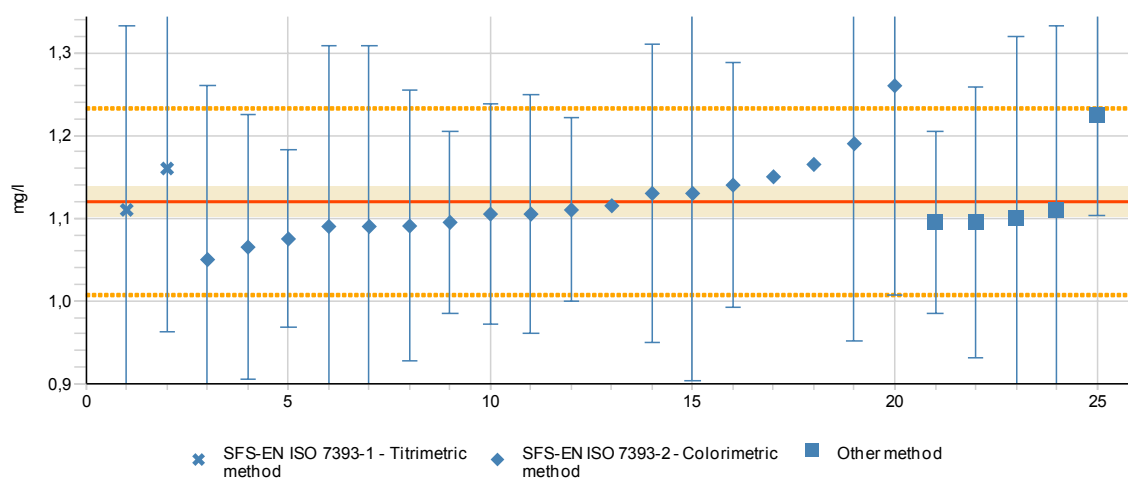
Analyte Cl2_free Sample U2K



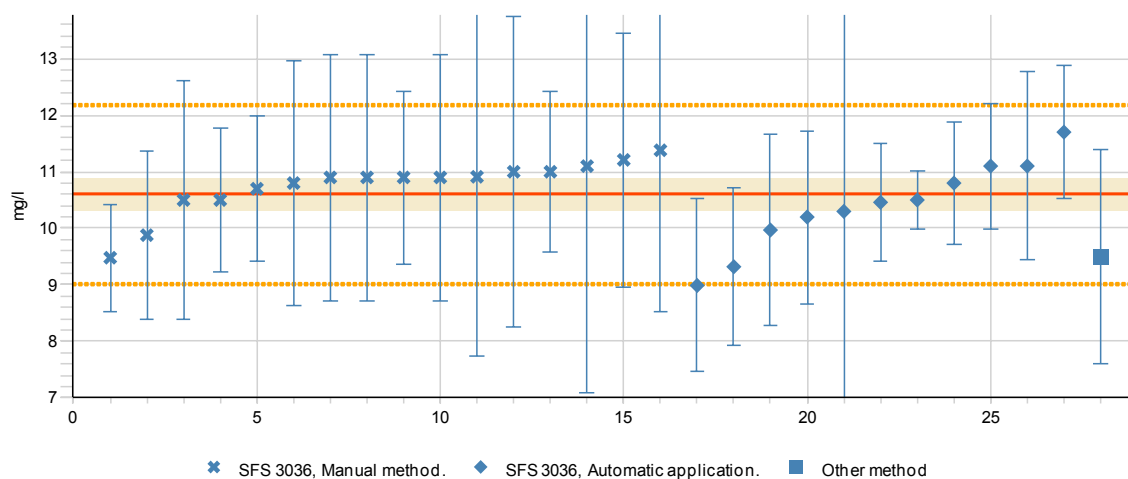
Analyte Cl2_total Sample U1K



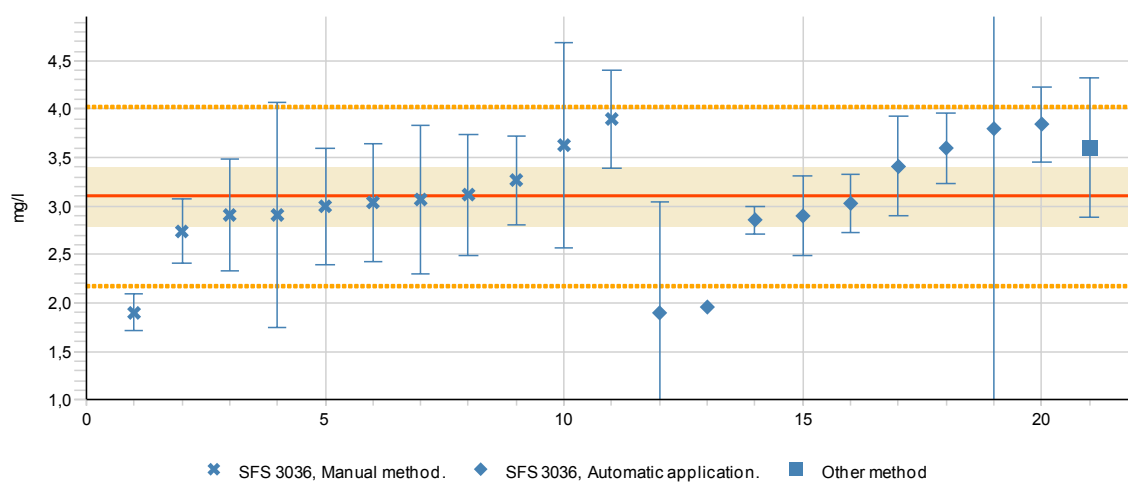
Analyte Cl2_total Sample U2K

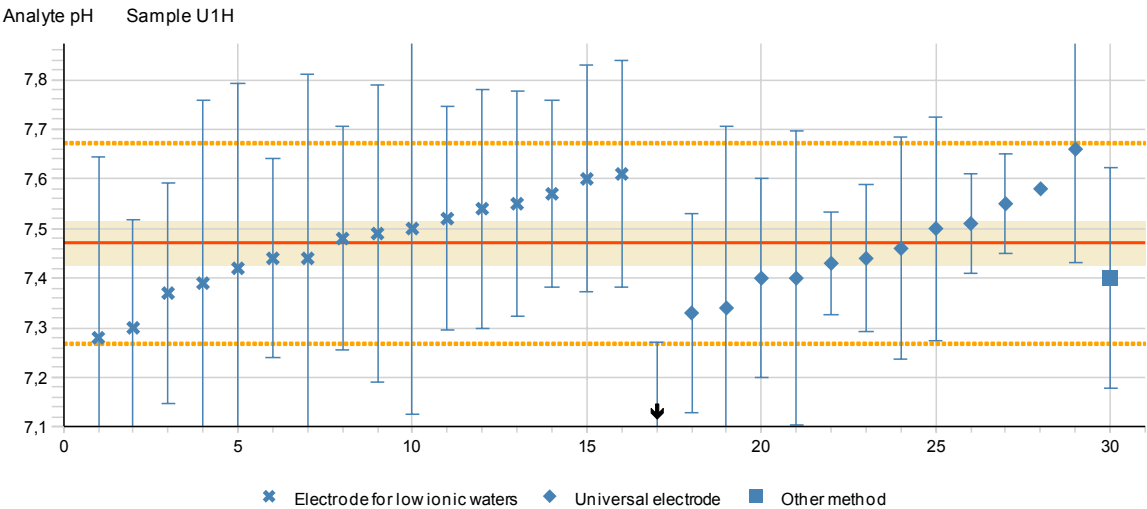
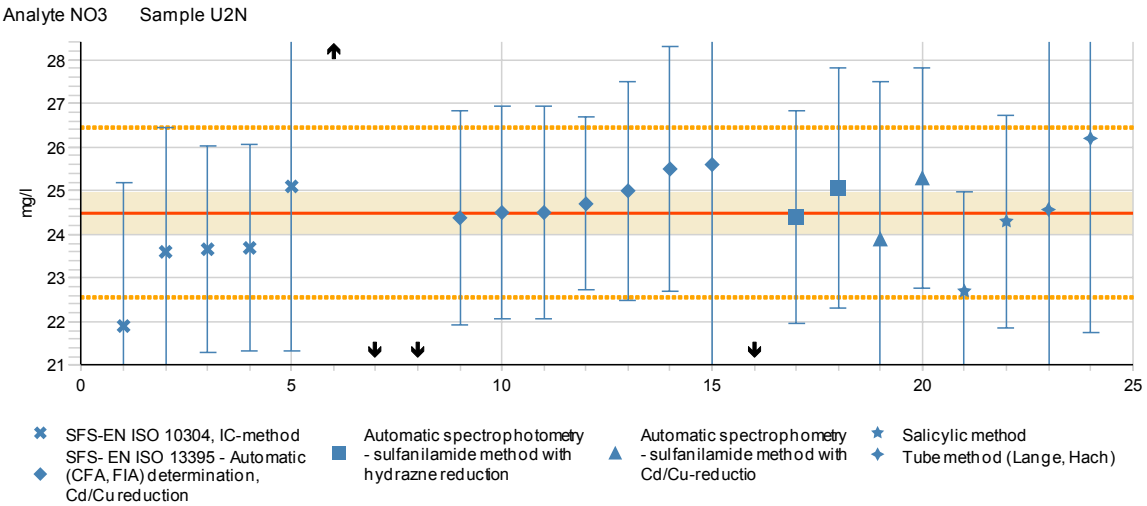
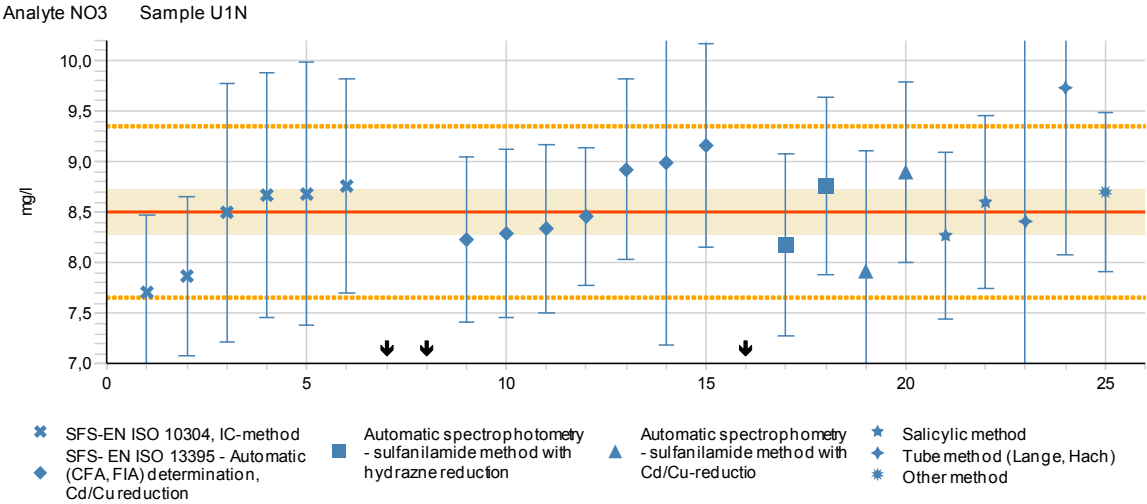


Analyte KMnO4 Sample U1P

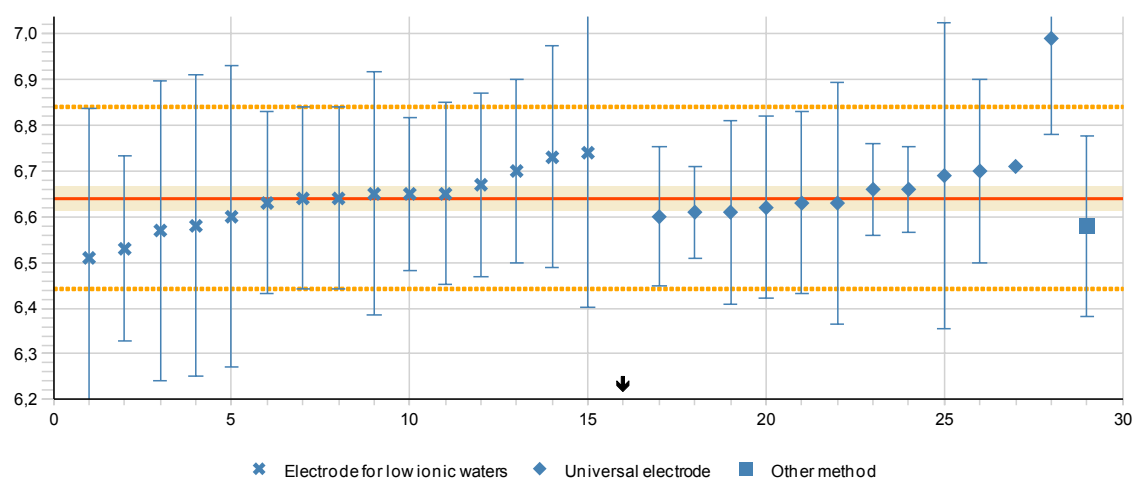


Analyte KMnO4 Sample U2P

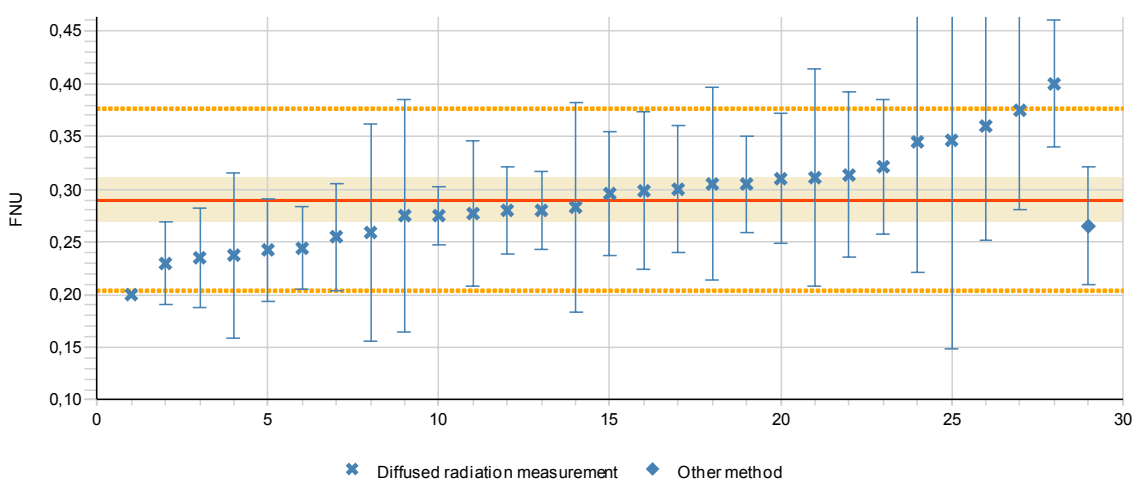




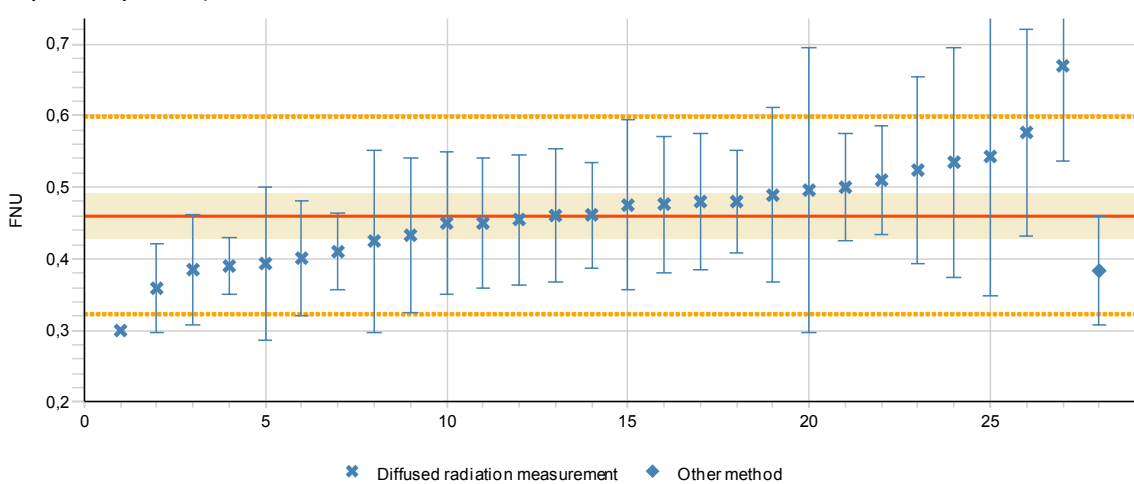
Analyte pH Sample U2H

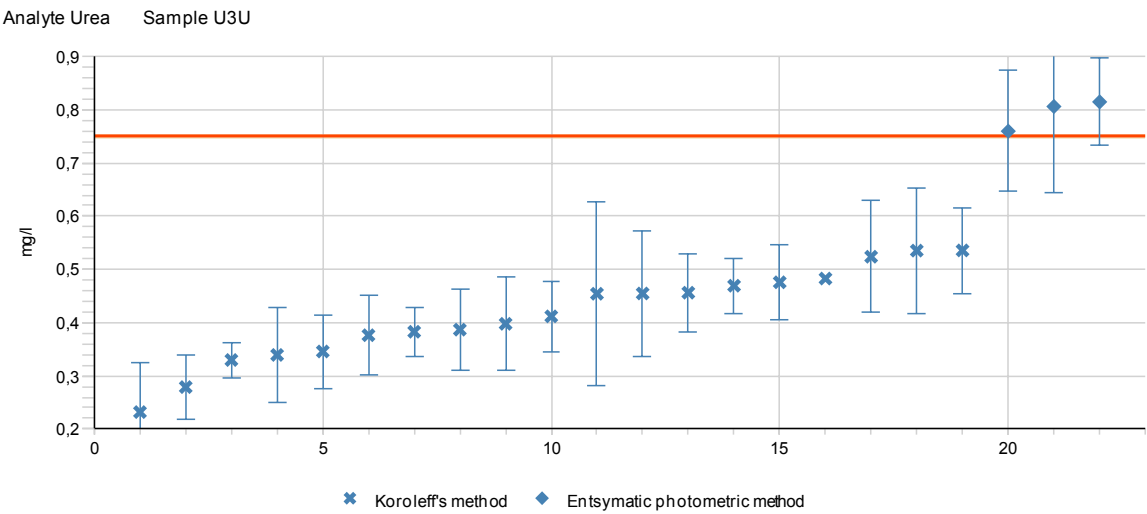
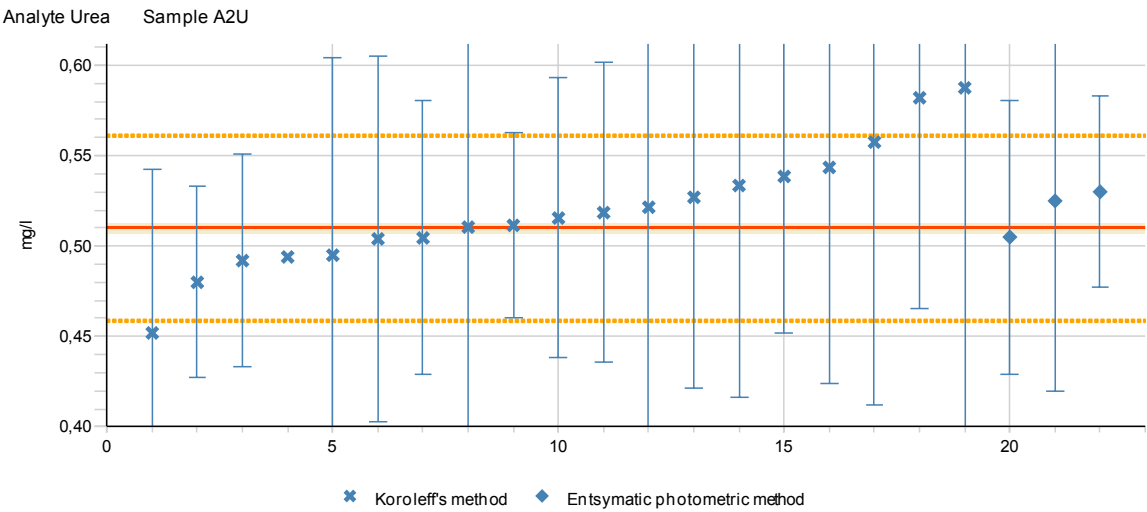
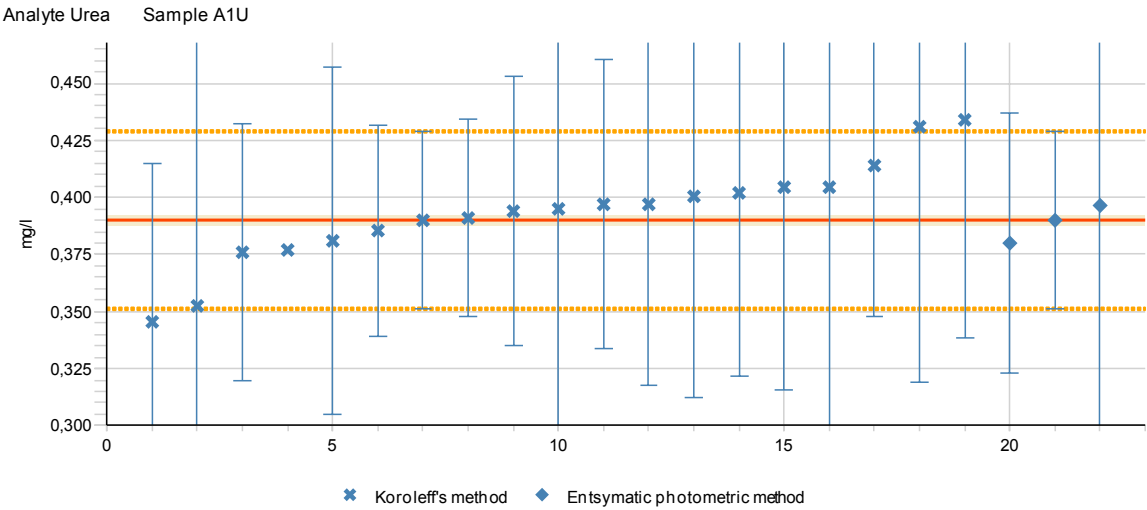


Analyte Turbidity Sample U1S



Analyte Turbidity Sample U2S





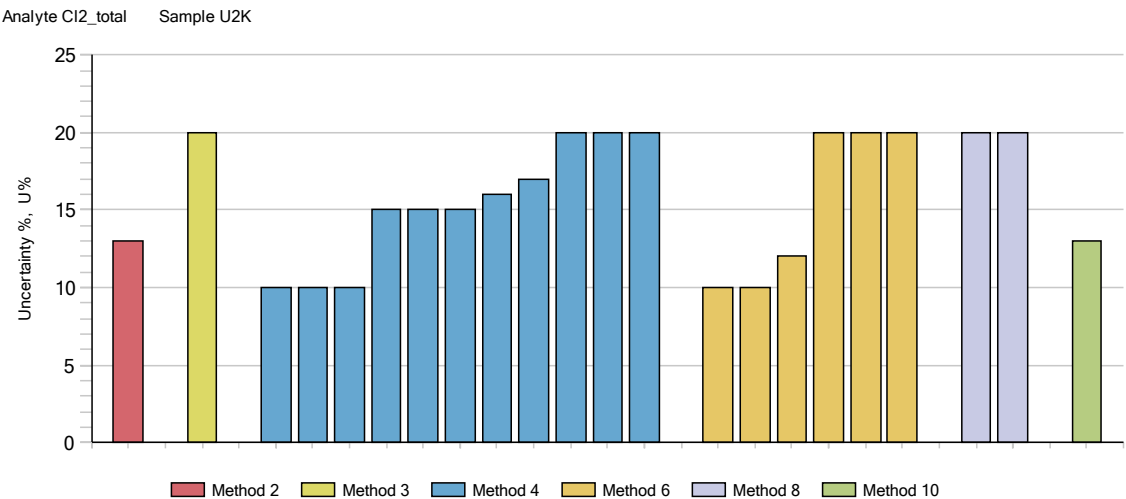
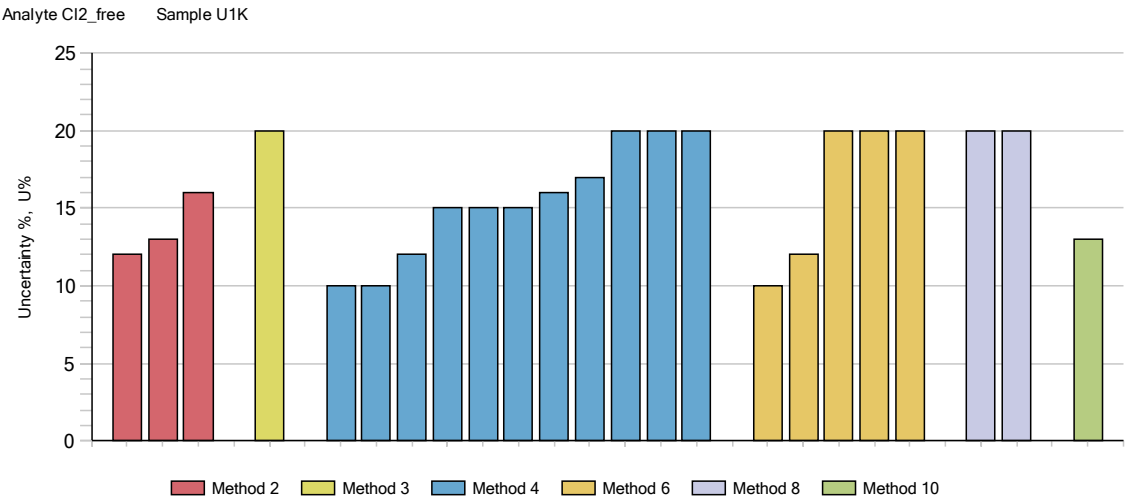
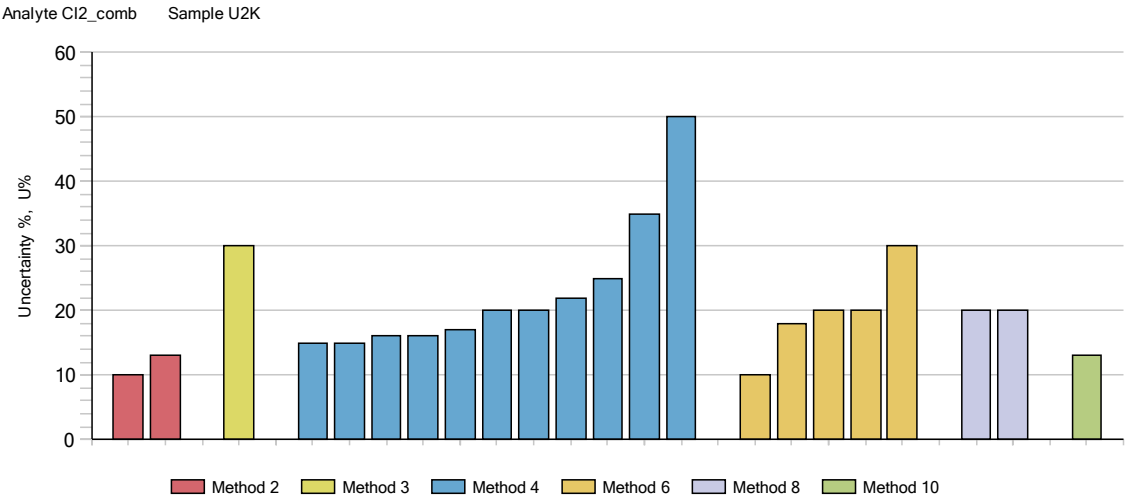
LIITE 13: Mittausepävarmuuden arviointitavat ja esimerkit osallistujien mittausepävarmuuksista

Estimation of measurement uncertainties and examples of reported values

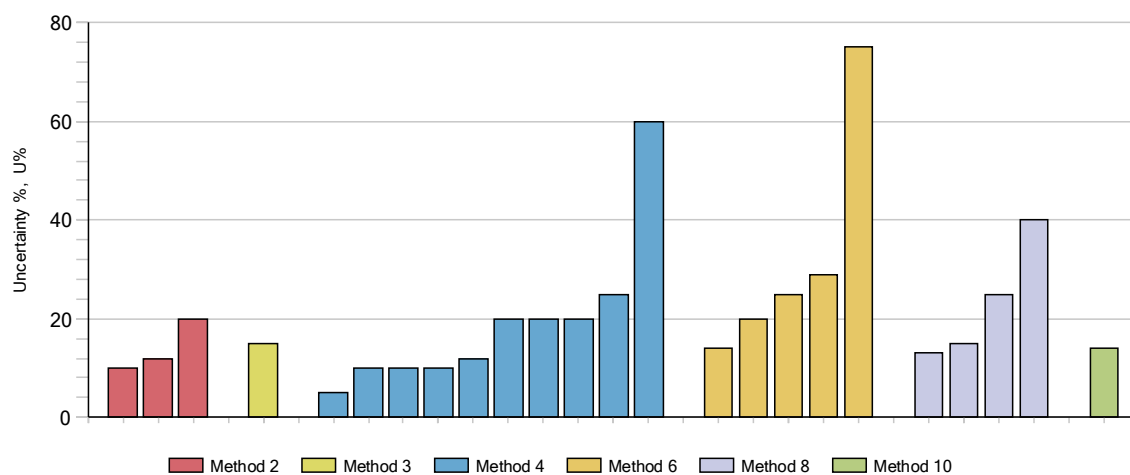
Kuvissa esitetyt mittausepävarmuudet 95% merkitsevyystasolla on ryhmitelty arviointitavan mukaisesti. Mittausepävarmuuden arvioinnissa oli käytetty alla lueteltuja menettelyjä. Kuvissa on käytetty vastaavia menetelmänumeroita.

1. Käyttäen IQC-dataa vain synteettisestä kontrollinäytteestä ja/tai CRM-materiaalista (X-kortti), katso esim. NORDTEST opas TR 537¹⁾. **Käytetty Mukit-mittausepävarmuusohjelmaa³⁾.**
2. Käyttäen IQC-dataa vain synteettisestä kontrollinäytteestä ja/tai CRM-materiaalista (X-kortti), katso esim. NORDTEST opas TR 537¹⁾. **Ilman Mukit-mittausepävarmuusohjelmaa.**
3. Käyttäen IQC-dataa synteettisestä näytteestä (X-kortti, Saantokortti) yhdessä rutiininäytteiden rinnakkaistulosten IQC-datan kanssa (R-kortti tai r%-kortti), katso esim. NORDTEST TR 537¹⁾. **Käytetty Mukit- mittausepävarmuusohjelmaa.**
4. Käyttäen IQC-dataa synteettisestä näytteestä (X-kortti, Saantokortti) yhdessä rutiininäytteiden rinnakkaistulosten IQC-datan kanssa (R-kortti tai r%-kortti), katso esim. NORDTEST TR 537¹⁾. **Ilman Mukit- mittausepävarmuusohjelmaa.**
5. Käyttäen IQC-dataa ja pätevyyskokeiden tulosdataa, katso esim. NORDTEST TR 537¹⁾. **Käytetty Mukit- mittausepävarmuusohjelmaa.**
6. Käyttäen IQC-dataa ja pätevyyskokeiden tulosdataa, katso esim. NORDTEST TR 537¹⁾. **Ilman Mukit- mittausepävarmuusohjelmaa.**
7. Käyttäen menetelmävalidoinnista saatua dataa. **Käytetty Mukit-mittausepävarmuusohjelmaa.**
8. Käyttäen menetelmävalidoinnista saatua dataa. **Ilman Mukit- mittausepävarmuusohjelmaa.**
9. Mallintamalla käyttäen GUM-ohjetta tai EURACHEM-ohjetta "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement")²⁾
10. Muu menettely, kuvaa menettely
11. Ei mittausepävarmuuden arvioimismenettelyä

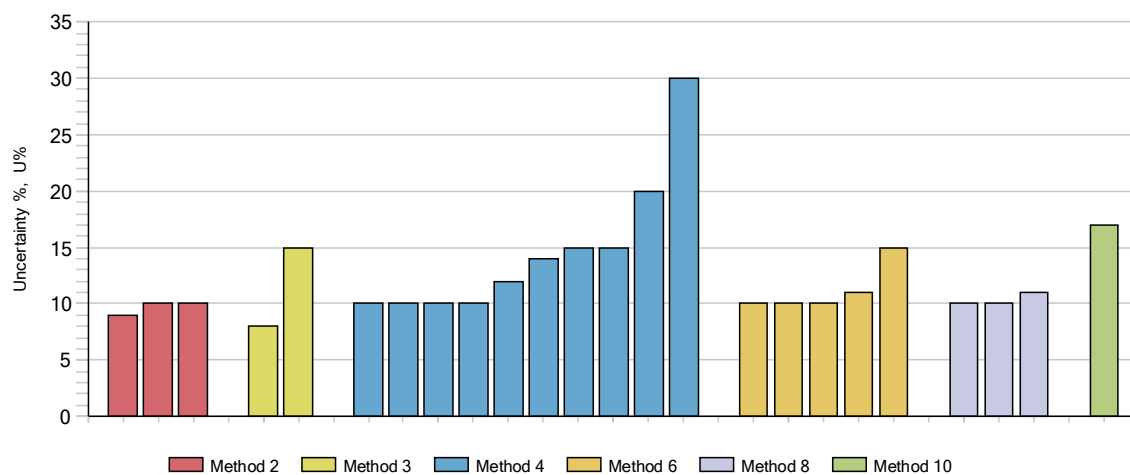
¹⁾ <http://www.nordtest.info>, ²⁾ <http://www.eurachem.org>, ³⁾ <http://www.syke.fi/envical>



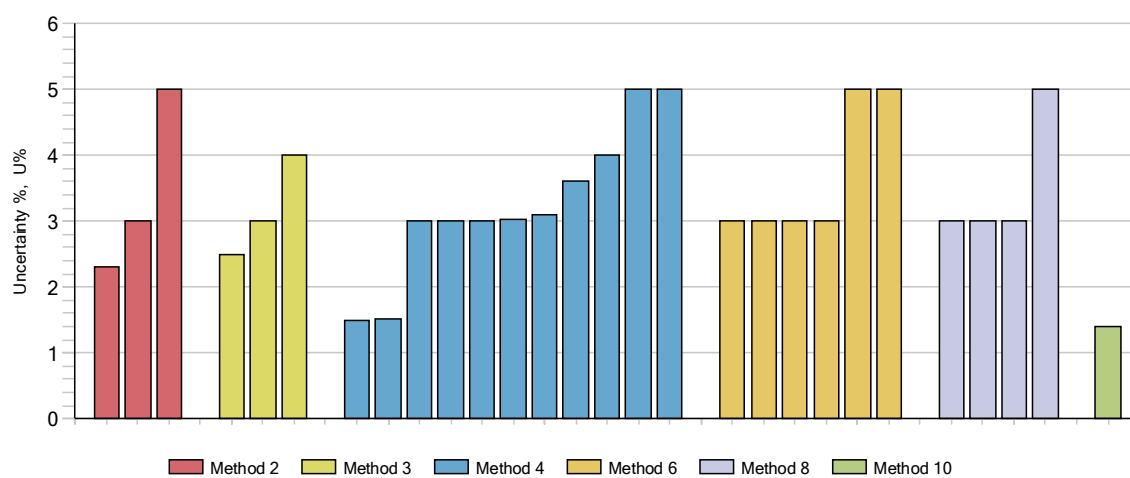
Analyte KMnO4 Sample U2P

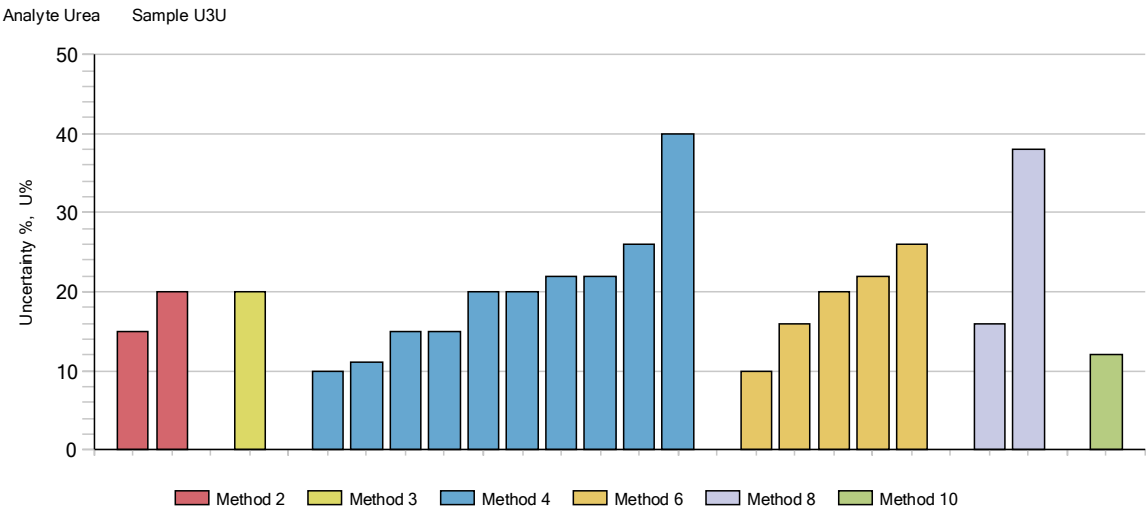
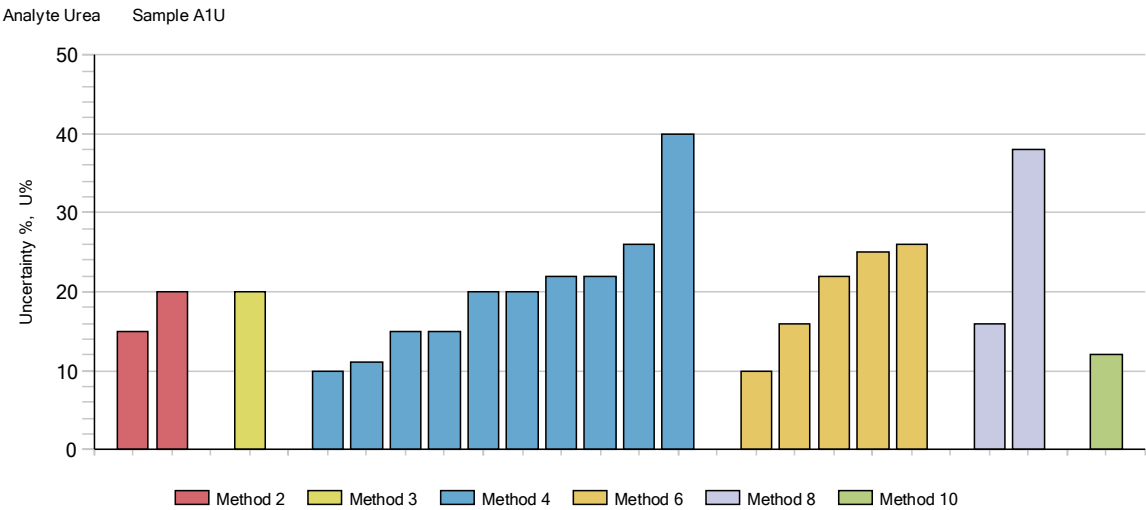
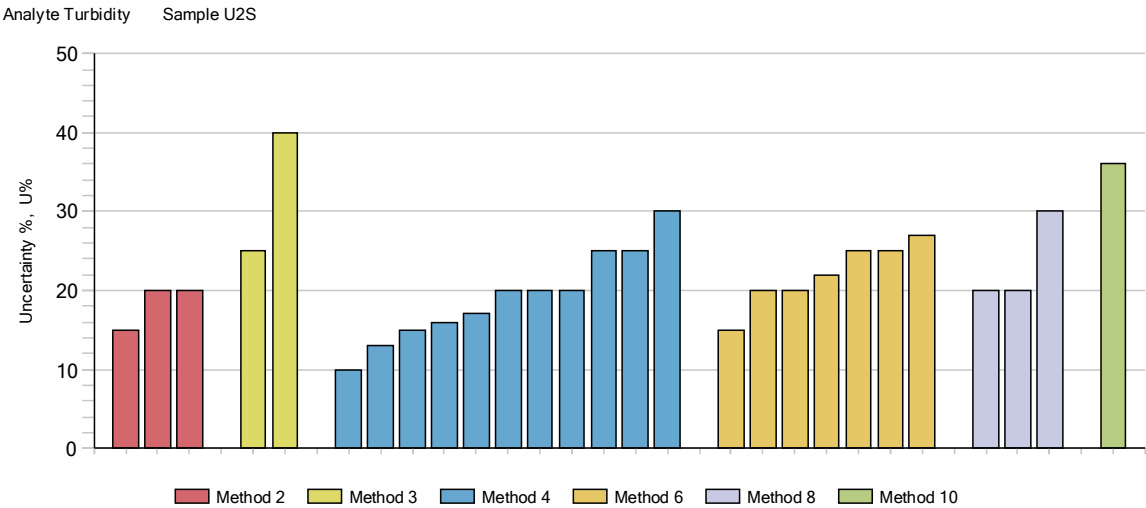


Analyte NO3 Sample U2N



Analyte pH Sample U2H





KUVAILULEHTI

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus	Julkaisu-aika Huhtikuu 2014
Tekijä(t)	Mirja Leivuori, Sami Tyrväinen Kaija Korhonen-Ylönen, Teemu Näykki, Keijo Tervonen, Sari Lanteri ja Markku Ilmakunnas	
Julkaisun nimi	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2014 Uima-allasvesivertailu	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 13/2014	
Julkaisun teema		
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on saatavana vain internetistä: www.syke.fi/julkaisut helda.helsinki.fi/syke	
Tiivistelmä	Proftest SYKE järjesti pätevyyskokeen helmikuussa 2014 uima-allasvesien määrittämisistä: kokonaiskloori, sitoutunut kloori, vapaa kloori, KMnO_4, NO_3, pH, sameus ja urea. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 30 laboratoriota. Määrittäksen vertailuarvona käytettiin ureamäärittäksessä laskennallista pitoisuutta ja muulloin osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Tulosten arviointi tehtiin z-arvon perusteella, jolloin pH-määrittäksessä sallittiin 0,2 pH-yksikön ja muissa määrittäksissä 8–35 %:n poikkeama vertailuarvosta. Koko aineistossa hyväksyttävää tuloksia oli 86 %.	
Asiasanat	vesianalyysi, vesi- ja ympäristölaboratoriot, uima-allasvedet, kloori, permanganaattiluku, nitraatti, pH, sameus, urea, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailumittaus	
Rahoittaja/ toimeksiantaja		
	ISSN (pdf) 1796-1726 (pdf)	ISBN (verkoj.) 978-952-11-4300-7
	Sivuja 69	Kieli Suomi
	Luottamuksellisuus julkinen	
Julkaisun jakelu	Suomen ympäristökeskus (SYKE), neuvonta PL 140, 00251, Helsinki Sähköposti: neuvonta.syke@ymparisto.fi	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus (SYKE), syke.fi PL 140, 00251, Helsinki Puh. 0295 251 000	
Painopaikka ja -aika	Helsinki 2014	

DOCUMENTATION PAGE

Publisher	Finnish Environment Institute	Date April 2014
Author(s)	Mirja Leivuori, Sami Tyrväinen Kaija Korhonen-Ylönen, Teemu Näykki, Keijo Tervonen, Sari Lanteri ja Markku Ilmakunnas	
Title of publication	Proficiency Test 1/2014 Swimming pool water analysis	
Publication series and number	Reports of the Finnish Environment Institute 13/2014	
Theme of publication		
Parts of publication/ other project publications	The publication is available in the internet: www.syke.fi/publications helda.helsinki.fi/syke	
Abstract	Proftest SYKE carried out the proficiency test for the determination of chlorine, KMnO_4, NO_3, pH, turbidity and urea in swimming pool waters in February 2014. In total, 30 laboratories participated in the proficiency test. The robust mean of the results reported by the participants was chosen to be the assigned value for the concentration of most analytes. The calculated The performance of the participants was evaluated by using z scores. In this proficiency test 87 % of the results were satisfactory when in the pH determination 0.2 pH unit and in other determinations the deviation between 8–35 % from the assigned value was accepted.	
Keywords	water analysis, chlorine, nitrate, pH, KMnO_4 , turbidity, urea, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons	
Financier/ commissioner		
	ISSN (pdf) 1796-1726 (pdf)	ISBN (online) 978-952-11-4300-7
	No. of pages 69	Language Finnish
	Restrictions public	
Distributor	Finnish Environment Institute (SYKE), neuvonta P.O. Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland Email: neuvonta.syke@ymparisto.fi	
Financier of publication	Finnish Environment Institute (SYKE), P.O. Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland Phone +358 295 251 000	
Printing place and year	Helsinki 2014	

PRESENTATIONBLAD

Utgivare	Finlands miljöcentral	Datum April 2014
Författare	Mirja Leivuori, Sami Tyrväinen Kaija Korhonen-Ylönen, Teemu Näykki, Keijo Tervonen, Sari Lanteri ja Markku Ilmakunnas	
Publikationens titel	Provning jämförelse 1/2014 Simbassängvattenanalyser	
Publikationsserie och nummer	Finlands miljöcentrals rapporter 13/2014	
Publikationens tema		
Publikationens delar/andra publikationer inom samma projekt	Publikationen finns tillgänglig på internet: www.syke.fi/publikationer helda.helsinki.fi/syke	
Sammandrag	Under februari 2014 genomförde Proftest SYKE en provningsjämförelse, som omfattade bestämningen av klor, KMnO_4, nitrat, pH, grumlighet och urea i simbassängvatten. Proven sändes ut till 30 laboratorier. Som referensvärde av analytens koncentration användes det robust medelvärde av deltagarnas resultat. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. I jämförelsen var 87 % av alla resultaten tillfredsställande, när 2,8–35 % totalavvikelsen från referensvärdet accepterades.	
Nyckelord	vattenanalyser, klor, nitrat, pH, KMnO_4 , grumlighet, urea, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier	
Finansiär/uppdragsgivare		
	ISSN (pdf) 1796-1726 (pdf)	ISBN (online) 978-952-11-4300-7
	Sidantal 69	Språk Finska
	Offentlighet Offentlig	
Distribution	Finlands miljöcentral (SYKE), PB 140, 00251 Helsingfors Epost: neuvonta.syke@ymparisto.fi	
Förläggare	Finlands miljöcentral (SYKE), PB 140, 00251 Helsingfors Tel. 0295 251 000 Epost: neuvonta.syke@ymparisto.fi	
Tryckeri/tryckningsort-år		



ISBN 978-952-11-4300-7 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkokoj.)